



ESCUELA DE DOCTORADO
INTERNACIONAL DE LA
USC

Aurora Fátima
Romar Gasalla

Tesis doctoral

Adsorción y desorción de
fósforo y elementos traza en
suelos y bioadsorbentes.

Lugo, 2022



TESIS DE DOCTORADO

ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE FÓSFORO Y ELEMENTOS TRAZA EN SUELOS Y BIOADSORBENTES

Aurora Fátima Romar Gasalla

ESCUELA DE DOCTORADO INTERNACIONAL DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INVESTIGACIÓN AGRARIA Y FORESTAL

LUGO

AÑO 2022





Dña. **Aurora Fátima Romar Gasalla**

Título de la tesis: **Adsorción y desorción de fósforo y elementos traza en suelos y bioadsorbentes.**

Presento mi tesis, siguiendo el procedimiento adecuado al Reglamento y declaro que:

- 1) La tesis abarca los resultados de la elaboración de mi trabajo.
- 2) De ser el caso, en la tesis se hace referencia a las colaboraciones que tuvo este trabajo.
- 3) Confirmando que la tesis no incurre en ningún tipo de plagio de otros autores ni de trabajos presentados por mí para la obtención de otros títulos.
- 4) La tesis es la versión definitiva presentada para su defensa y coincide la versión impresa con la presentada en formato electrónico.

Y me comprometo a presentar el Compromiso Documental de Supervisión en el caso que el original no esté depositado en la Escuela.

En **Ferrol, 20 de diciembre de 2022.**



AUTORIZACIÓN DE LAS DIRECTORAS DE LA TESIS

Adsorción y desorción de fósforo y elementos traza en suelos y bioadsorbentes

Dra. Esperanza Álvarez Rodríguez.

Dra. María Josefa Fernández Sanjurjo.

INFORMA/N:

Que la presente tesis, se corresponde con el trabajo realizado por Dña. Aurora Fátima Romar Gasalla, bajo nuestra dirección, y autorizamos su presentación, considerando que reúne los requisitos exigidos en el Reglamento de Estudios de Doctorado de la USC, y que como director de esta no incurre en las causas de abstención establecidas en la Ley 40/2015.

De acuerdo con lo indicado en el Reglamento de Estudios de Doctorado, declaran también que la presente tesis doctoral es idónea para ser defendida en base a la modalidad de Monográfica con reproducción de publicaciones, en los que la participación de la doctoranda fue decisiva para su elaboración y las publicaciones se ajustan al Plan de Investigación.

En Lugo, 19 de diciembre de 2022

AGRADECIMIENTOS

La mayor parte de mi vida la he pasado junto al mar, que ha formado, forma y formará parte de mí de modos muy diversos. El océano me transmite calma y sosiego cuando las circunstancias de la vida nos trastocan, me recuerda que debemos ser prudentes y no acomodarnos, que lo que en un momento está en calma, se puede transformar en tempestad al instante siguiente, y que el trabajo constante de muchos es mayor que si sumamos los individuales. Eso es para mí un trabajo de la envergadura del que aquí se presenta: el mar, como el suelo, es la suma de pequeñas cosas, muchas casi imperceptibles, donde la aportación de cada uno, sumada a la de las demás construye algo maravilloso; es la fuerza de una ola en pleno temporal que te permite conseguir todo aquello que te propones. Este documento es el conjunto de todo aquello a lo que muchas personas han contribuido para que llegase a buen puerto y así deseo reflejarlo.

Me gustaría empezar por mis directoras de tesis, Esperanza y María. Después tantos años se han convertido en mucho más que eso, grandísimas profesionales pero, lo más importante, unas excelentes personas con las que compartir la experiencia de adentrarse en el mundo de la Edafología y la investigación, capaces de contagiar la pasión que sienten por ello a todo el mundo. Han sido muchos momentos compartidos y aprendizajes que ya forman parte de mí. Sois el ejemplo perfecto de las profesoras que todos deberíamos tener y de las que todos los profesores deberíamos aprender. A Esperanza le agradeceré siempre esa primera oportunidad que todos merecemos, ella fue la primera que creyó en mí y me hizo ver de lo que somos capaces. Gracias por tu cariño, apoyo y comprensión a lo largo de tantos años.

A los coautores de las publicaciones Avelino, Juan Carlos, Ivana, Manuel, Remigio, Vanesa y Gustavo gracias por ser mis compañeros de travesía.

Mi agradecimiento a las empresas que colaboraron con nosotros facilitándonos los materiales empleados en el estudio y que nos permitieron la recogida de muestras necesarias.

A todos los que forman parte de Departamento de Edafología, porque son muchos los años de trabajo y de experiencias compartidas, gracias por acogerme como una más en esa gran familia. Susi, sin ti el laboratorio no sería lo mismo.

A mis compañeros del IES As Telleiras (docentes y no docentes), a los que han venido nuevos, a los que siguen allí, a los que navegan en otros barcos y a los que disfrutaban de su jubilación, os estoy muy agradecida porque habéis sido y sois los compañeros de tripulación ideales con los que compartir el día a día. Mabel, ¿qué sería de mí, en mis viajes a Lugo, sin tus bocadillos de tortilla?, gracias por cuidarnos tanto. Quiero mostrar un agradecimiento muy especial a mi tándem perfecto de biblioteca, de las amigas que hay que escribir con mayúscula, Elba, siempre tienes la palabra precisa en el momento adecuado, muchas en italiano o latín ¡me encantan todas! Siempre hemos estado juntas en los momentos difíciles que, algunos de ellos, lo fueron y mucho; y en las alegrías, que fueron muchas también. *Amicitia vera illuminat.*

Gracias a mis padres y mis suegros, la roca sobre la que construimos lo que somos, la que resiste hasta las tormentas más tempestuosas, el referente inquebrantable al que agarrarnos, el ejemplo a seguir que se levanta en el horizonte y sobre la que colocar el faro que nos guía. Sois los mejores, os quiero.

Gracias a mi familia y amigos, la línea que os separa es bastante difusa, los que son, los que vinieron, los que ya no están... Sois la calma, la playa, la alegría y el rayo de sol que brilla cuando estáis, los que están siempre ahí...

No tengo palabras para expresar lo que siento a mis hijos, Alejandro y Olga, ¡cuánto os tengo que agradecer! Ese trabajo no estaría terminado sin las tardes de juegos perdidas, las respuestas que tuve que posponer, las “tardes de chicas” aplazadas, y algún que otro partido que me perdí... Sois el sol que ilumina cualquier día, las estrellas polares que marcan mi rumbo, que me hacen mejor, que me enseñan a navegar por mares desconocidos día a día. Espero haberos transmitido las herramientas y la valentía necesarias para adentraros en el maravilloso viaje que es la vida; sabed que navegéis por donde navegéis, siempre tendréis un puerto seguro al que arribar cuando las cosas se pongan difíciles y en el que celebrar todas vuestras victorias y logros. No puedo quererlos más.

El último, pero no el menos importante, mi copiloto, mi contramaestre, mi otro yo, el que me ayuda a mantener el barco a flote cuando escora, el que incluso ha pospuesto sus propios proyectos para que yo llevase el mío a buen término, mi marido, Alberto, te quiero siempre.

Que vuestro navegar, como decía Kavafís, en su poema Ítaca, os regale grandes aventuras.

ÍNDICE

RESUMEN	v
RESUMO	ix
ABSTRACT	xiii
1 INTRODUCCIÓN	3
1.1 ANTECEDENTES.....	3
1.2 FÓSFORO.....	4
1.2.1 Características y problemática ambiental del fósforo.....	4
1.2.2 Comportamiento del fósforo en el ambiente.....	5
1.3 ELEMENTOS TRAZA.....	13
1.3.1 Cromo.....	13
1.3.2 Arsénico.....	19
1.3.3 Flúor.....	26
1.3.4 Cadmio, plomo y níquel.....	31
1.4 MÉTODOS DE DESCONTAMINACIÓN DE P Y ELEMENTOS TRAZA.....	39
1.4.1 Precipitación química/coagulación.....	42
1.4.2 Intercambio iónico.....	43
1.4.3 Tecnología de membrana.....	44
1.4.4 Tratamiento electroquímico.....	45
1.4.5 La adsorción como método de descontaminación. Uso de bioadsorbentes.....	45
2 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	53
2.1 JUSTIFICACIÓN.....	53
2.2 OBJETIVOS GENERALES.....	54
2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	54
3 MATERIAL Y MÉTODOS	57
3.1 MATERIALES.....	57
3.2 MÉTODOS.....	59
3.2.1 Métodos generales.....	59
3.2.2 Caracterización de los materiales usados.....	60
3.2.3 Espectro de infrarrojos.....	63
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
4.1 RETENCIÓN DE FÓSFORO EN MUESTRAS DE SUELO FORESTAL Y DE VIÑEDO, CONCHA DE MEJILLÓN, SERRÍN DE PINO, Y EN MATERIALES PIRÍTICO, GRANÍTICO Y DE DESECHO.....	71
1. Resumen.....	73
2. Introducción.....	73
3. Material y métodos.....	74
3. Resultados y discusión.....	78
4. Conclusiones.....	84
5. Referencias.....	85

4.2 CONTROL DEL RIESGO DE CONTAMINACIÓN POR P EN AGUAS A TRAVÉS DE LA ADSORCIÓN EN SUELOS, MATERIAL PIRÍTICO, MATERIAL GRANÍTICO Y DIFERENTES SUBPRODUCTOS: EFECTO DEL pH Y EL TIEMPO DE INCUBACIÓN.....	91
1. Resumen.....	93
2. Introducción.....	93
3. Material y métodos.....	94
4. Resultados y discusión.....	95
5. Conclusiones.....	99
6. Referencias.....	99
4.3 ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE CROMO Y FLÚOR EN SUELOS FORESTALES Y DE VIÑEDO Y MATERIAL PIRÍTICO NO ENMENDADOS Y ENMENDADOS CON RESIDUOS.....	105
1. Resumen.....	107
2. Introducción.....	107
3. Material y métodos.....	108
4. Resultados y discusión.....	109
5. Conclusiones.....	120
6. Referencias.....	121
4.4 LA PAJA DE TRIGO COMO BIOADSORBENTE DE ARSÉNICO, CROMO, FLUORURO Y NÍQUEL.....	127
1. Resumen.....	129
2. Introducción.....	129
3. Material y métodos.....	130
4. Resultados y discusión.....	131
5. Conclusiones.....	137
6. Referencias.....	137
4.5 ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CADMIO Y PLOMO EN MUESTRAS DE SUELOS Y MATERIAL PIRÍTICO SIN MANEJO Y SUELOS ENMENDADOS CON SUBPRODUCTOS.....	143
1. Resumen.....	145
2. Introducción.....	145
3. Materiales y métodos.....	146
4. Resultados.....	147
5. Conclusiones.....	160
6. Referencias.....	160
5 DISCUSIÓN GENERAL.....	171
5.1 ADSORCIÓN Y CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN DE P EN SUELOS Y MATERIALES RESIDUALES.....	171
5.1.1 Efecto del pH en la retención de P.....	173
5.1.2 Efecto del tiempo de incubación en la retención de P.....	176
5.1.3 Isotermas de adsorción.....	177
5.2 ADSORCIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN SUELOS Y BIOADSORBENTES.....	179
5.2.1 Adsorción de elementos traza en suelos.....	179
5.2.2 Adsorción de elementos traza en bioadsorbentes.....	182

5.2.3 Adsorción de elementos traza en suelos y material pirítico enmendados con bioadsorbentes.	185
5.2.4 Ajustes de los datos de adsorción de elementos traza en suelos y bioadsorbentes a los modelos más utilizados.	189
5.2.5 Desorción de elementos traza en suelos y bioadsorbentes.	191
6 CONCLUSIONES.	199
7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	203

RESUMEN

En las últimas décadas, la sobreexplotación de los recursos naturales, los procesos industriales y los residuos que se generan como consecuencia de la actividad humana, suponen un problema ambiental que, en ocasiones, está provocando graves alteraciones en los ecosistemas. La conservación del suelo como recurso natural constituye uno de los grandes retos a los que se enfrenta la sociedad actual; resulta, por tanto, es indispensable luchar contra la degradación y contaminación del suelo para mantener su sostenibilidad. La degradación química del suelo puede ser causada por un contenido excesivo en metales pesados y metaloides y otros elementos traza, que podrían ser potencialmente tóxicos y susceptibles de acumularse en el suelo. También nutrientes como el P, cuando se añaden en concentraciones elevadas, pueden provocar serios problemas ambientales. El conocimiento del origen de estos contaminantes, así como de su acumulación e interacción en el suelo, es prioritario en los estudios de degradación y de recuperación ambiental. En este sentido, también es fundamental investigar en métodos de descontaminación efectivos y económicos, como puede ser la adsorción, una de las técnicas que más interés despierta en los últimos años. Por ejemplo, la utilización de residuos/subproductos industriales de origen biológico como adsorbentes (bioadsorción), permitiría, por un lado, minimizar o reducir el impacto de los contaminantes en el medio ambiente y, por otro, revalorizaría esos residuos industriales cuya gestión, de otro modo, sería muy costosa tanto económica como ambientalmente. Esto comporta la necesidad de conocer la capacidad adsorbente de distintos residuos/subproductos producidos localmente, el grado de reversibilidad del proceso de adsorción, y, en general, su comportamiento de forma individual, en mezclas y cuando se añaden a los suelos como descontaminantes.

Con estos antecedentes, se plantearon como objetivos de la presente tesis doctoral: a) estudiar los procesos de adsorción de P en suelos, materiales residuales/subproductos y mezclas de distintos residuos; b) estudiar los procesos de adsorción/desorción de elementos traza (F, Cr, As, Ni, Cd y Pb) en suelos, materiales residuales/subproductos y suelos enmendados con esos materiales residuales y c) ajustar los resultados de adsorción a las isothermas usadas más comúnmente en este tipo de estudios (Langmuir y Freundlich), para conocer el proceso de adsorción y predecir hasta qué punto se saturan los distintos materiales por estos elementos.

En un primer estudio, se investigó la retención de P mediante experimentos tipo Batch en suelos y residuos/subproductos de forma individual: suelo forestal, suelo de viñedo, concha de mejillón de dos tamaños (gruesa y fina), ceniza de concha de mejillón calcinada, serrín de pino, material pirítico de una escombrera de mina, material granítico de un horizonte C y material fino procedente del procesado de pizarra. También se elaboraron tres mezclas ternarias utilizando diferentes proporciones de los siguientes residuos/subproductos: lodos de depuradora, ceniza de calcinación de concha de mejillón y concha de mejillón calcinada o ceniza de madera de pino, para estudiar su capacidad de retención de P. En una segunda parte se estudió la influencia del pH y el tiempo de incubación en la adsorción de P en los dos suelos y en distintos residuos/subproductos (material pirítico y granítico, concha de mejillón y ceniza de concha de mejillón, serrín y residuos de pizarra). Los resultados indican que el material pirítico y la ceniza de concha de mejillón muestran la mayor capacidad de retención de P, llegando a adsorber más

del 95% del P añadido. La menor retención de P (<60%) se corresponde con el serrín de pino y los finos del procesado de la pizarra, mientras que las mezclas de residuos/subproductos retuvieron entre el 70 y 90% del P. Los datos de adsorción se ajustan satisfactoriamente al modelo de Freundlich, excepto en el caso del serrín de pino y los finos de pizarra; sin embargo, sólo las muestras de suelo forestal y de viñedo se ajustan al modelo de Langmuir. La influencia del pH en la adsorción de P fue muy dependiente del material adsorbente, con valores óptimos de adsorción en un amplio rango de pH (entre 4 y 12). Respecto al tiempo de incubación, la concha fina de mejillón, la ceniza de concha, el material pirítico y el suelo forestal mostraron una adsorción de P muy rápida, alcanzando los valores máximos en 24 h; con el resto de materiales utilizados se obtuvo una adsorción de P más lenta, que seguía aumentando incluso después de un mes.

Se estudió también la adsorción/desorción de distintas dosis de Cr(VI), F⁻, Cd y Pb en los dos suelos (forestal y de viñedo), en el material pirítico, y en distintos bioadsorbentes (corteza de pino, ceniza de roble, residuos de cáñamo y concha de mejillón), así como en el suelo forestal, suelo de viñedo y material pirítico, tratados individualmente con 48 t ha⁻¹ de los bioadsorbentes que mejores resultados dieron en los ensayos de adsorción: concha de mejillón, ceniza de roble y corteza de pino (para Cd y Pb, en lugar de corteza de pino se usaron residuos de cáñamo). En otro estudio se investigó la paja de trigo como potencial bioadsorbente de As(V), Cr(VI), F⁻ y Ni²⁺. Los resultados muestran que, en cuanto a los suelos, es el forestal el que tiene una mayor capacidad de adsorción, especialmente de Pb (máximos cercanos al 100%), Cd (hasta el 92%) y F (64%), mientras que el material pirítico presenta una alta adsorción de Cr (hasta un 98%). Considerando los distintos bioadsorbentes, la corteza de pino retiene F (con máximos del 70%) y, sobre todo, Cr (siempre >97%). En general, todos los materiales utilizados como bioadsorbentes presentaron una elevada adsorción de Cd y Pb, reteniéndose casi la totalidad de estos cationes especialmente en los bioadsorbentes más alcalinos (residuos de cáñamo, concha de mejillón y ceniza de roble). La ceniza de roble también retiene bastante F (hasta el 69%), mientras que la paja de trigo adsorbe más del 65% del Ni al añadir la dosis más alta de este elemento, obteniéndose la siguiente secuencia de adsorción para este material Ni²⁺ >F⁻ > Cr(VI) >> As(V).

En cuanto a los resultados de las enmiendas efectuadas, la adición de corteza de pino a los suelos y al material pirítico aumenta la retención de Cr(VI), al igual que la ceniza de roble añadida al suelo forestal. El resto de las enmiendas no provocaron un incremento significativo de la adsorción de Cr(VI). La retención de F⁻ aumentó también en el material pirítico tras añadirle cualquiera de las enmiendas utilizadas, de la misma manera que la adsorción en ambos suelos al enmendarlos con corteza de pino. En general, todas las enmiendas añadidas a los suelos y al material pirítico incrementaron la adsorción de Cd y Pb, siendo la ceniza de roble la enmienda más efectiva para ambos cationes.

Los datos de adsorción mostraron un mejor ajuste al modelo de Freundlich en la mayoría de los casos, indicando superficies de adsorción heterogéneas, que la adsorción multicapa es la dominante y que no se puede predecir la adsorción máxima.

La desorción presenta generalmente una tendencia opuesta a la adsorción, siendo menor en aquellos materiales que presentan una alta retención de los distintos elementos. Cuanto mayor es

la humificación de la materia orgánica y la presencia de óxidos de Fe en el material adsorbente, menor es la desorción del elemento. Otros factores que influyen en la facilidad de desorción serían el hecho de que exista una mayor tendencia a formarse enlaces débiles como las fuerzas de van der Waals o fuertes como los complejos órgano-metálicos entre el elemento y el adsorbente.

El comportamiento de los elementos estudiados, en relación a los procesos de adsorción/desorción sobre los diferentes adsorbentes, estaría condicionado por varios factores como son el carácter catiónico o aniónico del elemento y su dosis añadida, la composición de los materiales adsorbentes, así como su pH. La gran influencia del pH en estos procesos se explica por su efecto en la hidrólisis de los elementos, en la solubilidad de la materia orgánica y en la carga superficial de los componentes de carga variable

Estos resultados acerca del comportamiento de los suelos y adsorbentes utilizados en la retención de fósforo y elementos traza podrían ser útiles para la gestión de los suelos y áreas afectadas por contaminación debida a estos elementos, y para evitar su paso a las aguas y a la cadena trófica. Además, estos estudios favorecerían un manejo efectivo de los residuos/subproductos estudiados facilitando su reciclaje y la sostenibilidad ambiental.

RESUMO

Nos últimos tempos, a sobreexplotación dos recursos naturais, os procesos industriais e os residuos xerados como consecuencia da actividade humana, supoñen un problema ambiental que, en ocasións, está a provocar graves alteracións nos ecosistemas. A conservación do solo como recurso natural constitúe un dos grandes retos aos que se enfronta a sociedade actual; por iso é indispensable loitar contra a degradación e contaminación do solo para manter a súa sustentabilidade. A degradación química do solo pode deberse a un contido excesivo en metais pesados, metaloides e outros elementos traza potencialmente tóxicos e susceptibles de acumularse no solo. Tamén nutrientes como o P, ao engadilos en concentracións elevadas, poden provocar serios problemas ambientais. Coñecer a orixe destes contaminantes, así como a súa acumulación e interacción no solo, é prioritario nos estudos de degradación e recuperación ambiental. Deste xeito, tamén é fundamental investigar en métodos de descontaminación efectivos e económicos, como pode ser a adsorción, unha das técnicas que máis interese esperta nos últimos anos. Por exemplo, o emprego de residuos/subprodutos industriais de orixe biolóxico como adsorbentes (bioadsorción), permitiría, por unha banda, minimizar ou reducir o impacto dos contaminantes no medio ambiente e, por outra, revalorizaría eses residuos industriais que, doutro modo, requirirían dunha xestión moi custosa tanto económica como ambientalmente. Xurde polo tanto a necesidade de coñecer a capacidade adsorbente dos distintos residuos/subprodutos producidos localmente, o grao de reversibilidade do proceso de adsorción, e, en xeral, o comportamento individual, en mesturas e ao engadilos ao solo como descontaminantes.

Tendo en conta todo isto, fixéronse como obxectivos da presente tese de doutoramento: a) estudar os procesos de adsorción de P en solos, materiais residuais/subprodutos e mesturas de distintos residuos; b) estudar os procesos de adsorción/desorción de elementos traza (F, Cr, As, Ni, Cd y Pb) en solos, materiais residuais/subprodutos e solos emendados con eses materiais residuais e c) axustar os resultados de adsorción ás isothermas máis empregadas neste tipo de estudos (Langmuir y Freundlich), para coñecer o proceso de adsorción e predicir ata que punto poden os distintos materiais saturarse por estes elementos.

Nun primeiro estudo, investigouse a retención de P mediante experimentos tipo Batch en solos e residuos/subprodutos de forma individual: solo forestal, solo de viña, cuncha de mexillón de dous tamaños (grosa e fina), cinza de cuncha de mexillón calcinada, serraduras de piñeiro, material pirítico dun escombreira de mina, material granítico dun horizonte C e material fino procedente do procesamento da lousa. Tamén se elaboraron tres mesturas ternarias empregando diferentes proporcións dos seguintes residuos/subprodutos: lodos de depuradora, cinza de calcinación de cuncha de mexillón e cuncha de mexillón calcinada ou cinza de madeira de piñeiro, para estudar a súa capacidade de retención de P. Nunha segunda parte estudouse a influencia do pH e o tempo de incubación na adsorción de P nos dous solos e en distintos residuos/subprodutos (material pirítico e granítico, cuncha de mexillón e cinza de cuncha de mexillón, serraduras e residuos de lousa). Os resultados indican que o material pirítico e a cinza de cuncha de mexillón amosan a maior capacidade de retención de P, absorbendo máis do 95% do P engadido. A menor retención de P (<60%) correspóndese coa serradura de piñeiro e os finos

do procesado da lousa, mentres que as mesturas de residuos/subprodutos retiveron entre o 70 e 90% do P. Os datos de adsorción axústanse satisfactoriamente ao modelo de Freundlich, agás na serradura de piñeiro e nos finos de lousa; con todo, unicamente as mostras de solo forestal e de viña se axustan ao modelo de Langmuir. A influencia do pH na adsorción de P foi moi dependente do material adsorbente, con valores óptimos de adsorción nun amplo rango de pH (entre 4 y 12). Con relación ao tempo de incubación, a cuncha fina de mexillón, a cinza de cuncha, o material pirítico e o solo forestal mostraron unha adsorción de P moi rápida, alcanzando os valores máximos en 24 h; no resto de materiais utilizados produciuse unha adsorción de P máis lenta, que seguía aumentando incluso despois dun mes.

Tamén se estudou a adsorción/desorción de distintas doses de Cr(VI), F⁻, Cd y Pb nos dous solos (forestal e de viña), no material pirítico, e en distintos bioadsorbentes (codia de piñeiro, cinza de carballo, residuos de cáñamo e cuncha de mexillón), así como no solo forestal, solo de viña e material pirítico, tratados individualmente con 48 t ha⁻¹ dos bioadsorbentes que mellores resultados deron nos ensaios de adsorción: cuncha de mexillón, cinza de carballo e codia de piñeiro (para Cd e Pb, en lugar de codia de piñeiro empregáronse residuos de cáñamo). En outro estudo, investigouse a palla de trigo como potencial bioadsorbente de As(V), Cr(VI), F⁻ y Ni²⁺. Os resultados amosan que, en relación aos solos, é o forestal o que ten una maior capacidade de adsorción, especialmente de Pb (máximos próximos ao 100%), Cd (ata o 92%) e F (64%), mentres que o material pirítico presenta unha alta adsorción de Cr (ata un 98%). Considerando os distintos bioadsorbentes, a codia de piñeiro retén F (con máximos do 70%) e, sobre todo, Cr (sempre >97%). En xeral, todos os materiais empregados como bioadsorbentes presentaron unha elevada adsorción de Cd e Pb, retendo casa a totalidade destes catións, especialmente nos bioadsorbentes máis alcalinos (residuos de cáñamo, cuncha de mexillón e cinza de carballo). A cinza de carballo tamén retén bastante F (ata o 69%), mentres que a palla de trigo adsorbe máis do 65% do Ni ao engadir a dose máis alta deste elemento, obténdose a seguinte secuencia de adsorción para este material: Ni²⁺ > F⁻ > Cr(VI) >> As(V).

En relación aos resultados das emendas efectuadas, a adición de codia de piñeiro aos solos e ao material pirítico aumenta a retención de Cr(VI), do mesmo xeito que a cinza de carballo engadida ao solo forestal. O resto das emendas non provocaron un incremento significativo da adsorción de Cr(VI). A retención de F⁻ aumentou tamén no material pirítico tras engadirle calquera das emendas utilizadas, do mesmo xeito que a adsorción en ambos solos ao emendalos con codia de piñeiro. En xeral, tódalas emendas engadidas aos solos e ao material pirítico incrementaron a adsorción de Cd y Pb, sendo a cinza de carballo a emenda máis efectiva para ambos catións.

Os datos de adsorción amosaron un mellor axuste ao modelo de Freundlich na maioría dos casos, indicando superficies de adsorción heteroxéneas, que a adsorción multicapa é a dominante e que non se pode predicir a adsorción máxima.

A desorción presenta xeralmente unha tendencia oposta á adsorción, sendo menor naqueles materiais que presentan unha alta retención dos distintos elementos. Canto maior é a humificación da materia orgánica e a presenza de óxidos de Fe no material adsorbente, menor é a desorción do elemento. Outros factores que inflúen na facilidade de desorción serían o feito de

que exista unha maior tendencia a formarse enlaces débiles como as forzas de van der Waals ou fortes como os complexos órgano-metálicos entre o elemento e o adsorbente.

O comportamento dos elementos estudados, en relación aos procesos de adsorción/desorción sobre os diferentes adsorbentes, estaría condicionado por varios factores como son o carácter catiónico ou aniónico do elemento e a súa dose engadida, a composición dos materiais adsorbentes, así como o seu pH. A gran influencia do pH nestes procesos ten a súa explicación polo seu efecto na hidrólise dos elementos, na solubilidade da materia orgánica e na carga superficial dos compoñentes de carga variable

Estes resultados acerca do comportamento dos solos e adsorbentes empregados na retención de fósforo e elementos traza, poderían ser útiles para a xestión dos solos e áreas afectadas por contaminación debida a estes elementos, y para evitar o seu paso ás augas e á cadea trófica. Ademais, estes estudos favorecerían un manexo efectivo dos residuos/subprodutos estudados facilitando a súa reciclaxe e a sustentabilidade ambiental.

ABSTRACT

In the last decades, the overexploitation of natural resources, industrial processes and the waste generated as a result of human activity have been an environmental problem that is causing serious alterations in ecosystems. Soil conservation as a natural resource is one of the great challenges of the actual society, so it is essential to fight against soil degradation and contamination to maintain soil sustainability. Chemical degradation of the soil can be caused by an excessive content of heavy metals, metalloids and other trace elements, that could be potentially toxic and could accumulate in the soil. Also nutrients such as P, when are added in high concentrations, could cause serious environmental problems. Then, to know the origin of these contaminants, as well as their accumulation and interaction in the soil, is a priority in studies about environmental degradation and recovery of degraded spaces. In this sense, it is also essential to investigate effective and economic decontamination methods, such as adsorption, one of the techniques that has aroused the most interest in recent years. For example, the use of industrial residues/by-products of biological origin as adsorbents (biosorption), would allow, on the one hand, to minimize or reduce the impact of pollutants on the environment and, on the other, would revalue those industrial residues whose management, it would be very costly both economically and environmentally. This implies the need to know the adsorbent capacity of different wastes/by-products produced locally, the degree of reversibility of the adsorption process, and, in general, their behavior individually, in mixtures, and when they are added to soils as decontaminants.

With this background, the objectives of this doctoral thesis were: a) to study the adsorption processes of P in soils, residual materials/by-products and mixtures of different residues; b) study the adsorption/desorption processes of trace elements (F, Cr, As, Ni, Cd and Pb) in soils, residual materials/by-products and soils amended with these residual materials and c) adjust the adsorption results to the isotherms used more commonly in this type of studies (Langmuir and Freundlich), to know the adsorption process and predict to what extent the different materials are saturated by these elements.

In a first study, P retention was investigated through Batch experiments in soils and residues/by-products individually: forest soil, vineyard soil, mussel shell of two sizes (coarse and fine), calcined mussel shell ash, pine sawdust, pyritic material from a mine tailings, granite material from a C horizon and fine material from slate processing. Three ternary mixtures were also prepared using different proportions of the following residues/by-products: sewage sludge, mussel shell calcination ash, and calcined mussel shell or pine wood ash, to study their P retention capacity. In a second part, the influence of pH and incubation time on the adsorption of P in the two soils and in different residues/by-products (pyritic and granitic material, mussel shell and mussel shell ash, sawdust and slate residues) was studied. The results indicate that the pyritic material and the mussel shell ash show the highest P retention capacity, adsorbing more than 95% of the added P. The lowest retention of P (<60%) corresponds to the pine sawdust and fines from slate processing, while the residue/by-product mixtures retained between 70 and 90% of the P. The adsorption data are adjusted satisfactorily to the Freundlich model, except in the case of pine sawdust and slate fines; however, only the forest and vineyard soil samples fit the

Langmuir model. The influence of pH on P adsorption was highly dependent on the adsorbent material, with optimal adsorption values in a wide pH range (between 4 and 12). Regarding the incubation time, the fine mussel shell, shell ash, pyritic material and forest soil showed a very rapid P adsorption, reaching maximum values in 24 h; with the rest of the materials used, a slower P adsorption was obtained, which continued to increase even after one month.

The adsorption/desorption of different doses of Cr(VI), F⁻, Cd and Pb was also studied in the two soils (forest and vineyard), in the pyritic material, and in different bioadsorbents (pine bark, oak ash, hemp residues and mussel shell), as well as in forest soil, vineyard soil and pyritic material, individually treated with 48 t ha⁻¹ of the bioadsorbents that gave the best results in the adsorption tests: mussel shell, oak ash and bark pine (for Cd and Pb, hemp residues were used instead of pine bark). In another study, wheat straw was investigated as a potential bioadsorbent for As(V), Cr(VI), F⁻ and Ni²⁺. The results show that, in terms of soils, it is the forest soil that has a greater adsorption capacity, especially Pb (maximums close to 100%), Cd (up to 92%) and F (64%), while the pyritic material presents a high adsorption of Cr (up to 98%). Considering the different biosorbents, pine bark retains F (with maximums of 70%) and, mainly, Cr (always >97%). In general, all the materials used as biosorbents presented a high adsorption of Cd and Pb, close to 100%, especially in the most alkaline biosorbents (hemp residues, mussel shell and oak ash). Oak ash also retains quite a lot of F (up to 69%), while wheat straw adsorbs more than 65% of Ni when adding the highest dose of this element, obtaining the following adsorption sequence Ni²⁺ > F⁻ > Cr(VI) >> As(V) for this last material.

Regarding the results of the amendments made, the addition of pine bark to the soils and to the pyritic material increases the retention of Cr(VI), as does the oak ash added to the forest soil. The rest of the amendments did not cause a significant increase in Cr(VI) adsorption. The retention of F⁻ also increased in the pyritic material after adding whatever of the amendments used, in the same way as the adsorption in both soils when were amended with pine bark. In general, all the amendments added to the soils and to the pyritic material increased the adsorption of Cd and Pb, with oak ash being the most effective amendment for both cations.

The adsorption data showed a better fit to the Freundlich model in most cases, indicating heterogeneous adsorption surfaces, that multilayer adsorption is the dominant one and that the maximum adsorption cannot be predicted.

Desorption generally presents a tendency opposite to adsorption, being lower in those materials that have a high retention of the different elements. A major humification of the organic matter and a greater content of Fe oxides in the adsorbent material, imply a lower desorption of the element. Other factors that influence the ease of desorption would be the fact that there is a major tendency to form weak bonds such as van der Waals forces or strong ones such as organo-metallic complexes between the element and the adsorbent.

The behavior of the studied elements in relation to the adsorption/desorption processes on the different adsorbents, would be conditioned by several factors such as the cationic or anionic nature of the element and its added dose, the composition of the adsorbent materials, as well as their pH. The great influence of pH in these processes is explained by its effect on the hydrolysis of the elements, on the solubility of organic matter and on the surface charge of the components with variable charges.

These results about the behavior of soils and adsorbents used in the retention of phosphorus and trace elements, could be useful in the management of soils and areas affected by contamination due to these elements, and to avoid their passage to water and the food chain. In addition, these studies would favor effective management of the waste/by-products studied, facilitating their recycling and environmental sustainability.

1. INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN.

1.1 ANTECEDENTES.

El desarrollo de la humanidad, especialmente en los últimos dos siglos, está provocando efectos negativos en el medio ambiente al estar acompañado de frecuentes y graves alteraciones de los ciclos naturales. En este sentido, la conservación del suelo como recurso natural constituye uno de los grandes problemas medioambientales a los que se enfrenta la sociedad actual; resulta, por tanto, indispensable luchar contra su degradación y contaminación para mantener su sostenibilidad. La degradación química del suelo puede ser causada por un contenido excesivo en metales pesados y aniones inorgánicos, cuya presencia es motivo de preocupación debido a su potencial tóxico, persistencia y acumulación (Ahmed y Ishiga, 2006). Entre ellos cabe destacar diferentes metales pesados/metaloides solubles en forma catiónica (Hg, Cd, Ni, Pb, Cu, Zn, Mn) o aniónica (cromato, arseniato), pero también nutrientes como el P que, añadido en concentraciones elevadas, puede causar también serios problemas ambientales. El conocimiento del origen de estos contaminantes, así como de su acumulación e interacción en el suelo, es prioritario en los estudios de control ambiental.

Según la EEA (2019), la mayoría de los contaminantes anteriores no se degradan, son persistentes y tienden a acumularse en el medio; además, los metales pesados, incluso en cantidades bajas, pueden causar daños y efectos tóxicos en la flora y la fauna, así como en la salud humana. Por ello, uno de los principales objetivos, es disminuir su disponibilidad, evitando su paso tanto a las plantas como a las aguas. Los procesos de adsorción que se producen en el medio edáfico pueden actuar como filtro para conseguirlo, pero esa capacidad de adsorción es limitada y está condicionada por las propiedades del suelo, de modo que, a veces, un nuevo aporte de contaminantes produce un efecto negativo reconocible en la estructura, composición o funcionamiento del ecosistema (Hettelingh et al., 1991; Wuana y Okieimen, 2011). La introducción de componentes tóxicos en el medio natural puede superar la capacidad de depuración de los ecosistemas receptores, dando como resultado la acumulación de contaminantes que pueden resultar peligrosos ya que no son biodegradables y, cuando están presentes en suelos y aguas, pueden entrar en la cadena alimentaria y acumularse en los organismos vivos (Tenorio Rivas, 2006; Cutillas et al., 2014). Es por ello que, en las últimas décadas, se está investigando la utilización de distintos residuos orgánicos e inorgánicos para potenciar la adsorción edáfica de estos contaminantes debido a su bajo coste y a sus beneficios ambientales (Dhaliwal et al., 2020; Ramírez-Calderón et al., 2020; Soliman y Moustafa, 2020).

Los principales problemas ambientales causados por el P se relacionan con procesos de degradación del suelo por un escaso nivel de P disponible para la planta y, en el otro extremo, por un exceso de este elemento al ser añadido en exceso a los suelos agrícolas en los países desarrollados (Shen et al., 2011). Además de la actividad agrícola, existen otras fuentes antropogénicas que aportan fósforo al medio, como son las actividades mineras, industriales, el uso de detergentes en los hogares, etc. La escorrentía, el lavado y, principalmente, la erosión de los suelos, llevan parte del P hacia lagos, arroyos, acuíferos y otras masas de agua (van Beusekom y de Jonge, 1998), activando los procesos de eutrofización.

El Cr, As, F, Pb, Cd y Ni, son elementos traza que pueden presentar una alta toxicidad. Su contenido en el suelo puede deberse a procesos edafogénicos, pero la actividad humana lo ha incrementado desde que comenzó la industrialización (García et al., 2009). De hecho, aunque desde hace miles de años el ser humano ha explotado los metales, reintroduciéndolos en el medio ambiente, es desde la revolución industrial de finales del siglo XIX, cuando una gran carga de metales es emitida a la atmósfera debido a la intensa industrialización. Algunos de esos metales, incluso a bajas concentraciones, pueden resultar muy tóxicos, como en el caso de cadmio y plomo (Zaborska, 2014).

En los apartados siguientes se describirán de forma más amplia las características y los efectos ambientales del fósforo y de los cinco elementos traza, Cr, F, As, Cd y Pb, que serán objeto de este estudio.

1.2 FÓSFORO.

1.2.1 Características y problemática ambiental del fósforo.

El fósforo es un no metal, de símbolo P y número atómico 15. En la tabla periódica pertenece al grupo del nitrógeno y es, químicamente, muy reactivo. No se encuentra en la naturaleza en estado nativo, pero sí en formas inorgánicas y en compuestos orgánicos.

Es un elemento esencial para el desarrollo de los seres vivos, ya que forma parte de los procesos metabólicos que condicionan su ciclo vital (Rout et al., 2021). En los animales, forma parte de los huesos que constituyen el esqueleto y está implicado en múltiples procesos celulares (Dimeglio e Imel, 2019). En las plantas es uno de los elementos más importantes al intervenir de forma directa en procesos fisiológicos como la fotosíntesis, la maduración de los frutos, la formación de azúcares y la síntesis de proteínas y ácidos nucleicos (Fernández, 2007). Algunos autores lo consideran el elemento limitante más importante para el crecimiento y desarrollo de las plantas (Margalef, 1993; Liu et al., 2013) debido a su baja movilidad en el suelo y a sus problemas de biodisponibilidad. Esta característica le da una alta resistencia a ser lixiviado en la mayoría de los suelos, pero al mismo tiempo causa deficiencias nutricionales ampliamente distribuidas en la producción agrícola (Holford, 1997). Por ello, es habitual añadirlo abundantemente al suelo en forma de fertilizantes inorgánicos o de residuos orgánicos (Shen et al., 2011).

La principal fuente natural de fósforo en el suelo es no renovable (Wang et al, 2016; Chowdhry et al., 2017) y se concentra en las rocas fosfatadas o fosfóricas, que contienen como mineral principal el apatito, cuya base es el fosfato de calcio. Principalmente, el apatito se encuentra en las rocas ígneas y metamórficas, aunque también puede aparecer en las rocas sedimentarias (Piccoli y Candela 2002). Se pueden distinguir principalmente tres tipos de apatitos: el fluorapatito, que contiene fundamentalmente flúor en su composición y es el grupo de apatito más abundante en las rocas (Chang et al., 1998); el clorapatito cuando el cloro es el anión predominante en la fórmula; hidroxapatito cuando son los grupos OH los aniones que más presentes están (Zapata y Roi, 2007). Los apatitos sedimentarios, también denominados genéricamente francolitas, contienen principalmente grupos F⁻ y grupos OH⁻.

Las principales fuentes antrópicas de fósforo en suelos contaminados por este elemento son las aguas residuales municipales (por los detergentes) y las industria química y farmacéutica (por los

acondicionadores, conservantes, suplementos alimentarios, tintes...). Un papel destacado lo tiene la industria de fertilizantes, que consume casi el 90% de la producción mundial de roca fosfórica (Kataki et al., 2016; Ballesta, 2017). La mayoría del fósforo empleado en la industria de fertilizantes procede de China, EE.UU., Marruecos, Rusia y otros países de África. El incremento en la aplicación de estos fertilizantes fosfatados en los últimos años ha mejorado significativamente la concentración de P en el suelo en la mayoría de las regiones del mundo (Mejías et al., 2013), pero ha causado la acumulación de este elemento, en algunos suelos incluso hasta profundidades de 0.75 m (Rubæk et al., 2013; Wang et al., 2015). Estas dosis excesivas de fertilizantes fosfatados, además de causar pérdidas de tipo económico a las explotaciones agrícolas, podrían suponer un problema ambiental, especialmente en los cursos de agua (Kyllingsbæk y Hansen, 2007), donde pueden desencadenar procesos de eutrofización (Shinohara et al., 2016), como se verá posteriormente.

1.2.2 Comportamiento del fósforo en el ambiente.

1.2.2.1 El fósforo en la atmósfera.

Las principales fuentes de P atmosférico incluyen polvo (especialmente en zonas áridas) aerosoles marinos, partículas de aerosoles biológicos primarios, así como cenizas de volcanes, quema de biomasa, combustión de petróleo y carbón y, finalmente, emisiones de fosfato de las industrias. Este tipo de transferencia provoca una redistribución de P en el paisaje (Tipping et al., 2014). Según estos autores, la atmósfera recibe, globalmente, una media de 3.7 Tg de P al año, mayoritariamente de fuentes naturales. Sin embargo, la cantidad y la importancia relativa de la deposición atmosférica varía mucho de un lugar a otro, dependiendo de las fuentes de P y de las condiciones ambientales (Berthold et al., 2019). En algunos casos este aporte de P atmosférico puede fertilizar áreas remotas y oligotróficas como lagos vírgenes y turberas y causar un grave daño ecológico a largo plazo.

1.2.2.2 El fósforo en el suelo.

El contenido total de fósforo en suelos varía entre 0.01% y 3% y se presenta tanto en formas inorgánicas como orgánicas, representando la fracción orgánica del suelo un porcentaje muy variable, entre un 20% y un 70%, del fósforo total del suelo (Tessen et al., 1994; Frossard et al., 2000). Cuando un suelo se encuentra en sus primeros estadios de desarrollo, el P inorgánico es claramente mayoritario, derivado del material de partida. Poco a poco, los diferentes organismos que conforman el ecosistema lo emplean para sus procesos fisiológicos incorporándolo a sus células y convirtiéndolo en P orgánico. Cuando los microorganismos, plantas o animales mueren, al descomponerse devuelven el P al suelo en forma orgánica como parte de su ciclo biológico. (Figura 1). El P orgánico en el suelo se encuentra fundamentalmente como fosfatos de inositol y fosfonatos dentro de las formas estables (Figura 2), y como fosfatos diésteres (principalmente ácidos nucleicos), ortofosfatos monoésteres y polifosfatos orgánicos, dentro de las formas activas, independientemente del material parental, vegetación y clima (Condon et al., 2005; Huang et al., 2017). Una vez mineralizada la materia orgánica, el fósforo pasa a la disolución del suelo en formas biodisponibles para las plantas, fundamentalmente como fosfato.

El ciclo de este elemento estaría controlado principalmente por mecanismos de tipo edáfico y biológico que afectarían a la mineralización, destacando el papel del pH y del contenido en materia orgánica. Según Trasar-Cepeda y Gil Sotres (1987), en los suelos de Galicia, la actividad de las fosfatasas es máxima a pH entre 5 y 6, y su presencia depende de la abundancia de materia orgánica en el suelo. Bueis et al. (2018) estudiando suelos mediterráneos, también encuentran mayor actividad fosfatasa en los más ácidos (con pH en torno a 4.5). Otros factores que influyen en el ciclo del



Figura 1. Representación del ciclo del P en el suelo.

P son la humedad del suelo, la presencia de Al y Fe, y el tipo de restos orgánicos, de modo que cuando estos son muy resistentes, el proceso de mineralización puede llegar a ser muy lento (Bueis et al., 2018). En suelos donde la mayor parte del P se encuentra en forma orgánica, prácticas de manejo como el encalado, que modifican el valor de pH del suelo, favorecen su mineralización, aumentando su disponibilidad para los cultivos (Awan, 2015).

En cuanto al P inorgánico, considerado la principal fuente de P disponible para las plantas, es muy reactivo en el suelo y presenta una baja disponibilidad debido a su alta fijación y lenta difusión. Debido a esto puede ser un elemento muy limitante en el crecimiento vegetal. Las formas de P inorgánicas pueden clasificarse como: solubles, intercambiables e insolubles (Figura 2).

La mayoría de los compuestos del suelo que contienen fósforo, tanto orgánicos como

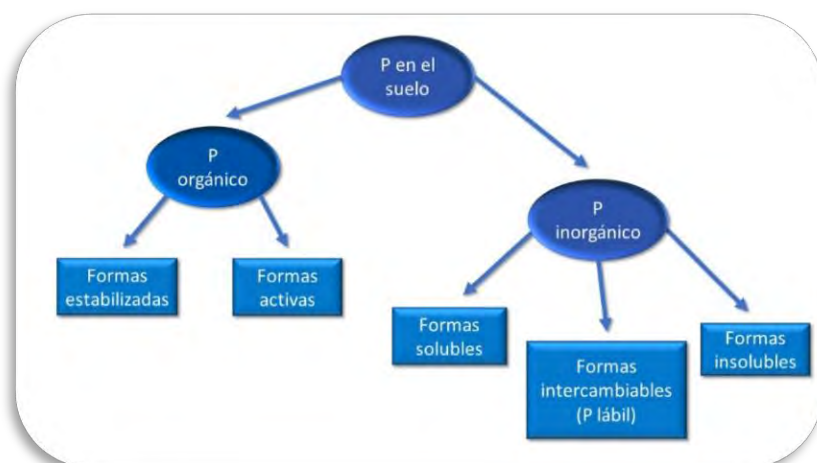


Figura 2. Formas de P en el suelo.

microorganismos de forma inmediata (Morel et al., 2000). Estas formas solubles de P provienen de la disociación del ácido ortofosfórico, que puede dar tres aniones: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} .

inorgánicos, presentan una baja solubilidad, por lo que la concentración de P en la disolución del suelo es muy baja (Holford, 1997), con valores que, en general, pueden variar entre 0.001 mg L^{-1} y 1 mg L^{-1} (Brady y Weil, 2002). Este fósforo en disolución incluye el P disponible, que es aquella fracción que puede ser utilizada por las plantas y los

Las plantas absorben el fosfato, principalmente en forma de anión divalente y monovalente (HPO_4^{2-} y H_2PO_4^-) (Shen et al., 2011), aunque muestran preferencia por la monovalente (Penn y Camberato, 2019). A pH ácido, la mayor parte del fósforo se encuentra en forma de anión H_2PO_4^- , disminuyendo progresivamente este a medida que aumentan los valores de pH (Figura 3). Cuando el pH alcanza valores superiores a 7 y 8 es la forma HPO_4^{2-} la que predomina y a pH muy alto predomina la especie PO_4^{3-} (Huang et al., 2017). El pH del suelo no solo influye en el tipo de especies de P presentes en la disolución, sino también en la solubilidad del mismo y, por tanto, en su disponibilidad para las plantas. De modo general, el máximo de disponibilidad del P ocurre a pH casi neutro (Penn y Camberato, 2019).

En cuanto al P intercambiable, también llamado P lábil, es el que está unido débilmente a la superficie de las partículas, siendo disponible para las plantas (Morel y Plenchette, 1994). Sin embargo, esta fracción disponible generalmente es poco abundante en los suelos, tal y como se indicó anteriormente. Así, Lemming et al. (2019), en un estudio a largo plazo en suelos fertilizados con residuos orgánicos, señalan que solo una pequeña parte del P total (<3%) era rápidamente intercambiable.

Dentro del P insoluble, pueden diferenciarse

dos grandes grupos: los compuestos que contienen calcio y los que contienen hierro y aluminio. Entre los primeros se encuentran minerales primarios como el fosfato cálcico, que es el más insoluble del grupo y, por consiguiente, el que contiene el P en forma menos aprovechable (Beauchemin et al., 2003; Nezat et al., 2008). Los fosfatos mono y dicálcico son más fácilmente asimilables por las plantas, pero se forman preferentemente a pH elevado y, excepto en suelos recientemente fertilizados, están presentes en cantidades extremadamente pequeñas, ya que con facilidad se transforman en compuestos más insolubles (Brady y Weill, 2002). Además del valor del pH del suelo, la cantidad de Ca en disolución o Ca intercambiable son factores que influyen en la precipitación de los diferentes compuestos de fósforo (Penn y Camberato, 2019). Dentro de los fosfatos de Fe y Al, los minerales más frecuentes son la strengita (en el caso del hierro) y la variscita (en el caso del aluminio). La formación de estos precipitados de Fe y Al se ve favorecida cuando el valor del pH es bajo ya que facilitan la disociación de hidróxidos de Fe y Al, que pueden precipitar directamente con las especies de P presentes en la disolución. La adición de fertilizantes fosfatados a suelos ácidos favorece la formación de estos minerales de Fe y Al (Frost et al., 2004).

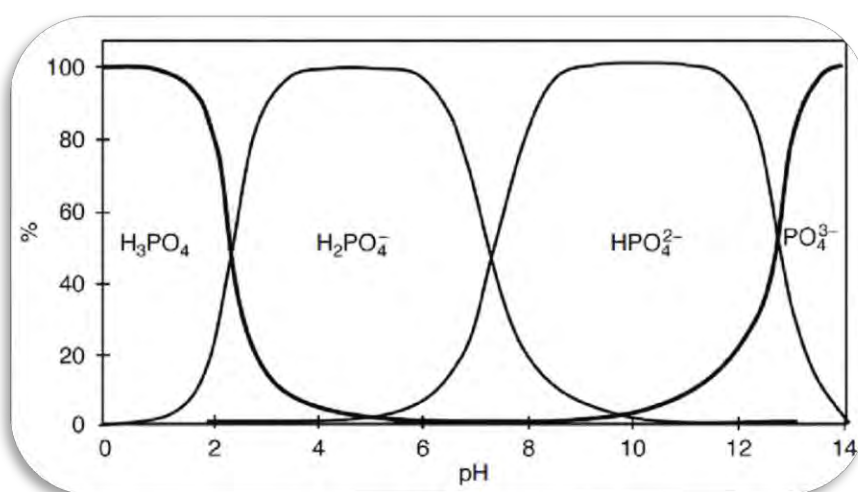


Figura. 3. Distribución de las especies de fosfato en función del pH (Fuente: Reddy y DeLaune, 2008)

Es posible que parte del P incluido en esos minerales pueda solubilizarse, pero es un proceso, generalmente, muy lento. Con frecuencia, esa solubilización se lleva a cabo por bacterias heterótrofas (Rodríguez et al., 2006; Collavino et al., 2010) mediante la excreción de ácidos orgánicos (oxálico, láctico y cítrico, entre otros) capaces de complejar el aluminio, el hierro o el calcio de los compuestos de fósforo (normalmente ortofosfato), liberando a la solución el anión fosfato. Otro procedimiento a través del cual puede tener lugar esa solubilización del P puede estar ligado a la reducción del metal (Marschner et al., 2011). Así, los microorganismos reducen el hierro férrico a ferroso en condiciones anóxicas favoreciendo la solubilización del fosfato.

Conocer la compleja dinámica del P en el suelo es fundamental para regular el ciclo de nutrientes en ecosistemas naturales y agrícolas y para desarrollar estrategias de gestión del P eficientes y respetuosas con el medio ambiente. Esta dinámica incluye reacciones de adsorción/desorción, y mineralización/inmovilización, que, al ser rápidas han sido muy estudiadas, mientras que en otras como la precipitación/disolución, alteración, difusión en fase sólida, penetración y recristalización, la investigación ha sido menor (Hou et al., 2019).

Los procesos de precipitación-disolución y de adsorción-desorción son los principales causantes de la retención del fósforo por parte del suelo (Sample et al., 1980). La precipitación consiste en la incorporación de sustancias dentro de un sólido tridimensional en expansión (Sposito, 2008). La disolución es el proceso contrario, mediante el cual componentes de la fase sólida se movilizan por solubilización al agua (Sposito, 2008; Thompson y Goyne, 2012). Por lo tanto, las reacciones de precipitación-disolución implican tanto la formación y crecimiento de una fase mineral como su destrucción, y están controladas fundamentalmente por el pH, temperatura, estado redox y concentración de especies acuosas. Relacionada con este proceso se encuentra la coprecipitación, donde constituyentes menores o accesorios se incorporan a la estructura mineral, como es el caso del arsénico que coprecipita con la pirita, y del fósforo y arsénico que son coprecipitados con los óxidos de hierro. La coprecipitación no implica ningún mecanismo en particular, y en la práctica, la adsorción y la coprecipitación tienen lugar al mismo tiempo (WHO, 2001a). El proceso inverso a la coprecipitación es la codisolución, que dará lugar a su movilización. Por lo tanto, la estabilidad del mineral coprecipitado condiciona la movilización del elemento en cuestión. Normalmente, la velocidad de disolución o precipitación es muy lenta, por lo que el equilibrio termodinámico es, a menudo, difícil de alcanzar en periodos cortos, mientras que la adsorción-desorción tiende a ser rápida para la escala temporal geológica.

La adsorción se puede definir como un proceso de superficie que conduce a la transferencia de una molécula de una masa fluida a una superficie sólida, tratando de compensar las fuerzas de atracción superficial (Artioli, 2008; Zarrouk y Mclean, 2019). Esto puede ocurrir debido a fuerzas físicas o por enlaces químicos. La especie adsorbida recibe el nombre de adsorbato, mientras que la especie que adsorbe es el adsorbente. Estas uniones que se producen entre el P y las superficies sólidas poseen distintos niveles de energía; esta energía disminuye a medida que se van ocupando los distintos sitios de adsorción (McGechan et al., 2002). Así, el P retenido comprende especies de diferente solubilidad y biodisponibilidad.

Según el tipo de enlace por el que se producen, se diferencian tres procesos de adsorción (Reddy y DeLaune, 2008; Weihrauch y Opp, 2018):

- La adsorción física o inespecífica que es impulsada por la atracción electrostática entre iones y superficies de partículas con carga eléctrica opuesta. Estos enlaces se forman rápidamente y son de baja energía.
- La "quimiosorción" o "adsorción específica", donde aparecen uniones más fuertes entre ciertos iones y grupos reactivos de las superficies de las partículas debido a enlaces coordinados. Por ejemplo, un radical OH o una molécula de agua son reemplazadas por el anión fosfato, formándose un complejo fosfatado superficial (Torrent et al., 1992; Brady y Weill, 2002).
- Finalmente, los enlaces adsorbentes más estables se crean por la adsorción de los iones a las superficies de las partículas en una fase inicial, formando grupos de iones multinucleares. Con el tiempo y el aumento de la concentración de iones, estos pueden precipitar como sólidos en las superficies de adsorción. Dentro de estos enlaces muy estables se incluiría el P "ocluido", que se forma cuando el P se difunde a través de microporos, tanto de minerales como de complejos órgano-metálicos, o cuando aparece cada vez más encapsulado por el crecimiento de concreciones minerales, donde difícilmente puede ser reemplazado.

Los principales factores que afectan a la capacidad de adsorción del P incluyen el pH, la calidad y cantidad de materia orgánica, la textura, la mineralogía y la presencia y cristalinidad de óxidos de Fe y Al (Hanyabui et al., 2020).

El hecho de que predomine la adsorción o la precipitación dependerá de distintos factores tales como la concentración en la solución de equilibrio, el tiempo de reacción y los minerales constituyentes (Lin et al, 1983; Weihrauch y Opp, 2018). A bajas concentraciones de P se daría una adsorción mayoritariamente irreversible con enlaces binucleares de alta energía, seguidos por enlaces mononucleares reversibles, mientras que a altas concentraciones de fósforo ocurrirían reacciones de disolución y precipitación con la formación de una nueva fase cristalina (Olsen y Khasawneh, 1980; Beauchemin et al., 2003; Weihrauch y Opp, 2018). En relación con esto, varios estudios indican que el hecho de que existan reacciones de adsorción (intercambio de ligandos) o de precipitación, va a depender de la relación metal:P, siendo 6:1 en la adsorción y 1:1 para la formación de fosfatos de Fe y de Al (Kim y Kirkpatrick, 2004; Penn y Camberato, 2019). Si la concentración de P es alta y el medio ácido se producirá una precipitación de P con Fe y Al. En cambio, a baja concentración de P este presenta una tendencia a interactuar con los suelos a través de reacciones de intercambio de ligandos.

Liu et al. (2016) afirman que el que predomine la atracción electrostática o la precipitación/deposición en la retención de P, va a depender también del pH dada su influencia en las cargas de los suelos; a mayor acidez más importancia tendrá la atracción electrostática, mientras que a pHs elevados predominará la precipitación. En este sentido, en suelos ácidos, la adsorción de P está generalmente atribuida a ciertos compuestos de carga variable como son los "óxidos" e "hidróxidos" de Fe y Al, principalmente los de baja cristalinidad (Brady y Weill, 2002; Hanyabui et al., 2020). En esas condiciones de pH, estos compuestos presentarían carga positiva lo que facilitaría la adsorción del anión fosfato. En suelos neutros o calcáreos, aunque el

fósforo también puede ser adsorbido sobre la superficie del carbonato de calcio, su retención estaría dominada por las reacciones de precipitación (Urrutia et al., 2014; Weihrauch y Opp, 2018). Esta precipitación sucede cuando el producto de la actividad iónica en disolución excede la constante de equilibrio del mineral, es decir, cuando la disolución se vuelve “saturada” en Ca y en P, al igual que lo comentado para el Fe y Al, y se ve favorecida al aumentar el pH (Penn y Camberato, 2019). El fosfato precipitaría con calcio, generando fosfato dicálcico (DCP) que está disponible para las plantas. En última instancia, el fosfato dicálcico puede transformarse en formas más estables, como ortofosfato de calcio (OCP) e hidroxiapatito (HAP), que están menos disponibles para las plantas a pH alcalino (Arai y Sparks, 2007; Hanyabui et al., 2020). Lindsay (1979) sugirió que a pH por debajo de 5.8 los fosfatos de Al y de Fe controlan la concentración de P en la solución del suelo, mientras que a valores de pH más elevados lo hacen los fosfatos de Ca y de Mg. Sin embargo, otros autores han demostrado que los fosfatos de Al, Fe, Mg y Ca pueden coexistir en un amplio rango de valores de pH (Beauchemin et al., 2003; Luo et al., 2017). Varios autores proponen otros mecanismos de retención de P en medios neutros o alcalinos como la adsorción sobre los minerales de la arcilla mediatizada por los iones Ca, que pueden actuar como puentes catiónicos (Devau et al., 2011; Hanyabui et al., 2020) contrarrestando la repulsión iónica entre los iones de P y las cargas negativas de las superficies minerales. Este mecanismo fue también observado por otros autores, tanto para la retención de P en las arcillas (en particular sobre illita) (Devau et al., 2009) como para el caso del arseniato (que presenta propiedades similares al fosfato) (Smith et al., 2002).

En cuanto a la retención por la materia orgánica, aunque existen trabajos que estudiaron la influencia de la materia orgánica sobre la adsorción de P (Moshi et al., 1974; Wang et al., 2009a; Fu et al., 2013; Yang et al., 2019), es un tema que todavía suscita muchas controversias (Yang et al., 2019). En general, la materia orgánica puede afectar a la adsorción de P por tres mecanismos principales: inhibiendo la cristalización de los oxihidróxidos de Fe y Al, interviniendo en reacciones de intercambio de ligandos y compitiendo por los sitios de adsorción. Como se ha indicado, los óxidos de Fe y Al son unos excelentes adsorbentes de fósforo, especialmente los de baja cristalinidad. La materia orgánica puede dificultar la cristalización de dichos oxihidróxidos, tal y como indica el aumento de la relación entre formas pobremente cristalinas (Fe extraído en oxalato) y formas bien cristalinas (Fe extraído en ditionito citrato) según aumenta el contenido de materia orgánica, con lo que aumentaría la retención fosfática. La influencia del grado de cristalinidad mineral en la variación de la superficie específica justificaría estos efectos en la adsorción de fosfato (Asomaning, 2020).

El humus cargado negativamente no tiene un gran poder de retención de fosfatos, sin embargo, asociado con cationes como el Fe^{3+} , Al^{3+} y Ca^{2+} , es capaz de retener cantidades importantes de este anión por cambio de ligando entre los iones fosfato y los grupos hidroxilo (Torrent et al., 1992; Wang et al., 2009a; Fu et al., 2013). Los ácidos húmicos pueden, por tanto, reaccionar con el Al de los minerales del suelo dando lugar a nuevas superficies de adsorción y formando complejos ternarios. Varios estudios muestran evidencias de la existencia de tales complejos, encontrándose gran parte de ellos en la disolución del suelo, pudiendo llegar a constituir el 50 por ciento del total del P orgánico (Gerke, 2010; Urrutia et al., 2014). En este caso, estos

complejos solubles son capaces de evitar la fijación de P al suelo y favorecer la disponibilidad de P para las plantas.

Por otro lado, el bloqueo de los sitios de adsorción del P por parte de los ácidos orgánicos, en suelos con alto contenido de Fe y Al, indicado por varios autores (Nagaraja et al., 1970; Yang et al., 2019), es la razón clásica para explicar que en suelos con alto contenido en materia orgánica la fijación de P en los horizontes superficiales sea menor que en los horizontes subyacentes.

1.2.2.3 El fósforo en la vegetación.

El P es uno de los principales elementos limitantes para el crecimiento vegetal, ya que, interviene en muchos procesos vitales como la síntesis de compuestos esenciales tales como el ATP, el ADN y ARN. Su concentración en plantas oscila entre 0.05% y 0.5% del peso seco total. Aunque la concentración en los suelos puede ser 2000 veces más alta que en la planta (Malhotra et al., 2018), su fijación a los componentes del suelo disminuye su biodisponibilidad, como se ha visto en apartados anteriores. Entre los efectos que la deficiencia de P causa en la vegetación, y que puede ser constatada mediante distintos síntomas visuales, se encuentran la disminución de la fotosíntesis, la disminución del vigor de las semillas y de las raíces y el descenso en la absorción de nitrógeno (tanto de nitrato como de amonio) en algunas especies vegetales, con la consiguiente deficiencia de ambos nutrientes (Alves et al., 1996; Malhotra, et al., 2018).

En general, las plantas han desarrollado una serie de respuestas adaptativas para absorber y utilizar P de manera eficiente, incluidas respuestas morfológicas, fisiológicas y bioquímicas. Se trata de una compleja red, fundamental para controlar la nutrición del P en las plantas, (Shen et al., 2011), que es especialmente importante en la rizosfera. Así, algunos estudios ponen de manifiesto que determinados procesos, que se dan por supuestos en el suelo, pueden variar cuando ocurren en la zona en torno a las raíces. Estudiando la rizosfera de una genista endémica de los suelos volcánicos del Etna (*Genista aetnensis* (Biv.) DC), se ha visto que hospeda de forma preferente una población microbiana responsable del ciclo del P; esto, junto con la exudación de ácido oxálico por parte de esas raíces, se consideran estrategias fundamentales para preservar y disponer del P, el más limitante de los elementos nutritivos en estos suelos, que permiten a esta genistas colonizar estos medios marginales del Etna (Corti et al., 2005). Posteriormente, otros autores indican estrategias similares desarrolladas por otras plantas para poder acceder más fácilmente a nutrientes como el P en la zona rizosférica (liberando exudados, asociándose con microorganismos o modificando la estructura de la raíz) (Pang et al., 2018; Xia et al., 2020).

1.2.2.4 El fósforo en las aguas. Eutrofización.

En el agua natural, el fósforo se encuentra principalmente en forma de fosfato disuelto (ortofosfatos, polifosfatos y fosfatos orgánicos), siendo el ortofosfato la forma termodinámicamente más estable (Fadiran et al., 2008), pues tanto los polifosfatos como los fosfatos orgánicos, pueden convertirse en ortofosfatos (Oram, 2020). El ortofosfato está fácilmente disponible para la comunidad biológica y generalmente se encuentra en concentraciones muy bajas en aguas no contaminadas; aunque se pueden producir mediante

procesos naturales, sus principales fuentes son antrópicas (aguas residuales, fertilizantes...), al igual que los polifosfatos que provienen de los detergentes.

Dada la importancia agrícola del P y su baja disponibilidad, se aplican frecuentemente importantes cantidades de fertilizantes químicos que mejoran la fertilidad y la producción, pero que pueden causar un grave daño medioambiental, como es la contaminación de los cuerpos de agua. Según varios autores, la aplicación de fertilizantes ricos en P, a largo plazo, podría reducir la adsorción de P e incrementar las concentraciones, el transporte y la disponibilidad de este elemento causando un significativo riesgo ambiental, especialmente en lagos (Mejías et al., 2013; Wang et al., 2015). El riesgo de deterioro de la calidad de las masas de agua, que puede acabar en eutrofización, es una de las principales preocupaciones derivadas de la acumulación excesiva de fósforo en el suelo (Shen et al., 2011; Stubenrauch et al., 2018).

La eutrofización es un proceso que altera las características físico-químicas de un agua deteriorando la calidad de las mismas debido al enriquecimiento de nutrientes, principalmente nitrógeno y fósforo; esto provoca grandes impactos ambientales y económicos en el ecosistema (Ledesma et al., 2013; Morelli et al., 2018). A ese proceso de eutrofización no solo contribuyen los fertilizantes sino también otras actividades de tipo antropogénico como el uso de detergentes en el ámbito doméstico, las aguas residuales procedentes de las viviendas y otros procesos de tipo industrial. El hecho de que el fósforo haya sido considerado tradicionalmente como limitante para el crecimiento del fitoplancton en sistemas de agua dulce (Schindler et al., 2008), explicaría que un exceso del mismo debido a las fuentes indicadas anteriormente pueda causar un alarmante crecimiento de algas y plantas acuáticas (Tian et al., 2016; Morelli et al., 2018).

El P del suelo puede llegar a los cuerpos de agua principalmente transportado a través del suelo en procesos de erosión o transmitido por escorrentía superficial (Haygarth et al., 2005; Reid et al., 2018; Hua y Zhu, 2020). En los suelos cultivados susceptibles a la erosión, así como en las áreas agrícolas en general, la mayoría de las pérdidas de P se han venido asociando a procesos de escorrentía superficial (Boardman, 1990; Sharpley y Rekolainen, 1997). Las pérdidas de fósforo por escorrentía superficial incluyen P particulado y P disuelto (Hart et al., 2004; Verbree et al., 2010). Estas pérdidas pueden alcanzar valores totales desde $0.1 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ para prados y hasta $5.5 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ para tierras cultivadas (Brady y Weil, 2002). En los suelos de cultivo, el fósforo particulado constituye la mayor proporción de P transportado por escorrentía superficial (cerca de un 80 %); este fósforo particulado incluye el ligado a las partículas del suelo y a la materia orgánica, erosionado durante episodios que implican circulación de flujos con suficiente energía cinética (Verbree et al., 2010; Regan et al., 2010). En estos suelos agrícolas, podemos diferenciar, principalmente, dos factores que influyen en la cantidad y las formas de P perdidas a las aguas circundantes. Primero, los procesos bioquímicos que tienen lugar en el suelo y que controlan las formas de P disponibles para el transporte y, en segundo lugar, las características hidrológicas de la cuenca; por ejemplo, las distintas pendientes que puedan existir ya que determinarán la presencia de flujos de alta energía que son determinantes para conocer los mecanismos y las vías de pérdida (Heathwaite y Dils, 2000; Hua y Zhu, 2020). La frecuencia y el tipo de fertilización también es de suma importancia para evaluar el riesgo de pérdidas de P (Jarvie et al., 2017; Williams et al., 2018). La incorporación del fertilizante o del abono en el

suelo mediante labranza, inyección o por colocación subsuperficial puede disminuir el potencial de pérdidas de P por escorrentía en más del 95 %, comparado con el uso superficial.

Además de estas pérdidas por escorrentía superficial, existen cada vez más indicios que sugieren la existencia de otras vías de transporte de P como, por ejemplo, el flujo subsuperficial (Reid et al., 2018; Bechmann y Bøe, 2021). Tradicionalmente, esta vía de pérdida de P fue considerada como insignificante debido a que el P que percola por el suelo generalmente sufre procesos de retención sobre los componentes edáficos, causando una baja concentración de ese elemento ya en el flujo subsuperficial (además de en las vías de circulación profundas). Sin embargo, en las últimas décadas este transporte se considera importante en determinadas circunstancias, como en suelos bien estructurados donde existen macroporos como vías de flujo preferencial, en suelos con baja capacidad de adsorción de P, como son los suelos arenosos y en zonas donde el empleo de abonos orgánicos es elevado (Simard et al., 2000; Wang et al., 2011, Reid et al., 2018).

Determinar el riesgo de pérdidas de P de tierras agrícolas a las aguas superficiales es de suma importancia para decidir qué suelos son más vulnerables y, por lo tanto, no deberían recibir más adiciones de fertilizantes fosfatados, así como para determinar en qué suelos agrícolas deberían llevarse a cabo ciertas medidas para minimizar el paso de P desde el suelo al agua (Buczko y Kuchenbuch, 2007).

1.3 ELEMENTOS TRAZA.

1.3.1 Cromo.

1.3.1.1 Características y problemática ambiental del cromo.

El cromo (Cr) es un elemento químico de número atómico 24 que pertenece al grupo de los metales y presenta cuatro isótopos naturales. Al igual que ocurre con el P, no se encuentra en la naturaleza en su estado nativo, aunque sí en su forma iónica con valencias +2, +3 y +6. De todas ellas, las formas más importantes, debido a su capacidad para permanecer en el medio y a los efectos sobre la salud humana, son la forma trivalente y la hexavalente (Thakur et al., 2007; Ma et al., 2019).

Dependiendo del estado en el que se presente, puede ser un micronutriente fundamental para el correcto desarrollo del ser humano (Cr^{+3}) o un elemento altamente tóxico y cancerígeno (Cr^{+6}) (Benítez-Campo, 2011). La forma trivalente es la forma predominante, la cual es poco lábil debido a su tendencia a adsorberse o a precipitar como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en el suelo. Además de ser esencial para el metabolismo humano, ayuda en el desarrollo de los músculos, colabora en la reducción del colesterol malo y, junto con la insulina, ayuda a reducir la glucosa en sangre (Son et al., 2018). Por el contrario, la forma hexavalente presenta una gran movilidad a través de suelos y agua y es altamente tóxica por su capacidad de difusión en las células y su fuerte potencial oxidativo. Esta forma de Cr se considera un contaminante prioritario debido a sus propiedades mutagénicas, cancerígenas y teratogénicas (Thakur et al., 2007; Gadd, 2010; Tumolo et al. 2020).

La principal fuente natural de Cr es la cromita (FeCr_2O_4), aunque podemos encontrarlo también en otros minerales como magnetita, vauquelinita, bentorita y minerales silicatados (olivinos y piroxenos), entre otros (Babula et al., 2009). La cromita es un mineral muy común en rocas

básicas y ultrabásicas, inerte y muy poco soluble en agua, pero cuando actúan sobre este mineral determinados procesos de tipo geoquímicos o biológicos puede llegar a liberar Cr(III) al medio, susceptible siempre de convertirse a Cr(VI) en las condiciones adecuadas (Al-Battashi et al, 2016), sobre todo en presencia de oxidantes como el MgO_2 . En aguas subsuperficiales de áreas con este tipo de rocas se han encontrado concentraciones de Cr superiores a $60 \mu g L^{-1}$ (Ball e Izbicki, 2004) y en aguas de determinados pozos, debido a los sólidos en suspensión procedentes de arcillas ricas en hierro, hasta $4900 \mu g L^{-1}$ (Scott et al., 2011).

La liberación de Cr al ambiente debido a la actividad humana está relacionada con los principales usos de este elemento, sobre todo en la producción de aleaciones altamente resistentes a la corrosión y los galvanizados de metales (Bhalerao y Sharma, 2015). Por lo que, las principales fuentes antropogénicas de Cr provienen de diversas actividades industriales como: la minería, debido a la extracción de cromita ($FeOCr_2O_3$); la metalurgia, sobre todo la fabricación de aceros inoxidables u otras aleaciones no ferrosas; la industria química (pinturas anticorrosivas, barnices para madera, curtido de pieles, tintes textiles, industria fotográfica y producción de pasta de papel) y la obtención de materiales construcción como cementos, cerámicas, ladrillos refractarios, etc. (Abbas et al., 2014; Tumolo et al., 2020). Estas y otras actividades demandan una producción anual de cromo de alrededor de 44 millones de toneladas, de las cuales, la mayor parte se emplea en la industria metalúrgica (U.S. Geological Survey, 2020).

Los ecosistemas tienen una capacidad de depuración de contaminantes limitada. En el caso del Cr(VI), cuando su aporte al medio natural, principalmente como consecuencia de la actividad humana, se realiza a un ritmo superior al del ecosistema para depurarlo, puede bioacumularse en los seres vivos (Khan et al., 2010). Cuando esto ocurre, su acumulación en el organismo es más rápida que su metabolización o excreción (Tenorio Rivas, 2006). El Cr puede entrar en el cuerpo humano bien por inhalación, bien por el consumo de alimentos contaminados (Srivastava et al., 2021). Cuando se producen fenómenos de bioacumulación de Cr en los vegetales, el contaminante puede pasar a la cadena trófica y se puede producir un proceso de biomagnificación haciendo que la concentración del metal pesado en los seres vivos de los estadios superiores de la cadena pueda llegar a ser tóxica a pesar de no haber constancia de un problema de contaminación de la misma magnitud en el ambiente más próximo (Pagnanelli et al., 2000; Liu et al., 2019).

Los efectos negativos que el cromo puede producir en la salud dependen de múltiples factores, algunos relacionados con el propio contaminante, como la cantidad de cromo introducido en el organismo, el tiempo de exposición o la forma en la que este se incorpora al organismo (ingestión, inhalación o absorción cutánea) y otros relacionados con la edad, el peso corporal, el sexo o el estado de salud. Los diferentes síntomas que pueden presentar los organismos expuestos al cromo incluyen, entre otros: úlceras cutáneas, insuficiencia renal e insuficiencia hepática; además de dolores epigástricos, náuseas, vómitos, diarreas severas y tumores de pulmón (Gadd, 2010).

1.3.1.2 Comportamiento del cromo en el ambiente.

1.3.1.2.1 *El cromo en la atmósfera.*

La información sobre los niveles de cromo en el aire es limitada. En zonas remotas sin contaminar algunos autores dan rangos de 0-3 ng/m³, mientras que el máximo obtenido en zonas industriales es de 684 ng/m³ (WHO, 2000).

El cromo se libera a la atmósfera principalmente en forma de partículas o gotitas, siendo entre un 60-70% de origen antropogénico y un 40-30% de origen natural (Gunchin et al., 2021). El tamaño de estas partículas influye en la translocación de este elemento en la atmósfera: las más pequeñas y, por tanto, más tóxicas por ser respirables, pueden ser transportadas largas distancias, mientras que las partículas más grandes se depositan en lugares cercanos a la fuente de emisión (Kotás y Stasicka, 2000; Nocon et al., 2018).

Las especies de cromo que pueden presentarse en la atmósfera son las mismas que para el medio acuático. Del Cr total emitido a la atmósfera entre un 3 y un 8% se corresponde con Cr (VI) (Nocon et al., 2018) con una vida media relativamente corta (de 0.7 a 4.8 días). Aunque se sabe poco sobre la forma química del cromo en el aire, se cree que los óxidos de Cr(III) son las especies dominantes, especialmente como Cr₂(SO₄)₃ y Cr₂O₃, mientras que el Cr(VI), es detectado solamente en áreas urbanas (Catrambone et al., 2013; Gunchin et al., 2021). Este Cr (VI) en la atmósfera puede reaccionar con partículas de polvo u otras sustancias y convertirse en Cr(III) (Stepnewska, et al., 2004). Dado que el cromo transportado por el aire se asocia principalmente con fases de partículas suspendidas (Davidson y Wu, 1989), se elimina de la atmósfera principalmente mediante la precipitación húmeda.

Las emisiones de cromo en todas sus formas están limitadas por la Directiva Europea de Emisiones Industriales a 0.5 mg (Nm³)⁻¹ de cromo y sus compuestos. (Directiva, 2010/75/ CE).

1.3.1.2.2 *El cromo en el suelo.*

La meteorización y la erosión de las rocas que contienen el cromo son su principal fuente natural. La concentración de este elemento en el suelo varía dentro de un rango muy amplio: Alloway (1995) señala valores que oscilan entre 0.3 y 10000 mg kg⁻¹; mientras que los señalados por Smith (1995) se encuentran entre 0.9 y 1500 mg kg⁻¹; los señalados por Kabata-Pendias (2000) son similares (1.4 y 1389 mg kg⁻¹) siendo siempre mayores en los suelos desarrollados sobre rocas básicas o ultrabásicas. De hecho, en la mayoría de los suelos naturales de Galicia se obtuvieron concentraciones de Cr inferiores a 50 mg kg⁻¹, dada la mayor presencia de rocas ácidas, mientras que en los suelos sobre rocas básicas y ultrabásicas, las concentraciones pueden llegar a ser de 200 a 10000 mg kg⁻¹ respectivamente (Macías-Vázquez y Calvo de Anta, 2009). En suelos serpentínicos, también de Galicia, Lago-Vila et al. (2015) dan rangos de Cr entre 1366 y 2689 mg kg⁻¹.

Los contenidos medios de cromo en suelos sobre distintos tipos de rocas de Galicia según diferentes autores se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores medios del contenido de cromo (mg kg^{-1}) en suelos de Galicia desarrollados sobre diferentes tipos de roca.

Tipo de roca	(Macías-Vázquez y Calvo de Anta, 2009)	(Lago Vila et al., 2015)
Granitos	20.2	-
Pizarras	43.7	-
Esquistos	48.8	-
Rocas básicas	128.7	-
Rocas ultrabásicas	4268.4	1366-2689
Sedimentos	22.9	-
Calizas	58.2	-
Cuarcitas	28.3	-

En el suelo, los metales pesados como el Cr se distribuyen en distintas fracciones: disuelto, intercambiable y unido fuertemente a componentes orgánicos y minerales, incluyendo el Cr integrado en la estructura cristalina. La distribución de Cr entre estas fases está controlada por tres principales procesos, algunos ya comentados en el apartado del fósforo: oxidación-reducción, precipitación-disolución y adsorción-desorción. A su vez estos procesos dependen de varios factores que influyen, tanto en la fracción en la que se encuentra el Cr, como en el proceso que está actuando en cada momento; entre los más importantes se pueden señalar el pH, el potencial redox, el tipo de minerales y sustancias orgánicas presentes, la comunidad microbiana, y el origen de la contaminación por cromo (Ertani et al 2017).

Como se ha comentado anteriormente, las formas estables de Cr en el ambiente son la trivalente y la hexavalente. El Cr (III) predomina en suelos no contaminados, con pH ácido o neutro y un potencial redox inferior a 600 mV. Este cromo aparece precipitado como óxido o hidróxido, adsorbido por los componentes de carga variable del suelo, como las arcillas u oxihidróxidos de Fe, Mn o Al, o formando complejos con la materia orgánica (Macías-Vázquez y Calvo de Anta, 2009; Ertani et al., 2017). La concentración de Cr(III) en disoluciones de pH neutro a alcalinos está limitada por la adsorción superficial y la incorporación en minerales tales como la cromita, el Fe (III), hidróxidos y arcillas de Al (Rai et al., 1989). El Cr(VI), el más tóxico, frecuente en medios fuertemente oxidados (Kumar y Chopra, 2015), es comúnmente muy móvil en suelos y aguas. Se suele presentar en forma de cromatos (CrO_4^{2-}) y dicromatos ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), todos ellos termodinámicamente estables en un rango amplio de pH (Uyguner y Bekbolet, 2004). Las especies de Cr(VI), al ser tan móviles, especialmente los iones HCrO_4^- y CrO_4^{2-} , pueden ser más fácilmente adsorbidos por las plantas o lixiviadas a capas más profundas del suelo y causar problemas de contaminación en suelos y aguas. Estas especies también pueden adsorberse, principalmente sobre compuestos inorgánicos de carga variable en los que predomine la carga positiva al pH del suelo, como los oxidróxidos de Fe Al y Mn (Kumar y Chopra, 2015; Agrelli et al., 2020), lo que también puede ocurrir sobre los bordes rotos de la capa octaédrica de arcillas 1:1. Este proceso va a estar muy condicionado por el pH, siendo más relevante en unas condiciones de pH de ácido a neutro, ya que a medida que este desciende aumenta la

concentración del ión HCrO_4^- (y las cargas positivas en los coloides), tendiendo a aumentar la adsorción (Tumolo et al., 2020).

El Cr (VI), puede reducirse a Cr (III) debido a la presencia de compuestos reductores, como sulfuros, materia orgánica disuelta, Fe(II) en disolución, etc. (Vodyanitskii, 2009), lo que disminuye su toxicidad.

Una elevada concentración de cromo en el suelo afecta severamente a la composición y a las actividades metabólicas de los microbios que conducen a pérdidas en la fertilidad del suelo (Oves et al. 2013) y también afecta adversamente al proceso fisiológico de las plantas (Wani et al. 2012). Teniendo en cuenta la peligrosidad de este elemento y con el objetivo de evitar los efectos negativos del mismo en el medio natural y en la salud de los ciudadanos, existe todo un marco legal a nivel europeo, nacional y autonómico que regula los niveles de Cr en distintos compartimentos ambientales. En algunos países se ha establecido 2 mg kg^{-1} como valor límite de Cr hexavalente para suelos agrícolas (Agrelli et al., 2020). En España existen diferentes decretos que regulan el uso de este elemento. En la Tabla 2 se indica la concentración máxima de Cr permitida en distintos sustratos y en lodos de depuradora utilizados en el sector agrícola.

Tabla 2. Concentración máxima de cromo en distintos sustratos, según el RD 1310/1990 y el RD 865/2010.

LEGISLACIÓN	SUSTRATO	VALOR MÁXIMO DE CROMO (VI)
RD 1310/1990 ANEXO IA: Valor límite de concentración de Cr en suelos.	Suelos con $\text{pH} < 7$	100 mg kg^{-1} de materia seca
	Suelos con $\text{pH} > 7$	150 mg kg^{-1} de materia seca
RD 1310/1990 ANEXO IB: Valor límite de concentración de cromo en los lodos destinados a su utilización agraria.	Suelos con $\text{pH} < 7$	1000 mg kg^{-1} de materia seca
	Suelos con $\text{pH} > 7$	1500 mg kg^{-1} de materia seca
RD 1310/1990 ANEXO IC: Valores límites para las cantidades anuales de cromo que se podrán introducir en los suelos basándose en una media de diez años.	Suelos	$3 \text{ kg Ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$
RD/865/2010 Anexo VI: Valores máximos de Cr en sustratos de cultivo.	Sustrato de cultivo	0.5 mg kg^{-1}

1.3.1.2.3 El cromo en la vegetación.

La toxicidad por Cr, cuando es absorbido por las plantas, puede provocar alteraciones tanto en la anatomía de estas como en los procesos fisiológicos que en ellas se llevan a cabo. A nivel anatómico, puede provocar desde alteraciones y retrasos en la germinación de las semillas, a problemas de crecimiento y desarrollo en la raíz, el tallo y las hojas, lo que supone una reducción de la biomasa, daño en las membranas, clorosis en las hojas o necrosis. A nivel fisiológico, puede afectar a diversos procesos fundamentales para la planta como la fotosíntesis, la nutrición mineral, las relaciones hídricas o puede causar alteraciones metabólicas (Shanker et al., 2005; Amin et al., 2013; Bhalerao y Sharma, 2015). Todo ello afecta al rendimiento de los cultivos y la calidad de las semillas (Kapoor et al., 2022).

El estudio de la concentración de Cr en ciertas partes comestibles de diferentes vegetales da como resultado un rango de $0.025\text{-}5.54 \text{ mg kg}^{-1}$ (Peris et al., 2007; Zwolak et al., 2019). Esta diferencia en la absorción de Cr se puede explicar por varios factores: el grado de contaminación

del área, el tipo de suelo y su manejo, la especie de Cr más abundante y la especie de planta a estudio.

Los mecanismos de absorción del Cr por parte de las plantas son diferentes, dependiendo de la especie de Cr de la que se trate. El Cr(III) es absorbido por la planta a través de un proceso pasivo que no requiere de gasto energético (Zayed and Terry, 2003), mientras que las plantas absorben el Cr(VI) empleando un sistema de transportadores de fosfato, sulfato y hierro (Kim et al., 2006; Xu et al., 2021). Por otro lado, algunos tipos de plantas tienen la capacidad de absorber y almacenar metales pesados, como el Cr, en sus tejidos, lo que ha llevado a investigar su utilización para la descontaminación de suelos con altos niveles de estos elementos. Esto conllevó un aumento del interés por la fitorremediación. Este método consiste en el uso de plantas para la extracción, inmovilización, contención o degradación del contaminante (Chaudhary et al., 2016), debido al potencial que presentan para estabilizar o acumular los elementos en su interior, en este caso concreto, el cromo. Existen diferentes tipos de fitorremediación (fitovolatilización, fitoextracción, fitoestabilización e hiperacumulación) (Hakeem et al., 2014; Yan et al., 2020). Concretamente, la hiperacumulación consiste en el uso de plantas hiperacumuladoras capaces de almacenar concentraciones más elevadas de metales pesados que otras plantas en sus tejidos mediante la exudación de moléculas que transportan los metales pesados a diferentes partes de la planta, siendo las raíces la parte que más Cr acumula y las semillas la que menos (Tiwari et al., 2009). Algunas de las especies sobre las que ya se han hecho estudios para comprobar su potencial como fitoacumuladores con resultados prometedores son: *Albizia amara*, (Shanker et al., 2005), *Cymbopogon flexuosus*, (Patra et al., 2021), *Zea mays* (Okoroafor et al., 2022) y *Bothriochloa ischcemum* y *Equisetum ramosissimum*, (Niu et al., 2022), entre otras.

1.3.1.2.4 El cromo en las aguas.

La principal fuente natural de cromo en el agua es la erosión de las rocas que lo contienen, por lo que los niveles de este suelen ser bajos. Los valores habituales de concentración de cromo en agua dulce varían entre 0.1 a 117 $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que en los océanos esa concentración oscila entre 0.5 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Sharma et al., 2020), pero estos valores naturales pueden incrementarse como consecuencia de las actividades industriales mencionadas anteriormente. En relación a las aguas destinadas al consumo humano se establece 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ como concentración máxima de Cr(VI) (Directiva europea 98/83/CE), aunque no se recomiendan concentraciones superiores a 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ en el caso del Cr (III) y 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para el Cr (VI).

Como se ha comentado anteriormente, las formas más frecuentes de cromo en la naturaleza son el Cr (III) y el Cr(VI), aunque hay estudios recientes que ponen de manifiesto el papel que puedan tener también el Cr(V) y el Cr(IV) en las reacciones redox de importancia ambiental (Bell et al., 2022). El Cr (III) es muy estable y poco soluble, por lo que sería necesaria una gran cantidad de energía para cambiar su estado de oxidación. De modo contrario, el Cr (VI) es altamente soluble, y en soluciones ácidas es fuertemente oxidante e inestable. Aunque en medio acuoso pueden aparecer ambas especies, la presencia de cada una de ellas depende mayoritariamente del pH y del potencial redox del sistema. La Figura 4 muestra las diferentes especies iónicas de Cr para los distintos rangos de pH y Eh (Palmer y Witsbrodt, 1991).

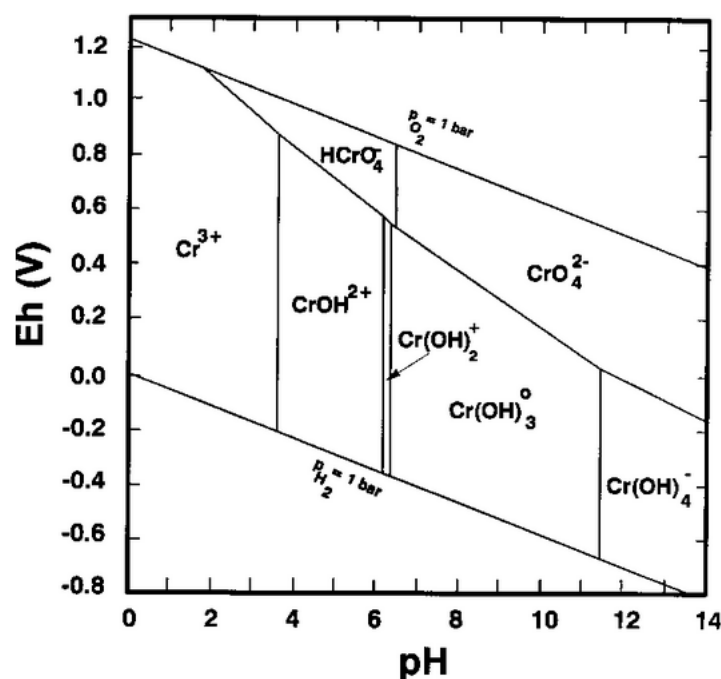


Figura. 4. Especies iónicas de en distintos estados de oxidación del cromo para los diferentes rangos de pH y Eh. Fuente: Palmer y Witsbrodt (1991)

Cuando el Eh es muy bajo o el pH es inferior a 6 predominan las especies Cr(III), concretamente CrOH²⁺, Cr(OH)₂⁺ y Cr(OH)₄⁻, (Sharma et al., 2008; Gorny et al., 2016); en medios muy ácidos (pH < 3) la forma predominante del cromo trivalente es Cr³⁺. La especie Cr(OH)₂⁺ se forma en un intervalo muy estrecho de pH, entre pH 6.3 y 6.8. Entre pH 7 y 11 el Cr puede precipitar en forma de Cr(OH)₃ y la solubilidad del hidróxido es mínima. A mayor valor de pH, se forma Cr(OH)₄⁻ y aumenta la solubilidad del cromo. En cuanto al Cr(VI), la presencia de una u otra especie dependerá también del pH y del potencial redox, y en menor medida de la concentración de Cr. A valores de pH muy ácidos el Cr(VI) total está HCrO₄⁻ y, a valores entre 7.5 y 14, el 100% del Cr(VI) se encuentra como CrO₄²⁻. Entre pH 4 y 7.5, las distintas especies de cromo coexisten en diferentes concentraciones y la proporción Cr(III)/Cr(VI) dependerá de la concentración de O₂ del sistema o de otras especies oxidantes como el MnO₂.

1.3.2 Arsénico.

1.3.2.1 Características del arsénico y su problemática ambiental.

El arsénico (As) es un metaloide cuyo número atómico es 33, su masa atómica 74.92 y su densidad 5.72 g/cm³, perteneciente al grupo 15 de la tabla periódica. Por su posición en la tabla periódica, este elemento presenta un comportamiento químico similar al del fósforo, hecho que conlleva múltiples implicaciones tanto a nivel edáfico como sobre la toxicidad del arsénico para las plantas (Moreno, 2010). Está presente en rocas, en más de 200 especies minerales, suelos, agua y aire (WHO, 2001a). En el ambiente se encuentra generalmente combinado con otros elementos, tales como oxígeno, cloro y azufre (arsénico inorgánico) o con el carbono e hidrógeno (arsénico orgánico). El arsénico inorgánico se presenta en cuatro principales formas

químicas conocidas por su valencia o estados de oxidación: -3, 0, +3 y +5. Las arsinas y las metilarsinas se corresponden con el estado de oxidación -3 y son inestables en condiciones oxidantes. El arsénico elemental se forma por la reducción de los óxidos de arsénico. El arsénico con número de oxidación +3, que se produce en las actividades de fundición, puede ser oxidado catalíticamente o por bacterias a As(V) apareciendo como pentaóxido de arsénico, AsO_5 , o como ácido ortoarsénico, H_3AsO_4 (Moreno, 2010).

El arsénico, aunque a veces se engloba como elemento esencial minoritario debido a su función biológica relacionada con el metabolismo metionínico (Carvalho et al., 2015), se trata de un elemento extremadamente tóxico y acumulable en el organismo por exposición crónica. Este elemento puede ocasionar, a ciertas concentraciones, afecciones severas, especialmente en su forma inorgánica. Varios autores indican que, aún a concentraciones muy bajas, puede causar a largo plazo enfermedades neoplásicas malignas, queratosis, atrofia cutánea, conjuntivitis, astenia o trastornos neurológicos y hematológicos (Ghimire et al., 2003; Carvalho et al., 2015).

Tal y como se comentó anteriormente, el arsénico (As) es un componente natural presente en la corteza terrestre y muy común en la atmósfera, en rocas y suelos, en la hidrosfera y la biosfera. Es movilizado al medio ambiente a través de una combinación de procesos que incluyen tanto procesos naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), como procesos antropogénicos (actividad minera, siderurgia, agricultura, ganadería, silvicultura, plantas de tratamiento de combustibles fósiles, desechos urbanos) (Fitz y Wenzel, 2002). El arsénico se presenta frecuentemente como un subproducto con poco mercado en los procesos de minería y siderurgia, lo que ocasiona que se convierta en residuo. Por otro lado, la formulación de numerosos plaguicidas, fungicidas y biocidas utilizados para controlar enfermedades en cultivos tanto agrícolas como forestales solían contener As. A su vez, algunos fertilizantes pueden suponer un aporte de arsénico al suelo (Matschullat, 2000). Los residuos urbanos, que se transforman posteriormente en lodos de depuradora, y compost, y que son usados como enmiendas orgánicas de suelos, pueden contener arsénico en cantidades variables. Los combustibles fósiles contienen también concentraciones de arsénico que pueden provocar a largo plazo un enriquecimiento en la zona afectada por los gases originados en la combustión. Todo ello provoca una liberación del elemento al ambiente y, por lo tanto, puede enriquecer los suelos y aguas en As.

1.3.2.2 Comportamiento del arsénico en el ambiente.

1.3.2.2.1 *El arsénico en la atmósfera.*

La mayor parte del arsénico en la atmósfera se encuentra como As(III), concretamente en forma de As_2O_3 en partículas en suspensión. Las concentraciones de arsénico en la atmósfera son normalmente bajas, y se estima que alrededor del 60% del flujo de arsénico a la atmósfera tiene un origen antropogénico (Prohaska y Stinger, 2005). La Organización Mundial de la Salud ha señalado que las concentraciones de arsénico atmosférico pueden llegar hasta $0.18 \mu\text{g m}^{-3}$ en áreas urbanas, y superar $1 \mu\text{g m}^{-3}$ en los núcleos industriales (WHO, 2001a). En general, las fuentes antropogénicas más abundantes suelen estar relacionadas con emisiones derivadas de combustión en actividades industriales, aunque aproximadamente el 10% de los residuos

domésticos, y las basuras no controladas, pueden contener este elemento. Su enterramiento puede contaminar las aguas subterráneas, mientras que la incineración puede contaminar la atmósfera al liberar elementos volátiles. Las concentraciones de arsénico atmosférico también pueden incrementarse de forma natural por actividad volcánica, volatilización o por aerosoles marinos.

Las emisiones a la atmósfera pueden incorporarse a suelos y aguas superficiales a través de procesos de deposición por vía seca o húmeda, calculándose una deposición total de arsénico en el rango de 1-1000 $\mu\text{g m}^{-2} \text{año}^{-1}$, dependiendo de factores como humedad y proximidad a los puntos de emisión (Prohaska y Stinger, 2005).

1.3.2.2.2 El arsénico en el suelo.

La concentración de arsénico en suelos se sitúa como valor de fondo en el rango 5-10 ppm (Smedley y Kinniburgh, 2002). Las fuentes de As de origen natural, por regla general, dependen íntimamente de la geoquímica del emplazamiento (de su litología principalmente y de las vías de dispersión).

El contenido medio de arsénico de la corteza terrestre está entre 1 a 1.8 mg kg^{-1} , siendo el elemento número veinte en la lista de los elementos más abundantes (Wedepohl, 1995). Aparece como un constituyente principal en más de 200 minerales (As nativo, arseniuros, sulfuros, óxidos, arseniatos y arsenitos), aunque apenas una docena son relativamente frecuentes. El arsénico se encuentra muy asociado a los sulfuros; así, los mayores depósitos de As de la corteza terrestre se encuentran en forma de galena, calcopirita, esfalerita y, especialmente, de pirita. Existen altas concentraciones en depósitos de azufre como, por ejemplo, As_2S_3 , AsS, FeAsS, FeAs_2 , razón por la que la arsenopirita (FeAsS) ha sido utilizada para la obtención de arsénico a lo largo de la historia, al ser el mineral de As más abundante en la naturaleza (Smedley and Kinniburgh, 2002).

Los óxidos y oxihidróxidos de hierro son minerales donde también puede encontrarse arsénico en concentraciones apreciables (Tabla 3), y en menor proporción en los de manganeso y aluminio. Estos minerales juegan un papel muy importante en la adsorción de As(V), que es el mecanismo más efectivo de retención de dicho elemento en la fase sólida (Girouard y Zagury, 2009; Stanić et al., 2009; Silva et al., 2010). Los sulfatos y fosfatos son otro grupo de minerales que pueden tener contenidos relativamente altos de arsénico.

Tabla 3. Concentración de arsénico en algunos de los minerales más comunes.

Mineral	Concentración de As (ppm)	Referencia
Sulfuros		
Pirita	100-77000	(a)
Pirrotina	5-100	(b)
Galena	5-10000	(a)
Esfalerita	5-17000	(a)
Calcopirita	10-5000	(a)
Óxidos		
Hematites	Hasta 160	(a)
Óxidos de Fe	Hasta 2000	(b)
Oxihidróxido de Fe(III)	Hasta 76000	(c)
Magnetita	2.7-41	(a)
Silicatos		
Cuarzo	0.4-1.3	(a)
Feldespato	0.1-2.1	(a)
Biotita	1.4	(a)
Alfíbol	1.1-2.3	(a)
Olivino	0.08-0.17	(a)
Piroxeno	0.05-0.8	(a)
Carbonatos		
Calcita	1-8	(b)
Dolomita	< 3	(b)
Siderita	<3	(b)
Sulfatos		
Yeso/Anhidrita	1-6	(b)
Barita	1-12	(b)
Jarosita	34-1000	(b)
Fosfatos		
Apatito	1-1000	(a), (b)

a) Baur y Onishi 1969, b) Boyle y Jonasson 1973, c) Pichler et al., 1999.

En cuanto a las rocas, de forma general las ígneas y metamórficas poseen concentraciones bajas de arsénico (<5 ppm) (Boyle y Jonasson, 1973; Smedley y Kinniburgh, 2002). Sin embargo, determinados materiales geológicos como cenizas volcánicas pueden liberar cantidades altas de este elemento a las aguas (Fitz y Wenzel, 2002). Con respecto a las rocas sedimentarias, éstas presentan una mayor variabilidad respecto al contenido de arsénico, con promedios y rangos algo superiores a los de las rocas ígneas o metamórficas. Los carbones son los materiales sedimentarios más ricos en arsénico, llegando a encontrar valores de hasta 35000 ppm (Belkin et al., 2000).

La legislación gallega fijó el límite superior de As en suelos para distintos usos en 50 mg Kg⁻¹ (DOGA-nº 57,2009). Estos valores pueden superarse en ciertos casos, como en suelos formados a partir de materiales ricos en As (rocas ricas en sulfuros) o, alternativamente, en suelos que se encuentren contaminados por acción antrópica como vertidos industriales, combustión de carburantes, fertilizantes, pesticidas y, muy especialmente, en escombreras y balsas mineras (Larios et al., 2012).

La concentración de arsénico en las aguas naturales está posiblemente controlada en gran medida por procesos de interacción sólido-solución. Existen dos procesos geoquímicos de interacción agua-fase sólida, que controlarán la movilización de arsénico: reacciones de adsorción-desorción y reacciones de precipitación-disolución de la fase sólida ya definidas previamente. Éstas a su vez, están controladas por determinados factores (pH, potencial redox (Eh), mineralogía de las

arcillas, presencia de óxidos y oxihidróxidos de Fe, Al y Mn, contenido de materia orgánica, concentración de P y otros aniones...) que condicionan la disponibilidad de As en el suelo.

Los grupos funcionales de los bordes de materiales como arcillas, materia orgánica y oxihidróxidos de Fe, Al y Mn se pueden protonar (cargar positivamente) o desprotonar (perder carga positiva, adquiriendo carga negativa) en función del pH. Según aumenta el pH del suelo, la desprotonación es más efectiva, es decir, los materiales se cargan negativamente. El punto cero de carga (PZC) de cada componente del suelo es un valor característico del pH por debajo del cual el componente del suelo se queda cargado positivamente (protonación) y por encima negativamente (desprotonación). Cuando están cargados positivamente (es decir, $\text{pH} < \text{PZC}$), estas superficies pueden retener aniones como el arseniato o el arsenito debido a interacciones de tipo electrostático. Por ello, un aumento de pH del suelo ocasiona, generalmente, una liberación de los aniones de las posiciones de cambio (Smith et al., 1999; Smedley y Kinniburgh, 2001; Fitz y Wenzel, 2002) (Figura 5). Sin embargo, existen experimentos que han mostrado que algunas circunstancias (altos pHs y presencia de sulfatos y carbonatos) se puede producir una coprecipitación del arsénico con los oxihidróxidos y sulfatos formados (García et al., 2009), o incluso una precipitación como arseniato cálcico, (Oh et al., 2012).

Las reacciones de oxidación-reducción pueden controlar indirectamente la adsorción y desorción de arsénico por sus efectos sobre la especiación debido a la pérdida o ganancia de electrones en este tipo de reacciones. En medio oxidante, el arsénico se encuentra como arseniato (As(V)), en forma de H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-}) (Masscheleyn et al., 1991; Lakshmipathiraj et al., 2006). En medio reductor la forma predominante es el arsenito (As(III)), y la especie mayoritaria suele ser H_3AsO_3 y sus correspondientes productos de disociación (H_4AsO_3^+ , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-}). Tanto As(III) como As(V) son móviles en el medio, aunque es el As(III) el más lábil y biotóxico. El As(V) predomina sobre As(III), encontrándose fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH inferiores a 6.9, mientras que a pH más alto la especie dominante es HAsO_4^{2-} (Figura 6) (Smedley y Kinniburgh, 2002). En condiciones altamente reductoras puede coprecipitar con sulfuros de Fe como arsenopirita o formando sulfuros de arsénico (AsS , As_2S_3).

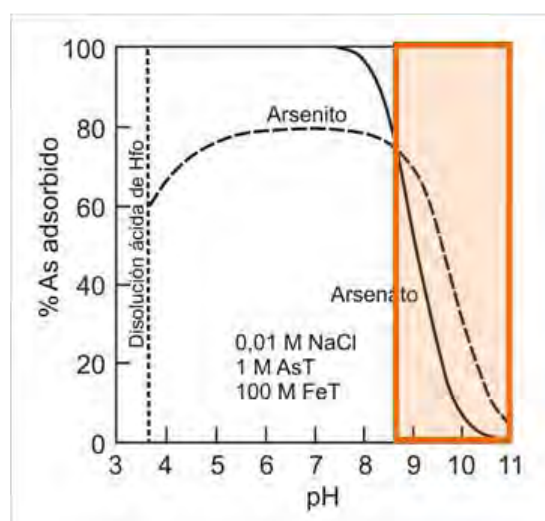


Figura. 5. Curvas de adsorción de As(III) y As(V), en función del pH (Tomado de Smedley y Kinniburgh, 2001). El área sombreada representa el rango para el cual se produce la máxima desorción de As.

El papel de los óxidos y oxihidróxidos de Fe, Al y Mn es particularmente importante en las reacciones de adsorción y desorción de arsenito y arseniato (Sullivan y Aller, 1996; Masue et al.,

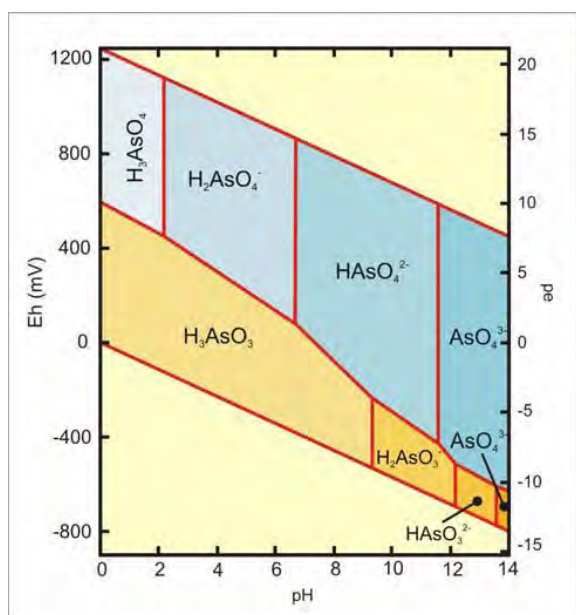


Figura. 6. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O a 25°C y un bar de presión total (Smedley y Kinniburgh, 2002).

2007), ya que esas fases minerales son muy comunes como recubrimiento de otras fases sólidas. Los óxidos de Fe tienen una alta superficie específica (30-300 m² g⁻¹) y, por regla general, PZC altos (superior a 7 frecuentemente) (Ajmal et al., 2018), lo que les identifica como moléculas propicias para la retención de aniones. El mecanismo específico de adsorción del As por los oxihidróxidos supone una protonación y, por tanto, se da en condiciones de pH bajo. Diversos estudios demuestran también que la adsorción del As(V) sobre la goetita, magnetita y hematita disminuye cuando aumenta el pH (Xu et al., 1988; Matis et al., 1997; Giménez et al., 2007). Es decir, se trata de un proceso extremadamente dependiente del pH, siendo un mecanismo de adsorción frecuente en suelos ácidos y ricos en óxidos e hidróxidos de Fe y Al. Contrariamente,

la desorción de arseniato de dichas superficies ocurrirá a valores de pH alcalinos.

Según Adriano (2001) la disponibilidad de As es generalmente mayor en los suelos de textura arenosa que en los arcillosos. La retención de As en los minerales de la arcilla se ve favorecida por la alta superficie específica que presentan estos minerales y, aunque es menos eficaz que sobre los óxidos (Gräfe y Sparks, 2006), no carece de importancia. Existen numerosos trabajos que estudian la adsorción de las formas de As a la superficie de minerales caolíníticos, montmorilloníticos e illíticos (Goldberg and Glaubig, 1988; Uddin, 2017; Ugwu y Igbokwe, 2019). La adsorción de arseniato a estas arcillas presenta un máximo en el rango de pH entre 3 y 7, mientras que para arsenito la máxima adsorción se da en torno a 8, disminuyendo en ambos casos a mayor pH.

La adsorción del arsénico también puede estar condicionada por la presencia de iones competitivos. En particular, el fosfato tiene un comportamiento geoquímico similar al del arseniato, y ambos competirán por los lugares de adsorción o sedes de intercambio en minerales que posean grupos libres compatibles para la interacción (Masue et al., 2007). Por tanto, la aplicación de P al suelo conlleva una liberación del As retenido (Fitz y Wenzel, 2002; Cao et al., 2003). Dichos iones compiten tanto en las posiciones de intercambio aniónico, como en reacciones de complejación o retención en óxidos.

Existen otros iones competidores menos eficaces que el P, como Cl⁻ y NO₃⁻, pero estos se adsorben de forma inespecífica sobre la superficie coloidal, aparte de tener una gran tendencia a la movilización y a la lixiviación (Moreno, 2010).

El papel de la materia orgánica sobre el arsénico del suelo está todavía en discusión al presentar resultados muy variables. En algunos estudios, la aplicación de materia orgánica ha conseguido

disminuir la movilidad del arsénico (Gadepalle et al., 2007), pero en otros se ha observado una liberación de As después de la aplicación de compost (Mench et al., 2003; Clemente et al., 2010). Otros estudios encuentran que algunos ácidos orgánicos presentes en el suelo pueden competir fuertemente con As(III) y As(V) por los sitios activos de adsorción, disminuyendo los niveles de As retenido, especialmente en condiciones ácidas (Wang and Muligan, 2006), mientras que otros autores, han demostrado que algunos ácidos húmicos forman complejos arcillo-húmicos que tienen capacidad para retener As (Saada et al., 2003). Esta disparidad de resultados probablemente se deba a la gran heterogeneidad de la materia orgánica del suelo. Así, la fracción orgánica de alto peso molecular retendrá los elementos traza de forma efectiva, pero la más soluble y ligera puede solubilizar elementos.

1.3.2.2.3 El arsénico en la vegetación.

Dado que el arsénico no es esencial y es tóxico para las plantas, especialmente a concentraciones elevadas, los niveles de este elemento en las partes aéreas de las plantas son escasos, por debajo de 1 mg kg^{-1} (Álvarez-Ayuso et al., 2012), siendo el nivel permisible de As en el forraje seco de 4 mg kg^{-1} (Adamse et al., 2017). Los efectos de altas concentraciones de este elemento son múltiples (Hasanuzzaman et al., 2015): inhibe la extensión y proliferación de raíces; limita el crecimiento de la planta; puede disminuir su capacidad reproductiva a través de pérdidas en la fertilidad, lo que reduce el desarrollo de los órganos reproductivos y puede reaccionar con enzimas y proteínas, alterando las funciones bioquímicas de las células y, por lo tanto, también los procesos de fotosíntesis, respiración, transpiración y metabolismo de las plantas (Meharg y Hartley-Whitaker, 2002). El arsénico es responsable de la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) dentro de la célula que pueden causar la peroxidación de lípidos y la oxidación de proteínas, lo que afecta gravemente a los orgánulos celulares y subcelulares, e incluso puede dañar el ADN. Concentraciones suficientemente altas de As pueden causar la muerte de las plantas al interferir con los procesos metabólicos (Finnegan y Chen, 2012).

Sin embargo, se ha demostrado que varias especies de plantas que crecen en sitios fuertemente contaminados pueden desarrollar varios mecanismos de tolerancia al As, bien sea por una reducción de la absorción, tanto por adaptación del sistema de absorción como por evitación y exclusión (Meharg y Hartley-Whitaker, 2002; Gupta et al., 2013), o por acumulación en los tejidos (hiperacumulación) (Souri et al. 2017). En este sentido Dradrach et al., (2020), examinaron los niveles de As en raíces y brotes de diferentes plantas que crecen en medios contaminados por este elemento. Los niveles diferían mucho según la especie, con rangos de 2.3 a 9400 mg kg^{-1} para las raíces y de 0.5 a 509 mg kg^{-1} , para los brotes. Obviamente, una mayor absorción de As en las plantas, al ingresar en la cadena trófica, puede representar un riesgo considerable para los niveles superiores de esa cadena.

1.3.2.2.4 El arsénico en las aguas.

La presencia de arsénico, aún en bajas concentraciones, en las aguas superficiales (ríos, lagos, embalses) y subterráneas (acuíferos) susceptibles de ser utilizadas para consumo, constituye también una gran amenaza para la salud.

Tres factores principales son los que controlan la existencia de contenidos altos de arsénico de origen natural en las aguas: la fuente primaria de arsénico (geosfera y atmósfera), los procesos de movilización/retención de arsénico en la interacción entre la fase sólida y la fase líquida, y el transporte de arsénico como especie solubilizada en el seno del agua (Madhukar et al., 2016).

La concentración más habitual de As en aguas de ríos se encuentra en el rango $0.13-80.0 \mu\text{g L}^{-1}$ (Hussain et al., 2021), aunque puede ser más amplio dependiendo de factores como el tipo de recarga (superficial y subterránea), litología de la cuenca, clima, actividad minera y vertidos urbanos o industriales. Valores mayores de 400 (incluso $>1000 \mu\text{g L}^{-1}$) han sido observado en ríos cercanos a zonas mineras, aunque no todo ese As tiene siempre un origen exclusivamente antropogénico (Romero et al., 2003; Méndez, 2005; Bundschuh et al., 2021). Según esos autores, la litología y la actividad volcánica contribuyen también al aporte de As. Se han citado contenidos de As muy variables en el caso de drenaje ácido de minas, en ocasiones extremadamente altos, de hasta $850000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Nordstrom y Alpers, 1999).

Aunque se han citado a veces contenidos altos de arsénico en aguas superficiales y en diversos ambientes hídricos, son muy frecuente altas concentraciones en las aguas subterráneas. La presencia de arsénico en subterráneas, incluso a concentraciones relativamente bajas, es un grave problema en varias regiones del mundo, dado que estas aguas constituyen la principal fuente de provisión para consumo de la población y también resultan de vital importancia para la actividad agrícola-ganadera (Smedley y Kinniburgh, 2002; Bundschuh et al., 2021). Como consecuencia se han establecido unos límites más estrictos para el arsénico en agua de bebida. La OMS (1993) ha reducido el valor de referencia de 50 a $10 \mu\text{g L}^{-1}$; la EPA (Environmental Protection Agency, 2006) ha propuesto reducir los límites de As desde 50 a $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Los valores citados en la literatura para aguas en condiciones naturales definen un rango muy amplio, entre 0.5 y $5000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Smedley y Kinniburgh, 2002), apareciendo en acuíferos tanto en condiciones naturales, muy variables, como en acuíferos ligados a procesos antropogénicos (actividad industrial, asentamientos urbanos, actividad agropecuaria, etc.). La presencia de arsénico es particularmente dependiente del ambiente geoquímico y las condiciones hidrogeológicas específicos de cada situación. A diferencia de la contaminación antropogénica, la ocurrencia de concentraciones altas de arsénico de origen natural afecta a grandes áreas, lo cual genera una contaminación de carácter más difuso.

1.3.3 Flúor.

1.3.3.1 Características del flúor y su problemática ambiental.

El flúor es un elemento químico del grupo de los halógenos, cuyo símbolo es F, de número atómico 9 y un peso molecular de $18.998 \text{ g mol}^{-1}$. Es el elemento más electronegativo de la tabla periódica y el más reactivo químicamente de todos los elementos. Es relativamente abundante en la corteza terrestre, ocupando el puesto 13 entre los distintos elementos, con una concentración media que oscila entre 0.05-0.1% (García y Borgnino, 2015). A bajas concentraciones, es un componente esencial para la normal mineralización de los huesos y la formación del esmalte dental en los mamíferos (Jha et al., 2011). Sin embargo, una ingesta alta de F, también puede provocar graves problemas tales como fluorosis dental, ceguera,

enfermedades óseas, encorvadura de la espalda, manos y piernas torcidas e, incluso, una lenta y progresiva paralización esquelética denominada fluorosis paralizante (Maheshwari, 2006). Algunos autores han señalado otros efectos muy graves del exceso de F como son lesiones en las glándulas endocrinas, en el tiroides y en el hígado (Ghosh et al., 2013); la toma de elevadas cantidades de F durante un período prolongado de tiempo puede provocar cambios en la estructura del ADN, que pueden estar relacionados con enfermedades tales como el Alzheimer, cáncer y daño cerebral (Harrison, 2005).

Al igual que otros elementos, el flúor que se encuentra en el suelo puede tener un origen natural o ser el resultado de actividades antropogénicas. De forma natural, la presencia de este elemento en el suelo debería estar relacionada con el sustrato geológico sobre el que se desarrolla, siendo las rocas graníticas las que presentan las más elevadas concentraciones, debido a la presencia de fluorapatitos y turmalinas. Sin embargo, hay varias fuentes industriales que aportan F a la atmósfera, siendo las más comunes las factorías de aluminio, de vidrio, de ladrillos y de fertilizantes fosfatados (especialmente superfosfatos) (Choubisa, 2018). Se aplica en la industria vidriera y de cerámica, debido a que los compuestos que contienen flúor incrementan la fluidez del vidrio fundido y las escorias. En la metalurgia del hierro, el fluoruro de calcio se introduce dentro del alto horno para reducir la viscosidad de la escoria y, en la metalurgia del aluminio, la criolita (Na_2AlF_6) se utiliza para formar el electrólito de modo que el óxido de aluminio se disuelve él, y el metal se reduce, eléctricamente, de la masa fundida.

De entre estas fuentes antropogénicas, en Galicia son de especial importancia las fábricas de Al y la utilización de fertilizantes fosfatados y pesticidas en suelos agrícolas. En cuanto al proceso de producción de aluminio, el F se emite a la atmósfera en forma de gas (HF) y en forma de partículas, principalmente compuestos de Al_2O_3 y Na-Al-F (Vike, 2005), que pueden posteriormente llegar al suelo. Con respecto a las prácticas agrícolas, están relacionadas con un aporte indirecto en forma sólida a través de fertilizantes, enmiendas y otros agroquímicos, los cuales llevan asociadas concentraciones más o menos elevadas de fluoruro. Tanto el flúor atmosférico como el F presente en el suelo pueden llegar a la vegetación; el F atmosférico puede entrar a la planta a través de los estomas mientras que, el F presente en el suelo, puede ser adsorbido a través del sistema radicular (Mezghani et al., 2005). Altos niveles de F soluble en el suelo también pueden incrementar la lixiviación a las aguas dulces y a las aguas subterráneas (Chaudhary et al., 2008).

1.3.3.2 Comportamiento del flúor en el ambiente.

1.3.3.2.1 El flúor en la atmósfera.

La concentración de fondo habitual de flúor en la atmósfera está, normalmente, en torno a $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$, aunque considerando las emisiones antropogénicas, la concentración de fondo puede llegar a $3 \mu\text{g m}^{-3}$ (Ghosh et al., 2019). En las inmediaciones de una fábrica de aluminio, Kalinic et al (1997) señalan concentraciones de fluoruros gaseosos que oscilan entre 0.34 y $2.55 \mu\text{g m}^{-3}$ y en forma particulada entre 0.32 y $1.20 \mu\text{g m}^{-3}$. Otros autores indican valores de $9.7 \mu\text{g m}^{-3}$ incluso a 10 km de una planta química (Walna et al., 2013). Estos autores recomiendan no sobrepasar una concentración de F en el aire de $2 \mu\text{g m}^{-3}$.

Los compuestos fluorados presentes en la atmósfera se presentan como compuestos orgánicos (fluorocarbonos, perfluorocompuestos, ácido trifluoroacético), gases inorgánicos, es decir, HF, SF₆, F₂... y/o en forma particulada, es decir, CaF₂, NaF, Na₂SiF₆ (Vike, 2005; Singh et al., 2018). Algunas de estas formas, a altas concentraciones, pueden ser tóxicas para las plantas y los animales (Arnesen y Krogstand, 1998). De hecho, se trata de uno de los elementos más fitotóxicos de los contaminantes aéreos, penetrando en el interior de la planta a través del estoma en forma de gas, llegando a provocar la muerte celular (Mesquita, 2011). El flúor atmosférico puede llegar al suelo mediante precipitación, deposición seca y a través de las hojas contaminadas por flúor.

1.3.3.2.2 *El flúor en el suelo.*

Como ya se ha señalado anteriormente, el flúor que se encuentra en el suelo puede tener un origen natural o ser el resultado de la actividad humana. Forma parte de varios minerales que componen las rocas tales como anfíboles y micas, fluorita (CaF₂), flúor-apatito [Ca₅(PO₄)₃(Cl,F,OH)], topacio [Al₂F₂(SiO₄)] y criolita (Na₃AlF₆) (Brahman et al., 2013). Pero las concentraciones más elevadas que aparecen en el suelo provienen sobre todo de actividades antrópicas. Se considera un valor normal de flúor total en el suelo entre 300 y 500 mg kg⁻¹ (Brougham et al., 2013), mientras que concentraciones superiores indican la presencia de minerales ricos en F o una contaminación por este elemento de origen industrial o agrícola. Como se comentó anteriormente, con respecto a la contaminación industrial, los gases en forma de HF y las partículas sólidas emitidos a la atmósfera, pueden depositarse en los suelos y en la vegetación (Arnesen, 1997), siendo las hojas de los árboles un aporte importante de flúor a los suelos de estas zonas. Con respecto a las prácticas agrícolas y forestales, los fertilizantes fosfatados, pueden contener bastantes impurezas de F; algunos autores indican cantidades de 2750 mg F kg⁻¹, mientras que, otros señalan que estos fertilizantes suelen contener del orden del 2% de flúor (Srinivasa Rao, 1997; McLaughlin et al., 2001; Choudhary, et al., 2019); por su parte, la aplicación de pesticidas en forma de fluoruro sódico, fluorosilicato sódico, fluorosilicato de bario, criolita o los organofluorados, también son fuentes importantes de incorporación de flúor al suelo.

La disponibilidad de flúor no está necesariamente relacionada con su contenido total en el suelo ya que hay varios factores que controlan su disponibilidad para las plantas, entre ellos, el tipo de suelo, el pH, la cantidad de arcilla y las concentraciones de Ca, P y Al en el suelo (Gago et al., 2012, 2014; Brougham et al., 2013). Así, Arnesen (1997) indica que, probablemente el flúor total no es el mejor indicador para establecer los niveles de contaminación de los suelos por flúor, debido a la alta variación en la capacidad de adsorción del suelo. Este mismo autor establece que el flúor soluble medido en extracto acuoso 1:10 es mejor índice para reflejar la contaminación, y que también será preferible utilizar el flúor asimilable medido en extractos de CaCl₂ 0,01M, NH₄Cl 0,01M y NH₄Cl 1M, en lugar del F total.

La absorción de F por las plantas depende de la especie vegetal en cuestión y de las especies iónicas de F presentes en la disolución del suelo (Okibe et al., 2010; Chakrabarti y Patra, 2013). La solubilidad del flúor en el suelo está controlada principalmente por los mecanismos de adsorción de este elemento sobre los componentes inorgánicos del suelo, que están muy

determinados por el pH del mismo (McLaughlin et al., 2001; Romar et al., 2009; Gago et al., 2012, 2014; Chakrabarti y Patra, 2013). Las partículas de la fracción de arcilla, con una gran superficie por unidad de peso, retienen especies químicas de cualquier sustancia que presente una afinidad por las superficies, entre ellas el F. Así, en los suelos de textura arenosa, generalmente, el F presenta mayor biodisponibilidad que en los suelos de textura más fina (Rai et al., 2001).

Por otro lado, el F es el elemento más electronegativo y se combina directamente con la mayoría de los elementos, formando fluoruros, que se encuentran entre los compuestos químicos estables (Fornasiero, 2001). Cationes como el Ca en suelos precipitan el flúor (Stevens et al., 1998), lo que conduce a una disminución del calcio disponible, y a un descenso en la toxicidad del flúor (Jha et al., 2011). Hay estudios que demuestran que el Ca reduce la toma de F en plantas de té debido fundamentalmente a la formación de precipitados de CaF_2 y a la alteración en las especies de F presentes en la disolución del suelo (Ruan et al., 2004). Por tanto, el F es relativamente inmóvil y está en su mayor parte combinado con especies químicas que no son fácilmente solubles o intercambiables (Blagojevid, 2002), con lo que la posibilidad de ser tomado por las plantas puede ser baja. La absorción de F por la vegetación se incrementa con el aumento de la fuerza iónica de la disolución del suelo y se reduce con la presencia de Al en disolución, debido a la fuerte afinidad entre ambos elementos que forman complejos Al-F solubles (Lindsay, 1979; Gago et al., 2002). El flúor provoca cambios en la química de las fases sólida y líquida del suelo, afectando especialmente al pH y a la química del aluminio al presentar un tamaño similar a los OH^- , con lo que puede sustituirlos fácilmente para formar complejos metálicos (Polomski, 1982; Shi et al., 2019). Además, la tendencia a formar complejos Al-F puede disminuir la concentración de Al^{3+} en la disolución, especie altamente tóxica. Esto disminuye la potencial absorción de F por las plantas en los suelos, incluso a concentraciones relativamente altas de este elemento (Álvarez et al., 2002, 2003; Dawood et al., 2022).

Diversos estudios intentaron establecer la capacidad de adsorción de flúor por los componentes del suelo y la respuesta del mismo ante un aporte antrópico. En la mayoría de los artículos se incide en la influencia fundamental del pH en esta adsorción ya que determina el tipo de carga que presentan los componentes con carga variable. Según estos estudios, el mecanismo predominante es la adsorción sobre los componentes de carga variable cargados positivamente, principalmente minerales no cristalinos, pudiendo producirse en este proceso un intercambio aniónico entre el F^- y OH^- (Valdivieso et al., 2006; Gago et al., 2014). Peek y Volk (1985) observaron que la capacidad máxima de adsorción de flúor en gibbsita recién precipitada (con bajo grado de cristalinidad) era unas 240 veces mayor que en la gibbsita cristalina. El F también se puede adsorber sobre los componentes del suelo cargados negativamente, lo que ocurre a través de un puente catiónico (Gago et al., 2014; Quintáns-Fondo et al., 2016a). Anteriormente, Kau et al. (1998) al estudiar la capacidad de adsorción de flúor por minerales como la caolinita y la bentonita, concluyeron que es posible que el flúor sea atraído electrostáticamente por la arcilla con carga negativa mediante un puente catiónico. Según estos autores, la inmovilización del flúor por la arcilla es más débil que en el caso de estar adsorbido químicamente, complejoado o precipitado.

La mayoría de los estudios obtienen que la máxima adsorción de F en suelos se encuentra a pHs ácidos-subácidos (4.0-6.0) (Arnesen y Krogstad, 1998; Valdivieso et al., 2006; D'Alessandro et al., 2012; Gago et al., 2014). Estos resultados estarían en relación con los mecanismos explicados en el párrafo anterior. La disminución en la retención de F a valores de pH más ácidos estaría relacionada probablemente con la formación de complejos de Al-F en disolución (Barrow y Ellis, 1986), mientras que a pH superiores a 5.5 dicha disminución se relacionaría con la generación de cargas negativas en los componentes de carga variable (Gago et al., 2014). Arnesen y Krogstad (1998) obtienen la máxima retención de flúor en los horizontes B del suelo, lo que relacionan con presencia de minerales no cristalinos. Simard y Lafrance (1996), estudiando la adsorción/desorción de F en suelos en Québec (Canadá) concluyen que los horizontes A y B tienen una alta retención de flúor. En Galicia, los suelos forestales tienen una elevada capacidad de adsorción de F, que varía en función del tipo de suelo y horizontes, correspondiendo los valores más elevados a los horizontes A (Gago et al., 2012, 2014), siendo los minerales no cristalinos y la materia orgánica los principales responsables de la adsorción de F.

1.3.3.2.3 El flúor en la vegetación.

Las plantas absorben el fluoruro del agua y del suelo a través de las raíces y del aire a través de las hojas. El flúor normalmente se presenta en los tejidos foliares en concentraciones inferiores a 10 mg kg^{-1} (Kumar et al., 2021). Otros autores como Kabata-Pendias (2000) consideran normal la cifra de 30 mg kg^{-1} en vegetación desarrollada sobre suelos no perturbados. Cox y Jones (1981) sostienen que a partir de 20 mg kg^{-1} en tejido vegetal pueden presentarse signos de toxicidad, aunque la sensibilidad de la planta considerada, así como otros factores ambientales, pueden influir en la manifestación de los síntomas (Vike y Håbjørg, 1995)

La tasa de acumulación de fluoruro varía según la especie y las condiciones de exposición (Brougham et al., 2013). En general, son las coníferas y, en concreto, las especies forestales resinosas las más sensibles al flúor, pudiendo producir daño al árbol concentraciones inferiores a 50 mg kg^{-1} . Sin embargo, la intensidad del daño varía mucho entre individuos de una misma especie y en diferentes hojas de una misma planta, siendo otros, en este caso, los factores que influyen como la edad de las hojas, las características del suelo, el uso de fertilizantes, riego etc. Franzaring et al (2006) en un estudio realizado en las inmediaciones de una planta de aluminio en Alemania no encontró daños en las hojas de *Betula* a pesar de tener concentraciones alrededor de 960 mg kg^{-1} . Molina-Divan et al (2008) no encontraron daño en *Baccharis dracunculifolia* con concentraciones de 1500 mg kg^{-1} de materia seca, mientras que *Borreria verticillata* mostró necrosis severa en hojas con concentraciones de fluoruro de 120 mg kg^{-1} .

Aunque algunas especies de plantas tienen una capacidad inherente para tolerar el fluoruro, el crecimiento y el metabolismo de numerosas especies se ven inhibidos por el exceso de fluoruro. De hecho, pueden ocurrir alteraciones bioquímicas, fisiológicas y moleculares en las plantas debido al contacto prolongado con el fluoruro. Algunos de los procesos que podrían verse afectados negativamente en las plantas debido a la toxicidad del fluoruro son la actividad metabólica, la absorción de nutrientes, la germinación, el crecimiento y el rendimiento, los daños

en hojas y frutos, la fotosíntesis y respiración, etc., e, incluso, los patrones de expresión génica (Kumar et al., 2021).

1.3.3.2.4 El flúor en las aguas.

Las concentraciones de F en las aguas son, generalmente, menores de 0.3 mg L^{-1} en zonas no contaminadas aunque, las concentraciones en las aguas a partir de las cuales el F presentaría riesgos para la salud no están bien establecidas. Alloway y Ayres (1997) indicaban que la ingestión habitual de agua con valores de F entre 3 y 6 mg L^{-1} , puede provocar graves problemas de fluorosis. Posteriormente, estos límites se situaron a partir de $1.0\text{-}1.5 \text{ mg L}^{-1}$ (Maheshwari, 2006; Singh et al, 2018). La fluorosis endémica que ocurre en más de 20 países es, en gran parte, de origen hidrogeoquímico. En las aguas subterráneas, la concentración natural de fluoruro depende de las características geológicas, químicas y físicas del acuífero, la porosidad y acidez del suelo y las rocas, la temperatura, la acción de otros químicos y la profundidad de los pozos. Debido a esta gran cantidad de variables, las concentraciones de fluoruro en el agua subterránea varían desde menos de 1.0 mg L^{-1} hasta más de 35.0 mg L^{-1} . Se ha observado que un bajo contenido de calcio y una alta alcalinidad favorecen un alto contenido de fluoruro en las aguas subterráneas (Pradhan y Biswal., 2018). El agua con alto contenido de fluoruro es generalmente blanda, tiene un pH alto y contiene una gran cantidad de sílice (Sharma et al., 2014)

Las especies iónicas F^- y MgF^+ pueden representar, en algunos casos, más del 90% del total de F disuelto, mientras que las formas neutras (que pueden incluir HF, NaF y AlF_3), aunque frecuentes en las aguas, representarían porcentajes de media menores del 0.5% (McMahon et al., 2020).

1.3.4 Cadmio, plomo y níquel.

1.3.4.1 Características y problemática ambiental del cadmio, plomo y níquel.

El cadmio es un metal del grupo IIb, tiene color blanco con un matiz azulado y es brillante, dúctil, maleable y resistente a la corrosión. En la naturaleza, se encuentra asociado a otros metales, principalmente, a Zn. De número atómico 48, su densidad es de 8650 kg m^{-3} y se presenta con valencia 2. En la corteza terrestre aparece en cantidades del orden de 0.1 mg kg^{-1} (Palacios y América, 1997) y su contenido en las diferentes rocas está recogido en la Tabla 4. La mayor fuente de liberación natural de Cd a la atmósfera es la actividad volcánica, aunque los procesos de liberación natural son insignificantes para la contaminación en comparación con las emisiones de origen antropogénico. En este sentido, es liberado como subproducto del procesado de sus minerales asociados, entrando así en el ciclo biológico. La principal fuente antropogénica de cadmio son las diversas actividades industriales en las que participa este metal, que se elimina en la etapa de cocción o desulfuración de los productos de Zn, obteniendo Cd metálico de alta pureza. Las industrias que originan cadmio en mayor cantidad son las relacionadas con pinturas, baterías, estabilizado de PVC, galvanoplastia, soldaduras, recubrimientos... Estos procesos industriales lo liberan a la atmósfera, pudiendo posteriormente precipitar al suelo, y desde este distribuirse a otros compartimentos ambientales por medio del agua y entrar en la cadena trófica. A partir de ahí, se puede acumular en los tejidos cuando la exposición es prolongada y las concentraciones elevadas; en el cuerpo humano, puede permanecer durante mucho

tiempo. Se trata de un elemento no esencial para el ser humano, considerado contaminante y muy cuestionado por el peligro que supone para el medio ambiente (Kubier et al., 2019).

Tabla 4. Contenido de cadmio, plomo y níquel ($\mu\text{g kg}^{-1}$) en distintas rocas (Ross, 1994; He et al., 2005).

	Rocas Ultrabásicas	Rocas Básicas	Granito	Calcáreas	Areniscas	Esquistos
Cadmio	0.12	0.13	0.09-0.2	0.028-0.1	0.05	0.2
Plomo	0.1-14	3-5	20-24	5.7-7	8-10	20-23
Níquel	2000	45-410	5-15	-	2.0	20-250

El plomo es un metal del grupo IVa, de color blanco azulado con tendencia al gris plateado. En estado puro es blando, maleable, dúctil y mal conductor de la electricidad. Su número atómico es 82, su masa atómica es 207.2, y presenta una densidad de 11340 kg m^{-3} . Casi todos los compuestos comunes de plomo tienen estado de oxidación +2 como, por ejemplo, PbO , PbCl_2 , o PbS . Las fuentes naturales más importantes son las rocas ígneas y metamórficas, con 10-20 mg kg^{-1} (Wedepohl, 1956), el contenido de Pb en las distintas rocas se recoge en la tabla 4. Se encuentra en muchos minerales: galena (PbS), cerusita (PbCO_3) o anglesita (PbSO_4), o asociado mayormente a otros minerales, como las mezclas con Zn. La fundición y refinación de estos metales asociados dan lugar a la mayor cantidad de emisión de Pb al medio. De todas formas, hay que tener en cuenta también otros usos que contribuyen a su liberación como son: la industria de las baterías de almacenamiento eléctrico y de la galvanoplastia; el uso de plomo metálico en aleaciones plomo-antimonio; protectores de Rayos X y radiaciones atómicas; fabricación de estructuras y piezas metálicas como alambres, tubos o perdigones; alimentos enlatados; industria del vidrio y su uso como antidetonante para la gasolina (plomo tetraetilo) (Zhang et al., 2015). Una gran fuente de plomo son las tuberías y las uniones de plomo. En este caso, el plomo puede disolverse y pasar a forma iónica, donde podría causar un problema de toxicidad más directo. Se trata de un elemento que es muy utilizado por los seres humanos debido a su naturaleza maleable aunque, paradójicamente, es uno de los metales que resultan más tóxicos por lo que, actualmente, se está restringiendo su uso en algunos aspectos.

Tanto el Cd como el Pb se incluyen dentro de los metales pesados más problemáticos. La emisión de cadmio y plomo por las fuentes mencionadas anteriormente y su acumulación en el medioambiente lleva consigo una serie de efectos muy desfavorables. En los seres humanos se acumulan especialmente en los riñones e hígado (aunque también en el cerebro, huesos y dientes) causando toxicidad en esos órganos; alteran el sistema cardiovascular, reproductor, inmunológico y nervioso, interfiriendo con los neurotransmisores, además de ser elementos carcinógenos. En las plantas inhiben la germinación de las semillas y provocan daños en las raíces y necrosis foliar; suprimen la absorción de nutrientes bloqueando la síntesis de azúcares y proteínas; perturban el metabolismo hormonal y las membranas celulares (Huihui, et al., 2020; Mehdinia, y Nassehinia, 2022). En cuanto a los microorganismos, los efectos son también variados. Los líquenes son los más susceptibles a la absorción de estos metales, experimentando una inhibición de la fotosíntesis, al igual que las algas; en los protozoos provocan una disminución de la densidad celular y de la riqueza de especies, inhibiendo también el crecimiento y supervivencias de muchas bacterias. A largo plazo estos cambios composicionales provocan un

impacto importante en el ecosistema y la aparición de organismos resistentes a estos efectos (Rahman y Singh, 2019).

Las vías de exposición de estos metales pesados, especialmente para los niños y, concretamente para el Pb, son: los alimentos (47 %) > polvo y tierra (45 %) > agua (6 %) > aire (1%) (Han et al., 2018).

El níquel (Ni) se encuentra entre el cobalto (Co) y el cobre (Cu) en el Grupo 10 de la tabla periódica. Es un metal maleable, duro y de color blanco plateado. Tiene número atómico 28, masa atómica de 58.71 g mol⁻¹, densidad de 8.9 g cm⁻³ a 20°C y puntos de fusión y ebullición de 1453 °C y 2913 °C, respectivamente. Normalmente, los estados de oxidación del Ni son 0 o +2, aunque los estados +1 y +3 pueden existir bajo ciertas condiciones. La especie inorgánica dominante es Ni(II) en todo el rango de pH y Eh de la mayoría de las aguas naturales, ya que pierde fácilmente dos electrones y, en cualquier caso, los iones Ni(I) y Ni(III) no son estables en solución acuosa (Adriano, 2001). Aunque se sabe que el Ni es esencial en ciertas bacterias, plantas y algunos animales, su esencialidad para los humanos aún no está muy clara y la toxicidad y carcinogenicidad de altas dosis de Ni están bien documentadas y dependen, principalmente, de su potencial para dañar proteínas y ácidos nucleicos (Kasprzak et al., 2007). La abundancia de Ni en la corteza terrestre es de unos 80 mg kg⁻¹ y, generalmente, se distribuye con otros elementos siderófilos, como el Co y el Fe. El níquel se encuentra especialmente en las rocas máficas y ultramáficas, pero también es relativamente abundante en las metamórficas (Tabla 4). Se trata de un elemento de transición con una amplia gama de aplicaciones en la industria moderna y se usa desde en monedas hasta automóviles, joyería, producción de baterías, en los procesos metalúrgicos... (Genchi et al., 2020). El mayor uso de Ni es la fabricación de acero inoxidable, una aleación que consta de un 8 % de Ni, un 18 % de Cr y un 74 % de Fe. Además, el Ni es un excelente catalizador para muchas reacciones, por lo que se utiliza para un gran número de aplicaciones industriales y de investigación solo o en combinación con otros metales (Gonnelli, y Renella, 2013). Estas fuentes antropogénicas aceleran su liberación en los suelos y en el resto del ecosistema.

1.3.4.2 Comportamiento ambiental del cadmio, del plomo y del níquel.

1.3.4.2.1 El cadmio, plomo y níquel en la atmósfera.

Los metales pesados atmosféricos existen principalmente como partículas en suspensión, aunque también aparecen en forma de aerosol, gotitas o fase gaseosa. Después de pasar el tiempo de residencia en la atmósfera, estos elementos pueden llegar a los ecosistemas acuáticos y terrestres en forma de deposición seca y húmeda.

El Cd es liberado a la atmósfera, principalmente, a partir de centrales eléctricas, industrias metalúrgicas, sistemas de calefacción, baterías y tráfico urbano. Este elemento existe en la atmósfera predominantemente como CdO, CdCO₃, y también como sulfuros y cloruros, con un tiempo de residencia corto (de días a semanas) (Rahman y Singh, 2019). En general, los niveles de Cd en el aire no suelen ser suficientes para causar problemas de salud entre la población en general. Incluso en áreas con alta emisión industrial, la concentración promedio de Cd suele estar en torno a 35ng Cd/m³ de aire (Zhang et al., 2019).

Entre todos los metales pesados tóxicos, el Pb (y el Hg) son los que han sido más estudiados por sus altas concentraciones en el aire (Kampa y Castanas 2008). El Pb se libera a la atmósfera sobre todo a partir de fuentes antropogénicas, como la quema de madera, el uso de combustibles fósiles, los procesos industriales y las actividades mineras. El Pb atmosférico existe como PbSO_4 , PbCO_3 , o en formas orgánicas como tri y tetra etiles, siendo estas formas orgánicas las que pueden transportarse a largas distancias al ser más volátiles (Rahman y Singh, 2019). Los niveles preindustriales de plomo en el aire de origen natural eran alrededor de 0.6 ng/m^3 . En los años 70 y en zonas con alta densidad de tráfico los rangos se encontraban entre 0.81 y $3.0 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Actualmente, los rangos más frecuentes están entre 0.17 al $5.0 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Se espera que los valores vayan disminuyendo a raíz de la reducción de las emisiones industriales y del contenido de plomo de la gasolina (WHO/Europe, 2001b).

En relación al Ni, las fuentes naturales que lo liberan a la atmósfera incluyen el polvo arrastrado por el viento derivado de la meteorización de rocas y suelos, incendios forestales y actividades volcánicas. Se ha calculado que aproximadamente 30000 toneladas de Ni cada año son emitidas a la atmósfera de forma natural. (Begum et al., 2022). Sin embargo, el Ni en la atmósfera también se origina de la combustión de carbón, gasoil y fuel oil, y, de la incineración de desechos y aguas residuales (Genchi et al., 2020). Otras fuentes ambientales son los utensilios de cocina de acero inoxidable, las joyas baratas y el tabaco, de hecho, se ha demostrado que cada cigarrillo contiene una cantidad de níquel de 1.1 a $3.1 \text{ } \mu\text{g}$; este níquel en el humo del tabaco puede estar presente como carbonilo de níquel, que es extremadamente peligroso para la salud humana (Cempel y Nickel, 2006). Se han dado valores entre 9 y 60 ng/m^3 de Ni en el aire de distintas ciudades europeas, mientras que en áreas altamente industrializadas se obtuvieron valores entre 110 y 180 ng/m^3 ; en zonas remotas del Ártico, los valores medidos fueron de 0.38 – 0.62 ng m^{-3} (WHO, 2000). La cantidad de Ni emitido de fuentes antropogénicas es de 1.4 a 1.8 veces más elevada que el Ni de fuentes naturales (Begum, et al., 2022).

1.3.4.2.2 El cadmio, plomo y níquel en el suelo.

Al igual que otros metales pesados, Cd, Pb, Ni se encuentran en el suelo en diferentes fracciones, tales como solubles en agua, intercambiables, unidos a carbonatos, unidos a óxidos de Fe y Mn, unidos a la materia orgánica, unidos a sulfuros y residuales (Giacalone et al. 2005; Okoli et al., 2021). Por tanto, la biodisponibilidad de estos metales dependerá de la fracción en la que se encuentren. Varios parámetros geoquímicos del suelo como temperatura, pH, Eh, intercambio catiónico, textura, contenido de materia orgánica, la comunidad microbiana y las concentraciones de óxidos de hierro y manganeso pueden influir en la biodisponibilidad de estos elementos.

El Cd existe predominantemente como CdCO_3 (a pH alto) y CdS (a pH bajo), y estos complejos pueden transformarse fácilmente en formas accesibles para las plantas (He et al. 2015). En suelos naturales presenta un nivel promedio entre 0.03 y 1.1 mg kg^{-1} , con un nivel base natural que no excedería de 0.5 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias y Pendias, 2000; Nazir et al., 2015), debiéndose las variaciones, principalmente, a la roca madre. En suelos contaminados puede llegar a 100 - 200 mg kg^{-1} , e incluso a 2000 mg kg^{-1} en zonas situadas a menos de 25 m de distancia de vías de tránsito importantes, o a 60000 mg kg^{-1} en suelos colindante a fundiciones (Palacios y América, 1997).

Al contrario que el Cd, el Pb en el suelo forma complejos con diferentes iones inorgánicos y ligandos orgánicos y existe como compuestos de baja solubilidad (Rahman y Singh, 2019). Las formas más estables de este elemento son los complejos de Pb (II) siendo los sulfuros, fosfatos, carbonatos (formados cuando existe un pH superior a 6) y los hidróxidos de plomo, los compuestos de Pb insolubles predominantes (Raskin y Ensley, 2000). La galena (PbS) es la forma sólida más estable para el Pb dentro de la matriz del suelo. El rango natural de Pb encontrado en suelos es $\sim 20\text{--}60 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ mientras que, el umbral para suelos desnudos en zonas de juego infantiles es $400 \text{ mg Pb kg}^{-1}$. En suelos altamente contaminados se han obtenido concentraciones entre 1422 y 22345 mg kg^{-1} (Egendorf et al., 2020).

Las formas de Ni en el suelo y su comportamiento biogeoquímico están dirigidos por varios factores ya comentados anteriormente (tipo y contenido de arcilla, de materia orgánica, pH, Eh, y contenido de oxihidróxidos de Fe y Al (El-Naggar et al., 2018; Panagopoulos et al., 2015), aumentando la movilidad de Ni según incrementa las condiciones ácidas y oxidantes. La concentración media de Ni en suelos es de 35 mg kg^{-1} y el máximo permitido en suelos agrícolas está en el rango de 20 a 60 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias, 2011; El-Naggar, 2021).

Como se ha indicado, los principales factores que influyen en la disponibilidad de elementos traza en el suelo son el pH, la materia orgánica, las arcillas, los óxidos e hidróxidos y los carbonatos (Shaheen et al., 2013).

Kim et al. (2009) indican que los dos principales factores que influyen en la retención de Cd en el suelo son el pH del suelo junto con la concentración total del metal. El pH afectaría a la hidrólisis de los elementos, a la solubilidad de la materia orgánica, así como a la carga superficial de los componentes de carga variable (Sauvé et al., 2000); los cambios en la densidad de carga superficial y la formación de precipitados de hidróxidos podrían ser los responsables del incremento de la adsorción catiónica según aumentamos el pH (Shaheen et al., 2013). En suelos ácidos, el Cd se intercambia fácilmente, haciéndose disponible para las plantas y entrando así en la cadena alimentaria (Appel et al. 2008). Sin embargo, según aumenta el pH, la retención de elementos traza se ve favorecida vía procesos de adsorción, complejos de esfera interna, precipitación, etc. Wang et al. (2006) también señalan la disminución de la solubilidad del Cd según aumenta el pH, por adsorción sobre los componentes de carga variable. Estos efectos se deben tanto a la influencia del pH en las propiedades químicas superficiales del suelo como a la variación en la especiación del metal (Pardo y Guadalix, 1995). En cuanto al Pb, Irani et al. (2011) señalan que la adsorción de Pb sobre diferentes materiales adsorbentes aumenta desde pH 2 a pH 6, atribuyéndolo, también, al incremento paulatino de las cargas negativas sobre las superficies adsorbentes; a $\text{pH} > 6$ la formación de hidróxidos de Pb dificultaría la adsorción de este metal.

El Ni aparece en los suelos, en varias formas orgánicas e inorgánicas, incluyendo minerales cristalinos o precipitados, como formas solubles y como iones libres en la disolución. De forma similar al Cd y Pb, la disponibilidad de Ni también aumenta en suelos ácidos, lo que facilitaría el paso del suelo a la planta. A pHs menores de 6.5 los compuestos de Ni se encuentran en mayores cantidades en la disolución del suelo, mientras que a mayores pHs se formarían hidróxidos insolubles (Shahzad et al., 2018). El Ni puede adsorberse a las arcillas, óxihidróxidos, y sustancias húmicas, especialmente en suelos contaminados, siendo el pH uno de los principales

reguladores de estas adsorciones y de muchos otros procesos relacionados con la biodisponibilidad del elemento (Kumar et al., 2021). La naturaleza y estabilidad de estos enlaces dependen de las propiedades físico-químicas del suelo.

En relación con la materia orgánica, existen muchos trabajos que estudian su efecto en la disponibilidad de los metales. Según varios autores (Park et al., 2011; Petruzzelli, 2020), los metales reducen su disponibilidad al adsorberse sobre las superficies sólidas y al formar complejos estables con sustancias húmicas, las cuales presentan gran número de grupos funcionales con alta afinidad por esos elementos. Estos procesos dependen de la fuerza iónica, Eh, cationes dominantes y tipo de materia orgánica, siendo, de nuevo, el pH el factor más importante (Walker et al., 2004; Park et al., 2011). Así, la formación de complejos órgano-metálicos aumenta con el pH y, por encima de pH 6–7, la mayoría de los elementos en disolución existen como complejos orgánicos (Shaheen et al., 2013); la influencia de la materia orgánica en la retención de elementos traza no sólo incluye la formación de complejos de esfera interna, sino también el intercambio iónico y reacciones de precipitación. En este sentido, varios estudios identifican a la materia orgánica como uno de los principales componentes que controlan la distribución del Cd y Cu en suelos (Antoniadis et al. 2007; Shaheen, 2009). Estos autores indican que la adsorción de Cd por los suelos disminuye cuando se reduce el contenido de materia orgánica y cuando existen condiciones de competición con Ni y Zn. Debido a la alta afinidad del Ni por la materia orgánica, su movilidad es muy dependiente del contenido y composición de la materia orgánica. Por un lado, el Ni unido a los ligandos orgánicos disminuye su disponibilidad y, por otro lado, la movilidad del Ni puede aumentar con la presencia de ácidos fúlvicos y húmicos en suelos ricos en materia orgánica ya que estos ácidos pueden formar quelatos móviles (Kabata-Pendias, 2011). Las constantes de estabilidad reflejan también la gran afinidad del Pb por la formación de complejos orgánicos. Estos complejos de Pb permanecen estables hasta valores de pH bajos (pH 4), mientras que los complejos de Cd son menos estables y se disocian cuando el pH es inferior a 6 (Stevenson, 1982.). Petruzzelli et al. (1981) señalan también la alta afinidad de Pb por los grupos orgánicos, al obtener una disminución de la capacidad de adsorción de Pb por los suelos después de eliminar la materia orgánica con H₂O₂.

Los minerales arcillosos son un importante aporte de superficies con cargas negativas, con lo cual pueden retener cationes a través de adsorción electrostática. Además de la cantidad, el tipo de arcillas es de gran importancia, encontrándose las arcillas vermiculíticas, esmectíticas, imogolitas y alófanos como las que presentan las mayores capacidades de retención (Licina et al., 2010; Shaheen et al., 2013; Chen et al., 2015). Varios autores indican que los suelos con mayor pH y contenido en arcilla poseen la más alta capacidad de adsorción de Pb, Cd (Serrano et al., 2005) y Ni (Demirkiran et al., 2016). Otros minerales del suelo, como son los oxihidróxidos de Fe y Mn, juegan también un importante papel en la retención de metales a través de un mecanismo de adsorción de alta especificidad. La unión se realiza, frecuentemente, por coordinación directa con los oxígenos superficiales (quimisorción). Según McBride (1989) los elementos traza adsorbidos sobre estos óxidos pueden ser intercambiados solo por otros cationes metálicos que tengan similar afinidad por la superficie, o por protones. La retención también puede incluir mecanismos de sustitución isomórfica y de intercambio catiónico (Shaheen et al., 2013). En general los óxidos de Mn adsorben más elementos traza, especialmente Cd, que los

óxidos de Fe, presentando también una menor desorción (Tack et al., 2006). Los óxidos de Fe absorben preferentemente Pb, Cu, y Zn, frente a Cd, Ni y Co (McKenzie, 1980).

La presencia de CaCO_3 libre reduce la solubilidad de los elementos traza. Esta influencia se atribuye a un efecto directo, debido a interacciones superficiales, y otro indirecto relacionado con su repercusión sobre el pH (Shaheen et al., 2013). Se ha señalado la tendencia de los cationes metálicos divalentes a asociarse con la calcita, inicialmente a través de reacciones de adsorción superficial y, posteriormente, como precipitados dentro de las capas de calcita por recristalización. Las superficies carbonatadas tienen una alta afinidad por los metales como Cd y Ni, encontrándose precipitados de CdCO_3 y NiCO_3 en dichas superficies (Shaheen, 2009; Tahervand y Jalali, 2017). Se trataría de una adsorción específica, es decir, con poca tendencia a la desorción al no tratarse de simples atracciones electrostáticas (Zhao et al., 2014). Por otro lado, la presencia de carbonatos en los suelos implica una menor solubilidad de los elementos metálicos, consecuencia de los valores altos de pH que presentan, lo que favorece la precipitación de estos elementos. Sin embargo, con valores de pH muy altos la adsorción disminuye (Shaheen et al., 2013).

De forma general, el Pb es adsorbido más fuertemente que el Cd y el Ni, probablemente debido a la alta electronegatividad, pequeño radio de hidratación y estructura electrónica del Pb, con lo cual este elemento representaría un menor riesgo para el medio ambiente en relación a Cd y Ni (Shaheen et al., 2013).

En la disolución del suelo, el Cd se encuentra principalmente como Cd^{2+} , aunque puede encontrarse formando iones complejos, como CdCl_2^0 , CdCl^+ , CdSO_4^0 , CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ (Muranova et al., 2010), con unas concentraciones que no superan normalmente los $5\mu\text{g L}^{-1}$ (Kubier et al., 2019).

En cuanto al Pb, las concentraciones habituales en la disolución del suelo están entre 3 y $46\mu\text{g L}^{-1}$, aunque en suelos contaminados se han dado rangos de 3.5 a $3600\mu\text{g L}^{-1}$ (Jopony y Young, 1994). La especiación química indica que la mayor parte del Pb en la disolución del suelo se encuentra en forma de complejos orgánicos solubles (Sauvé, et al., 1998).

La concentración de Ni en disoluciones del suelo extraídas de diferentes horizontes superficiales varía desde 3 a $150\mu\text{g L}^{-1}$, dependiendo del tipo de suelo, la concentración total de Ni en el mismo y las técnicas utilizadas para obtener la disolución (Kabata-Pendias, 2011); aunque concentraciones mucho más altas (130 a 3250mg L^{-1}) se obtuvieron en suelos ricos en Ni derivados de serpentinitas. Existe poca información sobre las especies iónicas de Ni en la solución del suelo, pero se han descrito especies como Ni^{2+} , NiOH^+ , HNiO_2^- , $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, NiCO_3^0 , NiHCO_3^+ (Uren, 1992) las cuales, probablemente, se forman cuando el Ni^{2+} no está totalmente quelatado. En general, el Ni en la disolución se puede adsorber rápidamente a las superficies coloidales del suelo, formando complejos de esfera externa e interna (Rinklebe y Shaheen 2017).

1.3.4.2.3 El cadmio, plomo y níquel en las aguas.

El cadmio en las aguas superficiales se presenta como ion libre. Cuando el agua dulce llega al mar, el ion Cd^{2+} se deposita en los sedimentos, quedando limitado a las aguas costeras, aunque puede movilizarse en condiciones óxicas y ácidas. El Cd puede permanecer en disolución como complejos solubles en agua con aniones, como son CdCl^+ y $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, en condiciones en los

que otros metales pesados estarían adsorbidos o precipitados, con lo que este elemento es uno de los metales pesados más móviles en el medio ambiente. En la Unión Europea, cada estado miembro desarrolló sus propios procedimientos para determinar un valor umbral de Cd en las aguas subterráneas y los valores oscilaron entre 0.08 y 27 $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que el valor guía para el agua potable se establece en 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (WHO, 2011; Kubier et al., 2019).

En cuanto al Pb, las aguas naturales contienen solo trazas de plomo. En las aguas subsuperficiales se dan rangos entre 0.96 y 5.84 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Deda et al., 2019), mientras que la OMS establece un valor límite para las aguas potables de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Pazand et al., 2018). De forma natural, como metal lo encontramos como Pb^{2+} y Pb^{4+} , esta última solo en condiciones extremas de pH y potencial redox, aunque puede producirse artificialmente. Se une frecuentemente al azufre como sulfuro, o al fósforo como fosfato. Los compuestos de plomo son generalmente solubles en agua blanda y levemente ácida.

En el caso del Ni, la contaminación de los cuerpos de agua puede producirse por deposición atmosférica, por escorrentía desde el suelo o indirectamente por lavado hacia las aguas subsuperficiales (Tsadilas y Rinklebe, 2018). La presencia de una excesiva concentración de Ni en las aguas, incluso cerca de los límites establecidos (0.02 mg L^{-1}), puede provocar la toxicidad en los seres vivos. Las formas disueltas de Ni incluyen la forma divalente hidratada, los complejos inorgánicos de Ni (con OH, CO_3 y Cl) y los complejos orgánicos. La forma predominante es el Ni (II), tanto en sistemas muy ácidos como en los alcalinos. Con el aumento de pH aumentan paralelamente las formas hidroxiladas como $\text{Ni}(\text{OH})^+$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ (El-Naggar et al., 2021). Las dos primeras formas son frecuentes en medios de pH 8 a 12, mientras que la tercera aparece en condiciones muy alcalinas (pH=12 a 14). Estas formas hidroxiladas se fagocitan en el interior de los organismos, mientras que el Ni (II) es la forma carcinógena que se une al ADN (Schaumloffel, 2012). El Ni es bastante estable en soluciones acuosas dado que tiende a formar complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos y también a asociarse a los coloides del suelo en suspensión (Rinklebe y Shaheen, 2017). Sin embargo, estas interacciones con la fase sólida y los coloides en sistemas acuáticos no están suficientemente estudiadas y son necesarias más investigaciones para conocer la movilidad y redistribución del Ni dentro de las fases suelo-agua.

1.3.4.2.4 El cadmio, plomo y níquel en la vegetación.

El cadmio es uno de los elementos que más preocupación suscita en las plantas debido a su movilidad y toxicidad en concentraciones relativamente bajas. La toxicidad del cadmio afecta a las plantas a nivel morfológico, fisiológico, bioquímico y molecular (El Rasafi et al., 2020). Numerosos estudios han demostrado que este metal puede inhibir la germinación de semillas, disminuir la longitud total de la planta, inhibir el alargamiento de raíces y reducir el número de hojas por planta, lo que puede llevar a la muerte de la planta (Soudek et al., 2014; Bae et al., 2016). Este elemento también puede provocar trastornos fisiológicos en las plantas causando cambios en la fotosíntesis, en el contenido relativo de agua, en la tasa de transpiración, en la conductancia estomática y en la fuga de electrolitos. El cadmio, activa las especies reactivas de oxígeno que inducen aberraciones cromosómicas, mutaciones genéticas y daños en el ADN que afectan el ciclo y a la división celular (Moradi et al., 2019). El límite permitido de Cd en plantas

es de 0.02 mg kg^{-1} (Nazir et al., 2015). Las plantas se adaptan a la toxicidad del Cd a través de diferentes vías como la síntesis de hormonas vegetales, la activación del sistema antioxidante y la producción de fitoquelatinas y prolina, así como, el crucial papel de los microorganismos en la tolerancia al Cd por las plantas, al disminuir la fitodisponibilidad de metales (Shahid et al., 2019; El Rasafi et al., 2020)

El plomo también ejerce un efecto adverso en la morfología y crecimiento de la planta, en la germinación y desarrollo de plántulas, en la división celular y en la transpiración. También provoca una producción deficiente de clorofila modificando la organización lamelar en el cloroplasto (Gupta et al., 2010; Kumar et al., 2020) y alteraciones en el ADN y en las proteínas. Sin embargo, la magnitud de los efectos varía y/o depende del tiempo de exposición, la intensidad del estrés de la planta, de su etapa de desarrollo y de los niveles de Pb; el límite permitido de Pb en plantas es de 2 mg kg^{-1} , (Nazir et al., 2015). Las plantas tienen mecanismos internos de adaptación y detoxificación de Pb, como la formación de complejos por ligandos específicos, la absorción selectiva de metales, la compartimentación y la producción de enzimas antioxidantes (Kumar et al., 2020).

El níquel se considera un elemento esencial para las plantas. Su deficiencia provoca ralentización del crecimiento y senescencia al dificultar la asimilación de nutrientes, además de clorosis en hojas jóvenes y necrosis. Todo ello se debe a su intervención en distintos procesos metabólicos. Este carácter esencial del Ni se produce siempre y cuando se encuentra a bajas concentraciones ($0.05\text{--}10 \text{ mg kg}^{-1}$). Sin embargo, el exceso de Ni es más común que su déficit, lo que conlleva efectos adversos en la germinación, división celular, fotosíntesis etc. (Hassan, et al., 2019). De esta forma, el exceso de Ni, se asocia a una menor producción y calidad de las plantas. En general, las concentraciones de níquel en las plantas suelen estar en torno a $1 \mu\text{g g}^{-1}$; concentraciones superiores a $50 \mu\text{g g}^{-1}$ son consideradas tóxicas (Begum et al., 2022). Una vez absorbido se acumula principalmente en las raíces (hasta el 50% del total absorbido, en algunos casos); el Ni que se transporta a zonas superiores del vegetal lo hace sobre todo sometiéndose a cierta quelación con diferentes ligandos (aminoácido, proteína, malato, citrato, etc.) y se convierte en un complejo Ni-ligando en la raíz (Kumar et al., 2021). Así, el Ni absorbido y acumulado en las plantas depende, principalmente, de la especie vegetal, del pH del suelo, y de la cantidad y forma de Ni presente en los suelos. Las plantas tienen varios tipos de mecanismos de tolerancia al Ni como, por ejemplo, cutículas, tricomas, barreras celulares... y utilizan la excreción de ciertas sustancias orgánicas que sirven como complejantes del Ni y disminuyen su movilidad y disponibilidad (Hassan et al., 2019).

1.4 MÉTODOS DE DESCONTAMINACIÓN DE P Y ELEMENTOS TRAZA.

Se han desarrollado múltiples procedimientos para la eliminación de contaminantes, especialmente del agua. Los tratamientos convencionales (p. ej., precipitación química, intercambio iónico y eliminación electroquímica) con frecuencia muestran muchas desventajas, incluida la eliminación incompleta, los requisitos de alta energía y la producción de lodos tóxicos. Dificultades adicionales podrían estar asociadas a los requerimientos técnicos y de capital para la instalación, operación y mantenimiento, lo que puede resultar en una aplicación inadecuada de estas tecnologías, particularmente en contextos descentralizados y países en

desarrollo. Por lo tanto, se desarrollaron otros métodos que, en general, presentan alta eficacia y un mayor respeto por el medio, como son los métodos de adsorción mediante el uso de biopolímeros, enfoques biológicos o nanotecnológicos (Zamora-Ledezma et al., 2021).

Todas las tecnologías de eliminación, tanto convencionales como más actuales se pueden agrupar, principalmente, en cuatro clases: físico-químicas, electroquímicas, biológicas y técnicas de oxidación avanzadas (Bartucca et al. 2016; Peng y Guo, 2020; Velusamy et al., 2021). Los procesos físico-químicos incluyen principalmente la precipitación, intercambio iónico, filtración por membrana, ósmosis inversa, y adsorción. Dentro de las técnicas electroquímicas estarían la electrocoagulación, electrodiálisis y la reducción electroquímica. La fitorremediación, biofiltración y tratamientos microbianos entrarían en los métodos biológicos. Finalmente, en técnicas de oxidación avanzadas pueden incluirse las nano-técnicas y la fotocatalisis. La Tabla 5 resume las ventajas y los inconvenientes de las tecnologías más empleadas para eliminar contaminantes.

Tabla 5. Resumen de los métodos más empleados de eliminación de P y elementos traza. (Modificada de Morse et al., 1998).

Tecnologías de eliminación de contaminantes		
	Ventajas	Inconvenientes
Precipitación química	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Simplicidad de operación. ✓ Alta eficacia ✓ Menor tecnología establecida. ✓ Fácil de instalar y operar. ✓ La remoción en el caso del P puede ser elevada. 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ No es selectivo. ✗ Genera lodos con alto coste de tratamiento. ✗ Alto coste de reactivos. ✗ Largos tiempos de espera. ✗ Requiere productos químicos. ✗ Producción elevada de lodo. ✗ El P reciclable es variable.
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Alta capacidad de tratamiento, eficacia y selectividad. ✓ Rápida cinética. ✓ Resinas de larga duración y fácil regeneración. ✓ En el caso del P, la estruvita producida tiene un elevado potencial reciclable para la agricultura. 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Competencia entre metales pesados y otros cationes. ✗ Las resinas se ven afectadas por cambios en el medio y por la presencia de materia orgánica. ✗ Requiere productos químicos. ✗ Tecnología complicada.
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Fácil de operar. ✓ Muy efectivo a bajas concentraciones de metal. ✓ Posibilidad de recuperación de metales y de regeneración del adsorbente. ✓ Potencial para la recuperación de P con pocos productos químicos. 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Coste del adsorbente (puede ser elevado). ✗ Capacidad de adsorción dependiente del pH. ✗ Necesidad de eliminar los materiales en suspensión.
Filtración por membrana	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Altos niveles de remoción. ✓ Posibilidad de recuperación de metales. ✓ No produce alteraciones químicas de las aguas residuales. 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Alto coste material. ✗ Las membranas sufren deterioros por pH, microorganismos o elementos químicos. ✗ Necesita mantenimiento.
Tratamiento electroquímico	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Efectividad ✓ Posible recuperación de los metales. 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Alta inversión de capital inicial. ✗ Necesidad de suministro eléctrico.
Eliminación biológica	<ul style="list-style-type: none"> ✓ No necesita productos químicos. ✓ Posible eliminación de P y N. ✓ Mayor P reciclable. 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Tecnología más compleja de instalar y operar. ✗ El manejo de lodos puede ser más complicado.
Cristalización	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Puede adaptarse. ✓ Producto reciclable 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Requiere productos. ✗ Requiere habilidades de manejo y operación.

Para la eliminación del P las técnicas más utilizadas son la precipitación química (que es el proceso más efectivo y mejor establecido) y el intercambio iónico (que permite la recuperación de fosfato en forma de estruvita). Otras técnicas incluirían la cristalización, filtración por membrana, electrocoagulación, procesos biológicos basados en el crecimiento de la biomasa (bacterias, algas, plantas) y la adsorción (Sengupta y Beaudry, 2013; Adelagun, 2016). En relación con el Cr, la adsorción, la tecnología de membranas, la degradación fotocatalítica, el tratamiento electroquímico y las tecnologías microbianas son las más utilizadas, siendo la adsorción la más económica, factible y popular (junto con la tecnología de membranas) (Karimi-Maleh et al., 2021). Considerando el As, su forma trivalente tiene menos tendencia a la precipitación, adsorción o intercambio iónico, por lo tanto se aconseja realizar una oxidación inicial de arsenito a arseniato y posteriormente utilizar una de las técnicas habituales (precipitación, intercambio iónico, adsorción...) (Pous et al., 2015); se ha señalado la adsorción como la técnica más aconsejable para la eliminación de As debido a sus diversas ventajas, (alta eficacia, fácil manejo, rentabilidad y ausencia de producción de lodos). Recientemente, las nanopartículas están siendo investigadas como nuevos adsorbentes de contaminantes entre los que se encuentra el As (Nicomel et al., 2016; Bibi et al., 2017). Para la eliminación de F⁻ de las aguas, las tecnologías más usadas han sido el intercambio iónico y la ósmosis inversa, además de los tradicionales métodos de precipitación/coagulación. Actualmente, también la adsorción parece ofrecer los resultados más interesantes en la retención de fluoruro en términos de simplicidad de diseño, costo y operación (Bibi et al., 2017). En cuanto al Cd, los métodos de eliminación más utilizados también son el intercambio iónico, las tecnologías de membrana, la extracción con solventes y, principalmente, la precipitación. Más recientemente, la adsorción/bioadsorción está siendo muy utilizada (Khairy et al., 2014; Kulkarni, 2017). Dado que ninguna de estas técnicas es totalmente efectiva, muchos autores aconsejan utilizar métodos múltiples/integrados seguros y económicos para eliminar estos contaminantes (Irfan et al., 2021). Para la eliminación de Pb también se han usado muchos métodos (precipitación, técnicas de membrana, intercambio iónico, extracción por solventes, adsorción...); entre ellos, la coagulación resultó muy eficaz pero, al igual que lo comentado para otros elementos, la adsorción es la que presenta mayores ventajas (Kaushal y Singh, 2017). Las técnicas usadas para la eliminación del Ni también son variadas, entre ellas la elevación del pH hasta valores de 10 para que precipite como hidróxido (Coman et al., 2013). Las técnicas de membrana y la adsorción son utilizadas frecuentemente y, últimamente, los métodos biológicos están resultando muy eficaces y baratos. Estudios recientes aconsejan utilizar los métodos biológicos junto a las técnicas convencionales como una nueva estrategia de eliminación del Ni (Kumar y Dwivedi, 2021).

A continuación, se detallan más ampliamente las tecnologías más utilizadas.

1.4.1 Precipitación química/coagulación.

La eliminación del contaminante se realizaría por precipitación química tras la adición de una sal de metal al agua residual. De forma análoga, la floculación por coagulación involucra la adición de compuestos (generalmente sales metálicas) que promueven la aglomeración de finos

en flóculos más grandes, que pueden separarse fácilmente del agua por sedimentación, filtración o flotación (Verma et al., 2012; Alkhadra et al., 2022)

En el caso del P, de entre las sales de metal convencionales, el sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Muisa et al., 2020) y el cloruro férrico (FeCl_3) (Caravelli et al., 2010) se encuentran entre los más empleados en las plantas de tratamiento de aguas residuales; aunque también pueden emplearse sales de calcio o magnesio (Rittmann et al., 2011). Cuando el metal empleado para la precipitación es el Ca, el Mg o el NH_4 el lodo formado tras la precipitación puede usarse como fertilizante (estruvita) (Le Corre et al., 2009). Hay estudios que han conseguido una eficiencia del 80% en la eliminación del P mediante la producción de estruvita (Ghosh et al., 2019). Existen distintos factores que pueden condicionar la cantidad de P eliminado mediante precipitación, como pueden ser el pH o la relación inicial entre el metal y el P (Caravelli et al., 2010).

En el caso del Cr (VI), una vez reducido a la forma trivalente, se le añaden diferentes reactivos que provocan la formación y precipitación de compuestos insolubles de Cr. Entre los reactivos que se pueden emplear en la precipitación química del Cr se encuentran el óxido de magnesio; el hidróxido de sodio o de calcio, en los que el Cr precipita como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y el sulfato de plomo, precipitando el Cr en forma de PbCrO_4 (Peng et al., 2018a; Peng y Guo, 2020).

En relación al As, los productos químicos de uso común son las sales de aluminio como el sulfato de aluminio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$] y las sales férricas como el cloruro férrico [FeCl_3] o el sulfato férrico [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$]. Ambas sales han demostrado ser coagulantes eficientes para la eliminación de arsénico tanto a altas como a bajas concentraciones del elemento (Zakhar et al., 2018).

En cuanto al Cd, se utilizan para su precipitación distintos compuestos, entre ellos, hidróxido de Na, cal y acetato de bario (Rao et al., 2010), mientras que para la precipitación de Pb es muy eficaz la adición de minerales fosfatados como el apatito y también el óxido de Mn (Hettiarachchi, et al., 2000; Zeng et al., 2017).

El principal inconveniente de este método es que da como resultado la generación de nuevos lodos con sus correspondientes inconvenientes de tipo ambiental y que requerirán de tratamiento posterior (Bunce et al., 2018), además del alto coste de algunos reactivos. Entre las ventajas destacan principalmente su simpleza y fácil implementación, así como su alta eficacia.

1.4.2 Intercambio iónico.

El intercambio iónico es un mecanismo basado en una reacción química reversible que implica un intercambio de iones entre dos electrolitos o entre una solución electrolítica y un complejo. Los iones disueltos en agua pueden intercambiarse con otros iones de cargas similares adheridos a la superficie o al interior de las resinas de intercambio iónico sólidas, insolubles e inmóviles, manteniendo la electroneutralidad (Li et al., 2014; Bashir et al., 2019).

Existe una amplia gama de resinas disponibles en la actualidad: naturales y sintéticas, orgánicas e inorgánicas, aniónicas, catiónicas y anfóteras. Los materiales de intercambio más comúnmente utilizados incluyen resinas orgánicas sintéticas, zeolitas, materiales híbridos y matrices tridimensionales inorgánicas (Bashir et al., 2019). Las resinas naturales están siendo muy utilizadas debido a su bajo coste y su gran abundancia, aunque hay que tener en cuenta que la captación de metales pesados por parte de las resinas de intercambio iónico depende del pH, la

temperatura, la concentración del metal inicial y el tiempo de contacto (Gode y Pehlivan, 2006). Del mismo modo, las zeolitas se usan ampliamente como material de intercambio iónico ya que demuestran una alta capacidad de intercambio catiónico en diversas condiciones y una alta selectividad por los metales pesados (Gedik y Imamoglu, 2008; Bashir et al., 2019). Este método de intercambio iónico también se está usando para la eliminación de P (Zahed et al., 2022)

Entre las ventajas de este método se encuentran su eficacia en la eliminación del contaminante, la alta capacidad de tratamiento y rápida cinética (Kang et al., 2008). Entre los inconvenientes destacan, la competencia entre los metales pesados y otros cationes; que las resinas se ven afectadas por cambios en el medio y por la presencia de materia orgánica y su eficacia disminuye según aumentan las concentraciones del metal a eliminar, ya que las resinas se saturan pronto de contaminante y es necesario regenerarlas.

1.4.3 Tecnología de membrana.

Consiste en la utilización de membranas semipermeables, que actúan como una pared o un filtro que dejará pasar el agua, mientras retiene los sólidos suspendidos y otras sustancias. En estas condiciones, el contaminante no puede atravesar la membrana, mientras que el líquido portador sí lo hace (Kocurek et al., 2014).

Los procesos más empleados de filtración por membrana son (Kocurek et al., 2014; Malik et al., 2019; Sandoval-Olvera et al., 2019):

- Ultrafiltración y microfiltración. Son métodos muy similares a la filtración básica, basando la separación en el efecto tamiz. En la ultrafiltración, la membrana permeable se utiliza para separar metales pesados o macromoléculas en función del tamaño de los poros y el peso molecular. Las presiones de trabajo son bajas.
- Ósmosis inversa: El mecanismo no se basa en el efecto tamiz sino en la difusión, la diferencia de presión a través de la membrana supera el gradiente de presión osmótica lo que favorece que el solvente pase a través de la misma y las especies disueltas queden atrapadas en ella. Este método también elimina materia orgánica disuelta y otras sales inorgánicas (cloruros, nitratos, sulfatos y nitrógeno amoniacal), por lo que cada vez es una opción más popular en tratamientos de ingeniería química y ambiental.
- Nanofiltración: El principio es el mismo que para la ósmosis inversa, pero trabaja con menores presiones y, además, la membrana presenta una estructura más abierta. En general, tiene una capacidad de separación más baja, sobre todo para los iones monovalentes, mientras que en el caso de iones polivalentes la eficacia es comparable a la de la ósmosis inversa.
- Electrodialisis: En este mecanismo es un campo eléctrico continuo el que actúa como fuerza impulsora capaz de transportar los iones a través de la membrana de intercambio iónico.

Ya hay estudios que combinan varios de estos procesos, como nanofiltración y microfiltración, obteniendo buenos resultados en la eliminación, por ejemplo, del Cr sobre todo a pH alcalino (Zolfaghari y Kargar, 2019).

En general, todas las técnicas de filtración por membrana presentan una alta eficacia de separación. Además, entre las ventajas de la aplicación de este método están la ausencia de

cargas contaminantes y menor gasto energético y coste operativo que el de muchos otros métodos de eliminación de contaminantes (Choudhury et al. 2018; Kumar et al. 2019). Entre los inconvenientes está el que la membrana se ensucie y/o degrade como consecuencia del pH o la presencia de microorganismos (Shahid et al, 2020), lo que demanda el uso de agentes desincrustantes o la implementación de soluciones para su limpieza.

1.4.4 Tratamiento electroquímico.

De forma general, este tratamiento se basa en la transferencia de electrones y consiste en hacer pasar una corriente continua a través de una solución acuosa que contiene iones metálicos entre las placas de un cátodo y un ánodo insolubles. Los iones metálicos cargados positivamente quedarán adheridos al cátodo cargado negativamente (Tran et al., 2017; Shrestha et al., 2021). En el pasado los tratamientos electroquímicos más utilizados eran la electrocoagulación, electroflotación y electrooxidación, pero últimamente, se han propuesto una variedad de técnicas innovadoras basadas en la electrocinética o la electrosorción. Los sistemas electroquímicos utilizan corrientes eléctricas para eliminar los contaminantes, ya sea mediante electrolitos, atrapándolos electroquímicamente en dobles capas eléctricas (Suss et al., 2015) o intercalándolos en electrodos sólidos (por ejemplo, materiales compuestos de estructuras bidimensionales). El primero de estos mecanismos se encuadra en procesos electrocinéticos y los dos restantes se trata de mecanismos de electrosorción.

Las principales ventajas de estos métodos son: la alta selectividad de metales, no emplea productos químicos, alta eficacia, rápido y bien controlado y baja producción de residuos. En cuanto a las limitaciones: se trata de un proceso sensible al pH y de alto coste (reemplazamiento de electrodos costosos, requerimientos de energía...) (Shrestha et al., 2021).

1.4.5 La adsorción como método de descontaminación. Uso de bioadsorbentes.

Durante los últimos años el método de adsorción ha sido probado para la eliminación de contaminantes en el medioambiente ya sea del aire, del agua o del suelo, demostrando gran eficacia, bajo costo de instalación, un alto rendimiento y un diseño operativo sencillo (Rathi y Kumar, 2021), por lo que se ha convertido en uno de los métodos más ampliamente usados para la eliminación de contaminantes, tal y como ya se ha indicado previamente.

La adsorción es un proceso de separación mediante el cual ciertos componentes de una fase fluida son transferidos a un sustrato sólido, quedando física o químicamente enlazados en la superficie del adsorbente (Tenorio, 2006; Han et al., 2021). La adsorción puede ser resultado de interacciones de van der Waals y fuerzas electroestáticas (adsorción física o fisisorción) o puede ser resultado de enlaces químicos (adsorción química o quimisorción) (Rathi y Kumar, 2021). La quimisorción es más lenta que la fisisorción y normalmente se genera una monocapa en la superficie del adsorbente, mientras que en la fisisorción normalmente aparece en esa superficie una multicapa (Kecili y Hussain, 2018). Estos dos tipos de adsorción no tienen por qué darse de forma independiente; en los sistemas naturales es frecuente que ambos se den en la misma superficie (Tenorio, 2006). Diferencias en el peso molecular o en la polaridad conllevan que unas moléculas sean retenidas más fuertemente que otras, lo que hace que este proceso sea selectivo (Martínez y Rus, 2004).

Los parámetros clave que afectan al proceso de adsorción son fundamentalmente las propiedades de los compuestos que se quieren extraer, las características del adsorbente y las condiciones de contacto entre las fases fluida y sólida (pH de la disolución, temperatura, dosificación del adsorbente, tiempo de contacto y competición de varios solutos) (Bendjabeur et al., 2017). Propiedades del adsorbato como el peso molecular, concentración, grupos funcionales, solubilidad en el líquido y, las propiedades del sólido adsorbente, tales como distribución de tamaño de poros y los grupos químicos de superficie, determinan una mayor o menor afinidad del adsorbato por el sólido adsorbente (Wang et al., 2007).

Básicamente, los adsorbentes se clasifican en tres tipos. (i) Adsorbentes sintéticos (ii) Adsorbentes inorgánicos naturales y (iii) Adsorbentes orgánicos naturales (Hoang et al., 2018). Entre los primeros se incluyen materiales similares al plástico como polietileno, polipropileno, espuma de poliuretano, espuma de poliéster, poliestireno y fibras de nailon, muy adecuados como adsorbentes. Así, Bhaumik et al. (2012) obtuvieron una alta y selectiva adsorción de Cr(VI) por nanofibras sintéticas, con los máximos valores a pH=2; sin embargo, no son biodegradables y su producción normalmente es bastante costosa. Con relación a los adsorbentes inorgánicos naturales, se podrían señalar materiales como sílica gel, alúmina activada, zeolitas y el carbón activo, siendo este último uno de los materiales más utilizados como adsorbente de metales pesados debido, principalmente, a su gran contenido en microporos y mesoporos. Muchos son los autores que han estudiado la capacidad del carbón activo fabricado a partir de diversos materiales, para eliminar distintos metales como el Cr, Pb, As etc. (Khezami & Capart, 2005; Mohan et al., 2014; Enniya et al., 2018; Wu, et al., 2020), encontrando que la máxima adsorción de este elemento se produce a valores de pH bajos. A pesar de las ventajas expuestas, alguno de los inconvenientes que se señalan son su incapacidad de eliminar los metales pesados a bajas concentraciones (Álvarez-Ayuso y Nugteren, 2005) y su alto coste (Wang et al., 2007), sin embargo, actualmente, existen carbones activos de menor coste cuya eficacia como adsorbentes viene avalada por varios estudios (Enniya et al., 2018; Wu, et al., 2020). Dentro de los materiales carbonosos, los nanotubos de carbono son relativamente nuevos y, al igual que los anteriores, han sido ampliamente estudiados, demostrando poseer un gran potencial para la eliminación de metales pesados (Pillay et al., 2009; Hosseinzadeh et al., 2018).

La necesidad actual de encontrar métodos económicos y efectivos para el tratamiento de los contaminantes, aún más en el caso de los metales pesados, ha propiciado el incremento de los estudios biotecnológicos. Las biotecnologías se pueden englobar en dos grandes campos: la bioacumulación y la bioadsorción. La primera consiste en la eliminación de metales pesados mediante la actividad metabólica de un organismo vivo. En la bioadsorción la captación de los iones metálicos se realiza de forma pasiva, no está controlada metabólicamente. Durante ese proceso existe una fase sólida (bioadsorbente) y una fase líquida que contiene las especies disueltas que van a ser adsorbidas (sorbato). La calidad del adsorbente estará determinada por la cantidad de sorbato que pueda atraer y retener de forma inmovilizada (Davis et al., 2003; Kanamarlapudi et al., 2018). Los mecanismos a través de los cuales determinadas biomásas inactivas o muertas retienen diversos contaminantes son muy variados, destacando: la adsorción física, el intercambio iónico, la precipitación o la quelación (Gravilescu, 2004; Baytak y Türker, 2005; Zhang y Banks, 2006):

- Adsorción física: debida a las fuerzas de Van der Waal, siendo este un proceso rápido pero reversible.
- Intercambio iónico: Se produce un intercambio entre los iones de la biomasa y los iones metálicos. También es rápido y reversible.
- Quelación o complejación: Formación de complejos mediante la unión del metal a los centros activos de la pared celular de la biomasa, a través de enlaces químicos.
- Precipitación: Implica que una sustancia pase de encontrarse en disolución a encontrarse en fase sólida, aunque siga en el seno del líquido.

Los mecanismos anteriores no aparecen con exclusividad, es frecuente que dos o varios de ellos puedan aparecer de modo simultáneo. En algunos casos es complicado aislar cuál de ellos ha tenido lugar (Ho et al, 2001).

Estos materiales biológicos que se utilizan para eliminar los contaminantes de una solución (bioadsorbentes), incluyen biomateriales como desechos agrícolas, algas, desechos bacterianos e industriales. Todos ellos son interesantes ya que provienen de fuentes renovables, baratas, biodegradables, que no generan contaminantes secundarios después de su uso completo, permiten dar solución al aprovechamiento de un residuo que, de otro modo, podría no ser reutilizable y ayudan a incrementar la sostenibilidad de los sectores productivos afectados por esta problemática (Núñez-Delgado, et al., 2015; Adewuyi, 2020).

Se han estudiado diferentes tipos de materiales biológicos como adsorbentes de fósforo en diversos países; entre ellos están el biocarbón (Yin et al., 2017), cáscara de nuez de palma y cáscara de coco (Lee et al, 2018a), ceniza de cáscara de huevo (Torit et al., 2019), serrín y cáscara de cacahuete (Nkansah, et al., 2019), semillas de *Moringa oleifera* (Kumar y Kumar, 2021), microalgas (Sarkheil et al, 2022), hojas de diversas especies vegetales (*Moringa oleifera*, *Cymodocea rotundata* o mango entre otras) (Soumya et al., 2015; Dey y Haripavan, 2022). Muchos de estos estudios concluyen que la capacidad de adsorción de esos bioadsorbentes depende tanto del tipo de residuo empleado, la cantidad inicial del contaminante y del tiempo de contacto con el mismo. Además de las características anteriormente citadas, las condiciones de almacenamiento del bioadsorbente, el pH o la temperatura también son factores influyentes. La inmovilización del P, bien sea por parte del suelo o por acción de los bioadsorbentes, podría tener una doble ventaja, en un primer momento la adsorción del mismo, evitando su paso a las aguas y disminuyendo los riesgos de contaminación derivada de los procesos de eutrofización, y una posterior recuperación del mismo a través de su desorción, reduciendo la dependencia de los fertilizantes artificiales y, por tanto, de su importación, con los beneficios económicos que podrían derivarse de ello.

En el caso de los contaminantes metálicos, se han realizado muchas revisiones donde se analizan los biosorbentes más adecuados para su eliminación (Demirbas, 2008; Abbas et al., 2014; Oyewole et al., 2019; Rana et al., 2021; Bilal et al., 2021). Entre estos, están diferentes tipos de biomasa procedentes de productos agrícolas como paja de arroz, cáscara de coco, café en polvo de desecho, hojas de plantas secas, lana, cáscaras de semillas de algodón y desechos de té. Se ha visto que son muy eficaces los adsorbentes ricos en material lignocelulósico, al ser este el principal responsable de la adsorción de metales pesados. También se han usado lodos de depuradora y células microbianas como bacterias, hongos, algas, levaduras y turba, residuos

industriales, especialmente de la industria alimentaria y de fermentación, otros materiales polisacáridos, etc.

Los biosorbentes acumulan metales pesados principalmente a través de adsorción, complejación, quelación, precipitación, procesos de intercambio iónico e interacciones fisicoquímicas entre metales y grupos funcionales (hidroxilo, carboxilo, aminas, sulfuros, cetonas, aldehídos) presentes en las membranas celulares (Rana et al., 2020). Se puede aplicar una gran variedad de métodos de tratamiento fisicoquímicos para modificar la porosidad de la biomasa y el área superficial, aumentando, así, el número de sitios de adsorción disponibles y los grupos funcionales de unión en las superficies bioadsorbentes desarrolladas (Bilal et al., 2021)

Las aplicaciones de biosorbentes en la eliminación de metales pesados han mostrado mejores beneficios económicos y ambientales que otros adsorbentes convencionales. Las múltiples ventajas que presenta la bioadsorción la han situado como uno de los métodos más prometedores a la hora de tratamiento de los contaminantes, lo que requiere la selección del bioadsorbente más adecuado, así como la realización de múltiples estudios que optimicen el proceso y se adapten lo mejor posible a la realidad de su uso (Bilal et al., 2021; Zamora-Ledezma et al., 2021).

Para elegir un bioadsorbente adecuado es importante tener en cuenta factores como el origen, los costes de preparación y su rendimiento. Vieira y Volesky (2000) señalan como deseable que los adsorbentes empleados procedan de organismos fácilmente disponibles o que se encuentren en grandes cantidades; con gran capacidad de reproducción o cultivados para ser utilizados como bioadsorbentes o subproductos procedentes de actividades industriales, con lo que su coste será bajo o nulo. Además, es necesario que tengan una elevada capacidad para eliminar contaminantes. En este sentido, el grupo de investigación en el que se realizó esta Tesis Doctoral, ha estudiado previamente la posibilidad de utilizar distintos adsorbentes y bioadsorbentes abundantes en la región, para la eliminación de diferentes contaminantes. Peña-Rodríguez et al. (2010; 2013), utilizaron conchas de mejillón calcinadas para adsorber Hg, obteniendo retenciones superiores al 95% del Hg añadido, lo que la convierte en un material interesante para descontaminar áreas afectadas por concentraciones elevadas de este elemento. Estudios posteriores encontraron que la adición de la concha del mejillón mezclada con otros residuos podía ser efectiva en la adsorción de Pb, As, Hg, Cu, Cr, Cd (Vega et al., 2009; Fernández-Pazos et al., 2013; Ramírez-Pérez et al., 2013). Osorio et al., (2014) y Seco-Reigosa et al. (2013a y b, 2014, 2015) estudiaron la retención de As, Hg y Cr en suelos forestales, de viñedo y sobre materiales graníticos, utilizando distintos adsorbentes (concha de mejillón y residuos producidos en su tratamiento, serrín, etc.), encontrando una adsorción de As y Hg generalmente superior al 90%, mientras que la retención de Cr era en torno al 30% (Seco-Reigosa et al., (2014). Rivas-Pérez et al. (2015) se centraron en la competencia en la adsorción entre el As(V) y el P en suelos forestales, suelos de viñedo, materiales graníticos, piríticos, concha de mejillón, cenizas de concha de mejillón, serrín de pino y finos del procesado de la pizarra.

Otros residuos forestales muy abundantes en zonas como Galicia son la corteza de pino y las cenizas procedentes de la combustión de madera. La corteza de pino procede del descortezado de la madera, principalmente de *Pinus pinaster*, produciéndose unas 350.000 t de este residuo, del que, la mayor parte, se quema para la producción de energía (Jerez, et al., 2009) y el resto se

descompone en el monte o en el aserradero de manera natural. Sin embargo, la estructura de este material sugiere su potencial uso como cambiador iónico (Adler, 1977). En cuanto a las cenizas de combustión de madera, son también un residuo que ha visto incrementada la cantidad generada del mismo debido al uso generalizado de madera para la producción de energía (fábricas de tableros y pasta de papel), así como su creciente empleo en calderas de biomasa de edificios públicos y viviendas. El alto coste de su almacenamiento y gestión fomentan la búsqueda de alternativas, como sería su uso como bioadsorbente, que hasta ahora se han centrado en el reciclaje agronómico.

1.4.5.1 Ajuste de los datos de adsorción a las isothermas de Langmuir y Freundlich.

Las reacciones de adsorción-desorción del P y elementos traza se pueden describir mediante isothermas de adsorción o desorción, es decir, utilizando una representación gráfica que relaciona la cantidad de una sustancia adsorbida en una interfase con su concentración en equilibrio en el medio que está en contacto con la interfase, a una temperatura constante. Esa concentración depende, además del adsorbato implicado y de los cambios en la estructura cristalina de ciertos componentes de la fase sólida, de los factores comentados anteriormente (pH, procesos redox, presencia y abundancia de iones competitivos), que influirán, entre otros procesos, en la carga superficial. Las isothermas de adsorción, ajustadas a modelos matemáticos como los de Freundlich y Langmuir, han sido ampliamente empleadas para estudiar los mecanismos de adsorción de diferentes elementos, como el P y los elementos traza (Zhou et al, 2005; Jiang et al, 2019; Omari et al., 2019). El ajuste de los datos a la ecuación de Langmuir posibilita, además, el cálculo de un valor máximo de adsorción para el adsorbente investigado, ya que la ecuación de ajuste del propio modelo así lo recoge. Aunque en un principio, la isoterma de Langmuir fue desarrollada para la adsorción de gases sobre sólidos, ha sido frecuentemente utilizada para describir la adsorción de líquidos y de iones en solución sobre superficies de sólidos. Este modelo considera la existencia de una adsorción ideal en monocapa sobre superficies homogéneas. La ventaja del uso de esta isoterma radica en la posibilidad de calcular la capacidad máxima de adsorción de fósforo y una constante relacionada con la energía de adsorción de sus especies aniónicas. En cuanto a la isoterma de Freundlich, es adecuada para adsorciones no ideales sobre superficies heterogéneas y asume que hay un gran número de sitios diferentes disponibles actuando simultáneamente, cada uno con una energía libre de sorción diferente; este modelo no describe un límite en la capacidad de adsorción, considerando, teóricamente, que la cantidad adsorbida puede ser infinita según aumente la concentración del soluto (García-Zubiri et al., 2009; Mu y Sun, 2019). En la sección de Métodos se describen las ecuaciones de cada uno de los modelos.

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.

2.1 JUSTIFICACIÓN.

El desarrollo de la humanidad, especialmente en los últimos dos siglos, ha estado acompañado de graves alteraciones en los ciclos naturales, provocando importantes efectos negativos en el medio ambiente. Entre estas alteraciones se encuentra la introducción de componentes tóxicos en el medio natural, que, si superan la capacidad de depuración de los ecosistemas receptores, dará como resultado la acumulación de estos tóxicos y la aparición de las alteraciones medioambientales. Dentro de estos contaminantes, cabe destacar diferentes metales pesados/metaloideos solubles en forma catiónica (Hg, Cd, Ni, Pb, Cu, Zn, Mn) o aniónica (cromato, arseniato) y el F-, pero también nutrientes como el P que, añadido en concentraciones elevadas, puede causar también serios problemas ambientales. El conocimiento del origen de estos contaminantes, así como de su acumulación e interacción en el suelo, es prioritario en los estudios de control ambiental. Según la EEA (2019), la mayoría de los contaminantes anteriores no se degradan, son persistentes y tienden a acumularse en el medio; además, los metales pesados, incluso en cantidades bajas, pueden causar daños y efectos tóxicos en la flora y la fauna, así como en la salud humana al entrar en la cadena alimentaria. Todos estos elementos traza pueden acumularse directamente o a través de la atmósfera, en el suelo y en las aguas y pasar a la cadena trófica, biomagnificándose en los seres vivos de los estadios superiores, provocando graves alteraciones en estos organismos. En los seres humanos, los efectos están relacionados principalmente con problemas dermatológicos, endocrinos, hepáticos y en los sistemas nerviosos y cardiovascular. En muchos casos presentan características mutagénicas y cancerígenas.

El suelo puede ejercer un importante papel de filtro ante un aporte de contaminantes, adsorbiéndolos y evitando su paso a las aguas. Pero la capacidad de adsorción del suelo tiene un límite que va a estar determinada por sus propiedades y por el tipo de contaminante. Por ello, se hace necesario la búsqueda de estrategias de eliminación de estos contaminantes en los distintos compartimentos ambientales. Entre las técnicas que se están considerando como más efectivas y económicas se encuentra la adsorción. En concreto en la bioadsorción la retención de los contaminantes se realiza utilizando distintos biomateriales residuales. Se aconseja que estos bioadsorbentes se elijan dentro de materiales que se produzcan abundantemente en el área, lo que permitirá su valorización de forma más económica y sostenible medioambientalmente. Como se ha comentado con anterioridad, el uso de bioadsorbentes para minimizar los efectos de contaminantes ya ha sido estudiado con anterioridad por diversos autores, la viabilidad del uso de residuos como la concha del mejillón, las cenizas procedentes de la combustión de la madera, la corteza de diferentes especies forestales, la paja de trigo o los residuos de cáñamo, entre otros, así como diferentes mezclas de residuos podrían dar buenos resultados en el caso del tratamiento de la contaminación por P y distintos elementos traza en diferentes suelos de Galicia. Por tanto, es importante estudiar las propiedades adsorbentes de los subproductos seleccionados, a la vez que se ha de determinar hasta qué punto es estable esa adsorción.

2.2 OBJETIVOS GENERALES.

Los objetivos generales de este trabajo son:

1. Estudiar los procesos de adsorción de P en suelos, materiales residuales/subproducto y mezclas de distintos residuos.
2. Estudiar los procesos de adsorción/desorción de elementos traza (F, Cr, As Ni, Cd y Pb) en suelos, materiales residuales/subproducto y suelos enmendados con materiales residuales.
3. Ajustar los resultados de adsorción a las isothermas usadas más comúnmente en este tipo de estudios (Langmuir y Freundlich), para predecir hasta qué punto se saturan los distintos materiales por estos elementos.

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

Los objetivos específicos de este trabajo son:

1. Estudiar la capacidad de adsorción de P a medida que incrementa la concentración de P añadido en suelos (forestal y de viñedo), en varios subproductos y residuos (material pirítico, material granítico, finos del procesado de la pizarra, concha de mejillón fina y gruesa, ceniza procedente de la calcinación de concha de mejillón, serrín de pino), así como en tres mezclas de residuos (que incluyen lodos de depuradora, ceniza de concha de mejillón y concha de mejillón calcinada o ceniza de madera de pino).
2. Estudiar los efectos del pH y el tiempo de incubación sobre la adsorción de P en los suelos, residuos y mezclas de residuos anteriormente señalados.
3. Estudiar la retención/liberación de elementos traza (F, Cr, As Ni, Cd y Pb) en suelos (forestal y de viñedo), material pirítico, y diferentes residuos/subproductos (concha de mejillón, ceniza de roble, corteza de pino y residuo de cáñamo).
4. Estudiar la retención/liberación de elementos traza (F, Cr, As Ni, Cd y Pb) en suelos y material pirítico enmendados con 48 t ha⁻¹ de cada uno de los tres subproductos (individualmente) que mostraron los mejores resultados con respecto a la retención de estos elementos.
5. Ajustar los resultados de adsorción a las isothermas usadas más comúnmente en este tipo de estudios (Langmuir y Freundlich), para predecir hasta qué punto se saturan los distintos materiales por estos elementos.

3.MATERIAL Y MÉTODOS

3 MATERIAL Y MÉTODOS.

3.1 MATERIALES.

En los ensayos que se realizaron en los diferentes trabajos que componen la presente Tesis Doctoral, se emplearon dos suelos naturales: uno forestal dedicado a la producción de *Eucalyptus globulus* y otro agrícola destinado a viñedo; materiales residuales muy comunes en Galicia: material pirítico, material granítico, concha de mejillón, ceniza de calcinación de concha de mejillón, finos de pizarra, serrín de pino, corteza de pino, ceniza de roble, residuo de cáñamo y paja de trigo; mezclas de tres residuos en los que intervienen: lodos de depuradora, ceniza de concha, concha de mejillón calcinada y ceniza de madera.

Las muestras de suelo forestal proceden del horizonte A de un suelo desarrollado sobre granito en el municipio de San Cibrao (provincia de Lugo, España). Las de suelo de viñedo proceden del horizonte A de un suelo desarrollado sobre esquistos en Sober (provincia de Lugo, España).

El material pirítico procede de la escombrera de una mina de cobre (Touro, provincia de A Coruña, España). El material granítico era un horizonte C de un perfil de granito, hoy en día expuesto a la atmósfera después de la eliminación de los horizontes superiores, que fue muestreado en Santa Cristina (Ribadavia, provincia de Ourense, España). Los finos procedentes del procesado o labrado de pizarra provenían de la empresa de procesamiento de pizarra Europizarras S.L. (A Fonsagrada, provincia de Lugo, España).

En ambos suelos y en los materiales anteriormente mencionados, la recogida de muestras se realizó en zig-zag en los 20 cm superficiales, y se elaboraron muestras compuestas formadas cada una de ellas por 10 submuestras. Las muestras fueron transportadas al laboratorio para ser secadas al aire, tamizadas a través de una malla de 2 mm y almacenadas hasta su análisis. Para las determinaciones físico-químicas y la realización de los diferentes ensayos se utilizó la fracción menor de 2 mm.

En la presente tesis también se estudiaron una gran variedad de materiales residuales para ser utilizados como bioadsorbentes de fósforo y elementos traza. El serrín de pino usado es un producto comercial de la marca Vitakraft (Alemania). La concha de mejillón molida de granulometría fina (<1 mm) y de granulometría gruesa (0.5-3 mm) procede de la empresa Abonomar S.L. (A Illa de Arousa, provincia de Pontevedra, España). La ceniza de concha de mejillón procede de la empresa Calizamar S.L. (Boiro, provincia de A Coruña, España) y es el resultado de la calcinación de concha de mejillón. La corteza de pino, de la marca Geolia, se compró en establecimientos comerciales, el producto fue molido y tamizado, empleando para los análisis la fracción de tamaño de partícula <0.63 mm. La ceniza de roble procede de la caldera de combustión del hospital POLUSA de Lugo. El residuo de cáñamo, con un tamaño de partícula entre 0.63-5 mm, fue suministrado por una empresa dedicada a la elaboración de productos derivados del cáñamo, situada en Guitiriz (Provincia de Lugo, España). La paja de trigo procede de un proveedor local (Cospeito, Lugo, España), y fue secada, molida y tamizada (no lavada) usando para los análisis partículas entre 0.5-2.0 mm (que representan el 95% del peso inicial antes de la molienda).

Se realizaron, además, tres mezclas ternarias de residuos (M-32, M-58, M-78), dos de ellas elaboradas con lodo de depuradora y cenizas de concha del mejillón y concha del mejillón calcinada en dos proporciones diferentes (todo ello suministrado por la empresa Calizamar), y una tercera, a base de lodo de depuradora y cenizas de concha del mejillón con cenizas procedentes de la combustión de madera en una caldera de la Empresa Tablicia (Lugo). El porcentaje en peso sobre base seca de cada una de las mezclas fue el siguiente, Mezcla M-32: 45% de lodos de depuradora, 51% de ceniza de calcinación de concha y 4% de concha de mejillón calcinada; Mezcla M-58: 47% lodos de depuradora, 40% ceniza de calcinación de concha y 13% concha de mejillón calcinada; y Mezcla M-78: 47% lodos de depuradora, 48% ceniza de concha de mejillón, y 5% ceniza de madera procedente de una caldera de combustión (Tabla 1).

Tabla 1. Mezclas ternarias de residuos para los ensayos de adsorción y desorción de P.

Nomenclatura	Material 1	Material 2	Material 3
M-32	Lodo (45%)	Ceniza de calcinación de concha (51%)	Concha de mejillón calcinada (4%)
M-58	Lodo (47%)	Ceniza de calcinación de concha (40%)	Concha de mejillón calcinada (13%)
M-78	Lodo (47%)	Ceniza de calcinación de concha (48%)	Ceniza de combustión de madera (5%)

En los estudios de adsorción y desorción de Cr, F y otros elementos traza en suelos con enmiendas y no enmendados (Romar et al., 2018; Núñez-Delgado et al., 2017), a las muestras de suelo forestal, suelo de viñedo y material pirítico se les añadieron 48 t ha⁻¹ de los subproductos: ceniza de roble, concha fina de mejillón, residuo de cáñamo y/o corteza de pino (que fueron los subproductos que mayor eficiencia de adsorción mostraron en los estudios de los materiales individuales). Esas mezclas fueron agitadas durante 48 h para facilitar la homogeneización. Por lo tanto, en estos ensayos, aparte de los materiales individuales, hay nueve mezclas adicionales de materiales (es decir, suelo forestal, suelo de viñedo y material pirítico enmendado con cada uno de los tres subproductos).

La Figura 1 resume la localización de todos los materiales empleados para el estudio.

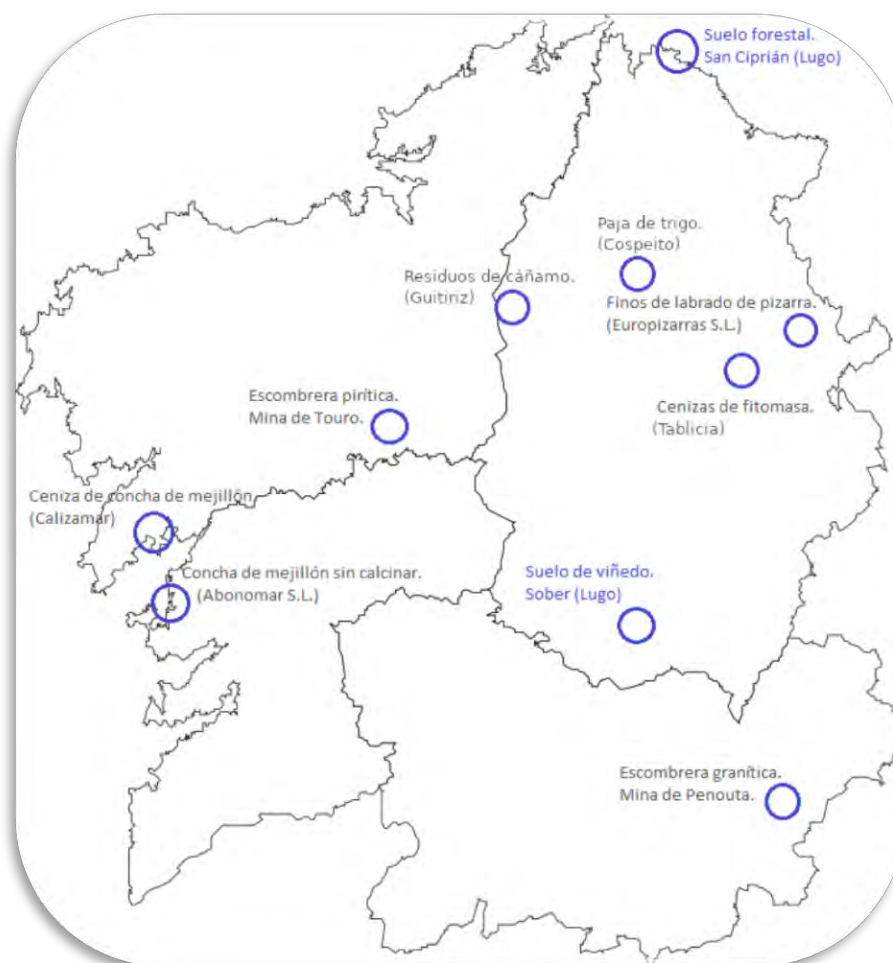


Figura. 1. Localización de los materiales empleados para los ensayos.

3.2 MÉTODOS.

3.2.1 Métodos generales.

La distribución del tamaño de partícula de las muestras de suelo forestal y de viñedo se determinó usando el procedimiento de la pipeta Robinson (Gutián y Carballas, 1976).

Los contenidos de C y N se analizaron con un autoanalizador elemental Tru Spec CHNS (LECO, USA) (Chatterjee et al., 2009). El pH en agua (10 gr de muestra sólida, con una relación sólido:líquido 1:2.5) se determinó con un pH-metro (modelo 2001, Crison, España) (McLean, 1982); el pH al que se produce el punto cero de carga del suelo (pH_{pzc}) también se determinó con el mismo pH-metro siguiendo el método de Mimura et al. (2010). Los cationes de cambio se desplazaron con una disolución de NH_4Cl 1 M, cuantificando Ca, Mg, y Al por un espectrómetro de absorción atómica, y Na y K por un espectrómetro de emisión atómica (AAAnalyst 200, Perkin Elmer, USA) (Sumner y Miller, 1996); la capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) fue calculada como la suma de todos esos cationes mencionados (Kamprath, 1970). El P disponible fue determinado según Olsen y Sommers (1982). La concentración total de P fue determinada por medio de un espectroscopio de luz visible (UV-1201, Shimadzu, Japón) después de una digestión de la muestra con ácido nítrico (65%) en un microondas (Tan, 1996). Las

concentraciones totales de Ca, Mg, Na, K, Al, Fe, Mn, As, Cd, Cr, Cu, Ni y Zn, fueron determinadas mediante un ICP de masas (820-NS, Varian, USA) después de una digestión de la muestra con ácido nítrico (65%) en microondas (Nóbrega et al., 2012). El Al y Fe no cristalinos totales (Al_0 , Fe_0) se obtuvieron realizando una extracción de oxalato amónico acidificadas a pH 3 con ácido oxálico, determinando el Al y Fe mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (Álvarez et al. 2012). Todos los procesos fueron realizados por triplicado.

3.2.2 Caracterización de los materiales usados.

La Tabla 2 muestra los resultados correspondientes a la caracterización química de las muestras de suelo (suelo forestal, suelo de viñedo y horizonte C sobre granito) y materiales residuales procedentes de la actividad minera (material pirítico y finos de pizarra). La distribución del tamaño de partícula en el suelo forestal es de: 65% arena, 20% limo y 15% arcilla, y en el suelo de viñedo es de: 73% arena, 12% limo y 15% arcilla. Por lo tanto, el contenido de arcilla fue coincidente en ambos suelos. Se clasifican texturalmente como franco-arenoso (Soil Survey Division Staff, 1993).

En el material pirítico, granítico y finos de pizarra, los bajos porcentajes de C y N (Tabla 2) ponen de manifiesto la escasa presencia de compuestos orgánicos en estos materiales. El suelo forestal presenta unos valores de C y N de 4.22% y 0.33%, respectivamente, valores normales en suelos forestales de Galicia (Macías y Calvo, 1992), mientras que en el suelo de viñedo estos porcentajes son de 2.94% y 0.23% para C y N, respectivamente (Tabla 2).

Como era de esperar, la escombrera presenta un pH en agua muy ácido (2.97) debido a la presencia de minerales piríticos cuya oxidación provoca una fuerte liberación de H^+ al medio, mientras que el pH más elevado se obtiene en los residuos de pizarra (Tabla 2). Los suelos forestal y de viñedo tienen carácter ácido; el mayor pH en el suelo forestal es debido a que previamente este suelo era un terreno agrícola que en su momento fue sometido a encalados. Este hecho también explica los resultados observados en el complejo de cambio, obteniéndose una mayor CICE en el suelo forestal, el cual presenta también la mayor cantidad de materia orgánica, como se comentó anteriormente. Aunque en los dos suelos el complejo de cambio está dominado por el Ca (Tabla 2), la concentración es claramente superior en el suelo forestal, presentando además una saturación en Al relativamente baja (24.41 %), menor que la del suelo de viñedo (43.26 %). Los residuos de pizarra presentan una CICE muy similar a la del suelo de viñedo y el complejo de cambio también presenta como catión dominante el Ca. El material pirítico y el granítico presentan una capacidad de intercambio catiónico muy baja y en ellos el catión predominante es el Al^{3+} , lo que conlleva altas saturaciones en Al del complejo de cambio. Teniendo en cuenta los límites indicados por Buol et al. (1975) para suelos de cultivo, el suelo forestal presentaría valores adecuados para Ca, Mg, y K cambiables, mientras que el suelo de viñedo sería deficitario en Mg cambiante. Se observa una alta concentración de P disponible extraído por el método Olsen y de algunos metales pesados, como el Cu, en el suelo de viñedo, lo que se puede relacionar con la adición de ciertos abonos y fitosanitarios, como el sulfato de cobre para tratar enfermedades fúngicas de la vid. La escombrera es un material deficitario en cationes básicos y en fósforo disponible, con altas concentraciones de metales pesados, especialmente de Cu, Fe y Cr totales, que son liberados en el proceso de oxidación de la pirita,

calcopirita y pirrotina presentes en este material (Álvarez et al., 1993). También se puede destacar en este material la presencia de elevadas concentraciones de Fe no cristalino (Fe_o), mientras que el suelo forestal presenta las concentraciones más elevadas de Al de baja cristalinidad (Al_o).

Tabla 2. Características generales de los suelos y materiales residuales estudiados (valores medios para tres réplicas, con coeficientes de variación siempre <5%).

	Suelo forestal	Suelo de viñedo	Material pirítico	Material granítico	Finos de pizarra
C (%)	4.22	2.94	0.26	0.11	0.2
N (%)	0.33	0.23	0.04	0.04	0.02
pH _{water}	5.65	4.48	2.97	5.72	8.61
pH _{pzc}	5.53	4.14	3.46	4.11	9.47
Ca _e (cmol kg ⁻¹)	4.37	1.78	0.36	0.18	4.31
Mg _e (cmol kg ⁻¹)	0.66	0.24	0.29	0.13	0.31
Na _e (cmol kg ⁻¹)	0.33	0.14	0.14	0.27	0.63
K _e (cmol kg ⁻¹)	0.60	0.83	0.24	0.31	0.31
Al _e (cmol kg ⁻¹)	1.92	2.28	2.86	1.63	0.01
C/C _e (cmol kg ⁻¹)	7.88	5.27	3.89	2.53	5.57
P _{olsen} (mg kg ⁻¹)	28.80	147.64	8.80	2.56	0.93
P _T (mg kg ⁻¹)	423.9	679.3	606.3	88.62	661.3
Ca _T (mg kg ⁻¹)	708.5	607.1	603	<0.01	2810
Mg _T (mg kg ⁻¹)	830.5	5003	8384	355	11797
Na _T (mg kg ⁻¹)	515.1	297.6	412	102	53.72
K _T (mg kg ⁻¹)	1544	5441	3186	1434	991.3
As _T (mg kg ⁻¹)	4.18	3.41	7	3	3.1
Cd _T (mg kg ⁻¹)	0.43	0.14	0.08	<0.001	95.18
Cr _T (mg kg ⁻¹)	18.35	41.44	99	3	54010
Cu _T (mg kg ⁻¹)	15.72	521.1	773	7	30.95
Ni _T (mg kg ⁻¹)	10.69	21.73	5	1	24737
Zn _T (mg kg ⁻¹)	36.74	49.57	58	18	36.89
Mn _T (mg kg ⁻¹)	92.99	305.4	296	24	28.46
Al _T (mg kg ⁻¹)	22676	25664	9624	5981	24737
Fe _T (mg kg ⁻¹)	9486	21284	135157	3505	54010
Al _o (mg kg ⁻¹)	4275	2003	563	1425	730.6
Fe _o (mg kg ⁻¹)	2333	1239	41860	224	1256

X_e: concentración intercambiable del elemento; X_T: concentración total del elemento; Al_o, Fe_o: extraído con oxalato amónico.

La Tabla 3 muestra los resultados correspondientes a la caracterización química de otros materiales que se van a utilizar como bioadsorbentes de fósforo y elementos traza. El contenido de C es elevado en los dos residuos agrícolas (cañamo y paja de trigo) y en dos de los forestales (corteza de pino y serrín), mientras que el otro residuo forestal (ceniza de roble) y los de la industria alimentaria (concha de mejillón y cenizas de concha) presentan menores concentraciones de carbono.

La corteza de pino presenta el pH en agua más bajo (3.99), y el serrín también tiene carácter ácido (pH = 4.91), mientras que la paja de trigo tiene un pH próximo a la neutralidad (7.12), y las cenizas, el cañamo y la concha de mejillón presentan un pH básico. Los valores de CICE presentan una tendencia similar al pH, siendo los más elevados en las cenizas y los más bajos en el serrín (Tabla 3). En la corteza y en la paja de trigo predomina el K en el complejo de cambio, mientras que en los otros residuos el Ca es el más abundante. La saturación del complejo de cambio por Al es del 11.9% en la corteza, siendo mucho menor en el resto de los materiales residuales. Los mayores niveles de P total se obtienen en las cenizas, en el cañamo, y en la paja de trigo.

En cuanto a los metales pesados totales, el elemento que predomina en todos los residuos es el Fe, seguido del Mn, el Zn y el Cu, con la excepción de la paja de trigo, en la que predomina el Mn, seguido de Fe, Zn y Cu. Destacan las cenizas por presentar concentraciones mucho más elevadas de prácticamente todos los metales pesados, así como de Fe y Al no cristalinos.

Tabla 3. Características generales de los bioadsorbentes estudiados (valores medios para tres réplicas, con coeficientes de variación siempre <5%).

	Concha gruesa	Concha fina	Ceniza de concha	Serrín de pino	Corteza de pino	Ceniza de roble	Residuo de cáñamo	Paja de trigo
C (%)	12.67	11.43	13.21	46.13	46.95	11.65	36.53	43.48
N (%)	0.36	0.21	1.13	0.03	0.32	0.21	2.81	0.55
pH _{water}	9.11	9.39	12.54	4.91	3.99	11.31	8.70	7.12
pH _{pzc}	9.72	9.94	12.87	4.24	4.00	12.52	9.00	6.68
Ca _e (cmol kg ⁻¹)	12.64	24.75	39.27	5.39	5.38	95.03	31.15	4.44
Mg _e (cmol kg ⁻¹)	0.58	0.72	7.47	1.37	2.70	3.26	3.67	2.22
Na _e (cmol kg ⁻¹)	5.24	4.37	19.92	0.66	0.46	12.17	4.19	1.03
K _e (cmol kg ⁻¹)	0.31	0.38	2.61	1.55	4.6	250.7	21.82	27.51
Al _e (cmol kg ⁻¹)	0.04	0.03	0	0.05	1.78	0.07	<0.001	0.00
ClCe (cmol kg ⁻¹)	18.82	30.25	69.28	9.02	14.92	361.2	60.83	35.20
P _{olsen} (mg kg ⁻¹)	23.21	54.17	534.6	11.47	70.45	462.83	339.48	314.1
P _T (mg kg ⁻¹)	186.5	101.5	1617	88.04	<0.01	663.7	1935	979.8
Ca _T (mg kg ⁻¹)	298085	280168	247859	8088	2319	136044	13258	2210.4
Mg _T (mg kg ⁻¹)	1020	980.6	5286	164.4	473.6	26171	6987	490.2
Na _T (mg kg ⁻¹)	5508	5173	8074	98.35	68.92	2950	663.0	250.1
K _T (mg kg ⁻¹)	80.57	202.1	896	540.7	737.8	99515	10438	10907.0
As _T (mg kg ⁻¹)	0.48	1.12	1.71	0.39	<0.001	8.36	0.76	0.05
Cd _T (mg kg ⁻¹)	0.02	0.07	63.09	50.82	0.13	19.93	0.08	0.08
Cr _T (mg kg ⁻¹)	1.32	4.51	4596	234.2	1.88	36.28	8.66	3.47
Cu _T (mg kg ⁻¹)	3.20	6.72	31.75	14.87	<0.001	146.33	18.06	2.93
Ni _T (mg kg ⁻¹)	5.64	8.16	3421	260.6	1.86	69.25	8.03	2.36
Zn _T (mg kg ⁻¹)	7.71	7.66	18.75	0	6.98	853.0	73.86	17.57
Mn _T (mg kg ⁻¹)	5.70	33.75	18.67	5.19	30.19	10554	577.1	304
Al _T (mg kg ⁻¹)	93.89	433.2	3421	260.7	561.1	14966	2307	147.7
Fe _T (mg kg ⁻¹)	170.37	1855	4596	234.2	169.8	12081	2061	76.79
Al _o (mg kg ⁻¹)	85.00	178.3	1733	112.5	315.0	8323	273.0	60.03
Fe _o (mg kg ⁻¹)	42.67	171.0	1659	15.62	74.2	4233	322.2	44.01

X_e: concentración intercambiable del elemento; X_T: concentración total del elemento; Al_o, Fe_o: extraído con oxalato amónico.

En la tabla 4 se puede observar la caracterización de las mezclas empleadas en el estudio de retención de P.

Tabla 4. Resultados de la caracterización química de las mezclas empleadas. Valores medios para 3 réplicas, con coeficientes de variación siempre <5%.

	Mezcla M-32	Mezcla M-58	Mezcla M-78
C (%)	15.53	15.47	20.6
N (%)	1.31	1.29	1.7
pH _{water}	8.04	7.97	7.98
pH _{pzc}	8.82	8.90	8.79
Ca _e (cmol kg ⁻¹)	49.17	46.84	50.59
Mg _e (cmol kg ⁻¹)	7.12	4.7	5.61
Na _e (cmol kg ⁻¹)	8.96	6.38	7.73
K _e (cmol kg ⁻¹)	2.92	1.84	2.1
Al _e (cmol kg ⁻¹)	0.01	0	0.01
ClCe (cmol kg ⁻¹)	68.17	59.76	66.04
P _{Olsen} (mg kg ⁻¹)	47.42	32.06	60.98
P _T (mg kg ⁻¹)	1898	1877	1826
Ca _T (mg kg ⁻¹)	154169	163374	136505
Mg _T (mg kg ⁻¹)	3046	4184	2347
Na _T (mg kg ⁻¹)	5280	4705	4901
K _T (mg kg ⁻¹)	534.71	462.6	619.09
As _T (mg kg ⁻¹)	9.8	9.2	10.5
Cd _T (mg kg ⁻¹)	0.17	0.18	0.18
Cr _T (mg kg ⁻¹)	4.56	4.4	4.25
Cu _T (mg kg ⁻¹)	10.69	9.58	12.72
Ni _T (mg kg ⁻¹)	4.2	4.01	3.73
Zn _T (mg kg ⁻¹)	49.35	47.97	51.4
n _T (mg kg ⁻¹)	46.93	54.1	50.23
Al _T (mg kg ⁻¹)	2460	2459	2380
Fe _T (mg kg ⁻¹)	1202	1245	1122
Al _o (mg kg ⁻¹)	469.4	627.3	688.2
Fe _o (mg kg ⁻¹)	858.92	594.69	122.2

3.2.3 Espectro de infrarrojos.

Además de los análisis generales, se determinaron los principales grupos funcionales presentes en cada material mediante un espectroscopio de infrarrojos con un equipo FTIR-Bomen MB 102 (ABB, Suiza). El espectro se obtuvo por transmitancia usando pastillas de KBr, realizando las determinaciones en la región entre 400 y 4000 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹. Las siguientes figuras (Figuras 2 a la 9) muestran los resultados para cada uno de los suelos y materiales empleados en esta Tesis Doctoral.

Suelo forestal.



Figura. 2. Espectro infrarrojo del suelo forestal.

En el suelo forestal y el de viñedo (Figuras 2 y 3), la banda de 3696 cm^{-1} se puede relacionar con la presencia de caolinita (Dapla et al., 2013). Saikia y Parthasarathy (2010) también indican que un espectro típico de caolinita debería presentar bandas a 3697 y 3620 cm^{-1} . Haberhauer y Gerzabek (1999) señalan que la banda de 3438 cm^{-1} corresponde a grupos hidroxilo, la de 1632 estaría relacionado con $\text{C}=\text{O}$ de carboxilatos y compuestos aromáticos, aunque también podría estar relacionado con $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ del agua (Saikia y Parthasarathy, 2010). Tinti et al. (2015) indican que una banda a aproximadamente 1400 cm^{-1} se corresponde con diferentes minerales arcillosos, mientras que una banda de alrededor de 1380 cm^{-1} se debe a un enlace coordinado del agua. Según Margenot et al. (2017), un solo pico ancho entre $1030\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$ puede relacionarse con una capa de filosilicatos 2:1. Haberhauer y Gerzabek (1999) indican que una banda alrededor de 1050 cm^{-1} podría ser indicativa de polisacáridos o de $\text{Si}-\text{O}$ de los minerales arcillosos y, bandas a unos 780 , 690 y 540 cm^{-1} se deberían a la arcilla, los minerales de cuarzo u otros materiales inorgánicos.

Suelo de viñedo.

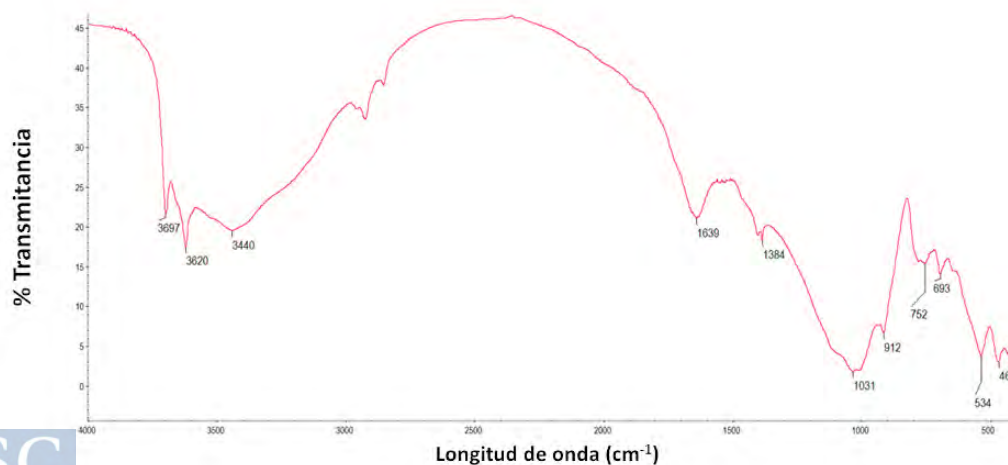


Figura. 3. Espectro de infrarrojo del suelo de viñedo.

Material pirítico.

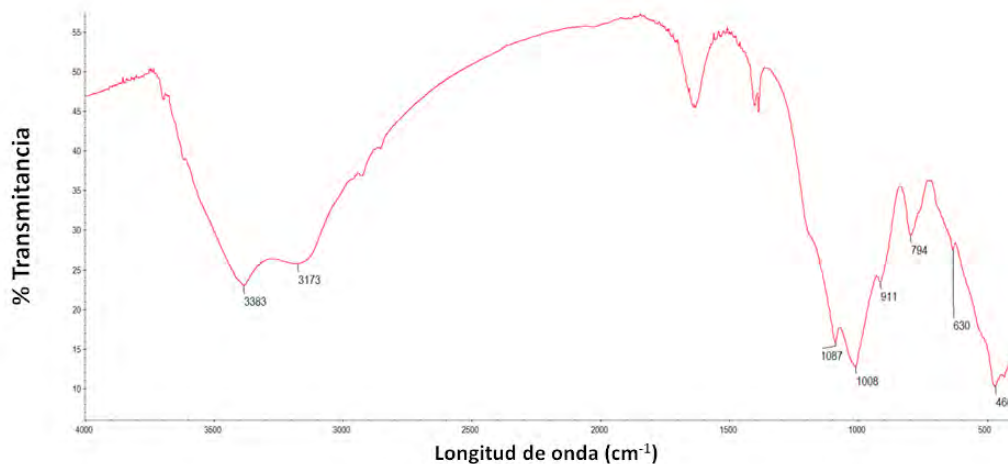


Figura. 4. Espectro de infrarrojo del material pirítico.

En el material pirítico (Figura 4), la banda de 3383 puede estar relacionada con enlaces O-H y N-H, y H-OH (Tinti et al, 2015; Margenot et al., 2017), la banda a 1087 cm^{-1} puede deberse a enlaces S-O o al fosfato (Pavia et al., 2010). Alejano et al. (2014) indicaron que las bandas características del grupo funcional SO (correspondientes al sulfato), se encuentran a 474, 512, 871 y 977 cm^{-1} , mientras que una banda a unos 3600 cm^{-1} se puede relacionar con los grupos OH en coordinación con los metales, lo que sería debido a los hidróxidos de hierro (frecuente después de alteración de pirita).

Concha fina de mejillón.

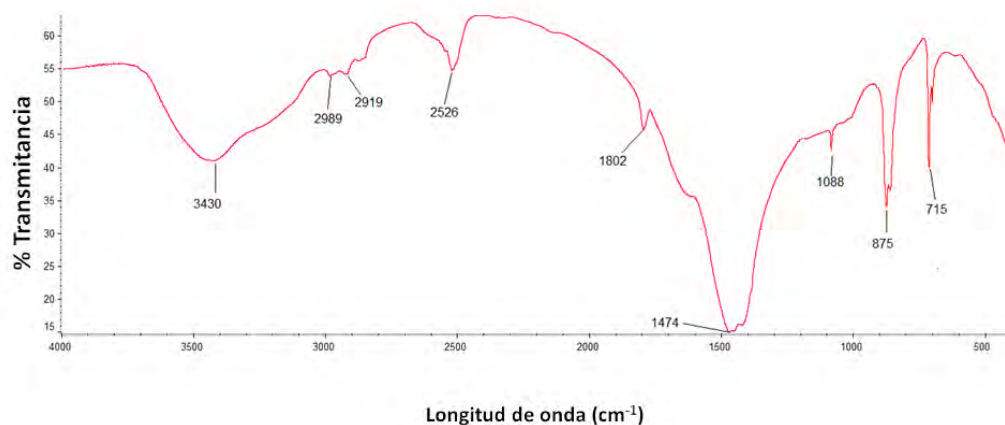


Figura.5. Espectro de infrarrojo de la concha fina de mejillón.

En la concha de mejillón, la banda en 3430 cm^{-1} puede estar relacionada con enlaces N-H, y en 2989 y 2919 cm^{-1} con grupos C-H. A 2526 cm^{-1} puede estar relacionado con la presencia de grupos carbonato (Movasaghi et al, 2008; Smidt and Meissl, 2007). La banda a 1802 cm^{-1} puede estar relacionada con la presencia de grupos C=O (Pavia et al., 2010). En 1474 cm^{-1} puede deberse a enlaces CH_2^- , y a 1088 cm^{-1} a S-O, o a fosfatos (Pavia et al., 2010). La banda de 875

cm^{-1} podría deberse a C-O en carbonatos, y en 715 cm^{-1} a enlaces N-H (Movasaghi et al, 2008; Smidt and Meissl, 2007).

Corteza de pino.

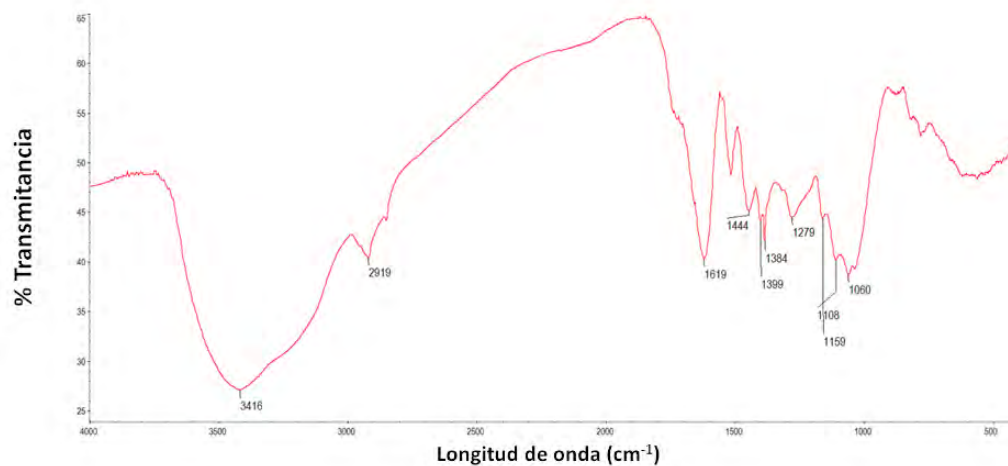


Figura.6. Espectro de infrarrojo de la corteza de pino.

En el caso de la corteza de pino (Figura 6), el espectro FTIR muestra detalles muy similares a los encontrados previamente por Brás et al. (2004). En concreto, la banda de 3416 cm^{-1} se debería al enlace entre el oxígeno e hidrógeno; la de 2919 correspondería al enlace C-H en las estructuras aromáticas y alifáticas; la situada en 1619 podría ser debida a vibraciones del aromático C=C; la banda en 1444 estaría causada por C-H; y la de 1159 podría relacionarse con C-O-C en celulosa y hemicelulosa (Brás et al., 2004). Fackler et al. (2010) indican que la banda en 1108 puede corresponder a la vibración del anillo de polisacáridos, mientras que la banda en 1060 puede deberse a la vibración de $\text{C}_3\text{-O}_3\text{H}$, principalmente de polisacáridos.

Ceniza de roble.

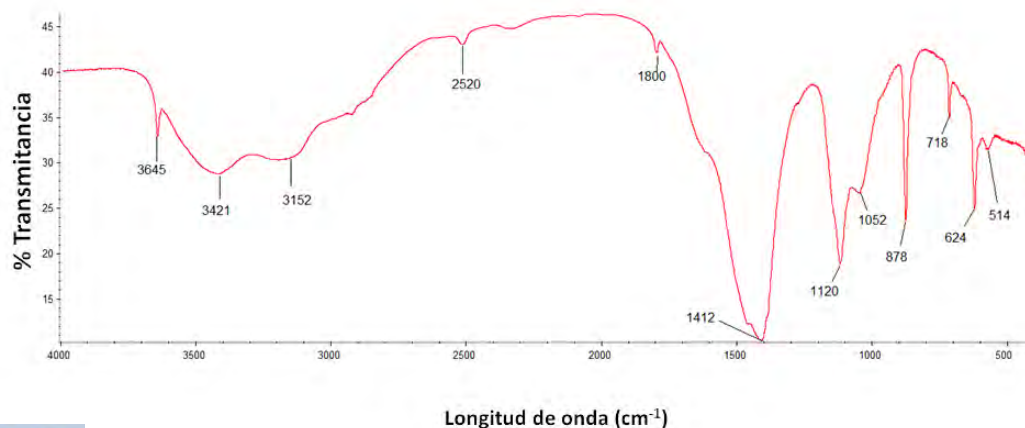


Figura 7. Espectro de infrarrojo de la ceniza de roble.

Respecto a la ceniza de roble (Figura 7), la banda de 3645 cm^{-1} se puede relacionar con el O-H de alcoholes primarios (Pavia et al., 2010). La banda en la región de 3421 cm^{-1} se puede atribuir a los enlaces O-H y N-H, debido a la presencia de grupos hidroxilo, carboxilo, amina y amida (Movasaghi et al, 2008; Smidt and Meissl, 2007; Pavia et al., 2010). La banda en 3152 cm^{-1} puede estar relacionada con grupos N-H de aminas y amidas primarias y secundarias (Pavia et al., 2010). La banda a 2520 cm^{-1} puede estar relacionada con enlaces O-H en ácidos carboxílicos (Pavia et al., 2010) o con carbonatos (Smidt and Meissl, 2007). La banda a 1800 cm^{-1} puede estar relacionado con la presencia de enlaces C=O en ácidos (Pavia et al., 2010). A 1412 cm^{-1} con la presencia de nitratos, y enlaces C-N, N-H y C-H (Movasaghi et al, 2008; Smidt and Meissl, 2007) o también con $-\text{CH}_3$ en los grupos alcano. La banda a 1120 cm^{-1} puede estar relacionada con la presencia de fluoruro, enlaces C-N de aminas, o enlaces C-O de alcoholes o ácidos carboxílicos (Pavia et al., 2010). También puede estar relacionado con los enlaces C-O-C, C-O o C-O-P (Movasaghi et al, 2008; Smidt and Meissl, 2007). La banda a los 1052 cm^{-1} puede sugerir un enlace C-O, grupos fosfato (Movasaghi et al, 2008; Smidt and Meissl, 2007) y sulfóxidos (Pavia et al., 2010), mientras la banda de 878 cm^{-1} puede deberse a enlaces C-O en carbonatos. La banda de 718 cm^{-1} puede deberse a enlaces N-H, a 624 cm^{-1} a enlaces S-O, y a 514 cm^{-1} pueden ser enlaces C=C (Movasaghi et al, 2008; Smidt and Meissl, 2007).

Residuo de cañamo.

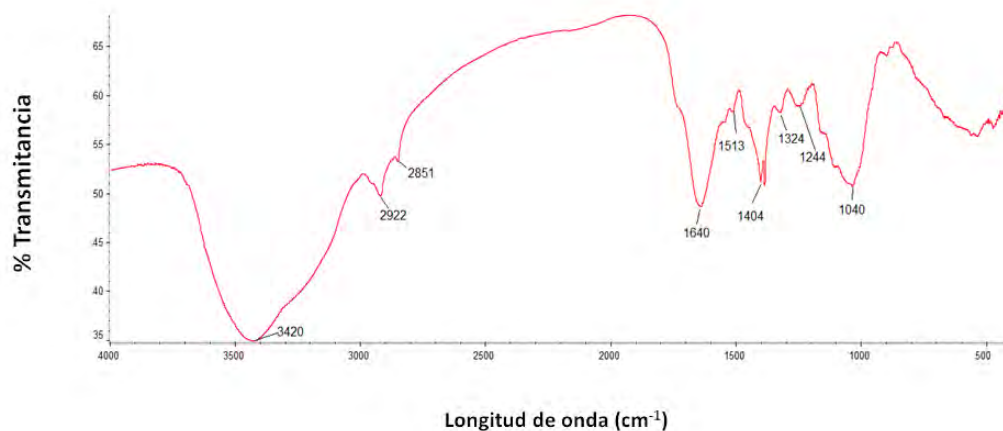


Figura 8. Espectro de infrarrojo del residuo de cañamo.

En cuanto al residuo de cañamo (Figura 8), la banda en la región de 3420 cm^{-1} se puede atribuir a enlaces O-H, lo que sugiere la presencia de grupos hidroxilo (OH^-) que se encuentran en la celulosa, la lignina y el agua (Smidt and Meissl, 2007; Tarley y Arruda, 2004; Rubio et al., 2013). Las bandas de 2922 y 2851 cm^{-1} se pueden relacionar con enlaces C-H y CH_2^- de alcano y grupos de ácidos alifáticos (Movasaghi et al, 2008), que también se encontraron en la cáscara de anacardo (Coelho et al., 2014). La banda de 1640 cm^{-1} se puede atribuir a enlaces C=C en alquenos, o a enlaces C=O en amidas (Pavia et al., 2010). La banda en 1513 se puede relacionar con un enlace CH en un anillo fenólico de la lignina (Movasaghi et al, 2008). A 1404 cm^{-1} , se corresponde con $-\text{CH}_3$ de grupos alcanos (Pavia et al., 2010). Según estos autores, se pueden encontrar en la región 1324 cm^{-1} enlaces C-N correspondientes a aminas aromáticas. ntre 1244 y

1040 cm^{-1} se puede atribuir a la presencia de grupos fosfato, C-O de ácidos carboxílicos y C-O-C, C-O, C-O-P de polisacáridos (Movasaghi et al, 2008; Smidt and Meissl, 2007; Pavia et al., 2010).

Paja de trigo.

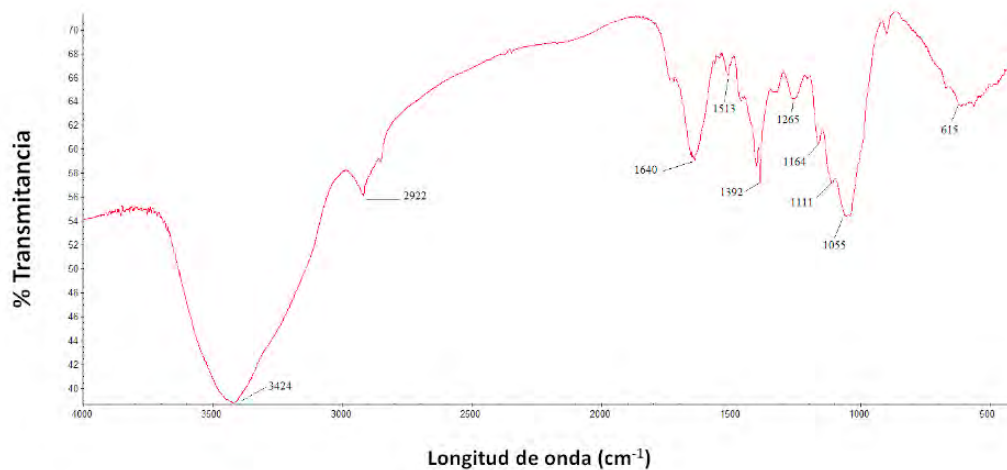


Figura 9. Espectro de infrarrojo de la paja de trigo.

En la paja de trigo, la banda en el rango de 400–4000 cm^{-1} , indica la presencia de grupos funcionales carboxílicos, hidroxilo y amina en la superficie de la paja de trigo, que pueden ser de relevancia en la retención de contaminantes.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 RETENCIÓN DE FÓSFORO EN MUESTRAS DE SUELO FORESTAL Y DE VIÑEDO, CONCHA DE MEJILLÓN, SERRÍN DE PINO, Y EN MATERIALES PIRÍTICO, GRANÍTICO Y DE DESECHO.

Este apartado ha sido publicado en *Geoderma* 280: 8-13; 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.06.003>



Phosphorus retention on forest and vineyard soil samples, mussel shell, pine-sawdust, and on pyritic, granitic and waste materials



Aurora Romar-Gasalla^a, Ivana M. Rivas-Pérez^a, Remigio Paradelo-Núñez^b, Juan Carlos Nóvoa-Muñoz^b,
Manuel Arias-Estévez^b, María J. Fernández-Sanjurjo^a,
Esperanza Álvarez-Rodríguez^a, Avelino Núñez-Delgado^{a,*}

^a Department of Soil Science and Agricultural Chemistry, Engineering Polytechnic School, Universidade de Santiago de Compostela, campus univ. s/n, 27002, Lugo, Spain

^b Department of Plant Biology and Soil Science, Faculty of Sciences, Universidade de Vigo, Campus univ. Ourense, 32004, Ourense, Spain

1. Resumen.

Se estudió la retención de P mediante experimentos tipo Batch en varios materiales: suelo forestal, suelo de viñedo, concha de mejillón de dos tamaños (gruesa y fina), ceniza de concha de mejillón calcinada, serrín de pino, material pirítico de una escombrera de mina, material granítico de un horizonte C, y material fino procedente del procesado de pizarra. También se mezclaron diferentes residuos para estudiar su capacidad de adsorción de P, en concreto se elaboraron tres mezclas con distintas proporciones de tres residuos: lodos de depuradora, ceniza de concha de mejillón y concha de mejillón calcinada o ceniza de madera de pino. Los resultados indican que el material pirítico y la ceniza de concha de mejillón muestran la mayor capacidad de retención de P, llegando a adsorber más del 95% del P añadido. La menor retención de P (<60%) se corresponde con el serrín de pino y los finos del procesado de la pizarra. Los datos de adsorción se ajustan satisfactoriamente al modelo de Freundlich, excepto en el caso del serrín de pino y los finos de pizarra; sin embargo, sólo las muestras de suelo forestal y de viñedo se ajustan al modelo de Langmuir. Estos resultados podrían ser útiles para programar prácticas de gestión apropiadas, especialmente cuando se centran en controlar las concentraciones de P en diferentes compartimentos ambientales, así como para reciclar correctamente los diferentes subproductos y materiales de desecho ensayados.

2. Introducción.

El incremento de la aplicación de fertilizantes fosforados en los últimos años ha mejorado significativamente el contenido de P del suelo en la mayoría de las regiones del mundo (Mejías et al., 2013; Rubæk et al., 2013) pero en algunos ha causado una acumulación de este elemento (Maguire et al., 2009; Wang et al., 2015). No obstante, en la mayoría de los casos, la acumulación de P no es lo suficientemente elevada como para causar problemas ambientales, especialmente en suelos alcalinos. Sin embargo, el P puede ser lixiviado en formas orgánicas (Hua et al., 2006), transportado a través del suelo (Heckrath., 1995; Haygarth et al., 2005) o arrastrado por escorrentía (Hart et al., 2004), alcanzando el medio acuático (Allen et al., 2006). De hecho, hay evidencias de que una excesiva difusión del P en el suelo y, en general, en el medio ambiente, ha favorecido episodios de contaminación por P (Filippelli. 2008; Shen et al., 2011), de especial relevancia en procesos de eutrofización (Reynolds, 1984; Lampert y Sommer, 1997; Correl, 1998; Buczko y Kuchenbuch, 2007).

Entre las diferentes tecnologías que pueden ser usadas para la inmovilización del P, la adsorción se considera una excelente alternativa debido a su eficacia, bajo coste, fácil diseño y simplicidad de uso y mantenimiento (Bhatnagar y Sillanpää, 2010). Algunos subproductos forestales y agrícolas y materiales de residuo pueden ser apropiados como bioadsorbentes, siendo muchos de ellos efectivos, sostenibles y de bajo coste (Ahmedna et al., 2000). Algunos de los bioadsorbentes que han sido previamente estudiados para retener contaminantes son la cáscara de nuez (Toles et al., 1998; Wafwoyo et al., 1999), residuos de frutas frescas (Soleimani y Kaghazchi, 2008) y residuos de cultivos de cereales (Khalil, 1996; Elizalde-González et al., 2008). Sin embargo, muchos de esos y otros materiales adsorbentes no han sido todavía estudiados en cuanto a su capacidad de retención de P.

Además, hay un interés creciente por el reciclado de subproductos como bioadsorbentes (Núñez-Delgado et al., 2015). En ese sentido, nuestro equipo de investigación ha estudiado diferentes materiales adsorbentes y bioadsorbentes en cuanto a su potencial de retención y/o eliminación de formas aniónicas de varios contaminantes. Específicamente, Fernández-Pazos et al. (2013) estudiaron la retención de Cr(VI) en muestras de suelo forestal y de viñedo, así como material pirítico, finos del procesado de pizarra, y concha de mejillón fina y gruesa, encontrando una alta inmovilización de Cr(VI) en el material pirítico, seguido por el suelo forestal y la concha fina, con una mayor retención de Cr(VI) en las muestras de suelo forestal que en las de viñedo, así como una mayor adsorción de Cr(VI) en la concha fina que en la gruesa. Seco-Reigosa et al. (2013a) estudiaron la retención de As(V) en muestras de suelo forestal y de cultivo, en finos de pizarra, concha de mejillón y serrín, encontrando una mayor inmovilización de As(V) en la concha fina que en la gruesa, baja retención en las muestras de suelo de viñedo y en los finos de pizarra, alta retención en las muestras de suelo forestal y la retención más baja en las muestras de serrín. Seco-Reigosa et al. (2014) estudiaron tres mezclas de residuos, encontrando una adsorción entre el 90 y el 96% para el anión arsénico. Otero et al. (2015) encontraron baja retención de Cr(VI) en material granítico, mientras que Seco-Reigosa et al. (2015) encontraron adsorciones de hasta el 99% de As(V) en material granítico enmendado con concha. Además, Rivas-Pérez et al. (2015) estudiaron la competencia entre As(V) y P por los lugares de adsorción de distintos materiales (suelo forestal y de viñedo, material pirítico, material granítico, concha de mejillón, ceniza de concha calcinada, serrín de pino y finos del procesado de la pizarra), siendo favorable al P en la mayoría de los casos.

Teniendo en cuenta este marco previo, el objetivo de este trabajo fue estudiar la retención de P en muestras de suelo forestal y de viñedo y en varios subproductos y residuos (material pirítico, material granítico, concha de mejillón fina y gruesa, ceniza procedente de la calcinación de concha de mejillón, serrín de pino y finos del procesado de la pizarra). También se estudiaron tres mezclas distintas que incluyeron lodos de depuradora, ceniza de concha de mejillón y concha de mejillón calcinada o ceniza de madera de pino. El estudio se centra en la retención de P a medida que incrementa la concentración de P añadido, así como el ajuste de los datos a los modelos de Langmuir y Freundlich. Los resultados de la investigación podrían ayudar a una correcta gestión del suelo y a reciclar apropiadamente los materiales de desecho ensayados, especialmente cuando sea necesario aumentar el control sobre la retención y/o eliminación de P en el medio líquido o sólido, respectivamente.

3. Material y métodos.

3.1. Materiales.

Los materiales usados fueron: muestras de suelo forestal y de viñedo, concha de mejillón molida de tamaño fino (< 1 mm) y más grueso (0.5-3 mm), serrín de pino, material pirítico, material granítico, ceniza de concha de mejillón calcinada, finos del procesado de la pizarra y tres mezclas diferentes que incluían tres componentes: lodos de depuradora, ceniza de concha de mejillón y ceniza de concha calcinada o ceniza de madera pino.



Como se indicó en la sección de descripción de materiales, las muestras de suelo forestal proceden del horizonte A de un suelo desarrollado sobre roca granítica en los alrededores de la fábrica de aluminio de Alcoa (San Cibrao, Lugo), con *Eucalyptus globulus* como la especie de árbol dominante. Las muestras de suelo de viñedo son del horizonte A de un suelo desarrollado sobre esquistos, en Sober (Lugo). La composición mineral de los suelos de Galicia desarrollados sobre granito se caracteriza por cantidades variables de cuarzo, K-feldespatos, moscovita, biotita y plagioclasas (IGME, 1981; Emil-Fraga et al., 2015), mientras que los minerales más comunes presentes en los suelos de Galicia desarrollados sobre esquistos son filosilicatos 1:1 (mayormente como caolinita) e illita con presencia de interestratificados illita-vermiculita y trazas de oxihidróxidos de Fe (Silva-Hermo y Macías-Vázquez, 1983; Macías y Calvo, 1992). El material pirítico, procede de la escombrera de una mina de cobre (Touro, A Coruña). El material granítico es de un horizonte C, actualmente expuesto a la atmósfera después de la eliminación de los horizontes superiores, y fue recogido en Santa Cristina (Ribadavia, Ourense). Los finos procedentes del procesado de pizarra fueron proporcionados por la empresa Europizarras S.L. (A Fonsagrada, Lugo). El serrín de pino es un producto comercial de Vitakraft. La concha de mejillón fina y gruesa fue suministrada por la empresa Abonomar S.L. (A Illa de Arousa, Pontevedra). La ceniza de concha de mejillón procedía de Calizamar S.L. (Boiro, A Coruña). Las tres mezclas que incluían materiales de desecho fueron las siguientes (porcentaje en peso): Mezcla M-32, 45% de lodos de depuradora, 51% de ceniza de concha de mejillón y 4% de concha de mejillón calcinada; Mezcla M-58, 47% lodos de depuradora, 40% ceniza de concha de mejillón y 13% concha de mejillón calcinada; y Mezcla M-78, 47% lodos de depuradora, 48% ceniza de concha de mejillón, y 5% ceniza de madera. Los suelos forestales y de cultivo, así como los materiales pirítico y granítico, fueron muestreados y transportados al laboratorio para ser secados al aire, y tamizados a través de 2 mm. Las determinaciones químicas se llevaron a cabo en la fracción <2 mm.

3.2. Métodos.

3.2.1. Caracterización de los materiales empleados.

Los contenidos de N y C fueron medidos en muestras de 5 g usando un autoanalizador elemental Tru Spec CHNS (LECO, USA) (Chatterjee et al., 2009). Se utilizó un pH-metro (modelo 2001, Crison, España) para medir el pH en agua (10 gr de muestra sólida, con una relación sólido:líquido 1:2.5) así como, también, para determinar el punto de carga cero (pH_{pzc}) (Mimura et al., 2010). Los cationes de cambio fueron desplazados con una disolución de NH_4Cl 1 M; Ca, Mg, y Al se determinaron mediante un espectrómetro de absorción atómica, y Na y K por un espectrómetro de emisión atómica (AAAnalyst 200, Perkin Elmer, USA). La capacidad de intercambio catiónico efectiva (eCEC) fue calculada como la suma de todos esos cationes. El P disponible fue determinado según Olsen y Sommers (1982); para determinar el P total se realizó una digestión con ácido nítrico (65%) en microondas y se midió en un espectroscopio de luz visible (UV-1201, Shimadzu, Japón) (Tan, 1996). En el digestato se determinaron también las concentraciones totales de Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, As, Cd, Cr, Cu, Ni y Zn, mediante un ICP de masas (820-NS, Varian, USA) (Nóbrega et al., 2012). El aluminio e hierro totales no

crystalinos (Al_0 , Fe_0) se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica en una disolución de oxalato amónico acidificada a pH 3 con ácido oxálico (Álvarez et al. 2012). Todos análisis fueron realizados por triplicado.

Además, la textura de las muestras de suelo forestal y de viñedo se determinó usando el procedimiento de la pipeta Robinson. Ambas muestras de suelo tienen una textura franco arenosa. Los resultados de la distribución del tamaño de partícula fueron los siguientes: muestras de suelo forestal 65% arena, 20% limo y 15% arcilla; muestras de suelo de viñedo 73% arena, 12% limo y 15% arcilla. Por lo tanto, el contenido de arcilla fue coincidente en ambas muestras de suelo.

La Tabla 1 muestra los resultados correspondientes a la caracterización química de las muestras de suelo y materiales adsorbentes ensayados.

3.2.2. Estudio de adsorción de P.

Para estudiar la retención de P se utilizó la metodología de Arnesen y Krogstad (1998), añadiendo diferentes concentraciones de P a cada una de las muestras de suelo y materiales adsorbentes ensayados (muestras por triplicado), mediante ensayador tipo Batch.

En los experimentos de adsorción de P, a 3 g de cada una de las muestras de suelo se le añadieron 30 mL de $NaNO_3$ 0.01 M conteniendo 0.5, 5, 10, 25, 50 o 100 mg de $P L^{-1}$ preparado a partir del reactivo para análisis NaH_2PO_4 (Panreac, España). Las suspensiones resultantes fueron agitadas durante 24 h, centrifugadas a 4000 rpm (6167xg) durante 15 min y, finalmente, filtradas usando un papel de filtro libre de ácidos (tamaño de poro 2,5 μm). En la disolución de equilibrio se midió el pH usando un electrodo de vidrio (Crison, España), carbono orgánico disuelto (DOC) y se determinó el P por medio de un espectroscopio de luz visible (UV-1201, Shimadzu, Japón) (Tan, 1996). El P adsorbido fue calculado como la diferencia entre el P añadido y el P presente en la disolución de equilibrio. P, DOC y pH fueron determinados por triplicado en todas las muestras.

3.2.3. Ajuste de los datos a los modelos de adsorción.

Los datos se ajustaron a los modelos de Freundlich (Eq.(1)) y Langmuir (Eq.(2))

La ecuación de Freundlich es la siguiente:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (1)$$

donde q_e es el P adsorbido por unidad de masa de adsorbente, C_e es la concentración de P en la disolución de equilibrio, K_F es una constante relacionada con la capacidad de adsorción/desorción y n es una constante relacionada con la intensidad de retención.

La ecuación de Langmuir es la siguiente:

$$q_e = X_m \cdot K_L \cdot C_e / (1 + K \cdot C_e) \quad (2)$$

donde X_m es la máxima capacidad de adsorción y K_L es una constante relacionada con la energía de retención.

Tabla 1: Características generales de los suelos y os materiales adsorbentes ensayados (valores medios para tres réplicas, con coeficientes de variación siempre <5%).

	Suelo forestal		Suelo de viñedo		Material pirítico		Material granítico		Concha gruesa		Concha fina		Ceniza de concha		Serrín de pino		Finos de pizarra		Mezcla M-32		Mezcla M-58		Mezcla M-78	
C (%)	4.22	2.94	0.26	0.11	12.67	11.43	13.21	46.13	0.2	15.53	15.47	20.6												
N (%)	0.33	0.23	0.04	0.04	0.36	0.21	1.13	0.03	0.02	1.31	1.29	1.7												
pH _{water}	5.65	4.48	2.97	5.72	9.11	9.39	12.54	4.91	8.61	8.04	7.97	7.98												
pH _{pzc}	5.53	4.14	3.46	4.11	9.72	9.94	12.87	4.24	9.47	8.82	8.90	8.79												
Ca _e (cmol kg ⁻¹)	4.37	1.78	0.36	0.18	12.64	24.75	39.27	5.39	4.31	49.17	46.84	50.59												
Mg _e (cmol kg ⁻¹)	0.66	0.24	0.29	0.13	0.58	0.72	7.47	1.37	0.31	7.12	4.7	5.61												
Na _e (cmol kg ⁻¹)	0.33	0.14	0.14	0.27	5.24	4.37	19.92	0.66	0.63	8.96	6.38	7.73												
K _e (cmol kg ⁻¹)	0.60	0.83	0.24	0.31	0.31	0.38	2.61	1.55	0.31	2.92	1.84	2.1												
Al _e (cmol kg ⁻¹)	1.92	2.28	2.86	1.63	0.04	0.03	0	0.05	0.01	0.01	0	0.01												
CECE (cmol kg ⁻¹)	7.88	5.27	3.89	2.53	18.82	30.25	69.28	9.02	5.57	68.17	59.76	66.04												
P _{olsen} (mg kg ⁻¹)	28.80	147.64	8.80	2.56	23.21	54.17	534.6	11.47	0.93	47.42	32.06	60.98												
P _T (mg kg ⁻¹)	423.9	679.3	606.3	88.62	186.5	101.5	1617	88.04	661.3	1898	1877	1826												
Ca _T (mg kg ⁻¹)	708.5	607.1	603	<0.01	298085	280168	247859	8088	2810	154169	163374	136505												
Mg _T (mg kg ⁻¹)	830.5	5003	8384	355	1020	980.6	5286	164.4	11797	3046	4184	2347												
Na _T (mg kg ⁻¹)	515.1	297.6	412	102	5508	5173	8074	98.35	53.72	5280	4705	4901												
K _T (mg kg ⁻¹)	1544	5441	3186	1434	80.57	202.1	896	540.7	991.3	534.71	462.6	619.09												
As _T (mg kg ⁻¹)	4.18	3.41	7	3	0.48	1.12	1.71	0.39	3.1	9.8	9.2	10.5												
Cd _T (mg kg ⁻¹)	0.43	0.14	0.08	<0.001	0.02	0.07	63.09	50.82	95.18	0.17	0.18	0.18												
Cr _T (mg kg ⁻¹)	18.35	41.44	99	3	1.32	4.51	4596	234.2	54010	4.56	4.4	4.25												
Cu _T (mg kg ⁻¹)	15.72	521.1	773	7	3.20	6.72	31.75	14.87	30.95	10.69	9.58	12.72												
Ni _T (mg kg ⁻¹)	10.69	21.73	5	1	5.64	8.16	3421	260.6	24737	4.2	4.01	3.73												
Zn _T (mg kg ⁻¹)	36.74	49.57	58	18	7.71	7.66	18.75	0	36.89	49.35	47.97	51.4												
Mn _T (mg kg ⁻¹)	92.99	305.4	296	24	5.70	33.75	18.67	5.19	28.46	46.93	54.1	50.23												
Al _T (mg kg ⁻¹)	22676	25664	9624	5981	93.89	433.2	3421	260.7	24737	2460	2459	2380												
Fe _T (mg kg ⁻¹)	9486	21284	135157	3505	170.37	1855	4596	234.2	54010	1202	1245	1122												
Al ₀ (mg kg ⁻¹)	4275	2003	563	1425	85.00	178.3	1733	112.5	730.6	469.4	627.3	688.2												
Fe ₀ (mg kg ⁻¹)	2333	1239	41860	224	42.67	171.0	1659	15.62	1256	858.92	594.69	122.2												

X_e: concentración intercambiable del elemento; X_T: concentración total del elemento; Al₀, Fe₀: extraído con oxalato amónico

3.2.4. Análisis estadístico.

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado. Se usó el paquete estadístico SPSS 19.0 (IBM, USA) para calcular la media, desviación estándar, coeficientes de variación calculados y el análisis de correlaciones entre el máximo de retención de P y las propiedades químicas de los materiales considerando el conjunto de muestras y con una significación estadística de $p < 0.05$). También se utilizó este paquete estadístico para el ajuste de datos experimentales a los modelos de Freundlich y Langmuir.

3. Resultados y discusión.

3.1. Retención de P para las diferentes concentraciones añadidas.

La retención de P se estudió para diferentes concentraciones (0 a 100 mg L⁻¹) añadidas a las muestras de suelo y materiales adsorbentes. En la Figura 1 se puede observar que en todas las muestras aumenta la retención de P con el incremento de la concentración de P añadido. En estudios previos Fernández-Pazos, et al. (2013) y Seco-Reigosa et al. (2013a, 2013b) encontraron resultados similares en cuanto a adsorción de Cr y As usando adsorbentes similares para retener los aniones Cr(VI) y As(V).

Cuando se añadió la concentración de P más elevada (100 mg L⁻¹) a cada material, el máximo de adsorción corresponde al material pirítico (Figura 1a), ceniza de concha (Figura 1b) y mezcla M-58 (Figura 1c), alcanzando cerca de 1000 mg P kg⁻¹, seguida de la mezcla M-32 (866 mg kg⁻¹), concha fina, muestras de suelo forestal, mezcla M-78, material granítico, finos de pizarra, muestras de suelo de viñedo, y finalmente concha gruesa y serrín de pino (<430 mg kg⁻¹).

Considerando el conjunto de todas las muestras, se encontraron correlaciones significativas ($p < 0.05$) entre el máximo de retención de P y algunas características químicas de los materiales. Concretamente, cuando se añadió a las diversas muestras la concentración más elevada (100 mg P L⁻¹), se obtuvieron correlaciones significativas con la saturación del complejo de cambio en Al ($r=0.69$), aluminio no cristalino (Al₀) ($r=0.69$), hierro no cristalino (Fe₀) ($r=0.69$) y N total ($r=0.63$). Torrent et al. (2007) indicaron que los minerales de Fe y Al de baja cristalinidad son muy relevantes en la adsorción de P en suelos ácidos de diferentes texturas (gruesas y finas), mientras que los óxidos de Fe cristalino, carbonatos y arcillas tienen mayor importancia en suelos alcalinos (Hinsinger, 2001, Carreira et al., 2006).

En el presente estudio, el material pirítico muestra una elevada retención de P, que puede ser debida a su alto contenido en oxihidróxidos de Fe (Fe₀) (Tabla 1). Esos oxihidróxidos de Fe tienen superficies cargadas positivamente a valores de pH ácido, por lo tanto, se unen electrostáticamente a los aniones fosfato. Otro mecanismo de retención que pueden tener lugar es la precipitación, cuando el fosfato interactúa con el aluminio del complejo de cambio en ambientes predominantemente ácidos.

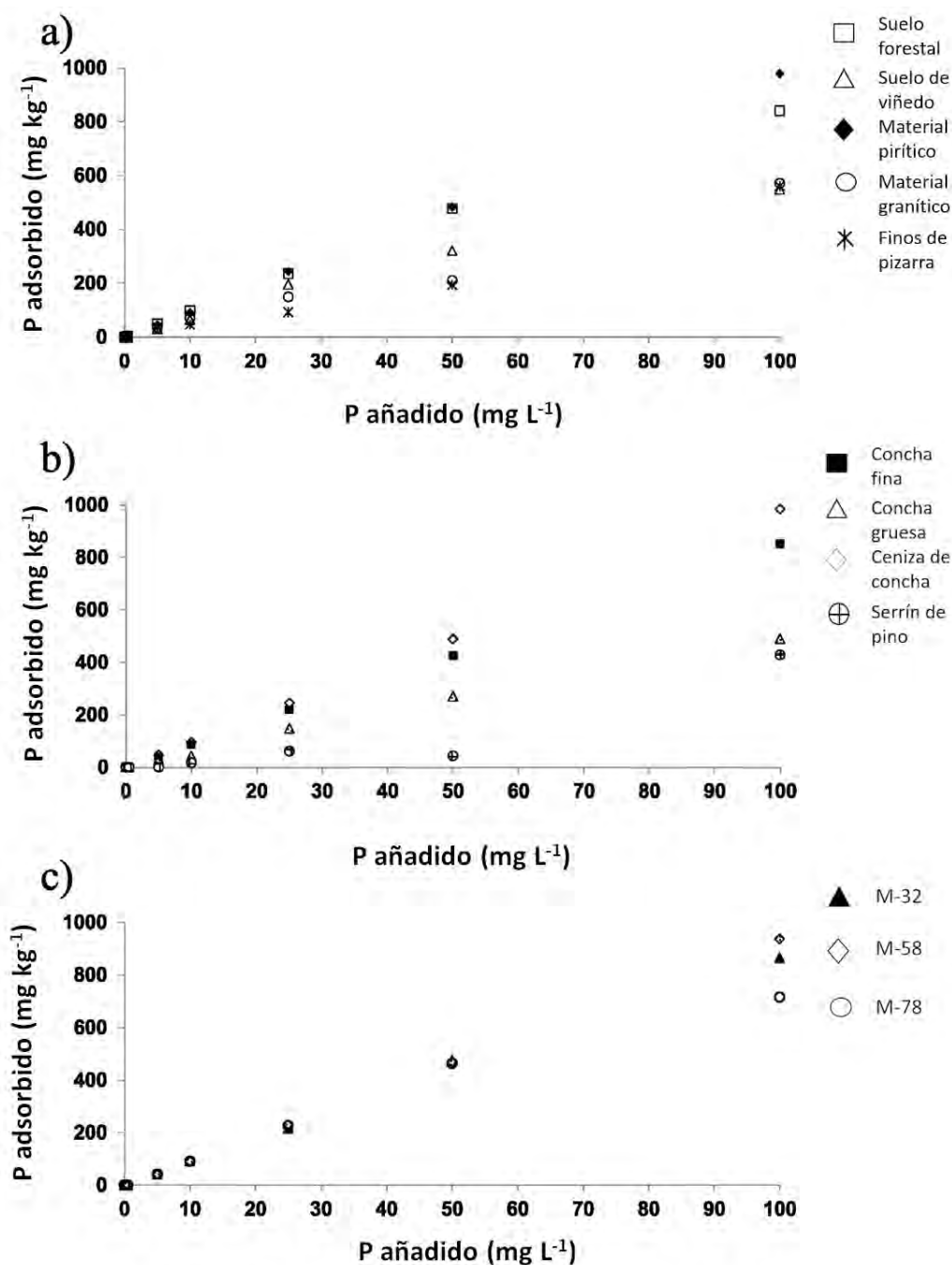


Figura 1. P retenido (mg kg^{-1}) en cada uno de los suelos y materiales adsorbentes [a), b) y c)] para las diferentes concentraciones de P (mg L^{-1}) añadido. Valores medios para 3 réplicas, con coeficientes de variación siempre $<5\%$.

La ceniza de concha también mostró una alta capacidad de retención de P (Figura 1b), pese a su pH alcalino $\text{pH} (>9)$. A ese pH la especie dominante de P es el HPO_4^{2-} (Brady y Weil, 2002). La ceniza de concha contiene óxidos y carbonatos de Ca, Fe, Na y K (Seco-Reigosa, et al., 2013b), facilitando la precipitación del fosfato cálcico, el cual podría ser transformado en hidroxiapatito más estable (Wang et al., 2012). Otro mecanismo de retención de P puede ser la adsorción de P en la superficie del carbonato cálcico (Jalali y Ranjbar, 2010). Además, la ceniza de concha presenta elevados contenidos de Fe y Al no cristalinos extraídos con oxalato (Fe_o y Al_o) (Tabla

1), que están cargados negativamente a valores de pH alcalino, y podrían retener fosfatos a través de puentes catiónicos como se señaló anteriormente para los aniones de As (Seco-Reigosa et al., 2013b).

Las tres mezclas de residuos usadas (M-32, M-58 y M-78) también presentan pH alcalino y una elevada capacidad de retención de P (Figura 1c), lo que puede ser debido a su alto contenido en materia orgánica (MO). La MO puede tener un doble papel con respecto a la retención de P, pues puede desfavorecerla, debido al bloqueo de los lugares de adsorción por aniones orgánicos, o puede favorecerla debido a su carácter aniónico ya que atrae electrostáticamente a los cationes de Ca, Fe y Al que actúan de puente catiónico en el proceso de adsorción de P (Sanyal y De Datta, 1991; Torrent et al., 1992; Wang et al., 2009; Campos et al., 2016).

En el presente estudio, los suelos forestal y de cultivo tienen valores de pH_{agua} ácidos, de modo que los componentes de carga variable están positivamente cargados, favoreciendo la unión electrostática del H_2PO_4^- (especie de P dominante a ese pH); esta especie también puede unirse al Al de los complejos organoaluminicos. La adsorción de P fue mayor en el suelo forestal que en el de cultivo, coincidiendo con lo obtenido previamente para los aniones de As(V) y Cr(VI) (Fernández-Pazos et al., 2013; Seco-Reigosa et al., 2013a). Esto puede ser debido al mayor contenido de materia orgánica, Al_o y Fe_o en las muestras de suelo forestal (Tabla 1). Kaňa y Kopáček (2006) señalaron que los óxidos de Fe y Al explicaban la adsorción en suelos sobre esquisto y granito. Además, (Pautler y Sims, 2000) indicaron que los hidróxidos de Al pobremente cristalinos eran los principales responsables de la adsorción de P debido a su elevada superficie específica y, por tanto, un elevado número de lugares activos, mientras (Campos et al., 2016) observaron en suelos tropicales húmedos que la adsorción de P estaba altamente correlacionada con la materia orgánica y los óxidos de Fe y Al cristalinos y no cristalinos.

En cuanto a las conchas de mejillón usadas en este trabajo, tienen altos contenidos en calcita y aragonito (Seco-Reigosa et al., 2013b), que pueden promover la retención del fosfato (Currie et al., 2007; Abeynaike et al., 2011; Sørensen et al., 2011). La especie HPO_4^{2-} (dominante a pH alcalino) puede unirse a la superficie de carbonatos por medio de complejos de esfera interna con el calcio octaédrico (Alexandratos et al., 2007) aunque en cantidades claramente inferiores a los óxidos y oxihidróxidos de Fe (Goldberg y Glaubig, 1988; Buckingham et al., 2010). Sørensen et al. (2011) señalaron que la retención de fosfato en la calcita es un proceso rápido y fácilmente reversible cuando la concentración de P en disolución disminuye, siendo indicativo de adsorción física en lugar de precipitación. Cuando se añadieron 100 mg L^{-1} de P a los dos tipos de concha de mejillón usados en este estudio, la concha fina adsorbió un 35% más de P que la concha gruesa (Figura 1), lo que puede ser debido a la mayor superficie específica de la primera (Fernández-Pazos et al., 2013; Seco-Reigosa et al., 2013a, 2013b). La ceniza de concha tiene mayor capacidad de retención de P que los dos tipos de concha, lo que puede deberse al hecho de que tiene óxidos (además de carbonatos) que han sido relacionados con la adsorción de P en suelos tropicales húmedos (Campos et al., 2006), así como con la adsorción de As(V) (Mahuli et al., 1997). Como se muestra en la Tabla 1, la ceniza de concha tiene contenidos de Fe_o y Al_o claramente superiores a ambos tipos de concha de mejillón, que estarían cargados negativamente a pH alcalino y pueden adsorber H_2PO_4^- a través de puentes catiónicos.

El material granítico y los finos de pizarra mostraron menor retención de P que el material pirítico, lo que puede relacionarse con los menores contenidos de Fe no cristalino que presentan. También adsorben menos P que el suelo forestal, posiblemente debido al menor contenido de material orgánica y Fe_o y Al_o que tienen estos residuos (Tabla 1).

Das et al. (2006) detectaron un máximo de adsorción de P a valores de pH del suelo cercanos a 5. Sin embargo, en el presente estudio se encontraron elevados valores de retención de P tanto para valores de pH ácido como pH alcalino, específicamente a pH 2.8 para el material pirítico y pH 9.56 para la ceniza de concha (Tabla 1), lo que puede deberse a que los mecanismos que actúan en cada caso son diferentes, como se discutió anteriormente.

Para la mayoría de los materiales adsorbentes del presente estudio, no se incrementa el pH de la disolución de equilibrio a medida que aumenta la retención de P (datos no mostrados), lo que estaría indicando que la retención del P no tiene lugar a través de intercambio aniónico con grupos OH^- , sino, más bien, con los grupos SO_4^{2-} o con los aniones orgánicos. Esto contrasta con lo encontrado por Arnesen y Krogstad (1998) y por Gago et al. (2012) estudiando la adsorción de otro anión (F^-). En el presente estudio, se encontraron correlaciones significativas ($p < 0,05$) entre el P adsorbido y el carbono orgánico disuelto (DOC) para las muestras de suelo forestal y de viñedo ($r=0.79$ y 0.74 , respectivamente), lo que sugiere que la liberación de aniones orgánicos es relevante cuando se adsorbe P en esos suelos. Además pueden tener lugar otros mecanismos de retención de P que no impliquen la liberación de OH^- , como la adsorción sobre calcita, puentes de H o fuerzas de vander Waals (Boddu et al., 2003).

De hecho, la adsorción de P se ve afectada por diferentes características intrínsecas al adsorbente y características electroquímicas del ambiente donde tienen lugar los procesos de adsorción y precipitación (como pH, punto cero de carga, contenidos de óxidos y oxihidróxidos de Fe y Al, tipo y contenido de materia orgánica, compuestos organometálicos, tipos y contenidos de arcilla, etc.), como se evidencia para los materiales aquí estudiados. En el material pirítico la máxima retención de P tiene lugar a pH < 4 , en las muestras de suelo forestal a pH entre 4 y 6, en los finos de pizarra a pH mayor 5 y en la concha de mejillón y ceniza de mejillón a pH mayor de 6, mientras que en las muestras de suelo de viñedo, material granítico y serrín de pino la influencia del pH fue más errática.

Respecto al porcentaje del P que es retenido cuando se añadieron 100 mg L^{-1} a los diversos adsorbentes, se observa que el material pirítico y la ceniza de concha adsorbieron más del 95% del P añadido, coincidiendo con lo para el As(V) en estos mismo materiales (Seco-Reigosa, et al., 2013b). Las mezclas de residuos retuvieron entre el 70-90% del P añadido, mientras que la retención de P fue cercana al 85% en el caso del suelo forestal y la concha fina. Los otros materiales investigados adsorbieron entre el 40-55% del P añadido, correspondiendo la menor retención al serrín.

Como resultado general, se pueden diferenciar dos clases de comportamiento. El primero de ellos es el que presentan el suelo forestal, suelo de viñedo, material granítico, ambos tipos de concha de mejillón, finos de pizarra y las mezcla M-78, y que consiste en una mayor retención de P cuando las concentraciones de P añadido son bajas, reduciéndose a medida que las concentraciones de P añadido se incrementan. El segundo comportamiento se corresponde con el material pirítico, la ceniza de concha y las mezclas M-32 y M-58, las cuales muestran una

elevada capacidad de retención de P para cualquier concentración de P añadida. Estos dos tipos de comportamiento pueden ser debidos a las diferentes superficies de retención y mecanismos que actúan en cada caso, afectando al grado y velocidad de saturación de las superficies adsorbentes para las distintas concentraciones de P añadidas.

3.2. Curvas de adsorción/retención de P.

La Figura 2 muestra las curvas de adsorción para las muestras de suelo forestal, suelo de viñedo, material pirítico, material granítico y finos de pizarra (Figura 2a), ambos tipos de concha de mejillón, ceniza de concha y serrín de pino (Figura 2b) y las tres mezclas de residuos (Figura 2c). En la Tabla 2 se puede observar que los datos se ajustan satisfactoriamente al modelo de Freundlich en todos los materiales, excepto en el caso del serrín de pino y los finos de pizarra. Sin embargo, solo las muestras del suelo forestal y de viñedo pueden ajustarse satisfactoriamente al modelo de Langmuir, siendo los valores de error demasiado altos para el resto de los materiales. Contrariamente, en trabajos previos, Zhou et al. (2005) y Das et al. (2006) encontraron un mejor ajuste a la ecuación de Langmuir en experimentos de retención de P.

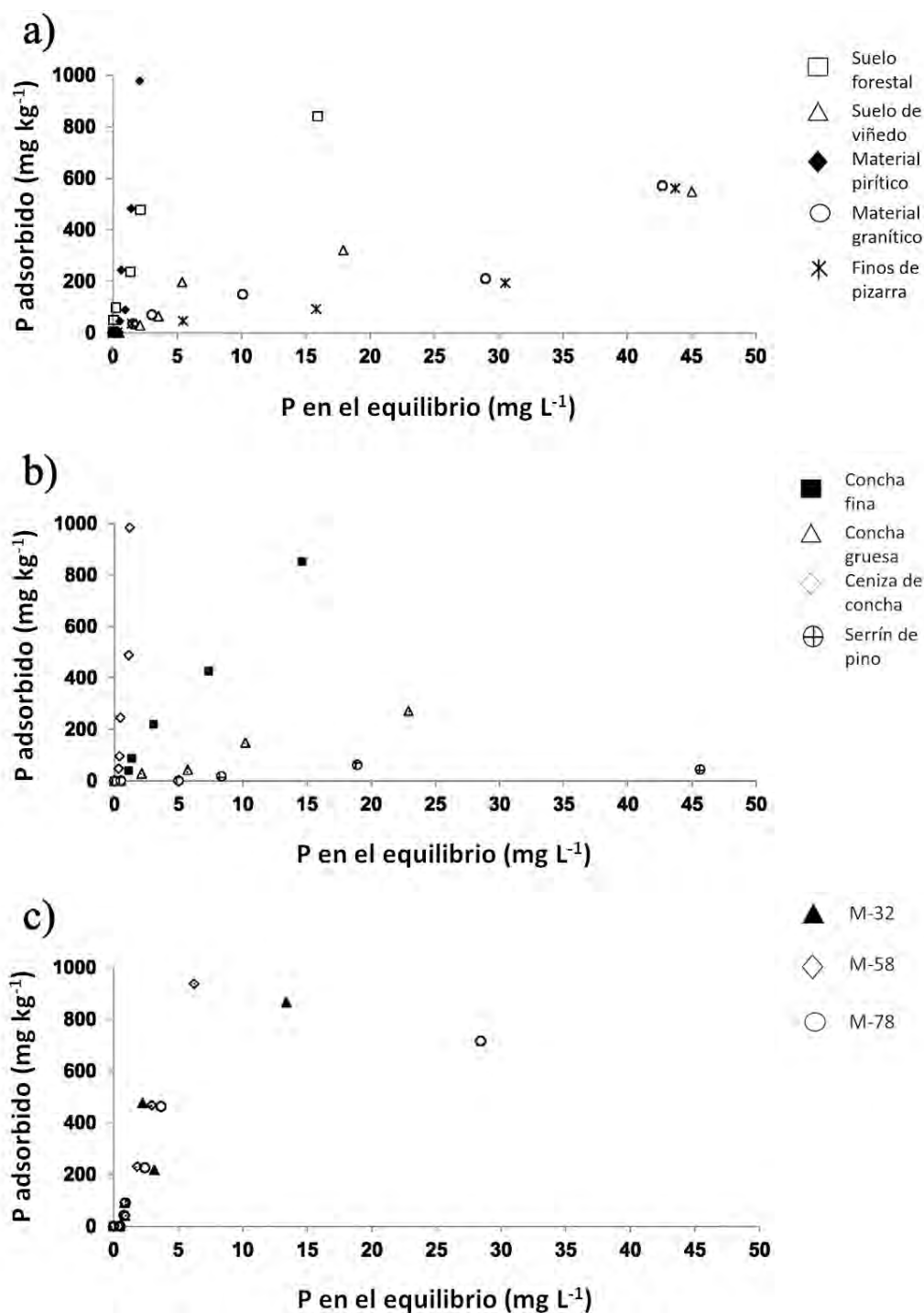


Figura 2. Curvas de adsorción correspondientes a varios suelos y materiales adsorbentes [a), b) y c)]. Valores medios para 3 réplicas, con coeficientes de variación siempre <5%.

Skopp (2009) indica que valores próximos a 1 para el parámetro n en la ecuación de Freundlich eran indicativos de una alta accesibilidad a las superficies adsorbentes, mientras que valores mayores que 1 apuntan un ajuste real no lo suficientemente bueno (falta de sentido físico). La Tabla 2 muestra que los valores de n son mayores que 1 para los materiales pirítico y granítico, ceniza de concha y mezcla M-58, relativizando así los altos valores del coeficientes R^2 . Con respecto a los valores K_F (indicativos de la capacidad de adsorción en la ecuación de Freundlich)

los mayores niveles corresponden a la ceniza de concha, muestras de suelo forestal y material pirítico, mientras, los más bajos se encontraron en el material granítico (Tabla 2).

Tabla 2: Constantes y coeficientes R^2 correspondientes a los ajustes de los datos de adsorción de P a los modelos de Langmuir y Freundlich para los suelos y los materiales adsorbentes ensayados. Valores de error entre paréntesis. -: Valores de error demasiado altos para el ajuste.

	Freundlich			Langmuir		
	K_F ($L^n \text{ kg}^{-1} \text{ mg}^{(1-n)}$)	N	R^2	K_L ($L \text{ mg}^{-1}$)	X_m (mg kg^{-1})	R^2
Suelo forestal	254.8 (\pm 37.6)	0.44 (\pm 0.06)	0.961	0.33 (\pm 0.07)	1005 (\pm 80.6)	0.981
Suelo de viñedo	43.7 (\pm 13.0)	0.67 (\pm 0.08)	0.968	0.032 (\pm 0.012)	921.2 (\pm 172.8)	0.977
Material pirítico	217.1 (\pm 52.2)	2.06 (\pm 0.36)	0.948	-	-	-
Material granítico	1.31 (\pm 2.53)	1.60 (\pm 0.52)	0.913	-	-	-
Concha gruesa	17.8 (\pm 4.2)	0.85 (\pm 0.06)	0.990	-	-	-
Concha fina	61.4 (\pm 8.6)	0.98 (\pm 0.06)	0.995	-	-	-
Ceniza de concha	571.1 (\pm 92.6)	2.01 (\pm 0.80)	0.867	-	-	-
Serrín de pino	-	-	-	-	-	-
Finos de pizarra	-	-	-	-	-	-
Mezcla M-32	137.8 (\pm 39.3)	0.72 (\pm 0.12)	0.932	-	-	-
Mezcla M-58	115.6 (\pm 19.3)	1.15 (\pm 0.10)	0.985	-	-	-
Mezcla M-78	144.7 (\pm 46.9)	0.49 (\pm 0.11)	0.872	-	-	-

4. Conclusiones.

Con el objetivo de investigar la retención de P, se emplearon experimentos tipo Batch para estudiar la retención en varias muestras de suelo, subproductos y materiales residuales. Las muestras de suelo forestal y material pirítico, mostraron una elevada capacidad de retención de P, incluso para las mayores concentraciones de P añadido (100 mg L^{-1}). Asimismo, la ceniza de concha de mejillón, la concha fina y las tres mezclas de residuos también presentaron una elevada capacidad de retención de P. Así, todos estos materiales podrían retener P y, algunos de ellos, incluso podrían ser empleados para eliminar el P de aguas contaminadas. Por el contrario, las muestras de suelo de viñedo, material granítico, serrín de pino, finos de pizarra y concha gruesa de mejillón mostraron una baja capacidad de retención de P. Estos resultados podrían ser relevantes para programar apropiadamente la gestión del suelo y el reciclado de residuos, especialmente cuando se centra en el control de las concentraciones de P de los diferentes compartimentos ambientales. Futuras líneas de investigación relacionadas con la retención/liberación de P en los adsorbentes aquí estudiados podrían centrarse en estudios en profundidad de aspectos adicionales, como dilucidar el efecto de un amplio rango de pH en la disolución de equilibrio o de los tiempos de incubación.

Financiación: Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (Gobierno de España) [números de concesión CGL2012-36805-C02-01 y CGL2012-36805-C02-02]; y también fue parcialmente financiado Fondos para el Desarrollo Regional Europeo (ERDF) (FEDER en España).

5. Referencias.

- Abeynaike, A., Wang, L., Jones, M., Patterson, D.A., 2011. Pyrolysed powdered mussel shells for eutrophication control: effect of particle size and powder concentration on the mechanism and extent of phosphate removal. *Asia Pac. J. Chem. Eng.* 6 (2), 231–243.
- Ahmedna, M., Marshall, W.E., Rao, R.M., 2000. Production of granular activated carbons from selected agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresour. Technol.* 71, 113–123.
- Alexandratos, V.G., Elzinga, E.J., Reeder, R.J., 2007. Arsenate uptake by calcite: macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71 (17), 4172–4187.
- Allen, B.L., Mallarino, A.P., Klatt, J.G., Baker, J.L., Camara, M., 2006. Soil and surface runoff phosphorus relationships for five typical USA Midwest soils. *J. Environ. Qual.* 35, 599–610.
- Álvarez, E., Fernández-Sanjurjo, M.J., Núñez, A., Seco, N., Corti, G., 2012. Aluminium fractionation and speciation in bulk and rhizosphere of a grass soil amended with mussel shells or lime. *Geoderma* 173 (174), 322–329.
- Arnesen, A.K.M., Krogstad, T., 1998. Sorption and desorption of fluoride in soil polluted from the aluminium smelter at Ardal in Western Norway. *Water Air Soil Pollut.* 103, 357–373.
- Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chem. Eng. J.* 157, 277–296.
- Boddu, V., Krishnaiah, A., Talbot, J., Smith, E., 2003. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4449–4456.
- Brady, N.C., Weil, R.R., 2002. *The Nature and Properties of Soils*. Prentice Hall, New Jersey (USA).
- Buckingham, S.E., Neff, J., Maybach, B.T., Reynolds, R.L., 2010. Chemical and textural controls on phosphorus mobility in drylands of southeastern Utah. *Biogeochemistry* 100, 105–120.
- Buczko, U., Kuchenbuch, R.O., 2007. Phosphorus indices as risk-assessment tools in the U.S.A. and Europe—a review. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 170, 445–460.
- Campos, M., Antonangelo, J.A., Alleoni, R. L. F., 2016. Phosphorus sorption index in humid tropical soils. *Soil Tillage Res.* 156, 110–118.
- Carreira, J.A., Viiñegla, B., Lajtha, K., 2006. Secondary CaCO₃ and precipitation of P–Ca compounds control the retention of soil P in arid ecosystems. *J. Arid Environ.* 64, 460–473.
- Chatterjee, A., Lal, R., Wielopolski, L., Martin, M.Z., Ebinger, M.H., 2009. Evaluation of different soil carbon determination methods. *Crit. Rev. Plant Sci.* 28, 164–178.

- Correll, D.L., 1998. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters, a review. *J. Environ. Qual.* 27, 261–266.
- Currie, J.A., Harrison, N.R., Wang, L., Jones, M.I., Brooks, M.S., 2007. A preliminary study of processing seafood shells for eutrophication control. *Asia-Pacific. J. Chem. Eng.* 2, 460–467.
- Das, J., Patra, B.S., Baliarsingh, N., Parida, K.M., 2006. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Appl. Clay Sci.* 32 (3–4), 252–260.
- Eimil-Fraga, C., Álvarez-Rodríguez, E., Rodríguez-Soalleiro, R., Fernández-Sanjurjo, M.J., 2015. Influence of parent material on the aluminium fractions in acidic soils under *Pinus pinaster* in Galicia (NW Spain). *Geoderma* 255–256, 50–57.
- Elizalde-Gonzalez, M.P., Mattusch, J., Wennrich, R., 2008. Chemically modified maize cobs waste with enhanced adsorption properties upon methyl orange and arsenic. *Bioresour. Technol.* 99, 5134–5139.
- Fernández-Pazos, M.T., Garrido-Rodríguez, B., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Núñez-Delgado, A., Álvarez, E., 2013. Cr(VI) adsorption and desorption on soils and bio-sorbents. *Water Air Soil Pollut.* 224, 1–12.
- Filippelli, G.M., 2008. The global phosphorous cycle: past, present and future. *Elements* 4, 89.
- Gago, C., Romar, A., Fernández-Marcos, M.L., Álvarez, E., 2012. Fluorine sorption by soils developed from various parent materials in Galicia (NW Spain). *J. Colloid Interface Sci.* 374, 232–236.
- Goldberg, S., Glaubig, R.A., 1988. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 1297–1300.
- Hart, M.R., Quin, B.F., Nguyen, M.L., 2004. Phosphorus runoff from agricultural land and direct fertilizer effects. *J. Environ. Qual.* 33, 1954–1972.
- Haygarth, P.M., Condon, L.M., Heathwaite, A.L., Turner, B.L., Harris, G.P., 2005. The phosphorus transfer continuum: linking source to impact with an interdisciplinary and multi-scaled approach. *Sci. Total Environ.* 344 (1–3), 5–14.
- Heckrath, G., Brookes, P.C., Poulton, P.R., Goulding, K.W.T., 1995. Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk Experiment. *J. Environ. Qual.* 24, 904–910.
- Hinsinger, P., 2001. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant Soil* 237 (2), 173–195.
- Hua, K., Zhang, W., Guo, Z., Wang, D., Oenema, O., 2016. Evaluating crop response and environmental impact of the accumulation of phosphorus due to long-term manuring of vertisol soil in northern China. *Agric. Ecosyst. Environ.* 219, 101–110.
- IGME, 1981. Mapas Geológicos de España. Ministerio de Industria y Energía, Madrid.
- Jalali, M., Ranjbar, F., 2010. Aging effects on phosphorus transformation rate and fractionation in some calcareous soils. *Geoderma* 155, 101–106.
- Kaňa, J., Kopáček, J., 2006. Impact of soil sorption characteristics and bedrock composition on phosphorus concentrations in two Bohemian forest lakes. *Water Air Soil Pollut.* 173 (1), 243–259.

- Khalil, L.B., 1996. Adsorption characteristics of activated carbon obtained from rice husks by treatment with phosphoric acid. *Adsorpt. Sci. Technol.* 13, 317–325.
- Lampert, W., Sommer, U., 1997. *Limnology: The Ecology of Lakes and Streams*. Oxford University Press, U.K.
- Macías, F., Calvo, R., 1992. Pedogeochemical characterization of the soils of Galicia (NW Spain) with respect to lithological variations. Evidence of a transitional environment between temperate and subtropical humid domains. *C. R. Acad. Sci.* 315, 1803–1810.
- Maguire, R.O., Rubæk, G.H., Haggard, B.E., Foy, B.H., 2009. Critical evaluation of the implementation of mitigation options for phosphorus from field to catchment scales. *J. Environ. Qual.* 38, 1989–1997.
- Mahuli, S., Agnihotri, R., Chauk, S., Ghosh-Dastidar, A., Fan, L.S., 1997. Mechanism of arsenic sorption by hydrated lime. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3226–3231.
- Mejías, J.H., Alfaro, M., Harsh, J., 2013. Approaching environmental phosphorus limits on a volcanic soil of Southern Chile. *Geoderma* 207, 49–57.
- Mimura, A.M.S., Vieira, T.V.A., Martinelli, P.B., Gorgulho, H.F., 2010. Utilization of rice husk to remove Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ from wastewater. *Quim. Nova* 33 (6), 1279–1284.
- Nóbrega, J.A., Pirola, C., Fialho, L.L., Rota, G., de Campos, C.E., Pollo, F., 2012. Microwave-assisted digestion of organic samples: how simple can it become? *Talanta* 98, 272–276.
- Núñez-Delgado, A., Álvarez-Rodríguez, E., Fernández-Sanjurjo, M.J., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Fernández-Calviño, D., 2015. Perspectives on the use of by-products to treat soil and water pollution. *Microporous Mesoporous Mater.* 210, 199–201.
- Olsen, S.R., Sommers, L.E., 1982. Phosphorus. *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties*. ASA, Madison, USA, pp. 403–430.
- Otero, M., Cutillas-Barreiro, L., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Álvarez-Rodríguez, E., Fernández-Sanjurjo, M.J., Núñez-Delgado, A., 2015. Cr(VI) sorption/desorption on untreated and mussel-shell-treated soil materials: fractionation and effects of pH and chromium concentration. *Solid Earth* 6, 373–382.
- Paulter, M.C., Sims, J.T., 2000. Relationships between soil test phosphorus, soluble phosphorus, and phosphorus saturation in Delaware soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 765–773.
- Reynolds, C.S., 1984. *The ecology of freshwater phytoplankton*. Cambridge University Press, U.K.
- Rivas-Pérez, I.M., Paradelo-Núñez, R., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2015. As (V) and P competitive sorption on soils, by-products and waste materials. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 12 (12), 15706–15715.
- Rubæk, G.H., Kristensen, K., Olesen, S.E., Ostergaard, H.S., Heckrath, G., 2013. Phosphorus accumulation and spatial distribution in agricultural soils in Denmark. *Geoderma* 209, 241–250.
- Sanyal, S. K., & De Datta, S. K. (1991). Chemistry of phosphorus transformations in soil. In *Advances in Soil Science* (pp. 1-120). Springer, New York, NY.

- Seco-Reigosa, N., Bermúdez-Couso, A., Garrido-Rodríguez, B., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2013a. As(V) retention on soils and forest by-products and other waste materials. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 6574–6583.
- Seco-Reigosa, N., Peña-Rodríguez, S., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2013b. Arsenic, chromium and mercury removal using mussel shell ash or a sludge/ashes waste mixture. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 2670–2678.
- Seco-Reigosa, N., Cutillas-Barreiro, L., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2014. Mixtures including wastes from the mussel shell processing industry: retention of arsenic, chromium and mercury. *J. Clean. Prod.* 84, 680–690.
- Seco-Reigosa, N., Cutillas-Barreiro, L., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Álvarez-Rodríguez, E., Fernández-Sanjurjo, M.J., Núñez-Delgado, A., 2015. Adsorption, desorption and fractionation of As(V) on untreated and mussel shell-treated granitic material. *Solid Earth* 6, 337–346.
- Shen, J., Yuan, L., Zhang, J., Li, H., Bai, Z., Chen, X., Zhang, W., Zhang, F., 2011. Phosphorus dynamics: from soil to plant. *Plant Physiol.* 156, 997–1005.
- Silva-Hermo, B., Macías-Vázquez, F., 1983. Transformaciones en la organización durante alteración y edafogénesis de rocas esquistosas en Galicia. *An. Edafología Agrobiología* 42, 1867–1883.
- Skopp, J., 2009. Derivation of the Freundlich adsorption isotherm from kinetics. *J. Chem. Educ.* 86, 1341–1343.
- Sø, H.U., Postma, D., Jakobsen, R., Larsen, F., 2011. Sorption of phosphate onto calcite, results from batch experiments and surface complexation modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2911–2923.
- Soleimani, M., Kaghazchi, T., 2008. Activated hard shell of apricot stones: a promising adsorbent in gold recovery. *Chin. J. Chem. Eng.* 16, 112–118.
- Tan, K.H., 1996. *Soil Sampling, Preparation, and Analysis*. Marcel Dekker, New York, USA.
- Toles, C.A., Marshall, W.E., Johns, M.M., 1998. Phosphoric acid activation of nutshells for metal and organic remediation: process optimization. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72, 255–263.
- Torrent, J., Schwertmann, U., Barron, V., 1992. Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural minerals. *Clay Clay Miner.* 40, 14–21.
- Torrent, J., Barbens, E., Gil-Sotres, F., 2007. Agriculture as a source of phosphorus for eutrophication in southern Europe. *Soil Use Manag.* 23, 25–35.
- Wafwoyo, W., Seo, C.W., Marshall, W.E., 1999. Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 1117–1121.
- Wang, Y., Shen, Z., Niua, J., Liu, R., 2009. Adsorption of phosphorus on sediments from the Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions. *J. Hazard. Mater.* 162, 92–98.

- Wang, L., Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Menneken, M., Putnis, A., 2012. Kinetics of calcium phosphate nucleation and growth on calcite: implications for predicting the fate of dissolved phosphate species in alkaline soils. *Environ. Sci. Technol.* 46, 834–842.
- Wang, R., Guo, S., Li, N., Li, R., Zhang, Y., Jiang, J., Wang, Z., Liu, Q., Wu, D., Sun, Q., Du, L., Zhao, M., 2015. Phosphorus accumulation and sorption in calcareous soil under long-term fertilization. *PLoS One* 10 (8), 1–14.
- Zhou, A., Tang, H., Wang, D., 2005. Phosphorus adsorption on natural sediments: modeling and effects of pH and sediment composition. *Water Res.* 39 (7), 1245–1254.

4.2 CONTROL DEL RIESGO DE CONTAMINACIÓN POR P EN AGUAS A TRAVÉS DE LA ADSORCIÓN EN SUELOS, MATERIAL PIRÍTICO, MATERIAL GRANÍTICO Y DIFERENTES SUBPRODUCTOS: EFECTO DEL pH Y EL TIEMPO DE INCUBACIÓN.


Este apartado ha sido publicado en *Environmental Science and Pollution Research* 26(12): 11558-11564, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2267-9>

Environmental Science and Pollution Research (2019) 26:11558–11564
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2267-9>

LOW COST ORGANIC AND INORGANIC SORBENTS TO FIGHT SOIL AND WATER POLLUTION



Controlling risks of P water pollution by sorption on soils, pyritic material, granitic material, and different by-products: effects of pH and incubation time

Aurora Romar-Gasalla¹ · Juan Carlos Nóvoa-Muñoz² · Manuel Arias-Estévez² · María J. Fernández-Sanjurjo¹ · Esperanza Álvarez-Rodríguez¹ · Avelino Núñez-Delgado¹ 

Received: 11 January 2018 / Accepted: 7 May 2018 / Published online: 13 May 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

1. Resumen.

Se estudió la influencia del pH y el tiempo de incubación en la adsorción de P en muestras de suelo, materiales pirítico y granítico, concha de mejillón, ceniza de concha de mejillón, serrín y residuos de pizarra, realizando ensayos tipo Batch. La adsorción máxima de P varía en un amplio rango de pH: <4 para material pirítico, 4-6 para suelos forestales, >5 residuos finos de pizarra, >6 para cenizas de concha y pH 6-8 para concha de mejillón. La adsorción de P fue rápida (<24 h) para los suelos forestales, ceniza de concha, material pirítico y concha fina, pero fue mucho más lenta en el suelo de viñedo, material granítico, finos de pizarra, serrín de pino y concha gruesa, de modo que seguía aumentando incluso después de un mes. Para cualquier tiempo de incubación, la adsorción de P fue mayor al 90% con la ceniza de concha, mientras que, el suelo forestal, material pirítico y concha fina mostraron tasas de adsorción cercanas al 100% ya a las 24 horas de incubación. Estos resultados pueden ser de utilidad para gestionar y/o reciclar los adsorbentes en procesos de inmovilización o eliminación del P, en circunstancias en las que el pH y el tiempo de contacto pueda variar de horas a días. Conocer el comportamiento de cada adsorbente en esas condiciones puede ayudar a recomendar el más adecuado para disminuir la contaminación por P y los riesgos derivados de eutrofización, favoreciendo la conservación y sostenibilidad.

2. Introducción.

Los fertilizantes fosfatados son de gran importancia para mejorar la productividad de los cultivos, de modo que la producción global de alimento podría verse enormemente afectada por la escasez de fuentes de P (Chowdhury et al., 2017). Sin embargo, la aplicación de dosis excesivas de fertilizantes con P puede ser una preocupación ambiental, afectando especialmente a los cursos de agua (Kyllingsbæk & Hansen, 2007), donde puede desencadenar procesos de eutrofización (Shinohara, et al., 2016).

Específicamente, ciertas actividades agrícolas e industriales pueden causar concentraciones excesivas de P en el medio ambiente, las cuales pueden producir un crecimiento preocupante de algas y plantas acuáticas (Cugier et al., 2005; Tian et al., 2016). En suelos con bajo potencial de retención de P, éste puede ser liberado fácilmente a la disolución y alcanzar los ecosistemas acuáticos. (Allen & Mallarino, 2006). Además, la aplicación de fertilizantes de P durante un período prolongado de tiempo, puede disminuir su adsorción, incrementando su transporte y su disponibilidad (Mejías et al., 2013; Wang, et al., 2015), lo que supone un riesgo ambiental significativo, especialmente en lagos.

Como comentaron Pierzynski et al. (2005), la dinámica del P en los suelos es dependiente de la mineralogía y de las características de la materia orgánica, así como de la fuerza iónica y el pH de la disolución del suelo. En relación con este último parámetro, los resultados publicados acerca de su efecto sobre la adsorción de P no son coincidentes. Como ejemplo, Sato y Comerford (2005) y Yin et al. (2016) indican que la adsorción de P decrece a medida que aumenta el pH, mientras Pereira y De Faria (1998) y Agbenin (1995) encontraron que la adsorción aumenta con el incremento del pH. Además, estudiando la eliminación de P, Liu et al.

(2016) encontraron que la atracción electrostática era más importantes en la adsorción de P a pH bajo, mientras que la precipitación se producía a pH elevado.

En relación con el efecto del tiempo de contacto, estudios previos indican que las reacciones de adsorción de P son inicialmente rápidas y exotérmicas, reemplazándose grupos OH^- o una molécula de agua por el anión fosfato formando un complejo fosfato de superficie (Torrent et al., 1992; Brady y Weil, 2002); en un segundo paso, los mecanismos de reacción son más lentos y además del P puede entrar en la matriz del adsorbente, dando como resultado unos compuestos de menor disponibilidad (McGechan & Lewis, 2002).

Aunque se han realizado varios estudios sobre la adsorción de P en diferentes materiales, (Mengel, 1985; Maguire et al., 2001; Arias et al., 2006; Rahnemaie et al., 2007; Buckingham et al., 2010; Devau et al., 2010; Weng et al., 2011; Lüring et al., 2016) hay otros adsorbentes que podrían ser investigados, especialmente aquellos que son de bajo coste y que pueden facilitar el reciclado de subproductos y residuos. (Arshadi et al., 2015). Siguiendo esta línea, en el trabajo anterior (4.1.) se estudió la adsorción de P en diferentes muestras de suelo y subproductos (Romar-Gasalla et al., 2016), sin embargo, no se investigaron los efectos de la variación del pH y el tiempo de incubación, que se abordarán en el presente trabajo.

Un hecho relevante es que el reciclado de residuos y subproductos como adsorbentes de bajo coste podría ayudar a incrementar la sostenibilidad en los sectores productivos afectados (Seco-Reigosa et al., 2014; Núñez-Delgado et al., 2015; Grace et al. 2016), como se ha mostrado recientemente para residuos procedentes de la industria del mejillón (Quintáns-Fondo et al., 2016).

En este trabajo se estudian los efectos del pH y el tiempo de incubación sobre la adsorción de P en diferentes suelos, subproductos y materiales residuales: un suelo forestal y un suelo de viñedo, material pirítico y material granítico, concha de mejillón de tamaño fino y grueso, cenizas de calcinación de concha de mejillón, serrín y residuos finos de pizarra. Los resultados podrían ayudar a llevar a cabo un correcto manejo de los suelos y subproductos investigados en situaciones donde los niveles de P deberían ser controladas tanto en medio sólido como líquido.

3. Material y métodos.

2.1. Materiales.

Los materiales estudiados fueron dos tipos de suelos (suelo forestal y de viñedo), material pirítico, material granítico, concha gruesa de mejillón triturada gruesa, ceniza de concha, serrín de pino y finos del procesado de la pizarra. Esos materiales fueron previamente caracterizados (Fernández-Pazos et al., 2013; Seco-Reigosa et al., 2013, 2015; Otero et al., 2015; Rivas-Pérez et al., 2015). En el trabajo 4.1. de la presente memoria de Tesis Doctoral (Romar-Gasalla et al., 2016) se estudiaron diferentes aspectos de la adsorción de P en esas muestras de suelo y subproductos, pero no se abordaron los efectos en las variaciones de pH y tiempo de incubación.

2.2. Métodos

2.2.1. Caracterización de los materiales empleados.

Todos los materiales fueron analizados y descritos en la sección de material y en el trabajo 4.1. de esta memoria (Romar-Gasalla, et al., 2016).

2.2.2. Adsorción de P en función del pH

Se realizaron ensayos por triplicado, añadiendo a 1 gr de muestra de los diferentes suelos y materiales adsorbentes, 10 mL de disoluciones que contenían 100 mg de P L⁻¹ y diferentes concentraciones de HNO₃ (0.0025 M, 0.0038 M, 0.005 M, 0.0075M) o NaOH (0.0025 M, 0.0038 M, 0.005 M, 0.0075M), con NaNO₃ 0.01 M como electrolito de fondo. Todos los reactivos proceden de Panreac. Se elaboraron también muestras control de cada uno de los materiales, a las cuales se les añadieron 10 mL de NaNO₃ 0.01 M que contenía 100 mg P L⁻¹, pero sin HNO₃ o NaOH. Todas las muestras fueron agitadas (24h), centrifugadas (15 min a 4000 rpm, lo que significa 6167xg), y filtradas (usando papel libre de ácidos de 2.5µm de tamaño de poro). En el extracto resultante se le analizó el P usando un espectrofotómetro de luz visible (UV-1201, Shimadzu, Japón). El P adsorbido se calculó como la diferencia entre la concentración de P añadido y la concentración que permanece en la disolución de equilibrio.

2.2.3. Adsorción de P para diferentes tiempos de incubación.

Se realizaron ensayos por triplicado, añadiendo a 10 g de las muestras de suelos o materiales adsorbentes, 10 mL de una disolución 0.01 M de NaNO₃ que contenía 100 mg P L⁻¹ (1:10 relación sólido/disolución), manteniendo el contacto durante 1 mes (720 h). Se tomaron alícuotas de 5 mL de cada muestra a diferentes tiempos de incubación: 0.5 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h, 24 h, 168 h (1 semana) y 720 h (1 mes). Las muestras se centrifugaron, se filtraron y en el extracto se analizó el P de forma análoga a lo señalado en el apartado anterior.

2.2.4. Análisis estadísticos

Se usó el SPSS 21 (IBM, USA) para calcular los coeficientes de variación para media y los valores de desviación estándar de las tres réplicas (estadísticos descriptivos).

4. Resultados y discusión

4.1. Adsorción de P en función del pH

La Figura 1 muestra que la influencia del pH en la adsorción de P era generalmente baja y muy variable. Arias y Fernández (2001) encontraron un comportamiento similar en estudios previos centrados en suelos enmendados con caliza y/o yeso. Otros autores obtuvieron resultados que mostraban que la adsorción de P puede disminuir con el incremento del pH (Sato y Comerford, 2005; Yin et al., 2016) o aumentar (Agbenin, 1995; Pereira y De-Faria, 1998).

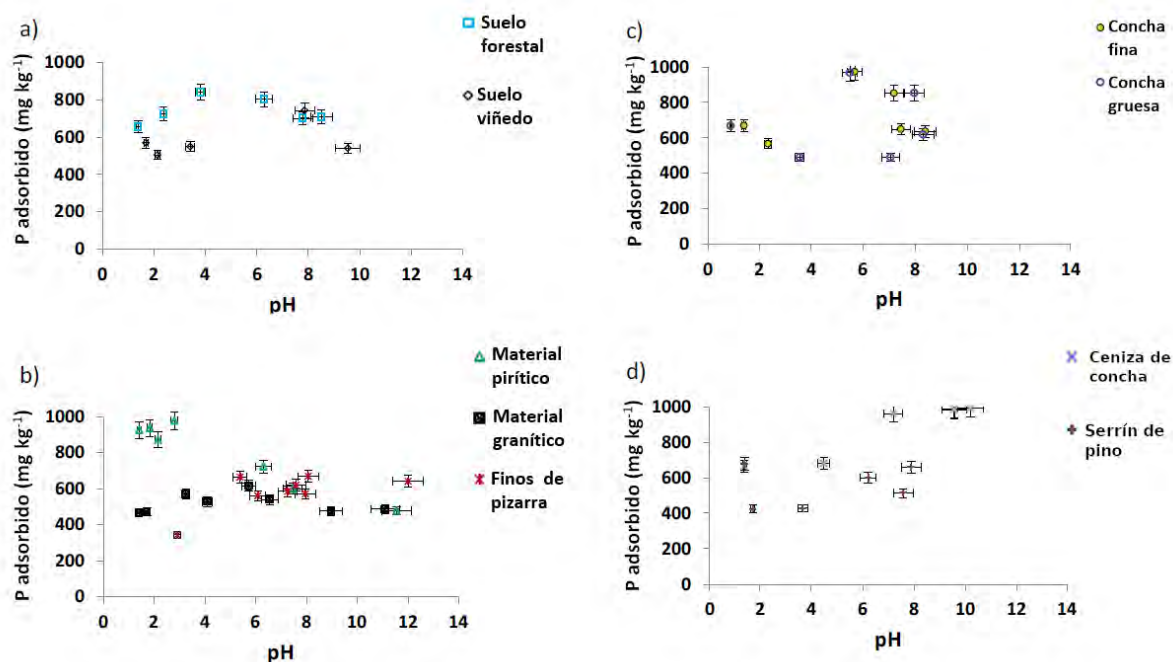


Figura 1. P adsorbido a diferentes valores de pH para los distintos materiales adsorbentes testados. Valores medios y barras de error correspondientes a tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

En el presente estudio, los resultados más elevados de adsorción de P en función del pH variaron para los diferentes materiales, de modo que en el suelo forestal con un $pH_{pzc} = 5.53$ (pH correspondiente al punto cero de carga, Tabla 6 de la sección de material), el valor máximo de adsorción se obtuvo a pH entre 4 y 6 (Figura 1^a); en el material pirítico (con $pH_{pzc} = 3.46$) la máxima adsorción ocurrió a valores de $pH < 4$ (Figura 1b); en los finos de pizarra (con $pH_{pzc} = 9.47$) tuvo lugar dentro del rango de pH de 5 a 12 (Figura 1b); en ambos tipos de concha de mejillón (con $pH_{pzc} = 9.72-9.94$), la máxima adsorción de P ocurrió en el rango de pH de 6 a 9 (Figura 1c); y en la ceniza de concha (con $pH_{pzc} = 12.87$), tuvo lugar dentro del rango de pH de 6-11 (Figura 1d). En otros materiales (suelo de viñedo, material granítico y serrín de pino), la influencia del pH fue incluso menos clara. De un modo parecido a lo obtenido en las muestras de suelo forestal aquí estudiadas, algunos autores encontraron adsorciones máximas de P en suelos a valores de pH cercanos a 5 (Anjos y Rowell, 1987; Das et al., 2006). Shen, et al. (2015) estudiaron la eliminación de fosfato usando diferentes polímeros de tetraetilenpetamina y Fe_3O_4 (nanopartículas), encontrando que los procesos de adsorción eran altamente dependientes del pH y muy relacionados con el contenido de Fe_3O_4 del adsorbente, de modo que el pH óptimo para la adsorción de P era de 3, pero podía ser de 2.5 en ausencia de Fe_3O_4 . Zach-Maor et al. (2011a) estudiaron la eliminación de fosfato usando una capa homogénea de nanopartículas de magnetita y obtuvieron que a pH 6.3, aproximadamente, el 50 y 70% de fosfatos eran eliminados (de una concentración inicial de 500 mg L^{-1}) en un tiempo entre 1 y 3 h, respectivamente. Zach-Maor et al. (2011b) estudiaron los mecanismos de adsorción para ese material adsorbente y, señalaron que la adsorción se realiza inicialmente sobre los sitios activos de la superficie de la magnetita y observándose a continuación una difusión lenta hacia el interior de la capa de la nano-magnetita,

y que, tras la difusión, algunos de los sitios de enlace externos de la magnetita quedaban disponibles para adsorber más fosfato.

La disminución en la adsorción de P a medida que incrementa el pH se observó en el suelo forestal y en el material pirítico de este trabajo, pudiendo ser debida a diferentes causas. Una de ellas podría estar relacionada con el aumento de grupos hidroxilo en la disolución debido a un mayor pH, al producirse una competencia entre los OH^- y el fosfato por los lugares específicos de adsorción de la superficie del mineral. Haynes (1982) indica que el aumento progresivo en la carga superficial negativa que ocurre con el incremento de pH causa un incremento de las repulsiones electrostáticas, reduciendo la adsorción de P. En el presente estudio, las muestras de suelo forestal, de material granítico y, especialmente, de material pirítico presentan componentes de carga variable, como los oxi-hidróxidos de Fe y Al, arcillas del tipo caolinita y/o materia orgánica, que a pH ácido tienen carga positiva y favorecen la adsorción de P; pero cuando el pH del medio aumenta tienen lugar procesos de desprotonación, con la consiguiente aparición de cargas negativas en los componentes de carga variable favoreciendo la disminución de la adsorción de P. Cuando tales componentes están positivamente cargados, su superficie puede retener los aniones H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} . Autores como Torrent et al. (2007) consideran que los minerales no cristalinos de Fe y Al son de gran importancia en la adsorción de P (con especial relevancia en suelos ácidos). Otros autores como Pautler y Sims (2000) y Campos et al. (2016), han sugerido que la alta superficie específica y los lugares activos de los hidróxidos de Al no cristalinos son los principales responsables de la adsorción de P. Naidu et al. (1990) atribuyen la disminución de la adsorción de P cuando el pH incrementa hasta la neutralización y precipitación del Al como hidróxido de Al, disminuyendo los lugares de adsorción de P. Berkowitz et al. (2006) mostraron la influencia de la precipitación del aluminio en la adsorción de P, debido al hecho de que cuando aumenta la concentración de Al, también incrementa el grado de cristalinidad del $\text{Al}(\text{OH})_3$, disminuyendo así la adsorción de P.

La adsorción de P en el material pirítico y suelo forestal aquí estudiados, a valores de $\text{pH} > 5$ (los cuales se corresponden con valores pzc comunes para suelos forestales) puede estar relacionada con la presencia de sulfatos y oxihidróxidos de Fe resultado de la oxidación de la pirita (para el material pirítico), y a la presencia de oxihidróxidos de Fe y Al y de complejos organoaluminicos (para el suelo forestal); todos ellos son componentes de carga variable y adquieren carga negativa a pH elevado, causando que la adsorción de P (presente como HPO_4^{2-} a esos valores de pH) ocurra a través de un puente catiónico. Además, debe ser tenido en cuenta que la materia orgánica puede desempeñar un doble papel en la adsorción de P: desfavorable, debido al bloqueo de los lugares de adsorción por aniones orgánicos (Guppy et al., 2005), y favorable debido a su carga negativa, atrayendo cationes que pueden inducir la retención del P (Sanyal y De-Datta, 1991; Torrent et al., 1992; Wang et al., 2009; Campos et al., 2016).

En el caso de la ceniza de concha y de la concha de mejillón, se obtuvieron resultados elevados de adsorción de P a pH más elevado. Esto podría estar relacionado con la presencia de carbonatos tales como la calcita, que favorece la adsorción de P, especialmente a pH mayor de 6 (Zhang y Selim, 2008; Yolcubal y Akyol, 2008). Además, algunos autores indican que los carbonatos tienen mayor importancia en la adsorción de P en suelos alcalinos (Hinsinger, 2001; Carreira et al., 2006).

4.2. Adsorción de P para diferentes periodos de incubación.

Los porcentajes de P retenido para diferentes periodos de incubación se muestran en la Figura 2, donde se pueden distinguir dos comportamientos muy diferentes. Por un lado, las muestras de suelo forestal (Figura 2a), material pirítico (Figura 2b), concha fina (Figura 2c), y ceniza de concha (Figura 2d), que muestran una rápida adsorción de P, alcanzando el máximo en 24 h en la mayoría de los casos, permaneciendo bastante constante desde ese momento. Por otro lado, las muestras de suelo de viñedo (Figura 2a), material granítico (Figura 2b), finos de pizarra (Figura 2c), concha gruesa (Figura 2c), y serrín (Figura 2d), que tiene claramente una adsorción de P menor, la cual sigue incrementando incluso un mes después (720 h). Torrent et al. (1992) y Hongshao y Sranforth (2001) investigaron la influencia del periodo de incubación en la adsorción de P, encontrando que era inicialmente rápida, y luego iba seguida de una fase más lenta. En el presente estudio, este comportamiento fue observado en las muestras de suelo forestal, ceniza de concha, material pirítico y en ambos tipos de concha de mejillón. Hay varias explicaciones para la existencia de un fase más lenta, que incluyen reacciones de precipitación (Jonasson et al., 1988), difusión en los poros superficiales o en la matriz del adsorbente (Strauss et al., 1997), o reacciones e coagulación (Anderson y Lindquist, 1985).

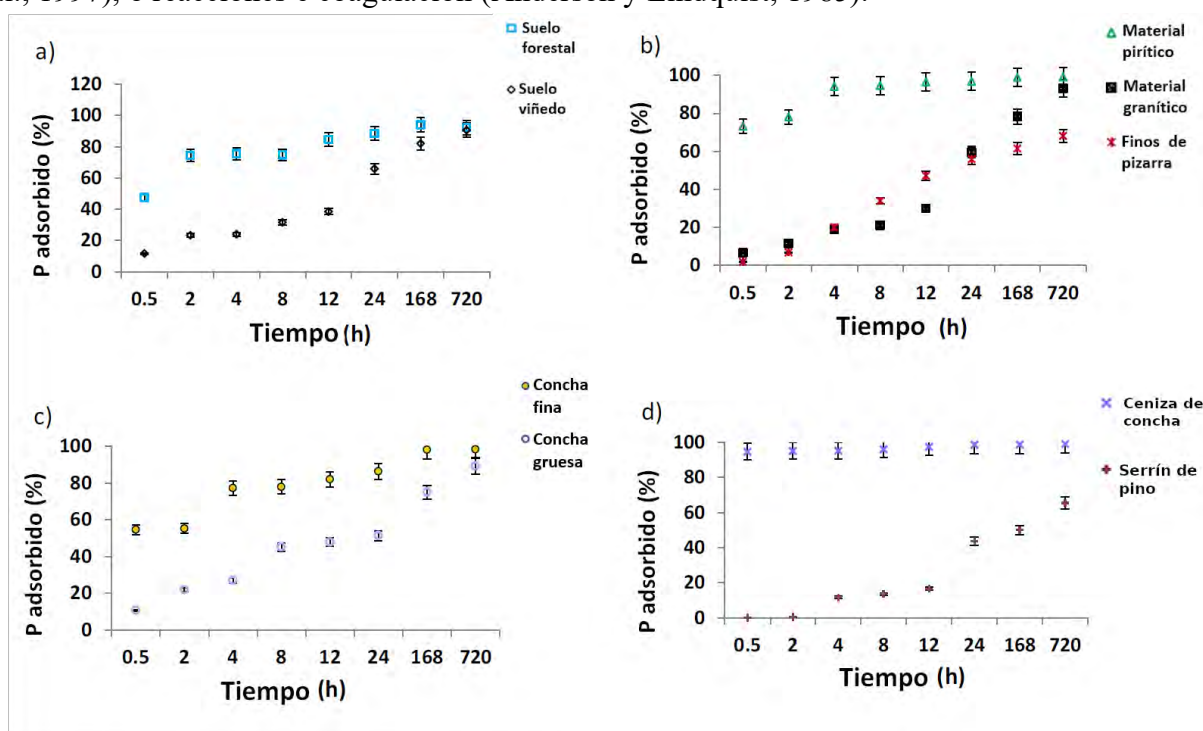


Figura 2. P adsorbido a diferentes tiempos de incubación para los distintos materiales adsorbentes testados. Valores medios y barras de error correspondientes a tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

En el presente estudio, para cualquier periodo de incubación, la adsorción de P fue > 90% en la ceniza de concha, siendo del 95% justo después de 4 h de incubación, incrementando un 3% después de una semana de incubación (168 h). También las muestras de suelo forestal, material pirítico, y concha fina muestran porcentajes de adsorción cercanos al 100% en 24 h de incubación. El incremento del tiempo de incubación produjo un aumento significativo de la adsorción de P solamente en el suelo de viñedo, finos de pizarra, material granítico, serrín y

concha gruesa. Este efecto no ocurrió en otros materiales, lo que puede ser debido a que presentan lugares de adsorción muy accesibles, facilitando la saturación después de unas pocas horas de contacto.

5. Conclusiones.

Se realizaron experimentos de tipo Batch para estudiar los efectos del pH y el tiempo de incubación en la adsorción de P en diferentes muestras de suelo, subproductos y materiales residuales. Los resultados indican que, en general, la influencia del pH en la adsorción de P era muy dependiente del material adsorbente, con valores óptimos de adsorción de P en un amplio rango de pH (entre 4 y 12). Respecto al efecto del periodo de incubación, la concha de mejillón, la ceniza de concha, y el material pirítico mostraron una adsorción de P muy rápida, alcanzando valores máximos en 24 h, que se mantuvieron desde ese momento; sin embargo, el material granítico, los finos de pizarra, el suelo de viñedo, y serrín mostraron una adsorción de P más lenta. Estos resultados podrían ayudar a programar el correcto uso de los suelos y los subproductos estudiados, en circunstancias donde la concentración de P deba ser controlada, y en los cuales el pH y el tiempo de contacto con los adsorbentes podría sufrir cambios sustanciales, ayudando a controlar la contaminación por P, facilitando el manejo de las aguas y promoviendo la sostenibilidad.

Fondos: Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (Gobierno de España), a través de los números de subvención CGL2012-36805-C02-01 y CGL2012-36805-C02-02. También se recibieron fondos del Fondo de Desarrollo Regional Europeo (ERDF) (FEDER en España), siendo un complemento a las subvenciones anteriores, sin número adicional de subvención.

6. Referencias

- Agbenin JO (1995) Phosphorus sorption by three cultivated savanna alfisols as influenced by pH. *Fertilizer Res* 44(2):107–112. <https://doi.org/10.1007/BF00750799>.
- Allen BL, Mallarino AP (2006) Relationships between extractable soil phosphorus and phosphorus saturation after long-term fertilizer or manure application. *Soil Sci Soc Am J* 70:454–463. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0031>.
- Anderson DM, Lindquist NL (1985) Time-course measurements of phosphorus depletion and cyst formation in the dinoflagellate *Gonyaulax tamarensis* Lebour. *J Exp Mar Biol Ecol* 86(1):1–13. [https://doi.org/10.1016/0022-0981\(85\)90039-5](https://doi.org/10.1016/0022-0981(85)90039-5).
- Anjos JT, Rowell DL (1987) The effect of lime on phosphorus adsorption and barley growth in three acid soils. *Plant Soil* 103(1):75–82. <https://doi.org/10.1007/BF02370670>.
- Arias JS, Fernández PG (2001) Changes in phosphorus adsorption in a paleixerult amended with limestone and/or gypsum. *Commun Soil Sci Plant Anal* 32(5–6):751–758. <https://doi.org/10.1081/CSS-100103906>.
- Arias M, Da Silva-Carballal J, García-Río L, Mejuto J, Núñez A (2006) Retention of phosphorus by iron and aluminum-oxides-coated quartz particles. *J Colloid Interface Sci* 295(1):65–70. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.08.001>.
- Arshadi M, Foroughifard S, Etemad Gholtash J, Abbaspourrad A (2015) Preparation of iron nanoparticles-loaded *Spondias purpurea* seed waste as an excellent adsorbent for removal

- of phosphate from synthetic and natural waters. *J Colloid Interface Sci* 452:69–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.019>.
- Berkowitz J, Anderson MA, Amrhein C (2006) Influence of aging on phosphorus sorption to alum flocc in lake water. *Water Res* 40(5): 911–916. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.12.018>.
- Brady NC, Weil RR (2002) *The nature and properties of soils*. Prentice Hall, New Jersey. <https://doi.org/10.1017/S0889189300007189>.
- Buckingham SE, Neff J, Maybach BT, Reynolds RL (2010) Chemical and textural controls on phosphorus mobility in drylands of southeastern Utah. *Biogeochemistry* 100:105–120. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9408-7>.
- Campos M, Antonangelo JA, Reynaldo L, Alleoni F (2016) Phosphorus sorption index in humid tropical soils. *Soil Tillage Res* 156:110–118. <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.09.020>.
- Carreira JA, Viiñepla B, Lajtha K (2006) Secondary CaCO₃ and precipitation of P–Ca compounds control the retention of soil P in arid ecosystems. *J Arid Environ* 64:460–473. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2005.06.003>.
- Chowdhury RB, Moore GA, Weatherley AJ, Arora M (2017) Key sustainability challenges for the global phosphorus resource their implications for global food security and options for mitigation. *J Clean Prod* 140(2):945–963. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.012>.
- Cugier P, Billen G, Guillaud JF, Garnier J, Ménesguen A (2005) Modelling the eutrophication of the Seine Bight (France) under historical present and future riverine nutrient loading. *J Hydrol* 304(1–4):381–396. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.07.049>.
- Das J, Patra BS, Baliarsingh N, Parida KM (2006) Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Appl Clay Sci* 32(3–4):252–260. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.005>.
- Devau N, Le Cadre E, Hinsinger P, Gerard F (2010) A mechanistic model for understanding root-induced chemical changes controlling phosphorus availability. *Ann Bot* 105:1183–1197. <https://doi.org/10.1093/aob/mcq098>.
- Fernández-Pazos MT, Garrido-Rodríguez B, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Núñez-Delgado A, Álvarez E (2013) Cr(VI) adsorption and desorption on soils and bio-sorbents. *Water Air Soil Pollut* 224:1–12. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1366-3>.
- Grace MA, Clifford E, Healy MG (2016) The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes. *J Clean Prod* 137:788–802. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.113>.
- Guppy CN, Menzies NW, Moody PW, Blamey FPC (2005) Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. *Aust J Soil Res* 43:189–202. <https://doi.org/10.1071/SR04049>.
- Haynes RJ (1982) Effects of liming on phosphate availability. *Plant Soil* 68:289–308. <https://doi.org/10.1007/BF02197935>.
- Hinsinger P (2001) Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant Soil* 237(2):173–195. <https://doi.org/10.1023/A:1013351617532>.

- Hongshao Z, Stanforth R (2001) Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite. *Environ Sci Technol* 35:4753–4757. <https://doi.org/10.1021/es010890y>
- Jonasson RG, Martin RR, Giuliacci ME, Tazaki K (1988) Surface reactions of goethite with phosphate. *J Chem Soc Faraday Trans* 84: 2311–2315. <https://doi.org/10.1039/F19888402311>.
- Kyllingsbæk A, Hansen JF (2007) Development in nutrient balances in Danish agriculture 1980–2004. *Nutr Cycl Agroecosyst* 79:267–280. <https://doi.org/10.1007/s10705-007-9114-6>.
- Liu S, Tan X, Liu Y, Gu Y, Zeng G, Hu X, Wang H, Zhou L, Jiang L, Zhao B (2016) Production of biochars from Ca impregnated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L) Gaud) and their phosphate removal potential. *RSC Adv* 6:5871–5880. <https://doi.org/10.1039/C5RA22142K>.
- Lürling M, Mackay E, Reitzel K, Spears BM (2016) Editorial—a critical perspective on geo-engineering for eutrophication management in lakes. *Water Res* 97:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.035>.
- Maguire RO, Foy RH, Baily JS, Sims JT (2001) Estimation of the phosphorus sorption capacity of acidic soils in Ireland. *Eur J Soil Sci* 52: 479–487. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2001.00394.x>.
- McGechanMB, Lewis DR (2002) SW—soil and water: sorption of phosphorus by soil part 1: principles equations and models. *Biosyst Eng* 82:1–24. <https://doi.org/10.1006/bioe.2002.0054>.
- Mejías JH, Alfaro M, Harsh J (2013) Approaching environmental phosphorus limits on a volcanic soil of southern Chile. *Geoderma* 207: 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.04.030>.
- MengelK(1985) Dynamics and availability of major nutrients in soils. *Adv Soil Sci* 2:96–100. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-5088-3_2.
- Naidu R, Syers JK, Tillman RW, Kirkman JH (1990) Effect of liming and added phosphate on charge characteristics of acid soils. *J Soil Sci* 41: 157–164. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1990.tb00053.x>.
- Núñez-Delgado A, Álvarez-Rodríguez E, Fernández-Sanjurjo MJ, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Fernández-Calviño D (2015) Perspectives on the use of by-products to treat soil and water pollution. *Microporous Mesoporous Mater* 210:199–201. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.02.001>.
- Otero M, Cutillas-Barreiro L, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Álvarez-Rodríguez E, Fernández-Sanjurjo MJ, Núñez-Delgado A (2015) Cr(VI) sorption/desorption on untreated and mussel-shell-treated soil materials: fractionation and effects of pH and chromium concentration. *Solid Earth* 6:373–382. <https://doi.org/10.5194/se-6-373-2015>.
- Paulter MC, Sims JT (2000) Relationships between soil test phosphorus soluble phosphorus and phosphorus saturation in Delaware soils. *Soil Sci Soc Am J* 64:765–773. <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.642765x>.
- Pereira JR, De-Faria CMB (1998) Phosphorus sorption in some soils of the semi-arid region of the Brazilian northeast. *Pesq Agrop Brasileira* 33:1179–1184.

- Pierzynski GM, Mcdowell RW, Sims JT (2005) Chemistry cycling and potential movement of inorganic phosphorus in soils. *Phosphorus: agriculture and the environment* 46: 51–86. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr46.c3>.
- Quintáns-Fondo A, Ferreira-Coelho G, Paradelo-Núñez R, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A (2016) Promoting sustainability in the mussel industry: mussel shell recycling to fight fluoride pollution. *J Clean Prod* 131:485–490. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.154>.
- Rahnemaie R, Hiemstra T, Van Riemsdijk WH (2007) Geometry, charge distribution and surface speciation of phosphate on goethite. *Langmuir* 23(7):3680–3689. <https://doi.org/10.1021/la062965n>.
- Rivas-Pérez IM, Paradelo-Núñez R, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A (2015) As(V) and P competitive sorption on soils, by-products and waste materials. *Int J Environ Res Public Health* 12(12):15706–15715. <https://doi.org/10.3390/ijerph121215016>.
- Romar-Gasalla A, Rivas-Pérez IM, Paradelo-Núñez R, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A (2016) Phosphorus retention on forest and vineyard soil samples mussel shell pine-sawdust and on pyritic granitic and waste materials. *Geoderma* 280:8–13. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.06.003>
- Sanyal SK, De-Datta SK (1991) Chemistry of phosphorus transformation in soil. *Adv Soil Sci* 16:1–20.
- Sato S, Comerford NB (2005) Influence of soil pH on inorganic phosphorus sorption and desorption in a humid brazilian Ultisol. *Rev Bras Cienc Solo* 29(5):685–694. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3144-8_1.
- Seco-Reigosa N, Bermúdez-Couso A, Garrido-Rodríguez B, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A (2013) As(V) retention on soils and forest by-products and other waste materials. *Environ Sci Pollut Res* 20:6574–6583. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1730-x>.
- Seco-Reigosa N, Cutillas-Barreiro L, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A (2014) Mixtures including wastes from the mussel shell processing industry: retention of arsenic chromium and mercury. *J Clean Prod* 84:680–690. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.050>.
- Seco-Reigosa N, Cutillas-Barreiro L, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Álvarez-Rodríguez E, Fernández-Sanjurjo MJ, Núñez-Delgado A (2015) Adsorption desorption and fractionation of As(V) on untreated and mussel shell-treated granitic material. *Solid Earth* 6:337–346. <https://doi.org/10.5194/se-6-337-2015>.
- Shen H, Wang Z, Zhou A, Chen J, Hu M, Donga X, Xiab Q (2015) Adsorption of phosphate onto amine functionalized nano-sized magnetic polymer adsorbents: mechanism and magnetic effect. *RSC Adv* 5(28):22080–22090. <https://doi.org/10.1039/C4RA14630A>.
- Shinohara R, Imai A, Kohzu A, Tomioka N, Furusato E, Satou T, Sano T, Komatsu K, Miura S, Shimotori K (2016) Dynamics of particulate phosphorus in a shallow eutrophic lake. *Sci Total Environ* 563–564: 413–423. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.134>.

- Strauss R, Brümmer GW, Barrow NJ (1997) Effects of crystallinity of goethite: II rates of sorption and desorption of phosphate. *Eur J Soil Sci* 48(1):101–114. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1997.tb00189.x>.
- Tian Y, Wang Q, Zhang W, Gao L (2016) Reducing environmental risk of excessively fertilized soils and improving cucumber growth by *Caragana microphylla*-straw compost application in long-term continuous cropping systems. *Sci Total Environ* 544:251–261. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.091>.
- Torrent J, Schwertmann U, Barron V (1992) Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural minerals. *Clay Clay Miner* 40:14–21. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400103>.
- Torrent J, Barbens E, Gil-Sotres F (2007) Agriculture as a source of phosphorus for eutrophication in southern Europe. *Soil Use Manage* 23:25–35. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2007.00122.x>.
- Wang Y, Shen Z, Niua J, Liu R (2009) Adsorption of phosphorus on sediments from the three-gorges reservoir (China) and the relation with sediment compositions. *J Hazard Mater* 162:92–98. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.013>.
- Wang R, Guo S, Li N, Li R, Zhang Y, Jiang J, Wang Z, Liu Q, Wu D, Sun Q, Du L, Zhao M (2015) Phosphorus accumulation and sorption in calcareous soil under long-term fertilization. *PLoS One* 10(8):1–14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0135160>.
- Weng L, Vega FL, Van Riemsdijk WH (2011) Competitive and synergistic effects in pH dependent phosphate adsorption in soils: LCD modeling. *Liping Weng Environ Sci Technol* 45:8420–8428. <https://doi.org/10.1021/es201844d>.
- Yin H, Han M, Tang W (2016) Phosphorus sorption and supply from eutrophic lake sediment amended with thermally-treated calcium-rich attapulgite and a safety evaluation. *Chem Eng J* 285:671–678. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.038>.
- Yolcubal I, Akyol NH (2008) Adsorption and transport of arsenate in carbonate-rich soils: coupled effects of nonlinear and rate-limited sorption. *Chemosphere* 73:1300–1307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.013>.
- Zach-Maor A, Semiat R, Shemer H (2011a) Synthesis, performance, and modeling of immobilized nano-sized magnetite layer for phosphate removal. *J Colloid Interface Sci* 357(2):440–446. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.01.021>.
- Zach-Maor A, Semiat R, Shemer H (2011b) Adsorption–desorption mechanism of phosphate by immobilized nano-sized magnetite layer: interface and bulk interactions. *J Colloid Interface Sci* 363(2):608–614. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.062>.
- Zhang H, Selim HM (2008) Reaction and transport of arsenic in soils: equilibrium and kinetic modeling. *Adv Agron* 98:45–115. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)00202-2](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)00202-2).

4.3 ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE CROMO Y FLÚOR EN SUELOS FORESTALES Y DE VIÑEDO Y MATERIAL PIRÍTICO NO ENMENDADOS Y ENMENDADOS CON RESIDUOS.

Este apartado ha sido publicado en *Journal of Environmental Management* 222: 3-11, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.050>

Journal of Environmental Management 222 (2018) 3–11

Contents lists available at ScienceDirect

 **Journal of Environmental Management**

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jenvman

Research article

Chromium and fluoride sorption/desorption on un-amended and waste-amended forest and vineyard soils and pyritic material

Aurora Romar-Gasalla^a, Vanesa Santás-Miguel^b, Juan Carlos Nóvoa-Muñoz^b, Manuel Arias-Estévez^b, Esperanza Álvarez-Rodríguez^a, Avelino Núñez-Delgado^{a,*}, María J. Fernández-Sanjurjo^a

^a Department of Soil Science and Agricultural Chemistry, Engineering Polytechnic School, Universidade de Santiago de Compostela, Lugo 27002, Spain
^b Department of Plant Biology and Soil Science, Faculty of Sciences, Campus Ourense, Universidade de Vigo, 32004 Ourense, Spain



1. Resumen.

Mediante experimentos tipo Batch se estudió la adsorción/desorción de cromo (Cr(VI)) y fluoruro (F^-) en un suelo forestal, un suelo de viñedo, material pirítico, corteza de pino, ceniza de roble, residuos de cáñamo y concha de mejillón, así como en suelo forestal, suelo de viñedo y material pirítico, tratadas individualmente con 48 t ha^{-1} de corteza de pino, ceniza de roble y concha de mejillón. La corteza de pino mostró la mayor adsorción de Cr(VI) (siempre $> 97\%$ de la concentración añadida) y una baja desorción ($< 1.5\%$). El material pirítico adsorbió entre 55 y 98% del Cr(VI) añadido y desorbió entre 0.6 y 9%. El suelo forestal y de viñedo, la ceniza de roble, la concha de mejillón y el residuo de cáñamo mostraron una adsorción de Cr(VI) siempre $< 32\%$ y una desorción entre 22 y 100%. La corteza de pino también mostró la mayor retención de F^- (adsorción entre 62 y 73% y desorción entre 10 y 15%), seguido por la ceniza de roble (adsorción 60-69% y desorción 11-14%), suelo forestal (adsorción 60-73% y desorción 19-36%) y material pirítico (adsorción 60-67% y desorción 13-15%), el suelo de viñedo (adsorción entre 49-64% y desorción entre 24-27%) y residuo de cáñamo (adsorción entre 26-36% y desorción entre 41-59%). Los datos de adsorción mostraron un mejor ajuste al modelo de Freundlich que al de Langmuir, especialmente en el caso del Cr(VI), indicando que la adsorción multicapa es la dominante. La adición de subproductos al suelo forestal y de viñedo y al material pirítico causó un aumento en la adsorción y un descenso de la desorción de F^- . Además, la enmienda con corteza de pino dio lugar a un aumento de la retención de Cr(VI) tanto en los dos suelos como en el material pirítico. Estos resultados podrían ser de utilidad para favorecer el reciclaje de los subproductos estudiados, ayudando en la gestión de suelos y áreas afectadas por la contaminación de Cr(VI) and F^- y en la eliminación de ambos aniones de aguas contaminadas

2. Introducción.

El cromo hexavalente (Cr(VI)) y el ion fluoruro (F^-) son elementos que pueden causar problemas de tipo ambiental y de salud pública cuando se encuentran en elevadas concentraciones, tal y como se recoge en diferentes estudios (por ejemplo, Yesilnacar et al., 2016; Choubisa, 2017; Shahid et al., 2017; Zhang et al., 2017). Para prevenir o enfrentarse a los riesgos que pueden provocar el Cr(VI) y el ión F^- , se podrían emplear una variedad de métodos para eliminarlos de los medios contaminados, pero muchos de ellos implican elevados costes de operación generando además residuos con elevadas concentraciones de metales pesados (Reardon y Ewang, 2000; Raichur y Basu, 2001; Gode y Pehlivan, 2005; Demiral et al., 2008; Mohapatra et al., 2009).

La adsorción y la bioadsorción se presentan como una alternativa de bajo coste para retener de manera irreversible distintos metales pesados, por lo que en los últimos años hay un interés creciente por estos estudios. De hecho, se han realizado diferentes trabajos de adsorción con Cr(VI) o F^- , obteniéndose resultados prometedores (por ejemplo, Bhatnagar et al., 2011; Gupta et al., 2013; Jadhav et al., 2015; Akram et al., 2017; Ravulapalli y Kunta, 2017; Zhang et al., 2018). En este sentido, nuestro equipo ha realizado anteriormente estudios relacionados con la retención/liberación de contaminantes aniónicos en suelos y subproductos, algunos centrados en el Cr(VI) (Fernández-Pazos et al., 2013; Seco-Reigosa et al., 2013a,b, 2014; Núñez-Delgado et

al., 2015; Otero et al., 2015; Quintáns-Fondo et al., 2016a; Paradelo et al., 2017; Rivas-Pérez et al., 2017) y otros en el F^- (Quintáns-Fondo et al., 2016b;c). Sin embargo, no se han llevado a cabo estudios previos investigando la adsorción/desorción de $Cr(VI)$ y F^- en los mismos suelos y subproductos (suelo forestal y de viñedo y muestras de material pirítico, concha de mejillón, ceniza de roble, corteza de pino y residuo de cáñamo), así como en suelos y material pirítico enmendados con los subproductos concha de mejillón, ceniza de roble y corteza de pino.

En este trabajo se estudió la retención/liberación de $Cr(VI)$ y F^- en suelo forestal, suelo de viñedo, material pirítico, concha de mejillón, ceniza de roble, corteza de pino y residuo de cáñamo, así como en suelos y material pirítico enmendados con 48 t ha^{-1} de cada uno de los tres subproductos (individualmente) que mostraron los mejores resultados con respecto a la retención de $Cr(VI)$ y F^- (concha de mejillón, ceniza de roble y corteza de pino).

3. Material y métodos.

3.1. Materiales.

En este estudio se emplearon dos suelos diferentes (forestal y de viñedo) junto con material pirítico y varios subproductos (concha de mejillón fina, corteza de pino, ceniza de roble y residuo de cáñamo). Las descripciones detalladas se incluyen en la sección de material. Además el suelo forestal, suelo de viñedo y material pirítico fueron individualmente enmendados en el laboratorio con 48 t ha^{-1} de los tres subproductos que mostraron el mayor poder de adsorción de $Cr(VI)$ y F^- (concha de mejillón, ceniza de roble y corteza de pino). Estas mezclas fueron agitadas durante 48 h para homogeneizarlas. Así, aparte de los siete materiales individuales, hay nueve mezclas binarias adicionales que incluyen el suelo forestal y de viñedo y el material pirítico combinados con tres de los subproductos.

3.2. Métodos.

3.2.1. Caracterización de los materiales.

En la sección de Material y Métodos se detallan las características generales de los materiales utilizados en este apartado del trabajo. Los parámetros determinados fueron: Contenidos de C y N totales; pH en agua, pH en el punto de carga cero (pH_{PZC}); Na, K, Ca, Mg y Al de cambio, capacidad e intercambio catiónica efectiva (eCEC); P total; concentraciones totales de Na, K, Ca, Mg, Al, Fe y Mn, así como As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn; Al e Fe no cristalinos (Al_o y Fe_o); distribución del tamaño de partícula de los suelos forestal y de cultivo. Además, se determinaron los principales grupos funcionales presentes en cada material por espectroscopia infrarroja.

3.2.2. Experimentos de adsorción/desorción de $Cr(VI)$ y F^- .

Para llevar a cabo los experimentos individuales de adsorción, a 3.0 g de cada material (tanto materiales como suelos y material pirítico enmendados) se les añadió 30 mL de una disolución de $NaNO_3$ 0.01 M, con concentraciones crecientes (0, 0.5, 1.5, 3.0 y 6.0 $mmol L^{-1}$) de $Cr(VI)$ o F^- , preparados a partir de $K_2Cr_2O_7$ (Panreac, España) y KF (Panreac, España), respectivamente, (Ferreira-Coelho et al., 2016). Esas suspensiones fueron agitadas durante 24 h, centrifugadas durante 15 min ($6167 \times g$) y filtradas a través de papel libre de ácidos (Whatman, España). Cr , F^-

, carbono orgánico disuelto (DOC) y pH fueron cuantificados en el filtrado líquido usando como equipamiento un ICP de Masas (Varian 820-NS, USA) para Cr, un electrodo ion selectivo y TISAB IV (Orion Research, Cambridge, USA) para F⁻, espectroscopio de luz UV-visible (UV-1201, Shimadzu, Japón) para DOC y un pH-metro (modelo 2001, Crison, España).

Para determinar la desorción, después de terminar los experimentos de adsorción, a cada muestra se le añadieron 30 mL de NaNO₃ 0.01 M y, a continuación, se agitaron, centrifugaron y filtraron como se indicó en el apartado anterior. En la disolución de equilibrio se determinó el Cr o el F, que se corresponde con la cantidad desorbida. El porcentaje de desorción se calculó después de determinar las concentraciones liberadas a la disolución de equilibrio, referidos a lo previamente retenido. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

3.3. Análisis de los datos.

Se empleó SPSS 21 (IBM, USA) para realizar un tratamiento estadístico básico (estadísticos descriptivos, regresiones lineales por pasos sucesivos y análisis de correlación de Pearson) y ajustes a los modelos de adsorción, así como pruebas de normalidad (usamos el test de Kolmogorov-Smirnov) cuando corresponde.

Los datos procedentes de los experimentos de adsorción se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich.

En el modelo de Langmuir, puede calcularse un valor máximo de adsorción (Q_m) a través de la ecuación (1):

$$Q_{eq} = Q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

donde Q_{eq} es la cantidad de Cr(VI) o F⁻ adsorbido (mmol kg^{-1}), Q_m es la capacidad de adsorción máxima (mmol kg^{-1}), K_L es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (L mmol^{-1}) y C_e es la concentración de Cr(VI) o F⁻ en la disolución de equilibrio (mmol L^{-1}).

El modelo de Freundlich puede ser expresado por medio de la ecuación (2):

$$Q_{eq} = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

donde Q_{eq} es la cantidad de Cr(VI) o F⁻ adsorbido (mmol kg^{-1}), K_F es la constante de Freundlich relacionada con la energía de adsorción ($\text{L}^n \text{kg}^{-1} \text{mmol}^{(1-n)}$), C_e es la concentración de Cr(VI) o F⁻ en el equilibrio (mmol L^{-1}) y n es una constante relacionada con la intensidad de adsorción.

4. Resultados y discusión.

4.1. Adsorción de Cr(VI) en los materiales individuales.

Cuando se añadieron las concentraciones de Cr(VI) más elevadas (6 mmol L^{-1}) el material pirítico adsorbe $33.3 \text{ mmol kg}^{-1}$ de Cr(VI), lo que representa un 55.4% de adsorción en relación a la concentración añadida (Figura 1a). En este material, la adsorción de Cr(VI) alcanza el 97.9%, pero cuando se añade la concentración más baja de Cr(VI) (0.5 mmol L^{-1}). Estudios previos muestran una adsorción cercana al 90% en material pirítico, cuando se añadieron 100 mg L^{-1} de Cr(VI) (aproximadamente, 2 mmol L^{-1}) (Fernández-Pazos et al., 2013; Otero et al., 2015), mientras que, en el presente estudio el porcentaje de adsorción descendió considerablemente cuando se emplearon concentraciones mayores (hasta 6 mmol L^{-1}). Los suelos forestal y de viñedo muestran una baja adsorción de Cr(VI) (entre 1 y 10 mmol kg^{-1}), con porcentajes de adsorción entre 11-23% para el suelo forestal y 7-20% en el suelo de viñedo. En cuanto a los

materiales residuales, la corteza de pino fue el que presentó la mayor adsorción de Cr(VI), alcanzando $59.2 \text{ mmol kg}^{-1}$ cuando se añadieron 6 mmol L^{-1} de Cr(VI) (el 98.7% del añadido) y siendo siempre superior al 97%. La adsorción de Cr(VI) en ceniza de roble estuvo entre 1.3 y $17.5 \text{ mmol kg}^{-1}$ (19.2 y 31.5%). La concha de mejillón y el residuo de cáñamo muestran una baja adsorción de Cr(VI), con valores máximos que rondan los 9 mmol kg^{-1} y porcentajes de adsorción de 0.1 a 14.8% para la concha de mejillón y de 6.4 a 19.7% para el residuo de cáñamo.

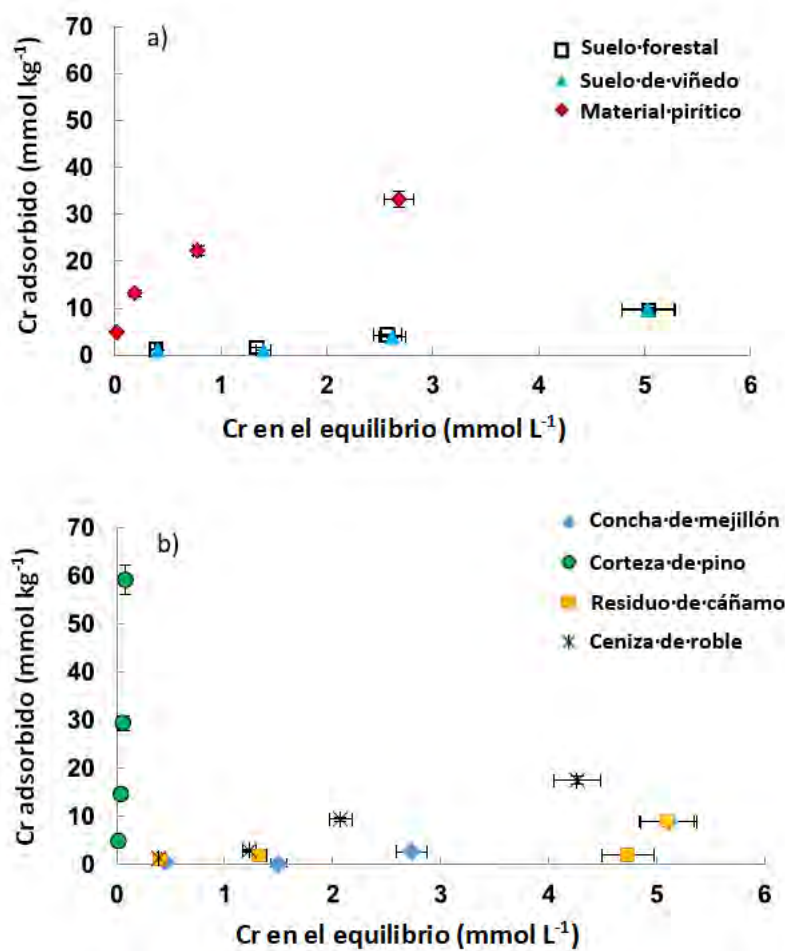


Figura 1. Adsorción de Cr(VI) para suelo forestal, suelo de viñedo y material piritico (a) y para los subproductos estudiados (b). Valores medios (con barras de error) para tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

En el presente estudio, el pH fue un factor determinante en los procesos de adsorción de Cr(VI) como se señaló previamente en otros trabajos (Ucun et al., 2002; Dong et al., 2009; Fernández-Pazos et al., 2013; Otero et al., 2015). Así, los materiales que tienen un pH más ácido (corteza de pino y material piritico, ver sección de Material y Métodos) fueron aquellos que presentaron mayor adsorción de Cr(VI). Wang et al. (2009) señalaron que el pH óptimo para la adsorción de Cr(VI) es entre 1 y 2.5 y, también indicaron, que la adsorción de Cr(VI) decrece cuando el pH es superior a 4, debido a la competencia entre oxianiones de Cr(VI) y grupos OH⁻. Choppala et al. (2013) observaron una baja adsorción de Cr(VI) en suelos alcalinos y ligeramente ácidos lo que puede relacionarse con que el Cr(VI) se encuentra como HCrO₄⁻ en suelos ácidos y puede adsorberse sobre las cargas positivas de los componentes de carga variable, mientras que en

suelos alcalinos se encuentra como CrO_4^{2-} , cuya adsorción es casi despreciable en estos suelos (Griffin et al., 1977).

En este estudio, el hecho de que la mayor adsorción de Cr(VI) se produzca en los materiales que presentan un pH más ácido puede estar relacionado con los componentes de carga variable (materia orgánica, minerales no cristalinos estimados como Al_0 y Fe_0 y arcillas en el materia pirítico) que, a esos valores de pH, estaban positivamente cargados. El mecanismo de adsorción de Cr(VI) en esos adsorbentes es por atracción electrostática de las especies aniónicas de Cr(VI) que podrían ser HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y CrO_4^{2-} (Ucun et al., 2002). La elevada adsorción de Cr(VI) en el material pirítico a bajas concentraciones de Cr(VI) añadidas podría ser debida a la presencia de minerales de baja cristalinidad, principalmente minerales de Fe (ver sección de Material y Métodos) los cuales presentan una elevada superficie específica y alta capacidad de intercambio iónico pH dependiente, desarrollando carga positiva a pH ácido adsorbiendo, entonces, las especies aniónicas de Cr(VI). Estudios previos han señalado la influencia de los minerales no cristalinos en la adsorción de Cr(VI) (Fernández-Pazos et al., 2013; Otero et al., 2015), así como la adsorción de otros elementos que se encuentran en forma aniónica en la disolución, como el As(V) (Seco-Reigosa et al., 2013a,b), F^- (Quintáns-Fondo et al., 2016b) y PO_4^{2-} (Romar-Gasalla et al., 2016).

La menor adsorción de Cr(VI) obtenida en ambos suelos, en comparación con el material pirítico podría estar relacionada con la menor presencia de minerales de Fe no cristalino (Fe_0), especialmente en el suelo de viñedo con valores de pH más elevados (ver sección de Material y Métodos). La adsorción de Cr(VI) es ligeramente mayor, en el suelo forestal que en el de viñedo, lo que coincide con lo encontrado en estudios previos (Fernández-Pazos et al., 2013) y As(V) (Seco-Reigosa, et al., 2013a) y podría estar justificada por los mayores contenidos de materia orgánica, Al_0 y Fe_0 en el suelo forestal. Por otro lado, la elevada adsorción de Cr(VI) en la corteza de pino podría relacionarse con la presencia de grupos orgánicos funcionales que se protonan a pH ácido. La corteza de pino se compone principalmente de taninos, lignina, celulosa y hemicelulosa (Cutillas-Barreiro et al., 2016), los dos primeros componentes son los principales responsables de la adsorción, ya que contienen grupos polihidroxifenólicos muy activos en la adsorción de metales pesados como Pb, Cu, Zn, Ni y Cd (Cutillas-Barreiro et al., 2014; Paradelo et al., 2016). A pH ácido, el exceso de protones en el medio puede provocar la protonización de los grupos fenólicos, que podrían atraer especies de Cr(VI) negativamente cargadas (Uysal y Ar, 2012). Además, Rivas-Pérez et al. (2017) y Paradelo et al. (2017) indicaron que un mecanismo de adsorción-reducción podría ser muy relevante en la retención de Cr(VI) en corteza de pino, provocando una alta retención a través de grupos funcionales que actúan como donadores de electrones.

Para las muestras de suelo forestal, corteza de pino y concha de mejillón el pH en la disolución de equilibrio aumentó (de 3.77 a 4.0, de 3.44 a 3.97 y de 6.63 a 7.28, respectivamente) a medida que aumentaba la concentración de Cr(VI) añadida. Para el suelo de viñedo y la ceniza de roble el pH se mantuvo alrededor de 3.6 y 13.5, respectivamente. Para el residuo de cáñamo y el material pirítico se observó un ligero descenso en el pH (de 8.88 a 8.62 y de 3.15 a 2.96, respectivamente). En el presente estudio, la correlación entre el pH en la disolución de equilibrio y el Cr(VI) adsorbido fue significativa solo para el suelo forestal ($r=0.951$, $p < 0.05$). Otero et al.

(2015) también observaron diferentes tendencias para el pH en la disolución de equilibrio después de la adición de concentraciones crecientes de Cr(VI). Sin embargo, otros estudios mostraron un incremento progresivo del pH desde la concentración añadida más baja a la más alta en Cr(VI), As(V) y F⁻ (Arnesen y Krogstad, 1998; Fernández-Pazos et al., 2013; Gago et al., 2012; Seco-Reigosa et al., 2013a). El diferente comportamiento podría ser debido a que la adsorción de Cr(VI) tiene lugar a través de diferentes mecanismos. Cuando el mecanismo dominante es la atracción electrostática afectando a la superficie positivamente cargada del adsorbente y a las especies aniónicas de cromo, se liberan aniones orgánicos, PO₄³⁻, SO₄²⁻ o OH⁻, causando un incremento de pH solo solo en el caso de liberación de OH⁻ (Gianotto et al., 2003; López-Valdivieso et al., 2006; Otero et al., 2015). Otros mecanismos podrían ser igualmente responsables de la adsorción, incluyendo enlaces de H y fuerzas de van der Waals (Boddu et al., 2003) los cuales no implican liberación de OH⁻ y, por lo tanto, no elevarían el pH.

En el presente estudio, el carbono orgánico disuelto (DOC) mostró un aumento general a medida que aumentaba el Cr(VI) adsorbido, lo que puede ser relacionado con la liberación de aniones orgánicos durante el proceso de adsorción de Cr(VI) (Otero et al., 2015), aunque la correlación fue significativa solo para el suelo forestal (r=0.963, p < 0.01), suelo de viñedo (r=0.946, p < 0.05) y material pirítico (r=0.900, p < 0.05). El material pirítico y la corteza de pino presentaron los valores más bajos de DOC (entre 0.40 y 70.53 mg L⁻¹ y entre 14.16 y 16.52 mg L⁻¹, respectivamente) al adsorber Cr(VI), mientras que en el residuo de cáñamo estuvo entre 642.95 y 767.79 mg L⁻¹.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de los ajustes de los datos de adsorción a los modelos de Freundlich y Langmuir. El ajuste fue mejor al modelo de Freundlich que al de Langmuir, lo que significa que no se puede predecir la adsorción máxima y no es fácil que se produzca la saturación de los lugares de adsorción; esto coincide con los resultados obtenidos por otros autores (Aksu y Akpınar, 2001; Uzun et al., 2002; Fernández-Pazos et al., 2013; Núñez-Delgado et al., 2015; Otero et al., 2015). En este estudio, los valores de adsorción de Cr(VI) del residuo de cáñamo son bajos y no se ajustaron a los modelos empleados.

Tabla 1: Constantes y valores R² de Freundlich y Langmuir correspondientes a la adsorción de Cr(VI) en los suelos y subproductos estudiados. -: Valores de error demasiado altos para el ajuste.

	Ajustes para el Cr(VI)					
	Freundlich			Langmuir		
	K _F (L ⁿ kg ⁻¹ mmol ⁽¹⁻ⁿ⁾)	n	R ²	K _L (L mmol ⁻¹)	Q _m (mmol kg ⁻¹)	R ²
Suelo forestal	1.38 ± 0.26	1.20 ± 0.13	0.99	-	-	-
Suelo de viñedo	0.89 ± 0.25	1.48 ± 0.18	0.99	-	-	-
Material pirítico	23.34 ± 1.17	0.38 ± 0.04	0.98	2.63 ± 1.01	36.60 ± 4.05	0.97
Ceniza de roble	3.54 ± 0.77	1.11 ± 0.16	0.98	-	-	-
Corteza de pino	8436.0 ± 3298.2	1.98 ± 0.15	1.00	-	-	-
Residuo de cáñamo	-	-	-	-	-	-
Concha de mejillón	0.28 ± 0.14	2.12 ± 0.30	0.99	-	-	-

4.2. Adsorción de F⁻ en los materiales individuales.

Como se muestra en la Figura 2a, el suelo forestal adsorbe más F⁻ (entre 2.98 y 43.79 mmol kg⁻¹, i.e. 59.6-73% del F⁻ añadido) que el suelo de cultivo y el material pirítico (3.2-29.2 mmol kg⁻¹,

3.0-40.0 mmol kg⁻¹, es decir, 48.6-64.0% y 60.0-66.7%, respectivamente). En cuanto a los subproductos, el orden de adsorción fue: corteza de pino > ceniza de roble > concha de mejillón > residuo de cáñamo (Figura 2b). Específicamente, la corteza de pino y la ceniza de roble adsorbieron entre 62.5 y 72.7% y entre 59.9 y 69.3% del F⁻ añadido, respectivamente, mientras la adsorción estuvo entre 43.3 y 54.1% para la concha de mejillón y entre 26.2 y 36.1% para el residuo de cáñamo.

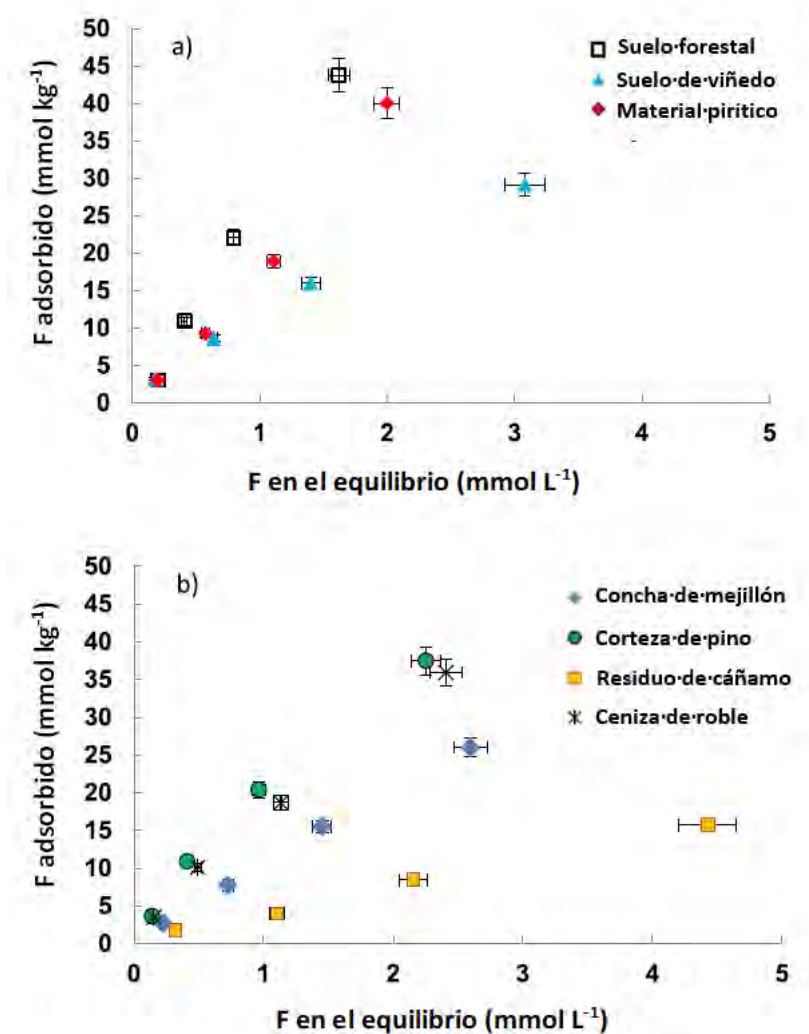


Figura 2. Curvas de adsorción de F⁻ para suelo forestal, suelo de viñedo y material pirítico (a) y para los subproductos estudiados (b). Valores medios (con barras de error) para tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

Al igual que se comentó para el Cr(VI), la mayor adsorción de F⁻ en suelo forestal y material pirítico puede estar relacionada con los minerales no cristalinos de Al e Fe (ver sección de Material y Métodos), que a pH ácido presentan carga positiva, de modo que pueden adsorber F⁻ a través de atracción electrostática, formando complejos de esfera externa (López-Valdivieso et al., 2006; Gago et al., 2012, 2014), así como por intercambio con grupos OH⁻, dando lugar a complejos de esfera interna (Simard y Lafrance, 1996; Shin y Han, 2004). La materia orgánica puede adsorber F⁻ a través de varios mecanismos: a través de cationes polivalentes (como el Al)

que están unidos a los lugares con carga negativa de la materia orgánica, y pueden actuar como puentes catiónicos uniendo la materia orgánica y el F^- . La adsorción de F^- también se puede producir a través de puentes de hidrógeno y, directamente, sobre grupos protonados como el NH_3^+ . En el presente estudio, la mayor adsorción de F^- observada en el suelo forestal con respecto al material pirítico, podría estar relacionada con el mayor contenido de materia orgánica del primero. Esto, junto con el mayor contenido de Al_0 y Fe_0 , también podría explicar la mayor adsorción en el suelo forestal en comparación con el suelo de viñedo. Además, dado el alto contenido de P en el suelo de viñedo, los fosfatos podrían competir con el F^- por los lugares de adsorción (Quintáns-Fondo et al., 2016b). La adsorción de F^- en la corteza de pino podría estar relacionada con los grupos funcionales orgánicos (ver sección de Material y Métodos), incluyendo grupos fenólicos que se protonan a pH ácido (Uysal y Ar, 2012) atrayendo F^- . En la concha de mejillón, el F^- puede unirse a carbonatos a través de complejos de esfera interna con Ca octaédrico (Alexandratos et al., 2007; Quintáns-Fondo et al., 2016b). El residuo de cáñamo presentó pH alcalino y, por lo tanto, grupos funcionales cargados negativamente, necesitando un puente catiónico para adsorber F^- . La ceniza de roble tenía un elevado contenido de Fe_0 y Al_0 , también cargados negativamente a pH alcalino en ese material, así que la adsorción de F^- podría ocurrir a través de puente catiónico. Además, en este subproducto el Ca, los óxidos de Fe (y otros) se generan en procesos de combustión y se relacionan con la adsorción de compuestos aniónicos (Mahuli et al., 1997).

Arnesen y Krogstad (1998), así como Gago et al. (2012, 2014) obtuvieron un aumento del pH en la disolución de equilibrio a medida que el F^- se adsorbía en los suelos, debido al intercambio F^-/OH^- . En el presente estudio el suelo forestal y de viñedo y el material pirítico, también mostraron este comportamiento (aumento de pH de 4.07 a 4.71 en suelo forestal, de 3.72 a 5.70 en el suelo de viñedo y de 3.49 a 3.83 en el material pirítico), obteniendo una correlación significativa entre F^- absorbido y el valor del pH de la disolución de equilibrio en el caso del suelo forestal ($r=0.927$, $p < 0.05$) y del suelo de viñedo ($r=0.929$, $p < 0.05$). Sin embargo, esta tendencia no se observó en los subproductos (valores de pH entre 12.95 y 13.03 para ceniza de roble, 4.18-4.03 para corteza de pino, 7.33-6.93 para concha de mejillón y 7.55-7.17 para el residuo de cáñamo). La diferencia en el comportamiento de los diversos materiales podría deberse a los diferentes mecanismos implicados en la adsorción de F^- en cada caso, como se ha comentado para Cr(VI). Por ejemplo, la materia orgánica puede absorber F^- a través de cationes polivalentes o a través de puentes de hidrógeno, de modo que en el primer caso la adsorción estaría acompañada por la liberación de grupos OH^- , con el consiguiente aumento del pH. Además, incluso en el caso de un intercambio aniónico, puede que no sea con grupos OH^- sino con otros aniones, como SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , o aniones orgánicos. También hay otros mecanismos responsables de la adsorción de F^- , como puede ser la adsorción en calcita o los puentes de H (ya mencionados) y las fuerzas de van der Waals, que no involucran la liberación de OH^- (Boddu et al., 2003).

Varios autores han señalado también un aumento de la materia orgánica disuelta en el proceso de adsorción del fluoruro por los suelos (Arnesen y Krogstad, 1998; Gago et al., 2012, 2014; Quintáns-Fondo et al., 2016b). Sin embargo, en el presente estudio, el carbono orgánico disuelto (DOC) solo aumentó significativamente ($r=0.996$, $p < 0.01$) en función del F^- añadido, en el

suelo de viñedo, concretamente de 1.74 a 31.74 mg L⁻¹; mientras que, el incremento no fue significativo en el suelo forestal (de 6.55 a 6.77 mg L⁻¹), ceniza de roble (de 91.23 a 116.90 mg L⁻¹) y los residuos de cáñamo (de 63.90 a 69.57 mg L⁻¹) y disminuyó en el material pirítico (de 0.85 a 0.59 mg L⁻¹), corteza de pino (de 15.76 a 12.63 mg L⁻¹) y concha de mejillón (de 11.04 a 10.27 mg L⁻¹). Algunos autores indicaron que se produce un aumento en la solubilidad de la materia orgánica (y del aluminio y el hierro) con la adición de F⁻ (Polomski et al., 1982; Elrashidi y Lindsay, 1986), y que también se puede producir un intercambio entre aniones orgánicos y F, lo que justificaría el incremento de la materia orgánica. Sin embargo, como se ha indicado, los mecanismos de adsorción de F⁻ son variados y eso justificaría que no siempre se produzca ese incremento.

La Tabla 2 muestra los resultados correspondientes a los ajustes de los datos de adsorción de F⁻ a los modelos de Langmuir y Freundlich. Estudios previos (Arnesen y Krogstad, 1998; Gago et al., 2012, 2014; Simard y Lafrance, 1996) encontraron buenos ajustes a ambos modelos, como sucede en este trabajo para la mayoría de los materiales, si bien el suelo forestal y el material pirítico sólo pudieron ajustarse al modelo de Freundlich.

Tabla 2: Constantes y valores R² de Freundlich y Langmuir correspondientes a la adsorción de F⁻ en los suelos y subproductos estudiados. -: Valores de error demasiado altos para el ajuste.

	Ajustes para el F ⁻					
	Freundlich			Langmuir		
	K _F (L ⁿ kg ⁻¹ mmol ⁽¹⁻ⁿ⁾)	n	R ²	K _L (L mmol ⁻¹)	Q _m (mmol kg ⁻¹)	R ²
Suelo forestal	26.37 ± 1.26	1.075 ±	0.999	-	-	-
Suelo de viñedo	12.18 ± 0.26	0.778 ±	0.999	0.188 ± 0.03	82.05 ± 9.96	0.999
Material pirítico	17.24 ± 0.39	1.208 ±	0.999	-	-	-
Ceniza de roble	17.11 ± 0.48	0.842 ±	0.998	0.14 ± 0.05	139.78 ±	0.997
Corteza de pino	20.24 ± 0.84	0.771 ±	0.994	0.30 ± 0.06	93.13 ± 12.79	0.997
Residuo de cáñamo	4.07 ± 0.26	0.908 ±	0.997	0.04 ± 0.02	107.83 ±	0.997
Concha de mejillón	10.34 ± 1.26	0.562 ±	0.971	0.42 ± 0.08	37.9 ± 3.17	0.993

Se realizó un estudio de la correlación entre los parámetros de las ecuaciones de las isothermas de adsorción de F⁻ y diferentes propiedades de los materiales adsorbentes. En el caso del K_F (constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción) se correlacionó con el contenido de N (r=0.960, p < 0.05) probablemente debido a la intervención de la materia orgánica del suelo en los procesos de adsorción. Q_m (máximo de adsorción estimado por el modelo de Langmuir) se correlacionó con el Fe total (r=0.940, p < 0.05) y Fe_o (r=0.990, p < 0.05) porque el Fe de baja cristalinidad está implicado en los procesos de adsorción de F⁻, como se señaló previamente (Arnesen y Krogstad, 1998; Gago et al., 2012, 2014; Quintáns-Fondo et al., 2016b).

4.3. Desorción de Cr y F de los materiales individuales.

En general, la desorción de Cr(VI) aumenta cuanto mayor es la concentración de Cr(VI) añadido (Tabla 3). La corteza de pino y el material pirítico, que fueron los materiales que más Cr(VI) adsorbieron, mostraron la menor desorción (siempre <10%). La ceniza de roble y ambos suelos presentaron unas tasas de desorción bastante elevadas, que van desde el 30 al 80%, mientras que la concha de mejillón y el residuo de cáñamo mostraron una desorción todavía mayor

alcanzando, en algunos casos, el 100%. Estos resultados están en consonancia con los señalados previamente correspondientes a la adsorción y desorción de Cr(VI) después de añadir una concentración máxima de Cr(VI) de 100 mg L⁻¹ (aproximadamente 2 mmol L⁻¹) (Fernández-Pazos et al., 2013; Núñez-Delgado et al., 2015; Otero et al., 2015). Es interesante señalar que, en el presente estudio, cuando se añadieron concentraciones más altas de Cr(VI) (hasta 6 mmol L⁻¹), el porcentaje de la desorción no aumentó con respecto a la adición de 2 mmol L⁻¹. La desorción de Cr(VI) más elevada ocurrió para aquellos materiales con la mayor relación C/N, con una correlación significativa ($r=0.93$, $p < 0.05$), lo que indica que la adsorción de Cr(VI) es más débil cuando la materia está mal humidificada.

Tabla 3. Desorción de Cr y F (mmol kg⁻¹ y %) del suelo forestal, suelo de viñedo, material pirítico y subproductos estudiados. Valores medios para tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

	Cr(VI) o F- añadido (mmol L ⁻¹)	Desorción de Cr (mmol kg ⁻¹)	Desorción de Cr (%)	Desorción de F (mmol kg ⁻¹)	Desorción de F (%)
Suelo forestal	0.5	0.451	38.7	1.067	35.8
	1.5	1.358	84.5	2.084	19.1
	3	2.741	63.8	4.219	19.1
	6	4.535	47.3	8.473	19.3
Suelo de viñedo	0.5	0.220	21.6	0.763	23.9
	1.5	0.660	64.8	2.337	27.1
	3	1.735	44.9	4.058	25.4
	6	3.588	36.9	7.790	26.7
Material pirítico	0.5	0.030	0.6	0.419	14.0
	1.5	0.387	2.9	1.234	13.3
	3	1.241	5.6	2.854	15.1
	6	3.023	9.1	5.373	13.4
Concha de mejillón	0.5	0.367	69.7	0.705	26.1
	1.5	0.016	100	1.858	24.0
	3	2.583	96.3	3.411	22.0
	6	4.892	55.1	5.843	22.5
Corteza de pino	0.5	0.068	1.4	0.542	15.1
	1.5	0.175	1.2	1.558	14.3
	3	0.235	0.8	2.684	13.2
	6	0.274	0.5	3.842	10.3
Residuo de cáñamo	0.5	0.939	95.5	0.737	40.8
	1.5	1.838	100	1.711	43.1
	3	1.923	100	4.316	51.0
	6	8.213	90.9	9.264	59.0
Ceniza de roble	0.5	0.368	28.7	0.489	14.1
	1.5	1.463	50.7	1.211	12.0
	3	2.786	29.5	2.074	11.1
	6	5.010	28.6	4.206	11.7

En cuanto al F, los materiales con mayor adsorción (suelo forestal, material pirítico, corteza de pino y ceniza de roble) fueron aquellos con menor desorción (menos del 36 % en la mayoría de los materiales) con la excepción de los residuos de cáñamo, que alcanzaron una desorción del 59% para la concentración más alta de F⁻ añadida. La baja desorción de F⁻ de los suelos y algunos de los subproductos coincide con lo encontrado por Gago et al. (2012, 2014) en suelos, y por Quintáns-Fondo et al. (2016b) en suelos y diferentes subproductos. En este sentido, los materiales que presentan la menor desorción y la mayor adsorción de F⁻, tenían un elevado contenido de Al₀ e Fe₀, que se asocian con la irreversibilidad de los procesos de adsorción de F⁻ (Quintáns-Fondo et al., 2016b). Como en el caso de Cr(VI), la mayor desorción de F⁻ se produjo

en aquellos materiales con la mayor relación C/N, con una correlación significativa ($r=0.74$, $p < 0.05$).

4.4. Adsorción de Cr(VI) y F^- de los materiales enmendados.

En relación al efecto de las enmiendas (dosis individuales de 48 t ha^{-1} de concha de mejillón, corteza de pino y ceniza de roble añadidas a suelos y material pirítico) en la retención del Cr(VI), la incorporación de la corteza de pino a los dos suelos y al material pirítico incrementó la adsorción de Cr(VI) (Figura 3); el mayor incremento se produjo en el suelo de viñedo, que alcanzó tasas de adsorción entre 72.8 y 94.7% con esta enmienda. En el material pirítico, sólo la enmienda de corteza de pino dio una mayor adsorción de Cr(VI). El resto de las enmiendas no provocaron un incremento significativo de la adsorción de Cr(VI), excepto para la ceniza de roble en el suelo forestal. Rivas-Pérez et al. (2017), estudiando la adsorción/desorción simultánea de Cr(VI) y As(V) en los materiales usados como enmienda como en el presente estudio, encontraron que la corteza de pino incrementó la adsorción de Cr(VI) en las muestras de suelo forestal (hasta un 20%) y en el material pirítico (hasta un 25%), mientras que en el suelo de viñedo el aumento fue muy pequeño.

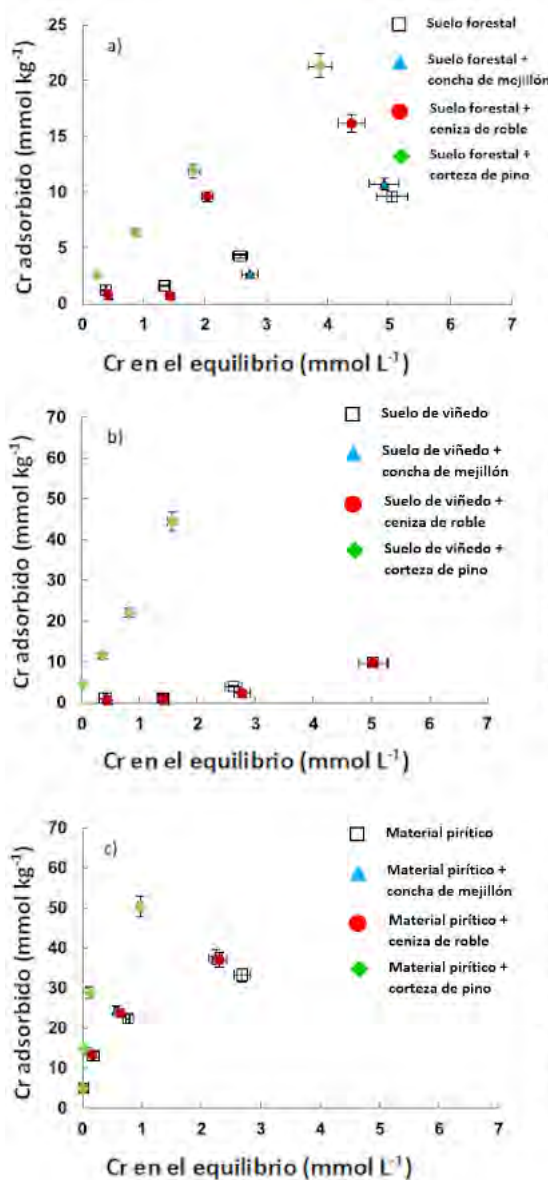


Figura 3. Curvas de adsorción de Cr(VI) para el suelo forestal (a), suelo de viñedo (b) y material pirítico (c) no enmendados y enmendados. Valores medios (con barras de error) para tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

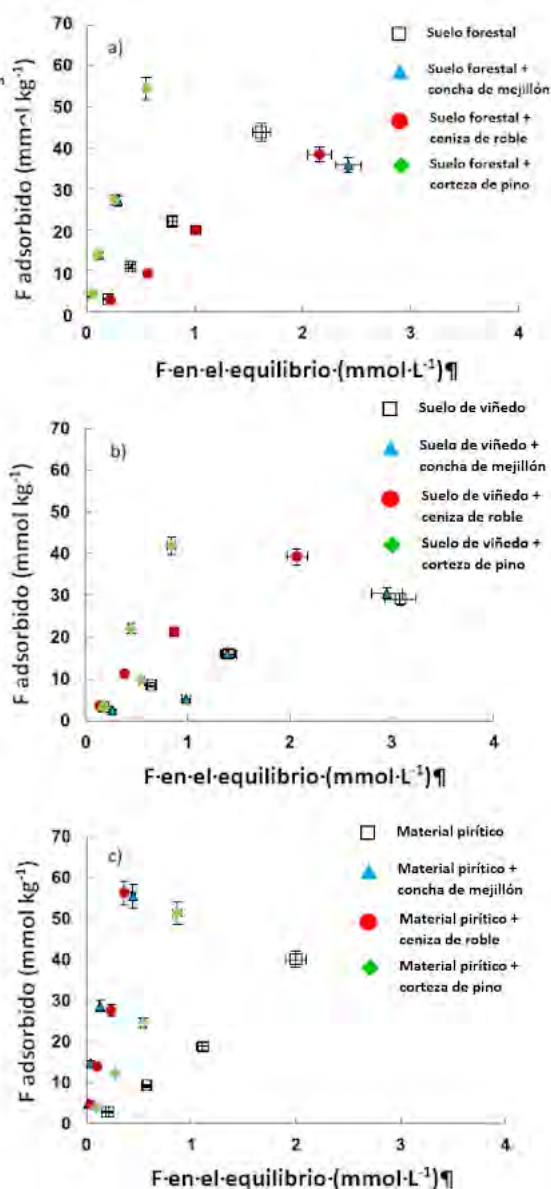


Figura 4. Curvas de adsorción de F⁻ para el suelo forestal (a), suelo de viñedo (b) y material pirítico (c) no enmendados y enmendados. Valores medios (con barras de error) para tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

En cuanto al F⁻, su adsorción en el material pirítico aumentó con todas las enmiendas, obteniendo porcentajes entre 92.6% y 97.3% cuando se añade concha de mejillón, entre 92.1 y 94.0% al añadir ceniza de roble y entre 80.4 y 85.6% al añadir corteza de pino. La adsorción en el suelo de viñedo incrementó con la ceniza de roble (con porcentajes de adsorción entre 65.5 y 74.7%) y en la corteza de pino (adsorción entre 63.9 y 86%), pero no con la concha de mejillón (adsorción entre 47.7 y 53.7%). En el suelo forestal la adsorción se incrementó con la corteza de pino (adsorción entre 87.8 y 93.2%) y con la concha de mejillón (adsorción entre 90.0 y 92.1%), pero no con la ceniza de roble (adsorción entre 55.6 y 66.3%). De acuerdo con Arnesen y Krogstad (1998), la adsorción máxima de F⁻ ocurre a pH entre 4.8 y 5.5, que es el rango en el que se encuentran la mayoría de los suelos de Galicia. De este modo, en el material pirítico aquí

estudiado (con pH 2.97, ver Sección de Material y Métodos), se espera que la adición de las enmiendas (todas con pH superior al del material pirítico, especialmente la ceniza de roble y la concha de mejillón), eleven el pH a valores cercanos al rango indicado por Arnesen y Krogstad (1998), incrementando la adsorción de F^- . En el suelo de viñedo (con pH 4.48) el mecanismo podría ser similar con la excepción de la enmienda de corteza de pino, que posee un pH más ácido que el propio suelo. En el suelo forestal, el pH (5.65) es cercano al del rango máximo de adsorción, por lo que cualquier aumento puntual en la adsorción de F^- asociada a las enmiendas podría ser debido a un mecanismo diferente al relacionarlo con el aumento del pH. De hecho, la adición de enmiendas más alcalinas (especialmente ceniza de roble) no causó un incremento en la adsorción de F^- . Además de la modificación del pH de suelos y de material pirítico debido a las enmiendas, los materiales añadidos incorporan nuevas superficies de adsorción. La corteza de pino podría aumentar la adsorción de F^- de suelos y material pirítico debido a grupos funcionales orgánicos que se protonan a pH ácido (Uysal y Ar, 2012). La ceniza de roble puede elevar el pH, los contenidos de Fe y Al no cristalinos y los óxidos de Ca y Fe, que pueden adsorber F^- (Mahuli et al., 1997). Finalmente, la concha de mejillón eleva el pH y proporciona carbonatos a los que se puede adsorber el F^- (Alexandratos et al., 2007; Quintáns-Fondo et al., 2016b).

4.5. Desorción de Cr y F de los materiales enmendados.

Los materiales que más incrementaron la adsorción del Cr(VI) y F^- fueron las que también causaron la mayor disminución de la desorción de Cr(VI) y F^- , por lo que los mecanismos que explican una mayor adsorción también explicarían una menor desorción. Específicamente, en el caso del Cr(VI), la corteza de pino fue la enmienda que causa la mayor reducción en la desorción en los dos suelos y el material pirítico (Tablas 3 y 4). La ceniza de roble también disminuyó la desorción de este elemento, mientras que la concha de mejillón la favoreció. Con respecto a la desorción de F^- , en el suelo forestal las enmiendas con concha de mejillón y corteza de pino la redujeron, mientras que la ceniza de roble la aumentó. En suelo de viñedo, la ceniza de roble fue la enmienda que más redujo la desorción de F^- . El material pirítico desorbió menos F^- cuando fue enmendado con ceniza de roble (Tablas 3 y 4).

Tabla 4. Desorción de Cr y F (mmol kg⁻¹ y %) del suelo forestal, suelo de viñedo, material pirítico no enmendados y enmendados. Valores medios para tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

	Cr(VI) o F- añadido (mmol L ⁻¹)	Desorción de Cr (mmol kg ⁻¹)	Desorción de Cr (%)	Desorción de F (mmol kg ⁻¹)	Desorción de F (%)
FS + MS	0.5	5.571	76.4	0.732	16.2
	1.5	5.626	78.2	1.174	8.5
	3	19.594	73.6	2.116	7.8
	6	53.590	75.0	4.300	12.0
FS + OA	0.5	2.077	24.6	1.753	63.1
	1.5	2.270	32.9	4.869	52.3
	3	22.607	23.5	7.264	36.5
	6	44.611	27.6	12.106	31.5
FS + PB	0.5	4.550	17.8	0.574	13.1
	1.5	11.923	18.7	0.947	6.8
	3	19.615	16.6	2.263	8.3
	6	38.591	18.1	3.921	7.2
VS + MS	0.5	3.593	69.7	0.700	28.2
	1.5	4.258	65.4	2.279	44.2
	3	12.247	53.7	4.095	25.4
	6	48.309	49.9	7.737	25.4
VS + OA	0.5	3.248	50.0	0.795	21.8
	1.5	4.326	48.8	1.826	16.3
	3	10.096	43.9	3.463	16.2
	6	41.062	42.3	6.158	15.7
VS + PB	0.5	0.345	0.7	0.800	24.8
	1.5	1.733	1.5	2.179	22.8
	3	10.000	4.6	4.369	19.8
	6	27.831	6.3	8.369	20.0
PM + MS	0.5	0.273	0.6	0.219	4.5
	1.5	4.159	2.9	1.074	7.4
	3	22.153	9.1	3.169	11.0
	6	54.067	14.4	8.159	14.7
PM + OA	0.5	0.926	1.9	0.503	10.9
	1.5	7.402	5.5	1.774	12.7
	3	21.312	9.0	3.579	13.0
	6	39.124	10.6	3.790	6.7
PM + PB	0.5	0.319	0.6	0.616	15.3
	1.5	0.369	0.2	1.521	12.4
	3	1.457	0.5	2.874	11.7
	6	7.737	1.5	5.790	11.3

FS + MS = Suelo forestal + concha de mejillón; FS + OA = Suelo forestal + ceniza de roble; FS + PB = Suelo forestal + corteza de pino; VS + MS = Suelo de viñedo + concha de mejillón; VS + OA = Suelo de viñedo + ceniza de roble; VS + PB = Suelo de viñedo + corteza de pino; PM + MS = Material pirítico + concha de mejillón; PM + OA = Material pirítico + ceniza de roble; MP + PB = Material pirítico + corteza de pino.

5. Conclusiones.

De todos los suelos y materiales residuales estudiados, la corteza de pino mostró la mayor adsorción y menor desorción de Cr(VI) (adsorción > 97%, desorción < 1.5%) seguida por material pirítico (adsorción 55-98%, desorción 0.6-9%), mientras que los suelos forestal y de viñedo, la ceniza de roble, la concha de mejillón y el residuo de cáñamo mostraron una adsorción < 32% y una desorción entre el 22 y el 100%. En cuanto al F⁻, la mayoría de los materiales (corteza de pino; ceniza de roble; suelos forestal y material pirítico) presentaron porcentajes moderados de adsorción y desorción (adsorción 60-73%, desorción 10-36%), obteniéndose los peores resultados para el suelo de viñedo (adsorción 49-64%, desorción 24-27%) y, especialmente, para

los residuos de cáñamo (adsorción 26-36%, desorción 41-59%). Las enmiendas con subproductos provocaron un aumento general en la retención de F^- en ambos suelos y en el material pirítico, mientras que la enmienda de corteza de pino aumentó la retención de $Cr(VI)$. Estos resultados podrían ser de ayuda en la gestión de suelos y áreas degradadas afectadas por la contaminación de $Cr(VI)$ y F^- , así como en la eliminación de $Cr(VI)$ y F^- de las aguas, y en el reciclado de los subproductos estudiados.

Financiación: Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio Español de Economía y Competitividad [números de concesión CGL2015-67333-C2-1-R y CGL2015-67333-C2-2-R].

6. Referencias.

- Akram, M., Bhatti, H.N., Iqbal, M., Noreen, S., Sadaf, S., 2017. Biocomposite efficiency for $Cr(VI)$ adsorption: kinetic, equilibrium and thermodynamics studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (1), 400–411. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.002>.
- Aksu, Z., Akpınar, D., 2001. Competitive biosorption of phenol and chromium (VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge. *Biochem. Eng. J.* 7, 183–193. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(00\)00126-1](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(00)00126-1).
- Alexandratos, V.G., Elzinga, E.J., Reeder, R.J., 2007. Arsenate uptake by calcite: macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4172–4187. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.06.055>.
- Arnesen, A.K.M., Krogstad, T., 1998. Sorption and desorption of fluoride in soil polluted from the aluminium smelter at Årdal in Western Norway. *Water Air Soil Pollut.* 103 (1), 357–373. <https://doi.org/10.1023/A:1004900415952>.
- Bhatnagar, A., Kumar, E., Sillanpää, M., 2011. Fluoride removal from water by adsorption—a review. *Chem. Eng. J.* 171, 811–840. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>.
- Boddu, V., Krishnaiah, A., Talbot, J., Smith, E., 2003. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environ. Sci. Technol.* 7, 4449–4456. <https://doi.org/10.1021/es021013a>.
- Choppala, G., Bolan, N., Lamb, D., Kunhikrishnan, A., 2013. Comparative sorption and mobility of $Cr(III)$ and $Cr(VI)$ species in a range of soils: implications to bioavailability. *Water Air Soil Pollut.* 224, 1699–1711. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1699-6>.
- Choubisa, S.L., 2017. A brief and critical review on hydrofluorosis in diverse species of domestic animals in India. *Environ. Geochem. Health* 1–16. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9913-x>.
- Cutillas-Barreiro, L., Ansias-Manso, L., Fernández Calviño, D., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J.C., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2014. Pine bark as bio-adsorbent for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn: batch-type and stirred flow chamber experiments. *J. Environ. Manage.* 144, 258–264. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.06.008>.
- Cutillas-Barreiro, L., Paradelo, R., Igrexas-Soto, A., Núñez-Delgado, A., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Garrote, G., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., 2016. Valorization of biosorbent obtained from a forestry waste: competitive adsorption,

- desorption and transport of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 131, 118-126. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.05.007>.
- Demiral, H., Demiral, I., Tumsek, F., Karabacakoglu, B., 2008. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chem. Eng. J.* 144, 188-196. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.020>.
- Dong, D., Zhao, X., Hua, X., Liu, J., Gao, M., 2009. Investigation of the potential mobility of Pb Cd and Cr(VI) from moderately contaminated farmland soil to groundwater in northeast China. *J. Hazard. Mater.* 162, 1261-1268. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.032>.
- Elrashidi, M.A., Lindsay, W.L., 1986. Solubility of aluminum fluoride, fluorite, and fluorophlogopite minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50 (3), 594-598. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000030010x>.
- Fernández-Pazos, M.T., Garrido-Rodríguez, B., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Núñez-Delgado, A., Álvarez, E., 2013. Cr(VI) adsorption and desorption on soils and bio-sorbents. *Water Air Soil Pollut.* 224, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1366-3>.
- Ferreira-Coelho, G.F., Gonçaves, A.C., Nóvoa-Muñoz, J.C., Fernández-Calviño, D., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2016. Competitive and non-competitive cadmium, copper and lead sorption/desorption on wheat straw affecting sustainability in vineyards. *J. Clean. Prod.* 139, 1496-1503. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.021>.
- Gago, C., Romar, A., Fernández-Marcos, M.L., Álvarez, E., 2012. Fluorine sorption by soils developed from various parent materials in Galicia (NW Spain). *J. Colloid Interface Sci.* 374, 232–236. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.01.047>.
- Gago, C., Romar, A., Fernández-Marcos, M.L., Álvarez, E., 2014. Fluorine sorption and desorption on soils located in the surroundings of an aluminium smelter in Galicia(NW Spain). *Environ. Earth Sci.* 72 (10), 4105–4114. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3304-8>.
- Gianotto, A.K., Hodges, B.D.M., Harrington, P.B., Appelhans, A.D., Olson, J.E., Groenewold, G.S., 2003. Ion- molecule reactions of gas-phase chromium oxynions: $\text{Cr}_x \text{O}_y \text{H}_z + \text{O}_2$. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 14 (10), 1067-1075. <https://doi.org/10.1021/jp0270831>.
- Gode, F., Pehlivan, E., 2005. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatitanion exchange resins. *J. Hazard. Mater.* 119, 175-182. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.004>.
- Griffin, R., Au, A.K., Frost, R., 1977. Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-Leachate by clay minerals. *J. Environ. Sci. Health.* 12, 431-449. <https://doi.org/10.1080/10934527709374769>.
- Gupta, V.K., Ali, I., Saleh, T.A., Siddiqui, M.N., Agarwal, S., 2013. Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 1261-1268. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0950-9>.

- Harrington, L.F., Cooper, E.N., Vasudevan, D., 2003. Fluoride sorption and associated aluminum release in variable charge soil. *J. Colloid Interface Sci.* 267, 302-313. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00609-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00609-X).
- Jadhav, S.V., Bringas, E., Yadav, G.D., Rathod, V.K., Ortiz, I., Marathe, K.V., 2015. Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: a review of current technologies for contaminants removal. *J. Environ. Manage.* 162, 306-325. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.020>.
- López-Valdivieso, A., Bahena, J.L.R., Song, S., Urbina, R.H., 2006. Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the α -Al₂O₃/aqueous solution interface. *J. Colloid Interface Sci.* 298, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.060>.
- Mahuli, S., Agnihotri, R., Chauk, S., Ghosh-Dastidar, A., Fan, L.S., 1997. Mechanism of arsenic sorption by hydrated lime. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3226–3231. <https://doi.org/10.1021/es9702125>.
- Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B.K., Giles, D.E., Singh, P., 2009. Review of fluoride removal from drinking water. *J. Environ. Manage.* 91 (1), 67-77. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.015>.
- Núñez-Delgado, A., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Cutillas-Barreiro, L., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., 2015. Cr(VI) sorption/desorption on pine sawdust and oak Wood ash. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 12 (8), 8849-8860. <https://doi.org/10.3390/ijerph120808849>.
- Otero, M., Cutillas-Barreiro, L., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Álvarez-Rodríguez, E., Fernández-Sanjurjo, M.J., Núñez-Delgado, A., 2015. Cr(VI) sorption/desorption on untreated and mussel-shell-treated soil materials: fractionation and effects of pH and chromium concentration. *Solid Earth* 6, 373–382. <https://doi.org/10.5194/se-6-373-2015>.
- Paradelo, R., Cutillas-Barreiro, L., Soto-Gomez, D., Novoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2016. Study of metal transport through pine bark for reutilization as a biosorbent. *Chemosphere* 149, 146-153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.087>.
- Paradelo, R., Conde-Cid, M., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J.C., Álvarez-Rodríguez, E., Fernández-Sanjurjo, M.J., Núñez-Delgado, A., 2017. Removal of anionic pollutants by pine bark is influenced by the mechanism of retention. *Chemosphere* 167, 139-145. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.158>.
- Polomski, J., Fluhler, H., Blaser, P., 1982. Accumulation of airborne fluoride in soils. *J. Environ. Qual.* 11 (3), 457–461. <https://doi.org/10.2134/jeq1982.00472425001100030028x>.
- Quintáns-Fondo, A., Ferreira-Coelho, G., Paradelo-Núñez, R., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2016a. As (V)/Cr (VI) pollution control in soils, hemp waste, and other by-products: competitive sorption trials. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (19), 19182–19192. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7108-0>.
- Quintáns-Fondo, A., Ferreira-Coelho, G., Paradelo-Núñez, R., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2016b. Promoting sustainability in the mussel industry: mussel shell recycling to fight

- fluoride pollution. *J. Clean. Prod.* 131, 485–490. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.154>.
- Quintáns-Fondo, A., Ferreira-Coelho, G., Paradelo-Núñez, R., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2016c. F sorption/desorption on two soils and on different by-products and waste materials. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 14676–14685. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6959-8>.
- Raichur, A.M., Basu, M.J., 2001. Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides. *Separ. Purif. Technol.* 24, 121–127. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00219-7](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00219-7).
- Ravulapalli, S., Kunta, R., 2017. Defluoridation studies using active carbon derived from the barks of *Ficus racemosa* plant. *J. Fluorine Chem.* 193, 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.11.013>.
- Reardon, E.J., Ewang, Y., 2000. A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3247–3253. <https://doi.org/10.1021/es990542k>.
- Rivas-Pérez, I.M., Conde-Cid, M., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2017. As(V)/Cr(VI) retention on un-amended and waste-amended soil samples: competitive experiments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 1051–1059. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8015-0>.
- Romar-Gasalla, A., Rivas-Pérez, I.M., Paradelo-Núñez, R., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2016. Phosphorus retention on forest and vineyard soil samples, mussel shell, pinesawdust, and on pyritic, granitic and waste materials. *Geoderma* 280, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.06.003>.
- Seco-Reigosa, N., Bermúdez-Couso, A., Garrido-Rodríguez, B., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2013a. As(V) retention on soils and forest by-products and other waste materials. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 6574–6583. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1730-x>.
- Seco-Reigosa, N., Peña-Rodríguez, S., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2013b. Arsenic, chromium and mercury removal using mussel shell ash or a sludge/ashes waste mixture. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 2670–2678. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1192-6>.
- Seco, N., Cutillas-Barreiro, L., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2014. Mixtures including wastes from the mussel shell processing industry: retention of arsenic, chromium and mercury. *J. Clean. Prod.* 84, 680–690. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.050>.
- Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibi, I., Niazi, N.K., Dumat, C., Rashid, M.I., 2017. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: a review. *Chemosphere* 178, 513–533. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.074>.
- Shin, E.W.E., Han, J.S., 2004. Phosphate adsorption on aluminum-impregnated mesoporous silicates, surface structure and behavior of adsorbents. *Environ. Sci. Technol.* 38, 912–917. <https://doi.org/10.1021/es030488e>.

- Simard, R.E., Lafrance, P., 1996. Fluoride sorption and desorption indices in Quebec soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 27, 853–866. <https://doi.org/10.1080/00103629609369602>.
- Ucun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., Algur, O.F., 2002. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresour. Technol.* 85(2), 155-158. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00086-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00086-X).
- Uysal, M., Ar, I., 2012. Removal of Cr(VI) from industrial wastewaters by adsorption Part I: determination of optimum conditions. *J. Hazard. Mater.* 149, 482–491. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.019>.
- Wang, X.S., Li, Z.Z., Tao, S.R., 2009. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. *J. Environ. Manage.* 90, 721–729. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.01.011>.
- Xu, R.K., Wang, Y.Y., Zhao, A.Z., Zhang, H., 2006. Effect of low molecular weight organic acids on adsorption and desorption of fluoride on variable charge soils. *Environ. Geochem. Health* 28, 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.010>.
- Yesilnacar, M.I., Yetis, A.D., Dülgergil, C.T., Kumral, M., Atasoy, A.D., Dogan, T.R., Tekiner, S.I., Bayhan, I., Aydogdu, M., 2016. Geomedical assessment of an area having high-fluoride groundwater in Southeastern Turkey. *Environ. Earth* 75, 162–175. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5002-6>.
- Zhang, L., Huang, D., Yang, J., Wei, X., Qin, J., Ou, S., Zhang, Z., Zou, Y., 2017. Probabilistic risk assessment of Chinese residents' exposure to fluoride in improved drinking water in endemic fluorosis areas. *Environ. Pollut.* 222, 118-125. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.074>.
- Zhang, X., Zhang, L., Li, A., 2018. Eucalyptus sawdust derived biochar generated by combining the hydrothermal carbonization and low concentration KOH modification for hexavalent chromium removal. *J. Environ. Manage.* 206, 989–998. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.07>




4.4 LA PAJA DE TRIGO COMO BIOADSORBENTE DE ARSÉNICO, CROMO, FLUORURO Y NÍQUEL.

Este apartado ha sido publicado en *Water* 9(9): 690, 2017. <https://doi.org/10.3390/w9090690>



Communication

Wheat Straw as a Bio-Sorbent for Arsenate, Chromate, Fluoride, and Nickel

Aurora Romar-Gasalla ¹, Gustavo F. Coelho ², Juan Carlos Nóvoa-Muñoz ³ ,
Manuel Arias-Estévez ³ , María J. Fernández-Sanjurjo ¹, Esperanza Álvarez-Rodríguez ¹
and Avelino Núñez-Delgado ^{1,*} 

¹ Department of Soil Science and Agricultural Chemistry, Engineering Polytechnic School, Campus Lugo, Universidade de Santiago de Compostela, 27002 Lugo, Spain; auriroga@gmail.com (A.R.-G.); mf.sanjurjo@usc.es (M.J.F.-S.); esperanza.alvarez@usc.es (E.A.-R.)

² Center for Agricultural Sciences, Marechal Cândido Rondon, Paraná, Rua Pernambuco, 1777, CEP 85960-000, State University of West Paraná, 85819-110 Cascavel, Brazil; facebookdescarga@gmail.com

³ Department of Plant Biology and Soil Science, Faculty of Sciences, Campus Ourense, Universidade de Vigo, 32004 Ourense, Spain; edjuanca@uvigo.es (J.C.N.-M.); mastevez@uvigo.es (M.A.-E.)

* Correspondence: avelino.nunez@usc.es; Tel.: +34-982-823-140

Received: 2 July 2017; Accepted: 7 September 2017; Published: 9 September 2017

1. Resumen.

Se realizaron experimentos tipo Bach para estudiar la adsorción/desorción de As(V), Cr(VI), F⁻ y Ni²⁺ en paja de trigo. Los resultados indican que para las menores concentraciones añadidas (0.5 mmol L⁻¹), la secuencia de adsorción fue F⁻ > Ni²⁺ > Cr(VI) >> As(V) (93%, 61%, 29%, 0.3%) pero cambia a Ni²⁺ > F⁻ > Cr(VI) >> As(V) cuando se añadieron 3.0 y 6.0 mmol L⁻¹ (con 65%, 54%, 25%, 0% y 68%, 52%, 27%, 0% adsorbido, respectivamente). Considerando todas las concentraciones añadidas (de 0.5 a 6 mmol L⁻¹), el As(V) es el que menos se adsorbe, mientras que la retención fue de entre 25-37% para el Cr(VI), 61-68% para el Ni²⁺ y entre el 52-93% para el F⁻. En el caso del As(V), el pH de las disoluciones de equilibrio fue siempre superior al pH en el punto de carga cero (pH_{PZC}) de la paja de trigo, lo que explica la baja adsorción de este elemento. Para el Cr(VI), el pH estuvo por debajo de pH_{PZC}, pero no lo suficiente para alcanzar una adsorción elevada. Para el F⁻, el pH en el equilibrio estuvo por encima del pH_{PZC} lo que podría reducir la adsorción. Para el Ni²⁺ el pH en el equilibrio estuvo siempre por debajo del pH_{PZC}, lo cual, hace difícil la adsorción. Los datos de adsorción de Cr(VI), F⁻ y Ni²⁺ se ajustaron satisfactoriamente al modelo de Freundlich, lo que sugiere adsorciones del tipo multicapa. La desorción fue elevada para el F⁻ mientras que el Ni²⁺ muestra la menor desorción. Esta investigación podría ser especialmente relevante al centrarse en el uso de la paja de trigo como bioadsorbente y en casos en los que se la paja se utilice como mulch

2. Introducción.

La contaminación por determinados elementos traza tales como As(V) [1,2], el Cr(VI) [3,4], F [5,6] y Ni[7], puede causar también problemas ambientales y también han sido relacionados con problemas de salud pública.

Para controlar la contaminación por estos elementos, se han estudiado las propiedades bioadsorbentes de diferentes residuos y subproductos [8,9] tales como concha de mejillón [10-12] y residuos de la industria maderera [13]. Según lo indicado por Malik et al. [14], algunos materiales celulósicos (como la paja de trigo) pueden ser adsorbentes efectivos de bajo coste. En la Unión Europea se generan 315,9 millones de toneladas al año de residuos agrícolas en [15] y a nivel mundial el total de paja de cereal se estima en 1580 millones de toneladas al año [16] por lo que se debería fomentar su reciclado [17].

Estudios previos han señalado a la paja como un material adecuado para reducir la erosión en suelos de mucha pendiente y afectados por incendios forestales [18-20] o, como adsorbente, para controlar la contaminación por metales pesados [21-23]. Además, Rao et al. [24] encontraron que el mulch de paja puede reducir las pérdidas de metales pesados en escorrentía. En trabajos previos de nuestro equipo de investigación, se ha estudiado la adsorción de cadmio, cobre y plomo en paja de trigo [17]. Sin embargo, no se han llevado a cabo estudios previos de retención de As(V), Cr(VI), F⁻ y Ni²⁺ sobre paja de trigo, añadiendo concentraciones de hasta 6 mmol L⁻¹ para cada uno de ellos. Esto podría ser relevante teniendo en cuenta que la paja de trigo, utilizada en agricultura o para reducir la erosión del suelo, podría retener diferentes contaminantes transportados en aguas de percolado o escorrentía, disminuyendo así los riesgos de contaminación.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la adsorción/desorción de As(V), Cr(VI), F⁻ y Ni²⁺ en paja de trigo (*Triticum aestivum*) añadiendo hasta 6 mmol L⁻¹ de cada elemento. El resultado del estudio podría proporcionar información útil sobre el potencial de la paja de trigo para inmovilizar esos aniones y cationes, lo que podría ayudar a reducir los eventuales riesgos de contaminación en suelos y aguas.

3. Material y métodos.

3.1. Características de la paja de trigo.

La paja de trigo usada procede de un proveedor local (Cospeito, Lugo, España). Fue secada, molida y tamizada (no lavada) usando partículas entre 2.0 y 0.5 mm (que representan el 95% del peso inicial antes de la molienda) para los análisis. Muestras correspondientes al mismo lote de paja de trigo que las usadas aquí, fueron previamente caracterizadas por Coelho et al. [17]. Sus principales características se recogen en la Tabla 3 de la Sección de Material y Métodos.

3.2. Experimentos de adsorción y desorción.

Se pesaron 2.5 g de paja de trigo y se añadieron 30 mL de una disolución de NaNO₃ 1 M (usado como electrolito de fondo para controlar la fuerza iónica) con concentraciones individuales crecientes (0.5; 1.5; 3.0 y 6.0 mmol L⁻¹) de cada uno de los siguientes elementos: As(V), Cr(VI), F⁻ o Ni²⁺ respectivamente, preparadas a partir de Na₂HAsO₄, K₂Cr₂O₇, KF (Panreac, Barcelona, España) y Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA). Estas suspensiones fueron agitadas durante 24 h, centrifugadas (a 4000 rpm durante 15 min, equivalentes a 6167x g) y filtradas a través de un filtro con un tamaño de poro de 2.5 μm. En el filtrado se determinaron As, Cr y Ni por medio ICP-MS (Varian 820-MS, Varian, Palo Alto, CA, USA); el F fue cuantificado usando un electrodo de ion selectivo (Orion Research, Jacksonville, FL, USA) tras la adición de un ajustador de fuerza iónica y el tampón TISAB IV, el pH se midió usando un pH-metro (modelo 2001, Instrumentos Crison, Barcelona, España); el carbono orgánico disuelto (DOC) se determinó con un espectroscopio de UV-visible (UV-1201, Shimadzu, Kyoto, Japón). El As(V), Cr(VI), F⁻ y Ni²⁺ adsorbidos se calcularon como la diferencia entre la concentración añadida de cada uno de los elementos y la concentración que permanecía en las disoluciones de equilibrio a las 24 h.

La desorción se realizó después de los experimentos de adsorción, añadiendo 30 mL de NaNO₃ 0,01 M a cada muestra, después se agitaron (24 h), centrifugaron (a 4000 rpm durante 15 min, equivalentes a 6167x g) y se filtraron a través de papel de filtro. En el filtrado se determinaron As, Cr, F, Ni, pH y DOC, como se describió anteriormente. Todas las determinaciones se llevaron a cabo por triplicado.

3.3. Análisis de los datos.

Los estadísticos descriptivos, así como los ajustes a los modelos de adsorción se realizaron mediante el paquete estadístico SPSS 21 (IBM, New York, NY, USA).

La ecuación (1) fue empleada para calcular las cantidades adsorbidas (Q_e) para As(V), Cr(VI), F⁻ y Ni²⁺:

$$Q_e = V (C_0 - C_f) / m \quad (1)$$

donde Q_e = cantidad adsorbida de cada uno de los elementos (mg g^{-1}), m = masa de paja seca usada como adsorbente (g), C_0 = concentración inicial de cada uno de los elementos en la disolución (mg L^{-1}) y V = volumen de la disolución (L).

Se intentaron ajustar los datos de adsorción a los modelos de Langmuir y Freundlich. Sin embargo, no fue posible el ajuste al modelo de Langmuir debido a que los valores de error son demasiado elevados para el ajuste.

La ecuación (2) se corresponde con el modelo de Freundlich:

$$Q_{eq} = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

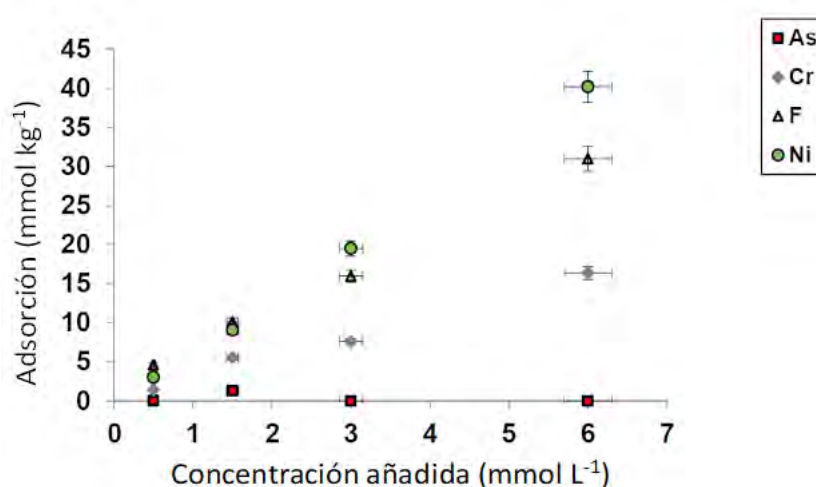
Donde Q_{eq} = cantidad adsorbida de cada uno de los elementos (mmol kg^{-1}), K_F = constante de Freundlich (relacionada con la energía de adsorción), C_e = concentración de cada uno de los elementos en el equilibrio (mmol L^{-1}) y n = una constante relacionada con la intensidad de adsorción.

4. Resultados y discusión.

4.1. Adsorción de As(V), Cr(VI), F^- y Ni^{2+} en función de las concentraciones añadidas.

La Figura 1 muestra que la adsorción (Q_e) para la menor concentración inicial añadida (0.5 mmol L^{-1}) fue en el orden $F > Ni > Cr \gg As$ con valores de 4.6; 3.0; 1,4 y $0.01 \text{ mmol kg}^{-1}$, correspondiéndose con porcentajes de adsorción que varían del 93.4% al 0.3% de la concentración añadida (Tabla 1).

Cuando se añaden las mayores concentraciones iniciales (3.0 y 6.0 mmol L^{-1}) la secuencia cambia a $Ni > F > Cr \gg As$. Los valores de adsorción para 3.0 mmol L^{-1} añadidos fueron 19.5; 16.0; 7.6; 0.0 mmol kg^{-1} , respectivamente, correspondiendo con porcentajes de adsorción que oscilan entre 65.2% a 0%. Para 6.0 mmol L^{-1} añadidos, la adsorción fue de 40.2; 31.0; 16.4 y 0.0 mmol kg^{-1} , respectivamente, correspondiéndose con porcentajes de adsorción desde 67.5 a 0%. La escala de electronegatividad de los elementos investigados ($F > As > Ni > Cr$) no es coincidente con las secuencias de adsorción encontradas para cada una de las concentraciones añadidas.



La Tabla 1 y la Figura 1 muestran la baja adsorción correspondiente al As(V), especialmente cuando se añadieron las mayores concentraciones As(V) (3.0 y 6.0 mmol L⁻¹). Con respecto al Cr(VI) se encontraron porcentajes bastante bajos de adsorción, con el mayor valor obtenido (36.9%) cuando se añadieron 1.5 mmol L⁻¹, que luego disminuyen a medida que se incrementan las concentraciones añadidas. El F⁻ muestra resultados de adsorción bastante elevados, aunque con porcentajes que van decreciendo (desde 93.4% a 52.3%), a medida que incrementa la concentración de F⁻ añadida. El Ni²⁺ mostró una adsorción notable y una tendencia contraria a la del F⁻, con porcentajes de adsorción crecientes a medida que se añadían mayores concentraciones de Ni²⁺ (3.0 y 6.0 mmol L⁻¹). En trabajos previos realizados por este equipo de investigación [10-13,25-28], se han estudiado los efectos que tenían la adición de diferentes concentraciones, el pH, el tiempo de incubación y otras variables, en la retención sobre otros materiales adsorbentes de As(V), Cr(VI); F y/o Ni, pero no se había realizado sobre la paja de trigo.

Tabla 1. Porcentaje de adsorción de Ar, Cr, F, Ni en paja de trigo para las diferentes concentraciones añadidas (C₀) (0.5, 1.5, 3.0 y 6.0 mmol L⁻¹).

C ₀	0.5	1.5	3.0	6.0
	Adsorción (%)			
As(V)	0.3	8.5	0	0
Cr(VI)	29.1	36.9	25.5	27.4
F ⁻	93.4	68.4	54.1	52.3
Ni ²⁺	61.3	60.7	65.2	67.5

Nota: Valores medios para 3 réplicas, con coeficientes de variación siempre <5%.

El As(V), Cr(VI) y F están presentes en la disolución en forma aniónica, mientras que el níquel está en forma catiónica (Ni²⁺). El flúor en disolución se encuentra en forma de fluoruro (F⁻) [29] y el Cr(VI) es un oxoanión que puede ser encontrado como HCrO₄⁻, CrO₄²⁻ y Cr₂O₇²⁻ dependiendo del pH [30].

La baja afinidad que muestra la paja de trigo por el As(V) puede estar relacionada con el pH de la disolución. En realidad, los valores de pH en la disolución de equilibrio estuvieron entre 7.0 y 7.6 cuando se añadieron las diversas concentraciones de As(V) (Tabla 2), estando siempre por encima del valor de pH_{PZC} para la paja de trigo (6.68), lo que implica una predominancia de las cargas negativas en la superficie del adsorbente, disminuyendo, de este modo, la eficiencia de la adsorción de As(V) que se encuentra como anión. Según Mohan y Pittman [31], la adsorción de As(V) disminuye en presencia de aniones competidores como el fosfato (PO₄³⁻), ya que este anión tiende a causar adsorciones específicas a través de complejos de esfera interna, lo que dificulta el intercambio aniónico [32]. Sin embargo, en este estudio, donde cada elemento fue añadido individualmente a la paja, y donde no se añadió fosfato, no tiene lugar la adsorción de fosfato en la paja de trigo. De hecho, la paja de trigo liberó 37.7 mg L⁻¹ de P sin añadir P (es decir, añadiendo 30 mL de una disolución de NaNO₃ 1 M, agitando, centrifugando y midiendo el P usando un espectroscopio de UV-visible (UV-1201, Shimadzu, Kyoto, Japón) (datos no mostrados).

Tabla 2: pH de la disolución y DOC (mg L⁻¹) después de la adsorción de As, Cr, F y Ni en paja de trigo, para diferentes concentraciones añadidas (C₀).

C ₀	As(V)	Cr(VI)	F ⁻	Ni ²⁺
mmol L ⁻¹	pH			
0.5	7.0 (±0.1)	6.2 (±0.1)	8.0 (±0.1)	5.5 (±0.1)
1.5	7.4 (±0.1)	6.3 (±0.1)	7.9 (±0.2)	5.7 (±0.1)
3	7.5 (±0.1)	6.4 (±0.1)	7.1 (±0.1)	5.8 (±0.1)
6	7.6 (±0.2)	6.6 (±0.1)	7.1 (±0.1)	5.9 (±0.1)
mmol L ⁻¹	DOC (mg L ⁻¹)			
0.5	423.2 (±11.5)	256.4 (±8.3)	337.8 (±9.2)	289.5 (±8.7)
1.5	494.3 (±14.2)	272.3 (±8.7)	355.4 (±9.4)	213.6 (±6.8)
3	486.0 (±13.8)	298.3 (±9.1)	379.9 (±10.1)	192.2 (±5.9)
6	487.6 (±13.6)	319.3 (±9.4)	403.3 (±11.6)	158.6 (±5.1)

Nota: Valores promedio (±desviación estándar) para 3 repeticiones, con coeficientes de variación siempre <5%.

Con respecto al Cr(VI), ambientes fuertemente ácidos promueven la protonación de los grupos activos de los bioadsorbentes (de hecho, en la paja de trigo se detectaron grupos hidroxilo y grupos amina ver Figura 13 de la Sección de Material y Métodos y Coelho et al. [17]), que adquirirán cargas positivas y atraerán las especies aniónicas del Cr(VI) (HCrO₄⁻, Cr₂O₇²⁻ y CrO₄²⁻) [33]. Para la paja de trigo aquí estudiada, los valores de pH en la disolución de equilibrio no son fuertemente ácidos, oscilando entre 6.1 y 6.6. Sin embargo, esos valores están por debajo del pH_{PZC} (6.68) de la paja, indicando un predominio de cargas positivas en la superficie del material adsorbente, pese a lo cual la adsorción de Cr(VI) no fue alta.

Para el As(V) y el Cr(VI), se observa un incremento en el pH de la disolución de equilibrio a medida que incrementa la concentración añadida de esos elementos. Lo mismo fue observado por Fernández-Pazos et al. [25] estudiando la adsorción de cromo y por Seco-Reigosa et al. [11] estudiando la adsorción de arsénico. Este comportamiento puede ocurrir cuando la adsorción de Cr(VI) y As(V) se produce por atracción electrostática entre la superficie adsorbente con carga positiva y las especies aniónicas de esos elementos, produciéndose una liberación de OH⁻, que causa un incremento del pH [10,34,35]. En el presente estudio tiene lugar un incremento de pH cuando se añadieron 3 y 6 mmol L⁻¹ de As(V) (aunque no se produce una adsorción de As(V) en la paja para esas concentraciones añadidas), lo que sugiere causas adicionales que podrían contribuir a elevar el pH.

En el caso del F, el pH disminuye de 8.0 a 7.1 en la disolución de equilibrio a medida que aumenta la concentración que se añade de este elemento (Tabla 2). Sin embargo, esos valores de pH están siempre por encima del pH_{PZC} de la paja de trigo (6.68), lo que causa un predominio de cargas negativas en la superficie del adsorbente (como en el caso del As), y esto podría reducir la adsorción de F⁻. Algunos estudios señalan que se produce una liberación de OH⁻ durante la adsorción de F⁻, provocando un incremento en el pH [29,34,36]. Sin embargo, esto no ocurrió en el presente estudio con paja de trigo, teniendo lugar una ligera acidificación del ambiente y una reducción variable de los niveles de DOC en la disolución a medida que se incrementan las

concentraciones de F⁻ añadido. La ausencia del incremento de pH puede ser explicada porque la adsorción de F⁻ puede tener lugar a través de enlaces de H o fuerzas de van der Waals, sin la liberación de grupos OH⁻ [35,37,38]. Otra posibilidad es la formación de precipitados que incluyan F⁻ y diferentes elementos presentes en la paja de trigo, resultando la formación de complejos como CaF₂ o TiF [39]. La materia orgánica puede adsorber F⁻ a través de cationes polivalentes o puentes de H, los cuales pueden justificar la ausencia del incremento de DOC en disolución (Tabla 2).

Para el Ni²⁺, cuando van aumentando las concentraciones añadidas se observan valores de pH crecientes en la disolución de equilibrio (siempre por debajo de los valores del pH_{PZC} para la paja de trigo, lo que favorece la presencia de cargas superficiales positivas que dificultaron la adsorción de Ni²⁺) y valores de materia orgánica decrecientes. El incremento progresivo de pH podría ser debido a un intercambio catiónico liberando cationes básicos como el Ca²⁺ y Mg²⁺ desde la superficie del adsorbente, cationes que podrían facilitar la precipitación de la materia orgánica (fueron detectados ácidos carboxílicos en esta paja de trigo, ver Figura 13 de la Sección de Material y Métodos) con la consiguiente disminución de los valores de DOC.

4.2. Curvas de adsorción de As(V), Cr(VI), F⁻ y Ni²⁺.

Las curvas de adsorción se presentan en la Figura 2, que, al igual que la Figura 1, muestra una casi total ausencia de retención de As, adsorción bastante elevada para el Ni y F y una adsorción moderada para el Cr. Ni, F y Cr muestran una tendencia lineal, sin indicios de estabilización.

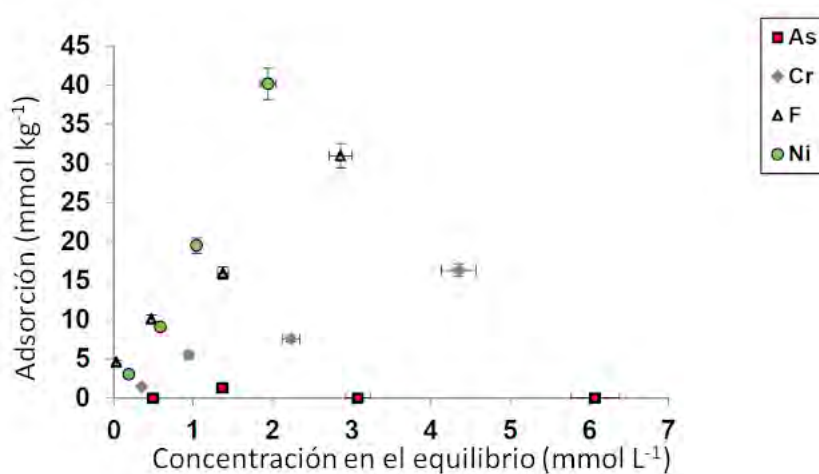


Figura 2. Curvas de adsorción para As, Cr, F y Ni. Valores medios (con barras de error) para 3 réplicas, con coeficientes de variación siempre menores 5%.

El ajuste de los datos de adsorción al modelo de Langmuir no fue posible debido a que los valores de error eran demasiado elevados. Los parámetros del modelo de Freundlich se muestran en la Tabla 3. Los datos de adsorción de Cr, F y Ni se ajustan satisfactoriamente al modelo de Freundlich, lo que sugiere una adsorción de tipo multicapa sobre la paja de trigo para esos elementos.

Tabla 3. Parámetros del modelo de Freundlich relacionados con la adsorción sobre paja de trigo.

Contaminante	K_F (mmol kg ⁻¹)	n	R ²
As	-	-	-
Cr	4.3 ± 0.7	0.89 ± 0.13	0.978
F	15.1 ± 1.7	0.65 ± 0.12	0.970
Ni	18.2 ± 0.3	1.19 ± 0.03	0.999

Nota: -: Valores de error demasiado altos para el ajuste.

La Tabla 3 muestra que los valores de K_F siguen la secuencia Ni > F > Cr mientras, el orden del parámetro n de Freundlich fue Ni > Cr > F siendo sólo la del Ni > 1. El parámetro n indica la reactividad de los lugares activos del adsorbente, lo cual está relacionado con su heterogeneidad.

4.3. Desorción de As, Cr, F y Ni desde la paja de trigo.

La Tabla 4 muestra una elevada desorción de F que puede ser debida a que este elemento está retenido con enlaces débiles, como las fuerzas de van der Waals. Por otro lado, la baja desorción correspondiente al Ni puede estar relacionada con la fuerte afinidad que los metales catiónicos tienen por los grupos carboxilo presentes en el adsorbente [42].

Tabla 4. Desorción de As, Cr, F y Ni en mmol L⁻¹ (y mmol kg⁻¹ entre paréntesis) desde la paja de trigo para las diferentes concentraciones añadidas.

C ₀	As(V)	Cr(VI)	F ⁻	Ni ²⁺
mmol L ⁻¹	Desorción			
0.5	0.17 (1.74)	0.14 (1.39)	0.23 (2.24)	0.10 (0.99)
1.5	0.60 (5.99)	0.46 (4.59)	0.55 (5.4)	0.28 (2.81)
3	-	0.92 (9.19)	1.58 (15.65)	0.53 (5.31)
6	-	2.29 (22.76)	3.51 (34.67)	1.06 (10.51)

Nota: Valores promedio para 3 réplicas, con coeficientes de variación siempre <5%; -: experimento no realizado debido a la ausencia de adsorción.

La Tabla 5 muestra un aumento de pH de la disolución cuando los elementos fueron desorbidos, sugiriendo una liberación e OH⁻ en paralelo con esos elementos. El DOC incrementa con la desorción de Cr y F (lo que podría estar relacionado con la mayor facilidad de liberación de la materia orgánica al aumentar el pH) y desciende con la desorción de Ni (probablemente relacionado con la precipitación de los compuestos organometálicos).

Tabla 5: pH y DOC en la disolución de equilibrio después de la desorción de As, Cr, F y Ni en paja de trigo.

C ₀	As	Cr	F	Ni
mmol L ⁻¹	pH			
0.5	6.24 (±0.1)	5.74 (±0.1)	5.45 (±0.1)	5.51 (±0.1)
1.5	6.14 (±0.1)	5.77 (±0.1)	5.54 (±0.1)	5.65 (±0.1)
3	-	6.16 (±0.1)	5.6 (±0.1)	5.50 (±0.1)
6	-	6.35 (±0.1)	6.19 (±0.2)	5.8 (±0.1)
C ₀	As	Cr	F	Ni
mmol L ⁻¹	DOC (mg L ⁻¹)			
0.5	194.7 (±8.4)	108.5 (±4.1)	114.7 (±3.8)	111.2 (±2.7)
1.5	249.2 (±9.6)	121.0 (±4.3)	127.6 (±3.2)	114.2 (±3.1)
3	-	216.3 (±6.9)	135.0 (±4.2)	115.5 (±2.9)
6	-	249.0 (±6.7)	168.9 (±4.9)	80.8 (±1.2)

Nota: Valores promedio (±desviación estándar) para 3 réplicas, con coeficientes de variación siempre <5%. -: experimento no realizado debido a la ausencia de adsorción.

4.4. Implicaciones de la investigación.

En este trabajo, se encontró que el potencial de adsorción de la paja de trigo es bastante elevado para el Ni y el F (lo que podría ser útil en casos de contaminación debidos a esos elementos), mientras que fue baja para el Cr(VI) y casi inexistente para el As(V). La paja de trigo ha mostrado previamente su potencial para retener Cd²⁺, Cu²⁺ y Pb²⁺ [17], lo que podría ser de ayuda para controlar episodios eventuales debidos a esos elementos.

Investigaciones futuras podrían centrarse en alternativas para resolver la baja eficacia de la paja de trigo con respecto a la inmovilización de Cr(VI) y As(V). De este modo, el uso de bioadsorbentes complementarios podría ser interesante. Concretamente, la corteza de pino podría emplearse para retener Cr(VI) [26,27], mientras la concha de mejillón podría usarse para la retención de As(V) [28]. Otros investigadores también han estudiado la retención de contaminantes en paja de trigo, pero en condiciones diferentes a las del presente trabajo. En conjunto, esos estudios, han usado paja de trigo carbonizada para eliminar hasta el 99.9% de Cr(VI) a pH 1 [43]; otros usaron técnicas de difusión para predecir la capacidad de eliminación de Cu(II) y Cr(VI) de disoluciones acuosas por la paja de trigo; también investigaron el potencial bioadsorbente del Ni(II) y Zn(II) por paja de trigo tratada con ácido sulfúrico a través de experimentos en columnas [45]; la eficacia de la paja de trigo como bioadsorbente para la eliminación de As (hasta 3.8 mg g⁻¹ en paja modificada) [46]; o la bioadsorción de metales pesados en paja de trigo [47], encontrando hasta un 87.8% de eliminación de Cr(VI) a pH 2 y hasta 12.0 mg g⁻¹ de eliminación de Ni a pH 5. Por tanto, se podría usar otras alternativas para incrementar la eliminación de contaminantes por este material. Futuros trabajos deberían también centrarse en usar (como adsorbente) el manejo de paja de trigo.

5. Conclusiones.

En este trabajo se realizaron experimentos tipo Bach para estudiar la adsorción/desorción de As(V), Cr(VI), F⁻ y Ni²⁺ en paja de trigo. La adsorción fue notable para el Ni²⁺ (60.7% y 76.5% cuando se añadieron 3 y 6 mmol L⁻¹ de Ni), fue bastante alta para el F⁻ (desde 52.3% a 93.4%), fue baja para el Cr(VI) (con un máximo de 36.9%) y casi inexistente para el As(V). El ajuste satisfactorio de los datos de adsorción de Cr, F y Ni al modelo de Freundlich, sugiere una adsorción tipo multicapa en la paja de trigo para esos elementos. En cuanto a la desorción, fue baja para el Ni y elevada para el F.

Los resultados de esta investigación podrían ayudar a dar un uso apropiado a la paja de trigo, especialmente, en casos donde las concentraciones de Ni y/o F sean demasiado elevadas. Podría ser relevante en suelos agrícolas donde la paja es reciclada o en suelos que sufren incendios forestales y están expuestos a elevados riesgos de erosión, donde se aplica mulch de paja que, además de controlar la erosión del suelo, pueden evitar picos de contaminación por escorrentía.

Agradecimientos: Fondos recibidos para realizar este estudio: números de concesión CGL2012-36805-C02-01 y CGL2012-36805-C02-02 (Ministerio de Economía y Competitividad, Gobierno de España). Financiado parcialmente por Fondos para el Desarrollo Regional Europeo (ERDF).

6. Referencias.

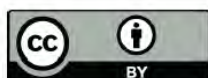
1. Smith, E.; Naidu, R.; Alston, A.M. Arsenic in the soil environment, a review. *Adv. Agron.* 1998, 64, 149–195.
2. Zhang, L.; Qin, X.; Tang, J.; Liu, W.; Yang, H. Review of arsenic geochemical characteristics and its significance on arsenic pollution studies in karst groundwater, Southwest China. *Appl. Geochem.* 2017, 77, 80–88.
3. He, L.; Wang, M.; Zhang, G.; Qiu, G.; Cai, D.; Wu, Z.; Zhang, X. Remediation of Cr(VI) contaminated soil using long-duration sodium thiosulfate supported by micro–nano networks. *J. Hazard. Mater.* 2015, 294, 64–69.
4. Rawajfih, Z.; Nsour, N. Thermodynamic analysis of sorption isotherms of chromium (VI) anionic species on reed biomass. *J. Chem. Thermodyn.* 2008, 40, 846–851.
5. Loganathan, P.; Hedley, M.J.; Wallace, G.C.; Roberts, A.H.C. Fluoride accumulation in pasture forages and soils following long-term applications of phosphorus fertilizers. *Environ. Pollut.* 2001, 115, 275–282.
6. Yesilnacar, M.I.; Yetis, A.D.; Dülgergil, C.T.; Kumral, M.; Atasoy, A.D.; Dogan, T.R.; Tekiner, S.I.; Bayhan, I.; Aydogdu, M. Geomedical assessment of an area having high-fluoride groundwater in southeastern Turkey. *Environ. Earth* 2016, 75, 162–175.
7. Matraszek, R.; Hawrylak-Nowak, B.; Chwil, S.; Chwil, M. Macronutrient composition of nickel-treated wheat under different sulfur concentrations in the nutrient solution. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016, 23, 5902–5914.
8. Núñez-Delgado, A.; Álvarez-Rodríguez, E.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Calviño, D. Perspectives on the use of by-products to treat soil and water pollution. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015, 210, 199–201.

9. Quintáns-Fondo, A.; Ferreira-Coelho, G.; Paradelo-Núñez, R.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. Promoting sustainability in the mussel industry: Mussel shell recycling to fight fluoride pollution. *J. Clean. Prod.* 2016, 131, 485–490.
10. Otero, M.; Cutillas-Barreiro, L.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. Cr(VI) sorption/desorption on untreated and mussel-shell-treated soil materials: Fractionation and effects of pH and chromium concentration. *Solid Earth* 2015, 6, 373–382.
11. Seco-Reigosa, N.; Bermúdez-Couso, A.; Garrido-Rodríguez, B.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. As(V) retention on soils and forest by-products and other waste materials. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013, 20, 6574–6583.
12. Seco-Reigosa, N.; Cutillas-Barreiro, L.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. Mixtures including wastes from the mussel shell processing industry: Retention of arsenic, chromium and mercury. *J. Clean. Prod.* 2014, 84, 680–690.
13. Núñez-Delgado, A.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Cutillas-Barreiro, L.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M. Cr(VI) Sorption/Desorption on Pine Sawdust and Oak Wood Ash. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2015, 12, 8849–8860.
14. Malik, D.S.; Jain, C.K.; Yadav, A.K. Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: A review. *Appl. Water Sci.* 2017, 7, 2113–2136.
15. Searle, S.Y.; Malins, C.J. Waste and residue availability for advanced biofuel production in EU Member States. *Biomass Bioenergy* 2016, 89, 2–10.
16. Tye, Y.Y.; Lee, K.T.; Abdullah, W.N.W.; Leh, C.P. The world availability of non-wood lignocellulosic biomass for the production of cellulosic ethanol and potential pretreatments for the enhancement of enzymatic saccharification. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 60, 155–172.
17. Coelho, G.F.; Gonçaves, A.C., Jr.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Fernández-Calviño, D.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. Competitive and non-competitive cadmium, copper and lead sorption/desorption on wheat straw affecting sustainability in vineyards. *J. Clean. Prod.* 2016, 139, 1496–1503.
18. Doan, H.D.; Lohi, A.; Dang, V.B.H.; Dang-Vu, T. Removal of Zn²⁺ and Ni²⁺ by adsorption in a fixed bed of wheat straw. *Process Saf. Environ. Prot.* 2008, 86, 259–267.
19. Fernández, C.; Vega, J.A. Are erosion barriers and straw mulching effective for controlling soil erosion after a high severity wildfire in NW Spain? *Ecol. Eng.* 2016, 87, 132–138.
20. Vega, J.A.; Fernández, C.; Fonturbel, T. Comparing the effectiveness of seeding and mulching + seeding in reducing soil erosion after a high severity fire in Galicia (NW Spain). *Ecol. Eng.* 2015, 74, 206–212.
21. Dang, V.B.H.; Doan, H.D.; Dang-Vu, T.; Lohi, A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresour. Technol.* 2009, 100, 211–219.

22. Mahmood-ul-Hassan, M.; Suthar, V.; Rafique, E.; Ahmad, R.; Yasin, M. Kinetics of cadmium, chromium, and lead sorption onto chemically modified sugarcane bagasse and wheat straw. *Environ. Monit. Assess.* 2015, 187, 470.
23. Pehlivan, E.; Altun, T.; Parlayıcı, S. Utilization of barley straws as biosorbents for Cu²⁺ and Pb²⁺ ions. *J. Hazard. Mater.* 2009, 164, 982–986.
24. Rao, Z.; Huang, D.; Zhu, H.; Zhu, Q.H.; Wang, J.Y.; Luo, Z.C.; Xu, C.; Shen, X.; He, Y.B. Effect of rice straw mulching on migration and transportation of Cd, Cu, Zn, and Ni in surface runoff under simulated rainfall. *J. Soils Sediments* 2016, 16, 2021–2029.
25. Fernández-Pazos, M.T.; Garrido-Rodríguez, B.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Núñez-Delgado, A.; Álvarez, E. Cr(VI) adsorption and desorption on soils and bio-sorbents. *Water Air Soil Pollut.* 2013, 224, 1–12.
26. Quintáns-Fondo, A.; Ferreira-Coelho, G.; Paradelo-Núñez, R.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. As(V)/Cr(VI) pollution control in soils, hemp waste and other by-products: Competitive sorption trials. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016, 23, 19182–19192.
27. Paradelo, R.; Conde-Cid, M.; Arias-Estévez, M.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Álvarez-Rodríguez, E.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Núñez-Delgado, A. Removal of anionic pollutants by pine bark is influenced by the mechanism of retention. *Chemosphere* 2017, 167, 139–145.
28. Seco-Reigosa, N.; Cutillas-Barreiro, L.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Álvarez-Rodríguez, E.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Núñez-Delgado, A. Adsorption, desorption and fractionation of As(V) on untreated and mussel shell-treated granitic material. *Solid Earth* 2015, 6, 337–346.
29. Gago, C.; Romar, A.; Fernández-Marcos, M.L.; Álvarez, E. Fluoride sorption and desorption on soils located in the surroundings of an aluminium smelter in Galicia (NW Spain). *Environ. Earth Sci.* 2014, 72, 4105–4114.
30. Castillo, A.M.N.; Soriano, J.J.; García-Delgado, R.A. Changes in chromium distribution during the electro-dialytic remediation of Cr (VI)-contaminated soil. *Environ. Geochem. Health* 2008, 30, 153–157.
31. Mohan, D.; Pittman, C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J. Hazard. Mater.* 2007, 142, 1–53.
32. Cui, H.; Li, Q.; Gao, S.A.; Shang, J.K. Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles. *J. Ind. Eng. Chem.* 2012, 18, 1418–1427.
33. Uzun, H.; Bayhan, Y.K.; Kaya, Y.; Cakici, A.; Algur, O.F. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresour. Technol.* 2002, 85, 155–158.
34. Gago, C.; Romar, A.; Fernández-Marcos, M.L.; Álvarez, E. Fluorine sorption by soils developed from various parent materials in Galicia (NW Spain). *J. Colloid Interface Sci.* 2012, 374, 232–236.
35. Valdivieso, A.L.; Bahena, J.L.R.; Song, S.; Urbina, R.H. Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the α -Al₂O₃/aqueous solution interface. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 298, 1–5.

36. Arnesen, A.K.M.; Krogstad, T. Sorption and desorption of fluoride in soil polluted from the aluminium smelter at Ardal in Western Norway. *Water Air Soil Pollut.* 1998, 103, 357–373.
37. Boddu, V.; Krishnaiah, A.; Talbot, J.; Smith, E. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 4449–4456.
38. Harrington, L.F.; Cooper, E.N.; Vasudevan, D. Fluoride sorption and associated aluminum release in variable charge soil. *J. Colloid Interface Sci.* 2003, 267, 302–313.
39. Mohan, D.; Pittman, C.U.; Mohan, D.; Sharma, R.; Sing, V.K.; Steele, P.; Pitman, C.U. Fluoride removal from water using bio-char, a Green waste, low-cost adsorbent: Equilibrium uptake and sorption dynamics modelling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 900–914.
40. Khezami, L.; Capart, R. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 2005, 123, 223–231.
41. Foo, K.Y.; Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 2010, 156, 2–10.
42. Krishnami, K.K.; Meng, X.; Christodoulatos, B.; Boddum, V.M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *J. Hazard. Mater.* 2008, 153, 1222–1234.
43. Song, D.; Pan, K.; Tariq, A.; Azizullah, A.; Sun, F.; Li, Z.; Xiong, Q. Adsorptive Removal of Toxic Chromium from Waste-Water Using Wheat Straw and Eupatorium adenophorum. *PLoS ONE* 2016, 11, e0167037.
44. Rebouh, S.; Bouhedda, M.; Hanini, S. Neuro-fuzzy modeling of Cu(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution by wheat straw. *Desalin. Water Treat.* 2015, 57, 1–16.
45. Booran, S.K.; Doan, H.D.; Lohi, A. Recovery of Zn(II) and Ni(II) Binary from Wastewater Using Integrated Biosorption and Electrodeposition. *Clean Soil Air Water* 2015, 43, 368–374.
46. Shakoor, M.B.; Niazi, N.K.; Bibi, I.; Murtaza, G.; Kunhikrishnan, A.; Seshadri, B.; Shahid, M.; Ali, S.; Bolan, N.S.; Ok, Y.S.; et al. Remediation of arsenic-contaminated water using agricultural wastes as biosorbents. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2016, 46, 467–499.
47. Farooq, U.; Kozinski, J.A.; Khan, M.A.; Athar, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents-A review of the recent literature. *Bioresour. Technol.* 2010, 101, 5043–5053.
48. Lingamdinne, L.P.; Chang, Y.Y.; Yang, J.K.; Singh, J.; Choi, E.H.; Shiratani, M.; Koduru, J.R.; Attri, P. Biogenic reductive preparation of magnetic inverse spinel iron oxide nanoparticles for the adsorption removal of heavy metals. *Chem. Eng. J.* 2017, 307, 74–84.
49. Ahmad, M.; Rajapaksha, A.U.; Lim, J.E.; Zhang, M.; Bolan, N.; Mohan, D.; Vithanage, M.; Lee, S.S.; Ok, Y.S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* 2014, 99, 19–33.
50. Lingamdinne, L.P.; Koduru, J.R.; Jyothi, R.K.; Chang, Y.Y.; Yang, J.K. Factors affect on bioremediation of Co(II) and Pb(II) onto *Lonicera japonica* flowers powder. *Desalin. Water Treat.* 2016, 57, 13066–13080.

51. Lesmana, S.O.; Febriana, N.; Soetaredjo, F.E.; Sunarso, J.; Ismadji, S. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochem. Eng. J.* 2009, 44, 19–41.
52. Ayangbenro, A.S.; Babalola, O.O. A New Strategy for Heavy Metal Polluted Environments: A Review of Microbial Biosorbents. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2017, 14, 94.
53. Wang, J.; Chen, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnol. Adv.* 2009, 27, 195–226.
54. Fu, F.; Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manag.* 2011, 92, 407–418.



© 2017 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).






4.5 ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CADMIO Y PLOMO EN MUESTRAS DE SUELOS Y MATERIAL PIRÍTICO SIN MANEJO Y SUELOS ENMENDADOS CON SUBPRODUCTOS.

Este apartado ha sido publicado en *Water* 9(11): 886, 2017.
<https://doi.org/10.3390/w9110886>



Communication

Cadmium and Lead Sorption/Desorption on Non-Amended and By-Product-Amended Soil Samples and Pyritic Material

Avelino Núñez-Delgado ^{1,*} , Aurora Romar-Gasalla ¹, Vanesa Santás-Miguel ²,
María J. Fernández-Sanjurjo ¹ , Esperanza Álvarez-Rodríguez ¹ ,
Juan Carlos Nóvoa-Muñoz ²  and Manuel Arias-Estévez ² 

¹ Department of Soil Science and Agricultural Chemistry, Engineering Polytechnic School, University of Santiago de Compostela, 27002 Lugo, Spain; auriroga@gmail.com (A.R.-G.); mf.sanjurjo@usc.es (M.J.F.-S.); esperanza.alvarez@usc.es (E.Á.-R.)

² Department of Plant Biology and Soil Science, Faculty of Sciences, Campus Ourense, University of Vigo, 32004 Ourense, Spain; vanesa.santas.miguel@gmail.com (V.S.-M.); edjuanca@uvigo.es (J.C.N.-M.); mastevez@uvigo.es (M.A.-E.)

* Correspondence: avelino.nunez@usc.es; Tel.: +34-982-823-140; Fax: +34-982-823-001

Received: 28 September 2017; Accepted: 8 November 2017; Published: 13 November 2017

1. Resumen.

Se realizaron experimentos tipo Batch para estudiar la adsorción y desorción de cadmio y plomo de un suelo forestal, un suelo de viñedo y muestras de material pirítico, así como de diferentes materiales residuales/subproductos (concha de mejillón, ceniza de roble, corteza de pino, residuos de cáñamo). También se estudió la adsorción/desorción de estos elementos en el suelo forestal, el de viñedo y el material pirítico enmendado con 48 t ha^{-1} de ceniza de roble, concha de mejillón y residuos de cáñamo. Los resultados indican que el suelo forestal presenta una mayor retención de Cd y Pb que el suelo de viñedo y el material pirítico. Respecto a los subproductos, la adsorción se produjo en el siguiente orden: ceniza de roble > concha de mejillón > residuo de cáñamo > corteza de pino, mientras que la desorción siguió la secuencia inversa, es decir el material que con mayor poder de adsorción es el que retiene los elementos más fuertemente y, por tanto, presenta la menor desorción. El pH fue el parámetro que más influyó en la adsorción de Cd y Pb. Los datos de adsorción de Cd y Pb se ajustaron mejor al modelo de Freundlich que al de Langmuir, indicando el predominio de interacciones multicapa. Cuando se añadieron enmiendas a los dos suelos y al material pirítico, se observa que la ceniza de roble y la concha de mejillón fueron las que causaron un mayor incremento en la adsorción de Cd y Pb en todos los casos (cerca al 100% con la ceniza de roble), así como una disminución más pronunciada en la desorción. Estos resultados podrían ser usados para favorecer un manejo efectivo de los subproductos estudiados, que podría retener el Cd y el Pb en suelos y áreas degradadas, previniendo la contaminación de las aguas.

Palabras llave: subproductos; contaminación por Cd; contaminación por Pb; liberar; retención.

2. Introducción.

La contaminación por metales pesados es una preocupación global [1-4]. Expresamente, el Cd y el Pb son metales pesados contaminantes que causan muchos problemas ambientales y en la salud humana, incluso a bajas concentraciones [5-9].

La bioadsorción es considerada una alternativa eficiente y de bajo coste para luchar contra la contaminación de metales pesados [10-15]. De hecho, Fu y Wang [1] estudiaron la capacidad de adsorción de residuos y subproductos agrícolas e industriales, así como varios tipos de sustancias naturales, obteniendo resultados prometedores. En este sentido, en los últimos años, se han estudiado varios adsorbentes para eliminar o retener los metales pesados catiónicos (Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) [16-20], y contaminantes aniónicos (Cr(VI) y As(V)) [21-28]. Sin embargo, ningún estudio previo ha abordado la retención de Cd y Pb en suelos forestales, suelos de viñedo y material pirítico, así como en muestras de concha de mejillón, ceniza de roble, residuo de cáñamo y corteza de pino. Tampoco se han estudiado los efectos que tienen en la adsorción de Cd y Pb, la adición de materiales residuales como enmiendas de suelos y material pirítico.

En este trabajo se estudió la adsorción/desorción de Cd y Pb en varios suelos y subproductos, así como en suelos y material pirítico enmendado con tres de los subproductos que mostraron la mayor capacidad de adsorción de Cd y Pb. Los resultados de este trabajo podrían ser relevantes para promover el reciclado de los subproductos estudiados, así como facilitar el correcto manejo de suelos o áreas degradadas donde el Cd y el Pb son una preocupación.

3. Materiales y métodos.

3.1. Materiales

Para realizar este estudio se utilizaron muestras de un suelo forestal, un suelo de cultivo, material pirítico, concha de mejillón finamente molida, corteza de pino, ceniza de roble y residuo de cáñamo.

Además, muestras de suelo forestal, de suelo de viñedo y material pirítico fueron enmendadas individualmente con 48 t ha^{-1} de ceniza de roble, concha de mejillón de tamaño fino y residuo de cáñamo. Esas mezclas fueron agitadas durante 48 h para facilitar la homogeneización. Por lo tanto, aparte de los siete materiales individuales, hay nueve mezclas adicionales de materiales (es decir, suelo forestal, suelo de viñedo y material pirítico enmendado con cada uno de los tres subproductos).

3.2. Métodos.

3.2.1. Caracterización de los materiales.

Todos los detalles correspondientes a los métodos de análisis [29-51] y características químicas de cada uno de los materiales fueron previamente publicadas [52] y están incluidas en la Sección de Material y Métodos (ver tabla 7, así como figuras 6-12). Específicamente, los parámetros determinados fueron: contenido total de N y C, pH en agua, pH al punto cero de carga (pH_{pzc}); Ca, Mg, Na, K, y Al de cambio; capacidad de intercambio catiónica efectiva; P total, concentraciones totales de Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, así como, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn; Al e Fe total no cristalino (Al_o , Fe_o), distribución del tamaño de partícula de las muestras de suelo forestal y de cultivo. Además, los principales grupos funcionales fueron determinados con un espectroscopio de infrarrojos (FTIR) (ver Sección de Material y Métodos).

3.2.2. Experimentos de Adsorción/Desorción de Cd y Pb.

Para realizar los experimentos individuales de adsorción, se tomaron 3.0 g de cada material (tanto los materiales individuales, como los suelos y el material pirítico enmendados) y se les añadieron 30 mL de una disolución NaNO_3 0.01 M con concentraciones crecientes (0; 0.5; 1.5; 3 y 6 mmol L^{-1}) de Cd y Pb respectivamente, preparadas a partir de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Scharlau, Cham, Germany).

Las suspensiones resultantes fueron agitadas durante 24 horas, centrifugadas a 4000 rpm ($6167 \times g$) durante 15 min, y filtradas a través de un papel de filtro (de tamaño de poro $2.5 \mu\text{m}$). En el filtrado se determinaron Cd y Pb mediante un ICP de Masas (modelo 820-NS, Varian, Palo Alto, CA, USA); carbono orgánico disuelto (DOC) con un espectroscopio UV-visible (modelo UV-1201, Shimadzu, Kyoto, Japan); pH con un pHmetro (modelo 2001, Crison, Barcelona, España). Se emplearon materiales certificados de precisión procedentes de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) y de Scharlau (Cham, Germany), para Cd y Pb. Los límites de detección eran $<0.00001 \text{ mg L}^{-1}$ para el Cd y el Pb.

En los experimentos de desorción, después de finalizar los de adsorción, a cada una de las muestras se les añadieron 30 mL de NaNO_3 0.01 M, A continuación, las muestras fueron agitadas

durante 24 h, centrifugadas a 4000 rpm (6167xg) durante 15 min, y filtradas a través de un papel de filtro (de tamaño de poro 2,5 μm).

Como se indicó anteriormente, en la disolución de equilibrio se determinaron Cd, Pb, DOC y pH. El porcentaje de desorción se calculó a partir de las concentraciones liberadas a la disolución de equilibrio, en relación a aquellos previamente retenidos por adsorción. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

3.2.3. Análisis de datos.

Los datos procedentes de los experimentos de adsorción se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich.

En el modelo de Langmuir, ecuación (1), se estima un valor máximo de adsorción (Q_m):

$$Q_{eq} = Q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

donde Q_{eq} es la cantidad de cada metal pesado adsorbido (mmol kg^{-1}), Q_m es la capacidad de adsorción máxima (mmol kg^{-1}), K_L es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (L mmol^{-1}) y C_e es la concentración de cada uno de los metales pesados en el equilibrio (mmol L^{-1}).

El modelo de Freundlich puede ser expresado por medio de la ecuación (2):

$$Q_{eq} = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Donde Q_{eq} es la cantidad adsorbida de cada metal pesado (mmol kg^{-1}), K_F es la constante de Freundlich relacionada con la energía de adsorción ($\text{L}^n \text{kg}^{-1} \text{mmol}^{(1/n)}$), C_e es la concentración de cada metal en el equilibrio (mmol L^{-1}) y n es una constante relacionada con la intensidad de adsorción.

Se usó el paquete estadístico SPSS 21 (IBM, North Castle, NY, USA) para realizar el tratamiento estadístico de los datos (estadísticos descriptivos, regresiones lineales por pasos sucesivos y análisis de correlaciones) y ajustes a los modelos de adsorción.

4. Resultados.

4.1. Adsorción de Cd en los materiales individuales.

Como se muestra en la Figura 1a, la adsorción de Cd fue claramente superior en el suelo forestal (con un máximo de $32.4 \text{ mmol kg}^{-1}$) que en el del suelo de viñedo y en el material pirítico. Expresado como porcentaje de Cd retenido (relacionado con la concentración añadida), el contenido adsorbido decrece gradualmente con el incremento de Cd añadido: desde 92 a 54% para suelo forestal, desde 67 a 39% para suelo de viñedo y desde 26 a 12% para el material pirítico.

Respecto a los subproductos, la Figura 1b muestra que las mayores adsorciones de Cd corresponden a la ceniza de roble, concha de mejillón y residuo de cáñamo (adsorción máxima cercana a 60 mmol kg⁻¹), mientras que fue claramente menor para la corteza de pino. Expresado como porcentaje, la adsorción fue siempre >99% para la ceniza de roble y la concha de mejillón, entre 92 y 96% para el residuo de cáñamo y entre el 46 y el 96% para la corteza de pino.

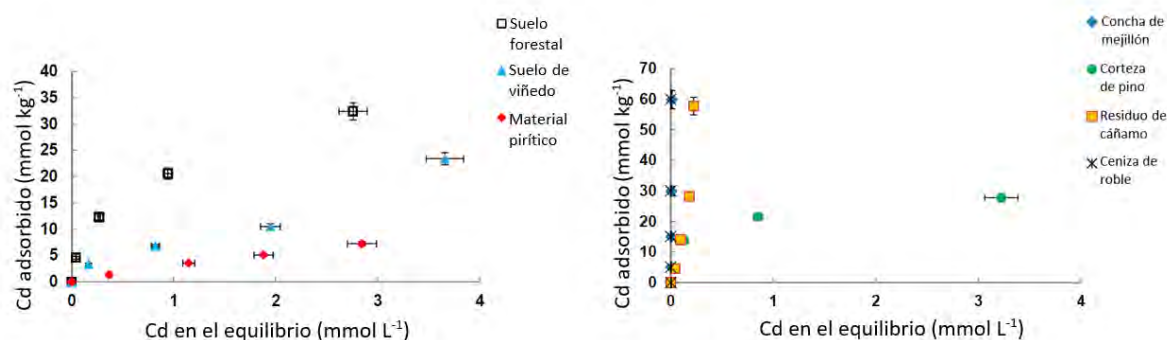


Figura 1. Curvas de adsorción de Cd para suelo forestal, suelo de viñedo y material pirítico (a), y para los subproductos estudiados (b). Valores promedio con las barras de error para las tres réplicas, con coeficientes de variación siempre <5%.

En todos los casos los valores de adsorción se ajustaron mejor al modelo de Freundlich que al modelo de Langmuir (Tabla 1), lo que significa que la saturación por Cd es muy difícil de alcanzar. Los datos de adsorción de la concha de mejillón, el residuo de cáñamo y la concha de roble no se pueden ajustar a ninguno de los modelos debido a errores demasiado altos en la estimación; esto ocurre siempre que los valores de adsorción son muy altos para todas las concentraciones añadidas, de modo que las concentraciones determinadas en la disolución de equilibrio son muy bajas y prácticamente iguales para las distintas concentraciones añadidas, lo que impide un ajuste a cualquier modelo.

En el presente estudio los menores valores de adsorción de Cd se corresponden con los tres materiales que tienen los valores más bajos de pH en la disolución de equilibrio: material pirítico (pH entre 3.21 y 3.39), suelo de viñedo (entre 3.45 y 3.72) y corteza de pino (entre 3.61 y 4.0), si bien el suelo forestal adsorbió concentraciones notables de Cd a pesar de tener pH ácido en la disolución de equilibrio (entre 3.42 y 3.62). En los materiales residuales, los valores de pH fueron mucho más elevados: entre 6.45 y 6.61 para la concha de mejillón, entre 8.09 y 8.48 para el residuo de cáñamo y entre 12.83 y 13.01 para la ceniza de roble. Es obvio que esos valores altos de pH facilitan la precipitación de Cd.

Tabla 1. Valores de las constantes de Freundlich y Langmuir y R^2 (coeficientes de determinación) correspondientes a la adsorción de Cd en los suelos y subproductos estudiados. -: valores demasiado altos para ajuste.

Material adsorbente	Freundlich			Langmuir		
	K_F ($L^n \text{ kg}^{-1} \text{ mmol}^{(1-n)}$)	n	R^2	K_L ($L \text{ mmol}^{-1}$)	Q_m (mmol kg^{-1})	R^2
Suelo forestal	21.0 ± 0.4	0.43 ± 0.02	0.998	1.5 ± 0.6	39.2 ± 5.3	0.971
Suelo de viñedo	6.9 ± 1.7	0.92 ± 0.21	0.955	-	-	-
Material pirítico	3.0 ± 0.3	0.54 ± 0.06	0.983	0.4 ± 0.1	10.5 ± 0.7	0.996
Concha de mejillón	-	-	-	-	-	-
Corteza de pino	21.0 ± 1.4	0.27 ± 0.05	0.960	7.3 ± 2.4	27.3 ± 1.9	0.973
Residuo de cáñamo	-	-	-	-	-	-
Ceniza de roble	-	-	-	-	-	-

De acuerdo con Appel y Ma [53] y con Kim et al. [54], los principales factores que influyen en la retención de Cd en suelos son la concentración de Cd total y el pH, el cual afecta a la hidrólisis de los elementos, a la solubilidad de la materia orgánica y la carga superficial de los componentes de carga variable [55]. En suelos ácidos, el Cd es fácilmente intercambiable y disponible para las plantas, mientras que, a medida que el pH aumenta, la adsorción de Cd se produce en los componentes de carga variable, cargados negativamente, formando complejos de esfera interna, y por la precipitación como hidróxidos [56,57]. Memon et al. [58] obtuvieron un máximo de adsorción de Cd en serrín a pH 4, porque a ese pH puede haber grupos carboxilo desprotonados y negativamente cargados que se unen al Cd mediante atracciones electrostáticas, pues el Cd hasta pH 8 se encuentra como Cd^{2+} , a $\text{pH} > 9$ la adsorción decrecería debido a la hidrólisis del metal, apareciendo CdOH^+ , con menor afinidad por las superficies adsorbentes. Por otro lado, a $\text{pH} < 3$, las superficies de carga variable tienden a estar positivamente cargadas, disminuyendo la adsorción de metales catiónicos. El cadmio, se encuentra mayormente como Cd^{2+} en la disolución del suelo, aunque puede formar complejos iónicos tales como CdCl^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ o $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ [59]; en suelos contaminados las especies predominantes de Cd soluble son el ion libre Cd^{2+} y especies neutras como CdSO_4 o CdCl_2 , presentes en cantidades crecientes a $\text{pH} > 6.5$ [60].

En el presente estudio las correlaciones entre el pH en la disolución de equilibrio y el Cd adsorbido fueron significativas sólo en el caso de la corteza de pino (coeficiente de correlación $r = -0.93$; $p < 0.05$) y que indican una liberación de H^+ a medida que se produce la adsorción. El hecho de que esto no se produzca en otros materiales adsorbentes puede estar relacionado con los diferentes mecanismos de adsorción del metal. Cuando el mecanismo dominante es la atracción electrostática entre la superficie del bioadsorbente cargada negativamente y el Cd^{2+} , puede tener lugar un intercambio con H^+ , disminuyendo el pH de la disolución [61]. De acuerdo con Memon et al. [58], el mecanismo de intercambio catiónico podría ser el más frecuente en la adsorción de Cd sobre materiales orgánicos (como el residuo de cáñamo y la corteza de pino presentes en este

estudio), ya que sus paredes celulares están formadas por celulosa y lignina, con muchos grupos hidroxilo presentes en los taninos y otros fenoles (ver Sección de Material y Métodos); los cuales, son intercambiadores de iones activos. Sin embargo, Taty-Costodes et al. [61] y Pagnanelli et al. [62], también indican la presencia de otros mecanismos distintos al intercambio catiónico, como la adsorción específica y procesos de complejación, así como adsorción física y, probablemente, micro-precipitaciones, las cuales podrían explicar las diferencias encontradas en el presente estudio con relación al cambio de pH, ya que esos procesos no implican la liberación de H^+ .

Con respecto a los niveles de carbono orgánico disuelto (DOC) en las disoluciones de equilibrio, en el presente estudio hay una tendencia a la disminución del DOC a medida que la concentración de Cd añadido incrementa, aunque la correlación sólo fue significativa para el suelo forestal ($r=-0.969$; $p<0.01$), el suelo de viñedo ($r=-0.879$; $p<0.01$) y la corteza de pino ($r=-0.992$; $p<0.01$). Estos descensos del DOC pueden ser debidos a la alta afinidad de los metales catiónicos para formar complejos orgánicos [63] y su posterior precipitación. Según Park et al. [64], la disponibilidad de los metales es baja debido a su adsorción en las superficies sólidas y a la formación de complejos estables con sustancias húmicas. En ese sentido, varios estudios identifican la materia orgánica como uno de los principales componentes que controlan la distribución del Cd en suelo [65,66], indicando que la adsorción de Cd disminuye cuando el contenido de materia orgánica es bajo. Es cualquier caso, los complejos orgánicos de Cd no son muy estables y se disocian cuando el pH es <6 [67].

Por otro lado, los suelos forestales y de viñedo del presente estudio tienen un 15% de fracción de arcilla, y ambos (así como los otros materiales estudiados) tienen relevantes concentraciones de óxidos no cristalinos (especialmente la ceniza de roble, el material pirítico, y ambos suelos, ver Sección de Material y Métodos). Los minerales de arcilla representan una importante contribución a las superficies negativamente cargadas, las cuales pueden retener cationes a través de adsorción electrostática, como lo demuestran Shaheen et al. [56] para vermiculitas, esmectitas, imogolitas y alófanos, mientras Chen et al. [68] señalaron que las montmorillonitas presentan alta capacidad de eliminación de Cd de las soluciones acuosas. Serrano et al. [69] refirieron que los suelos con pH y contenidos de arcilla elevados presentan las mayores capacidades de adsorción de Cd, de modo que la retención de Cd podría ocurrir a través de reacciones de precipitación a pH elevado, mientras que las reacciones de intercambio podrían dominar a valores de pH bajo.

Además de eso, los hidróxidos de Fe juegan un importante papel en la retención de metales a través de unos mecanismos de adsorción de alta especificidad, a menudo por coordinación directa con el oxígeno, y los elementos traza adsorbidos sobre esos óxidos podrían ser intercambiados sólo por otros metales catiónicos que tengan una afinidad similar por las superficies, o por protones [70]. La retención también puede incluir sustituciones isomórficas y mecanismos de intercambio de cationes [56].

También hay que tener en cuenta que el contenido de Ca total es muy alto en alguno de los materiales aquí estudiados, especialmente en concha fina de mejillón, ceniza de roble y residuo de cáñamo (ver Sección de Material y Métodos). En ese sentido, Shaheen et al. [56] indicaron que la presencia de $CaCO_3$ libre reduce la solubilidad de los elementos traza, lo que se atribuye a

un efecto directo debido a las interacciones superficiales y a un efecto indirecto relacionado con su repercusión en el pH. Las superficies carbonatadas tienen una alta afinidad por el Cd y se encontraron precipitados de CdCO_3 en tales superficies [66,71]. De hecho, los cationes metálicos divalentes tienen tendencia a asociarse con calcita, inicialmente a través de reacciones de adsorción superficiales y después como precipitados dentro de las capas de calcita por recristalización, obteniéndose una adsorción específica con poca tendencia a la desorción [72]. Por otro lado, la presencia de carbonatos en suelos implica una baja solubilidad de los elementos metálicos, debido a que provoca valores de pH elevados, que favorecen su precipitación (la cual puede ser considerada dentro de la adsorción global), si bien la adsorción decrece a valores de pH muy elevados [56].

En el presente estudio, se realizaron correlaciones bivariadas entre la adsorción de Cd cuando se añadieron 6 mmol L^{-1} de Cd y diferentes parámetros, obteniéndose que eran significativas con el pH ($r=0.933$, $p<0.01$), Al de cambio ($r=-0.781$, $p<0.05$) y Ca de cambio ($r=0.754$, $p<0.05$). Esos resultados indican la influencia del pH en la adsorción de Cd, ya que la adsorción de Cd aumenta a mayor pH debido a la aparición de carga negativa en los componentes de carga variable y bajo esas condiciones hay menos aluminio y más Ca en el complejo de cambio.

4.2. Adsorción de Pb en los materiales individuales.

Como se muestra en la Figura 2a, la adsorción de Pb es claramente mayor en las muestras de suelo forestal (máximo 51.4 mmol kg^{-1} , que representa el 86% de los 6 mmol L^{-1} añadidos) que en las muestras de viñedo (máximo 36.6 mmol kg^{-1} , un 61% de lo añadido), y el material pirítico (máximo de 35.7 mmol kg^{-1} , 60% de lo añadido). Cuando se añaden bajas concentraciones de Pb, el porcentaje de adsorción se situó entre 97.7% y 99.9% en el suelo forestal, entre 77% y 99% en el suelo de viñedo y entre 66% y 87% para el material pirítico.

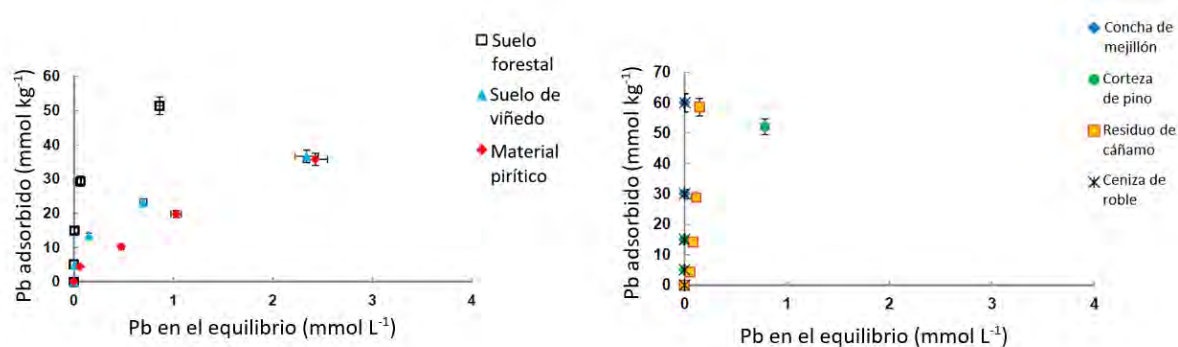


Figura 2. Curvas de adsorción de Pb en suelo forestal, suelo de viñedo y material pirítico (a) y en los diferentes subproductos estudiados (b). Valores promedio (con barras de error) para tres réplicas, con coeficientes de variación siempre <5%.

La mayor adsorción de Pb en el suelo forestal respecto al material pirítico, puede ser atribuida al mayor contenido de materia orgánica del primero. Este componente junto con los mayores contenidos de Al_o y Fe_o del suelo forestal (Ver Sección de Material y Métodos) pueden explicar la mayor adsorción de Cd de este suelo con relación al suelo de viñedo, como señalaron Fernández Pazos et al. [22] y Seco-Reigosa et al. [26].

Respecto al efecto del pH, Irani et al. [73] indicaron que la adsorción en diferentes materiales adsorbentes incrementaba desde pH 2 a 6, atribuyéndolo al gradual incremento en las cargas negativas de los adsorbentes, mientras a pH>6 se podía producir la precipitación de hidróxidos de Pb, los que podría dificultar la adsorción. Por otro lado, Petruzelli et al. [74] señalaron que el Pb tiene una gran afinidad para formar complejos orgánicos, los cuales permanecen estables hasta valores de pH bajo (pH 4). En medios ácidos, las concentraciones habituales de Pb en la disolución del suelo están entre 0.003 y 0.046 mg L⁻¹, y bajo esas condiciones la especiación química indica que el Pb está preferiblemente en forma libre o como PbSO₄, mientras que los complejos organometálicos solubles predominan cuando el pH es neutro [75]. De acuerdo con McKenzie [76], los óxidos de Fe adsorben preferentemente Pb, en comparación con Cd.

La adsorción de Pb fue elevada en todos los subproductos (Figura 2b). El porcentaje de adsorción fue siempre >99.8% para la concha de mejillón y ceniza de roble, >89% para el residuo de cáñamo y >86.9% para la corteza de pino.

En trabajos previos, Tofan et al. [77] obtuvieron un 96% de retención por Pb en el residuo de cáñamo, con concentraciones añadidas similares a las del presente estudio. En cuanto a la corteza de pino, Paradelo et al. [18] señalaron que este bioadsorbente tenía una alta capacidad para retener metales, especialmente Pb, en formas estables, con una retención de 100% cuando se añadieron 2 mmol L⁻¹. El alto contenido en taninos y lignina de la corteza de pino, así como otros grupos funcionales (ver Sección de Material y Métodos), podría explicar esa elevada afinidad por los metales. En cuanto a la ceniza de roble, Papandreou et al. [78], también indicaron una elevada capacidad de adsorción de Pb, cercana al 100% al añadir 1 mmol L⁻¹ de Pb.

La Tabla 2 muestra que la adsorción de Pb se ajusta mejor al modelo de Freundlich en la mayoría de los materiales aquí estudiados. Como en el caso del Cd, la concha de mejillón, el residuo de cáñamo y la ceniza de roble, no pueden ajustarse a ninguno de los modelos, debido igualmente a que la adsorción es muy elevada. Reddy et al. [79] también encontraron un mejor ajuste para el modelo de Freundlich usando diferentes bioadsorbentes para el Pb.

Tabla 2. Constantes de Freundlich y Langmuir y valores de R² correspondientes a la adsorción de Pb en los suelos, material pirítico y subproductos estudiados. -: valores de error demasiado altos para ajuste.

Material adsorbente	Freundlich			Langmuir		
	K _F (L ⁿ kg ⁻¹ mmol ⁽¹⁻ⁿ⁾)	n	R ²	K _L (L mmol ⁻¹)	Q _m (mmol kg ⁻¹)	R ²
Suelo forestal	54.0 ± 2.3	0.25 ±	0.99	29.6 ± 19.3	51.1 ± 7.1	0.93
Suelo de viñedo	26.8 ± 0.3	0.36 ±	1.00	2.5 ± 1.2	41.2 ± 6.0	0.96
Material pirítico	19.1 ± 0.7	0.70 ±	1.00	0.3 ± 0.1	84.7 ± 21.5	0.99
Concha de mejillón	-	-	-	-	-	-
Corteza de pino	56.8 ± 2.1	0.31 ±	0.99	15.9 ± 8.4	54.3 ± 7.1	0.95
Residuo de cáñamo	-	-	-	-	-	-
Ceniza de roble	-	-	-	-	-	-

Al igual que se señaló para el Cd, la adsorción de Pb es altamente dependiente del pH, ya que este parámetro afecta a la solubilidad de los iones metálicos y también al estado de ionización de los grupos funcionales en los componentes de carga variables de las superficies del adsorbente [80]. En el presente trabajo, los materiales con mayor pH mostraron claramente una mayor capacidad de adsorción de Pb, lo cual es indicativo de la influencia de las condiciones ácido-base

en la retención del metal. Pueden existir varios mecanismos por los que se produce la adsorción de plomo, tales como complejación superficial, atracción electrostática e intercambio iónico [80]. Cuando predominan los procesos de intercambio se observa frecuentemente, una disminución en el pH de la disolución de equilibrio, debido al incremento de H^+ en la disolución, después de ser intercambiado con el Pb^{2+} en las superficies adsorbentes [80]. En el presente estudio, se observó un descenso del pH en la disolución de equilibrio con el incremento de la concentración de Pb añadido (excepto en la ceniza de roble y el residuo de cáñamo); sin embargo, las correlaciones pH/Pb adsorbido solo fueron significativas en el suelo de viñedo ($r = -0.997$, $p < 0.01$) y la corteza de pino ($r = -0.995$, $p < 0.01$). Esto probablemente indica la existencia en las superficies de esos adsorbentes de otros iones de intercambio diferentes a los H^+ .

En el presente estudio, los valores de DOC sufren pequeñas variaciones al añadir concentraciones crecientes de Pb en la mayoría de los materiales, observándose un descenso del DOC en ambos suelos, corteza de pino y residuo de cáñamo. El DOC se correlacionó significativamente con el Pb adsorbido solo en el suelo forestal ($r = -0.897$, $p < 0.05$). Una posible precipitación de complejos organometálicos podría explicar la disminución de DOC. Por otro lado, un incremento de DOC asociado a la adsorción de Pb fue apuntado por Karami et al. [81] usando carbón vegetal como adsorbente, el cual podría proporcionar componentes orgánicos solubles.

En el presente estudio, considerando todos los materiales estudiados, la adsorción de Pb cuando se añadieron 6 mmol L^{-1} se correlacionó significativa ($p < 0.05$) y negativamente con el Al de cambio ($r = -0.69$) y con la saturación de Al ($r = -0.757$) y, positivamente, con el pH ($r = 0.827$). Por tanto, la adsorción de Pb aumenta a medida que incrementó el pH, debido al aumento de cargas negativas y al descenso del Al de cambio y de la saturación del complejo de cambio en Al.

4.3. Desorción de Cd y Pb de los materiales individuales.

En la Tabla 3 se muestran las concentraciones de Cd y Pb desorbidos y sus porcentajes, observando una baja tasa de desorción de Pb para todos los materiales (siempre $< 9.8\%$ y, en la mayoría de los casos, $< 5.6\%$), que es inferior a la obtenida para el Cd (excepto en el caso del residuo de cáñamo y ceniza de roble); esto indica que el Pb está más fuertemente adsorbido que el Cd en la mayoría de los materiales estudiados. Mohapatra et al. [82] también encontraron una mayor adsorción de Pb con respecto al Cd, que fue atribuida al mayor radio iónico del primero, ya que la retención de Pb tiende a ocurrir a través de complejos de esfera interna, mientras en el caso del Cd ocurre a través de complejos de esfera externa.

La concha del mejillón y la ceniza de roble mostraron la desorción de Pb más baja, con porcentajes menores del 0.26% . Esos dos subproductos pueden ser considerados los más adecuados para la retención o eliminación de Pb entre los aquí estudiados, ya que presentan la mayor adsorción de Pb y la menor desorción. El material pirítico tiene una desorción de Pb entre 7.9 y 9.7% .

La ceniza de roble y la concha del mejillón también podrían ser los materiales más adecuados para ser usados como adsorbentes de Cd, ya que tienen una elevada capacidad de adsorción y

muy bajo potencial de desorción (<0.63% en todos los casos). Sin embargo, el material pirítico presenta altos valores de desorción (entre 54.7 y 75.5%) para todas las concentraciones de Cd añadido. Papandreou et al. [83] también encontraron una alta adsorción de Cd y baja desorción en la ceniza de roble, atribuida a su elevado pH, que favorece la presencia de cargas negativas superficiales, y la formación de complejos con Cd^{2+} muy estables.

Tabla 3. Desorción de Cd y Pb (mmol Kg^{-1} y %) del suelo forestal, suelo de cultivo, material pirítico y subproductos estudiados. Valores promedio para tres réplicas, con coeficientes de variación siempre <5%.

Material adsorbente	Cd o Pb añadido (mmol L^{-1})	Desorción de Cd (mmol kg^{-1})	Desorción de Cd (%)	Desorción de Pb (mmol kg^{-1})	Desorción de Pb (%)
Suelo forestal	0.5	0.10	2	0.01	0.2
	1.5	0.57	5	0.02	0.1
	3	1.68	8	0.01	0.3
	6	4.11	13	0.93	1.8
Suelo de viñedo	0.5	0.52	15	0.02	0.3
	1.5	1.50	22	0.17	1.2
	3	2.86	27	0.79	3.4
	6	4.56	19	2.03	5.5
Material pirítico	0.5	0.72	54	0.34	7.9
	1.5	1.91	54	0.99	9.7
	3	3.79	74	1.8	9.1
	6	5.47	76	3.00	8.4
Concha de mejillón	0.5	0.03	0.62	0.01	0.25
	1.5	0.04	0.27	0.02	0.13
	3	0.04	0.13	0.02	0.05
	6	0.05	0.08	0.03	0.04
Corteza de pino	0.5	0.07	1.4	0.01	0.26
	1.5	0.40	2.9	0.04	0.26
	3	2.05	9.5	0.25	0.87
	6	3.95	14.2	2.32	4.45
Residuo de cáñamo	0.5	0.08	1.72	0.16	3.7
	1.5	0.24	1.69	0.41	2.9
	3	0.47	1.68	0.50	1.7
	6	0.84	1.46	0.89	1.5
Ceniza de roble	0.5	0.001	0.013	0.008	0.16
	1.5	0.001	0.004	0.009	0.06
	3	0.001	0.002	0.010	0.03
	6	0.001	0.001	0.011	0.02

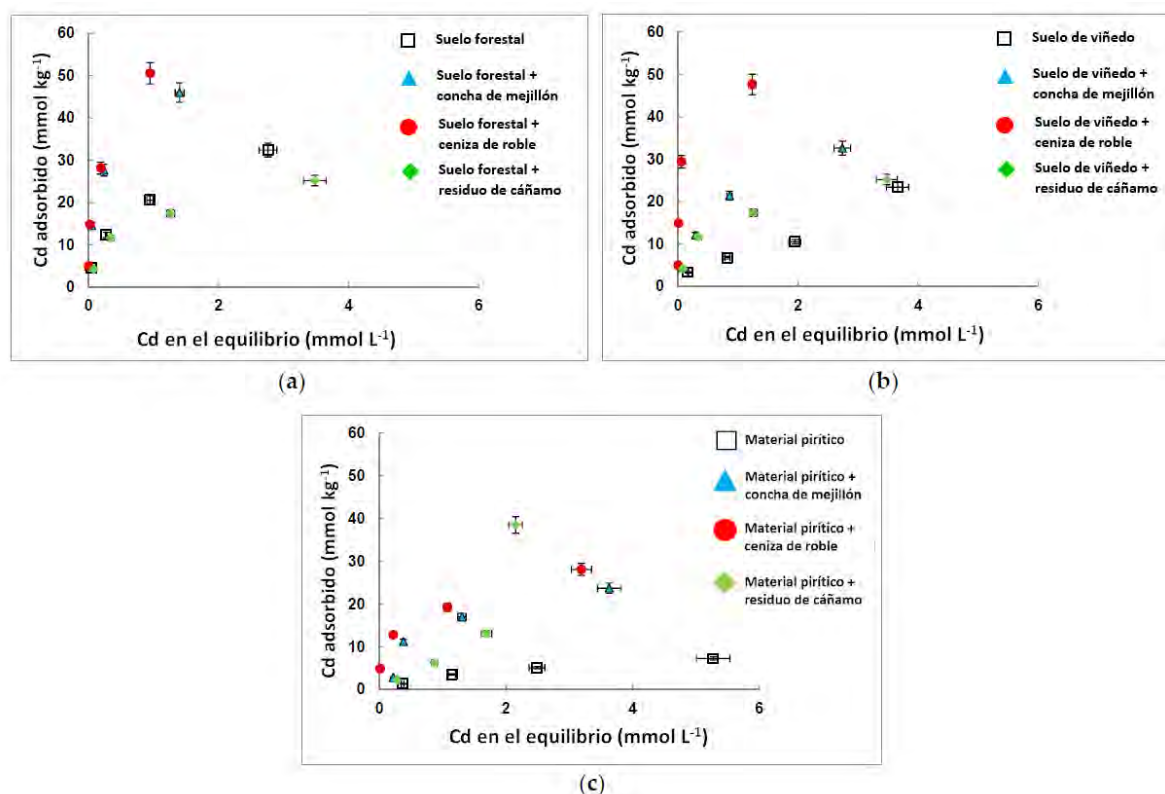
4.4. Adsorción de Cd y Pb en materiales enmendados.

Una vez que se estudió la adsorción y la desorción de Cd y de Pb en cada material individual, se procedió a realizar enmiendas a ambos suelos y al material pirítico añadiéndoles una dosis individual de 48 t ha^{-1} de cada uno de los tres subproductos que dieron los mejores resultados, que fueron la concha de mejillón, residuo de cáñamo y ceniza de roble.

En la Figura 3 se puede observar que, en general, las enmiendas provocaron un aumento del Cd adsorbido en ambos suelos y en el material pirítico con la excepción del residuo de cáñamo aplicado al suelo forestal (Figura 3a). La enmienda más efectiva fue la ceniza de y la que menor efecto causó fue el residuo de cáñamo.

El suelo forestal enmendado presentó la mayor adsorción de Cd para todas las concentraciones añadidas siendo, en ocasiones, próxima al 100% con las enmiendas de ceniza de

roble y concha de mejillón y siempre >76% con ambos subproductos. La ceniza de roble causó efectos muy similares en el suelo de viñedo. Los porcentajes de adsorción de Cd fueron siempre >54% con las enmiendas de ceniza de roble y concha de mejillón, y >42% con la de residuo de cáñamo. La ceniza de roble también incrementó la adsorción en el material pirítico, que alcanza valores >97% cuando se añade la menor concentración de Cd y >46% con la mayor. Los efectos



de las otras dos enmiendas en el material pirítico fueron menores, con un máximo de adsorción de Cd del 75% (y un mínimo de 40%) con la adición de concha de mejillón, y entre el 64% y el 42% cuando añadimos residuo de cáñamo.

Figura 3: Adsorción de Cd para suelo forestal (a), suelo de cultivo (b) y material pirítico (c) enmendados y no enmendados. Valores medios (con barras de error) para tres réplicas, con coeficientes de variación siempre <5%.

El incremento de la adsorción después de la adición de las enmiendas está relacionado con lo comentado previamente sobre la capacidad de adsorción de Cd de los materiales usados como enmiendas, esto es, ceniza de roble \approx concha de mejillón > residuo de cáñamo. Esto es así pese a que los valores de pH de los suelos y material pirítico enmendados son más bajos (siempre <7) que los de los subproductos individuales, concretamente: 4.24-6.25 en suelo forestal + concha de mejillón; 3.81-6.73 en suelo forestal + ceniza de roble; 3.8-5.8 en suelo forestal + residuo de cáñamo; 3.55-4.02 en el suelo de viñedo + concha de mejillón; 5.21-6.49 en suelo de viñedo + ceniza de roble; 3.6-3.7 en suelo de viñedo + residuo de cáñamo; 3.74-4.08 en material pirítico + concha de mejillón; 4.05-6.51 en material pirítico + ceniza de roble; 3.69-3.75 en material pirítico + residuo de cáñamo.

En cuanto al Pb, todas las enmiendas incrementaron la adsorción de Pb en comparación con el suelo forestal, el suelo de viñedo y el material pirítico no enmendados (Figura 4). La ceniza de

roble fue la enmienda que provocó el mayor incremento en la adsorción de Pb, alcanzando siempre porcentajes >99% para cada una de las concentraciones de Pb añadidas. La concha de mejillón causó un incremento un poco menor: adsorción de Pb >97% en suelo forestal y material pirítico y >80% en suelo de viñedo. Con la adición de residuo de cáñamo se obtuvo una adsorción de Pb >91% en suelo forestal, >82% en el material pirítico y >74% en el suelo de viñedo.

Al igual que sucede con el Cd, el incremento en la adsorción del Pb provocado por las enmiendas coincide con lo obtenido en los materiales individuales, es decir, ceniza de roble \approx concha de mejillón > residuo de cáñamo. De nuevo, el rango de valores de pH en la disolución de equilibrio correspondientes a los materiales enmendados fue menor que en los materiales individuales, siendo, todos ellos < 7.

Vega et al. [84] señalaron que enmendando un suelo de mina con lodo y paja de cebada se obtenía un incremento de la capacidad de adsorción de Cd y Pb debido, principalmente, al desplazamiento del Ca^{2+} y otros cationes intercambiables. Ramírez Pérez et al. [20] encontraron una elevada capacidad de adsorción de estos metales pesados en suelos enmendados con concha de mejillón, ya que el suelo no enmendado retenía un 15% del Cd añadido, mientras que el porcentaje se elevaba al 85% cuando se incorporaba la concha de mejillón. Esta enmienda incrementa el pH favoreciendo la presencia de cargas negativas en los componentes de carga variable y, además, presenta un alto contenido en aragonito, que podría retener el Cd, principalmente, por mecanismos de precipitación del $(\text{Cd,Ca})\text{CO}_3$ [85]. Otros autores [86] también estudiaron los efectos de diferentes enmiendas de bajo coste en la retención del Cd y el Pb en un suelo contaminado de una llanura aluvial, encontrando que, la mayoría de las enmiendas disminuían el Cd y el Pb soluble e intercambiable; también Fernández Calviño et al. [87] encontraron una elevada adsorción de Cd y Pb en suelos enmendados con concha de mejillón, atribuida a la calcita y el aragonito de la concha de mejillón, que pueden adsorber esos metales catiónicos.

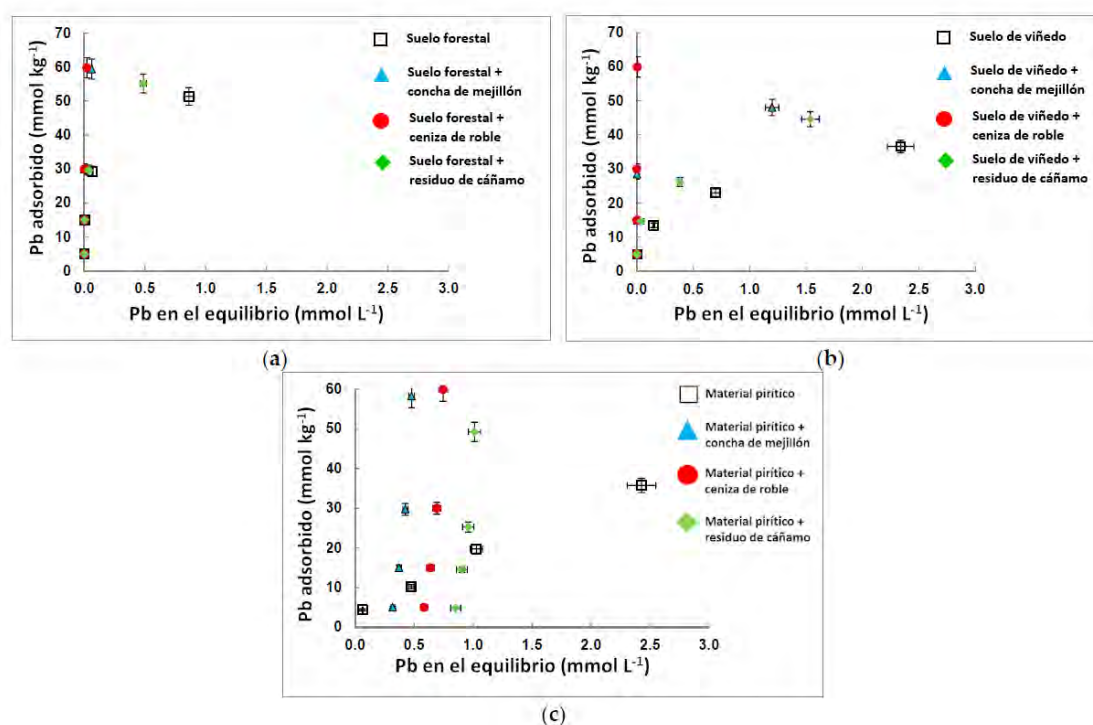


Figura 4: Curvas de adsorción de Pb para suelo forestal (a), suelo de cultivo (b) y material pirítico (c) enmendados y no enmendados. Valores medios (con barras de error) para tres réplicas, con coeficientes de variación siempre <5%.

4.5. Desorción de Cd y Pb en materiales enmendados.

Comparando los datos presentados en la Tabla 4 con los de la Tabla 3, se puede constatar que las enmiendas disminuyen la desorción de Cd y Pb en todos los casos, siendo las más efectivas la ceniza de roble y la concha de mejillón.

En el caso del Cd, cabe resaltar la fuerte disminución en la desorción que se observa en el material pirítico después de ser enmendado con concha de mejillón o ceniza de roble, pues en ningún caso se libera más del 21% del Cd añadido (Tabla 4), mientras que antes de la enmienda la desorción en este material era muy elevada, entre 54% y el 76% del Cd añadido. Estos resultados, junto a los obtenidos para la adsorción resaltan la utilidad de la concha de mejillón y la ceniza de roble como adsorbentes efectivos en medios contaminados con Cd. La enmienda del residuo de cáñamo también causó un descenso en la desorción de todos los materiales, siendo más efectiva en el suelo forestal (siempre <7.2%). Considerando los resultados conjuntos de adsorción y desorción, está claro que los subproductos usados como enmiendas podrían ser apropiados para reducir la movilidad del Cd en suelos contaminados, reduciendo de este modo los riesgos de toxicidad.

Con respecto al Pb, las enmiendas disminuyen la desorción en todos los materiales. Además, la desorción fue menor para el Pb que para el Cd. La ceniza de roble y la concha del mejillón son las enmiendas que causan un mayor descenso en la desorción de Pb, siendo los porcentajes de desorción < 1% para cualquier concentración de Pb añadida. Al igual que se comentó para el Cd, los resultados de adsorción y desorción de Pb podrían animar al uso de las enmiendas ensayadas (especialmente ceniza de roble y concha de mejillón) para la estabilización de esos metales

pesados en suelos contaminados, reduciendo su movilidad y disminuyendo su toxicidad potencial.

Fernández-Calviño et al. [87,88] detectaron un claro descenso en la desorción de Cd y Pb después de enmendar muestras de material pirítico con concha de mejillón o corteza de pino, que relacionaron con una reducción en las fracciones solubles y un aumento en las fracciones menos móviles de ambos metales.

Tabla 4: Desorción de Cd y Pb (mmol Kg^{-1} y %) del suelo forestal, suelo de viñedo y material pirítico enmendado y enmendado con residuos. Valores promedio para tres réplicas, con coeficientes de variación siempre $<5\%$.

Material adsorbente	Cd o Pb añadido (mmol L^{-1})	Desorción de Cd (mmol kg^{-1})	Desorción de Cd (%)	Desorción de Pb (mmol kg^{-1})	Desorción de Pb (%)
FS + MS	0.5	0.01	0.3	0.01	0.16
	1.5	0.09	0.6	0.01	0.09
	3	0.27	1.0	0.02	0.06
	6	1.19	2.6	0.04	0.06
FS + OA	0.5	0.01	0.2	0.01	0.24
	1.5	0.08	0.5	0.03	0.17
	3	0.27	0.9	0.02	0.08
	6	1.19	2.4	0.03	0.04
FS + HW	0.5	0.08	1.7	0.01	0.24
	1.5	0.33	2.6	0.02	0.12
	3	1.21	5.4	0.05	0.17
	6	2.46	7.1	0.57	1.04
VS + MS	0.5	0.08	1.8	0.01	0.17
	1.5	0.26	2.1	0.01	0.08
	3	0.73	3.4	0.05	0.17
	6	1.69	5.2	0.24	0.50
VS + OA	0.5	0.03	0.5	0.02	0.31
	1.5	0.09	0.6	0.04	0.23
	3	0.23	0.8	0.04	0.14
	6	0.77	1.6	0.03	0.06
VS + HW	0.5	0.21	5.1	0.02	0.33
	1.5	0.86	7.4	0.04	0.29
	3	1.93	11.1	0.22	0.84
	6	3.67	14.6	1.54	3.45
PM + MS	0.5	0.22	8.0	0.00	0.09
	1.5	0.85	7.6	0.01	0.06
	3	1.23	7.2	0.07	0.23
	6	3.83	16.1	0.12	0.21
PM + OA	0.5	0.04	0.7	0.01	0.10
	1.5	0.18	1.4	0.01	0.05
	3	4.02	20.9	0.02	0.07
	6	1.86	6.6	0.13	0.22
PM + HW	0.5	0.56	25.2	0.07	1.44
	1.5	1.57	25.0	0.47	3.26
	3	4.03	30.8	1.04	4.11
	6	3.01	7.8	2.75	5.58

FS + MS: Suelo forestal + concha de mejillón; FS + OA: Suelo forestal + ceniza de roble; FS + HW: Suelo forestal + residuo de cáñamo; VS + MS: Suelo de viñedo + concha de mejillón; VS + OA: Suelo de viñedo + ceniza de roble; VS + HW: Suelo viñedo + residuo de cáñamo; PM + MS: Material pirítico + concha de mejillón; PM + OA: Material pirítico + ceniza de roble; PM + HW: Material pirítico + residuo de cáñamo.

4.6. Trascendencia de la investigación.

En algunas ocasiones, las concentraciones de Cd y Pb en el ambiente pueden alcanzar valores muy altos. Como ejemplos, Madejón et al. [89] obtuvieron hasta 2300 mg kg^{-1} de Pb así como altas concentraciones de Cd en suelos cubiertos con lodos procedentes del vertido de la mina de Aznalcollar (S de España) más de un año después del accidente. Cui et al. [90] informaron de hasta 992 mg kg^{-1} para el Pb, y hasta 22 mg kg^{-1} para el Cd en suelos cerca de un horno de fundición en China, con incorporaciones diarias estimadas de hasta 2.83 mg día^{-1} para el Pb y 0.22 mg día^{-1} para el Cd. Liu et al. [91] también obtuvieron altas concentraciones de Cd y Pb en

suelos y cultivos afectadas por vertidos de distinta naturaleza. Todos estos trabajos indican un riesgo de transferencia de estos metales pesados al agua, las plantas y, en general, a la cadena alimentaria, pudiendo ocasionar problemas de salud pública. Debido a esto, es relevante investigar la eficacia de materiales adsorbentes de bajo coste que podrían retener concentraciones de Cd y Pb tan altas como 6 mmol L^{-1} (674 y 1243 mg L^{-1} , respectivamente). Los resultados del presente estudio indican que cuando se añaden dosis de 48 t ha^{-1} de ceniza de roble o concha de mejillón a un suelo forestal, suelo de viñedo y material pirítico, se obtienen adsorciones de Cd y Pb cercanas al 100%, así como un descenso pronunciado en la desorción.

5. Conclusiones.

El suelo forestal adsorbe más y desorbe menos Cd y Pb que el de viñedo y el material pirítico; este último es el que presenta los peores resultados de adsorción, especialmente para Cd, cuyo porcentaje de adsorción es inferior al 30% y con una desorción superior al 70% para las mayores concentraciones de Cd añadido. Con respecto a los subproductos utilizados, los mejores adsorbentes de ambos metales pesados fueron la ceniza de roble, la concha de mejillón, el residuo de cáñamo y la corteza de pino (en ese orden). La capacidad de desorción en los diferentes materiales siguió la secuencia inversa. De los parámetros analizados en los diferentes adsorbentes, el pH fue el que más fuertemente influyó en la adsorción de Cd y Pb. Los datos de adsorción de estos metales pesados se ajustaron mejor al modelo de Freundlich que al de Langmuir. Las enmiendas de ceniza de roble, concha de mejillón y residuo de cáñamo incrementaron la adsorción de Cd y Pb y disminuyeron la desorción en el suelo forestal, suelo de viñedo y material pirítico, la ceniza de roble fue la más efectiva, pues su adición eleva la adsorción a porcentajes cercanos al 100% de lo añadido en todos los casos, siendo la desorción muy reducida. Estos resultados fueron especialmente relevantes en el material pirítico, ya que antes de la enmienda presentaba una baja adsorción de Cd y una elevada desorción cuando se añadieron las mayores concentraciones de Cd.

Los resultados generales de esta investigación podrían ser utilizados para promover el reciclado de los subproductos empleados y podrían ayudar en el manejo de suelo y áreas degradadas afectadas de contaminación por Cd y Pb contribuyendo, por lo tanto, a prevenir la contaminación del agua.

Agradecimientos: Fondos recibidos para realizar este estudio: números de concesión CGL2015-67333-C2-1-R y CGL2015-67333-C2-2-R (Ministerio de Economía y Competitividad, Gobierno de España). No hemos recibido fondos para cubrir los costes de publicar en acceso libre.

6. Referencias.

1. Fu, F.; Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manag.* 2011, 92, 407–418.
2. Hu, W.; Huang, B.; Tian, K.; Holm, P.E.; Zhang, Y. Heavy metals in intensive greenhouse vegetable production systems along Yellow Sea of China: Levels, transfer and health risk. *Chemosphere* 2017, 167, 82–90.

3. Lu, Y.; Song, S.; Wang, R.; Liu, Z.; Meng, J.; Sweetman, A.J.; Jenkins, A.; Ferrier, R.C.; Li, H.; Luo, W.; et al. Impacts of soil and water pollution on food safety and health risks in China. *Environ. Intern.* 2015, 77, 5–15.
4. Wu, G.; Kang, H.; Zhang, X.; Shao, H.; Chu, L.; Ruan, C. A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: Issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities. *J. Hazard. Mater.* 2010, 174, 1–8.
5. Ahmed, M.J.K.; Ahmaruzzaman, M. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. *J. Water Process Eng.* 2016, 10, 39–47.
6. Balmuri, S.R.; Selvaraj, U.; Kumar, V.V.; Anthony, S.P.; Tsatsakis, A.M.; Golokhvast, K.S.; Raman, T. Effect of surfactant in mitigating cadmium oxide nanoparticle toxicity: Implications for mitigating cadmium toxicity in environment. *Environ. Res.* 2017, 152, 141–149.
7. Rehman, Z.U.; Khan, S.; Brusseau, M.L.; Shah, M.T. Lead and cadmium contamination and exposure risk assessment via consumption of vegetables grown in agricultural soils of five-selected regions of Pakistan. *Chemosphere* 2017, 168, 1589–1596.
8. Tong, S.; von Schirnding, Y.E.; Prapamontol, T. Environmental lead exposure: A public health problem of global dimensions. *Bull. World Health Org.* 2000, 78, 1068–1077.
9. Zaborska, A. Anthropogenic lead concentrations and sources in Baltic Sea sediments based on lead isotopic composition. *Mar. Pollut. Bull.* 2014, 85, 99–113.
10. Gabaldón, C.; Marzal, P.; Seco, A.; González, J.A. Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems. *Sep. Sci. Technol.* 2000, 35, 1039–1053.
11. Gavrilescu, M. Removal of Heavy Metals from the Environment by Biosorption. *Eng. Life Sci.* 2004, 4, 219–232.
12. He, J.; Chen, J.P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresour. Technol.* 2014, 160, 67–78.
13. Jain, C.K.; Malik, D.S.; Yadav, A.K. Applicability of plant based biosorbents in the removal of heavy metals: A review. *Environ. Process.* 2016, 3, 495–5233.
14. Palma, G.; Freer, J.; Baeza, J. Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. *Water Res.* 2003, 37, 4974–4980.
15. Vilar, V.J.P.; Botelho, C.M.S.; Loureiro, J.M.; Boaventura, R.A.R. Biosorption of copper by marine algae *Gelidium* and algal composite material in a packed bed column. *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 5830–5838.
16. Coelho, G.F.; Gonçalves, A.C.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Fernández-Calviño, D.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. Competitive and non-competitive cadmium, copper and lead sorption/desorption on wheat straw affecting sustainability in vineyards. *J. Clean. Prod.* 2016, 139, 1496–1503.
17. Cutillas-Barreiro, L.; Ansias-Manso, L.; Fernández Calviño, D.; Arias-Estévez, M.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. Pine

- bark as bio-adsorbent for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn: Batch-type and stirred flow chamber experiments. *J. Environ. Manag.* 2014, 144, 258–264.
18. Paradelo, R.; Cutillas-Barreiro, L.; Soto-Gomez, D.; Novoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estevez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. Study of metal transport through pine bark for reutilization as a biosorbent. *Chemosphere* 2016, 149, 146–153.
 19. Peña, S.; Fernández, D.; Nóvoa, J.C.; Arias, M.; Núñez, A.; Fernández, M.J.; Álvarez, E. Kinetics of Hg(II) adsorption and desorption in calcined mussel shells. *J. Hazard. Mater.* 2010, 180, 622–627.
 20. Ramírez-Pérez, A.M.; Paradelo, M.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. Heavy metal retention in copper mine soil treated with mussel shells: Batch and column experiments. *J. Hazard. Mater.* 2013, 248, 122–130.
 21. Fernández-Calviño, D.; Garrido-Rodríguez, B.; Cutillas-Barreiro, L.; Araújo-Nespereira, P.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. Influence of mussel shell on As and Cr competitive and non-competitive sorption—Desorption kinetics in a mine soil: Stirred flow chamber experiments. *Geoderma* 2014, 232–234, 300–308.
 22. Fernández-Pazos, M.T.; Garrido-Rodríguez, B.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Núñez-Delgado, A.; Álvarez, E. Cr(VI) adsorption and desorption on soils and bio-sorbents. *Water Air Soil Pollut.* 2013, 224, 1–12.
 23. Osorio-López, C.; Seco-Reigosa, N.; Garrido-Rodríguez, B.; Cutillas-Barreiro, L.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. As(V) adsorption on forest and vineyard soils and pyritic material with or without mussel shell: Kinetics and fractionation. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014, 45, 1007–1014.
 24. Otero, M.; Cutillas-Barreiro, L.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. Cr(VI) sorption/desorption on untreated and mussel-shell-treated soil materials: Fractionation and effects of pH and chromium concentration. *Solid Earth* 2015, 6, 373–382.
 25. Seco, N.; Cutillas-Barreiro, L.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. Mixtures including wastes from the mussel shell processing industry: Retention of arsenic, chromium and mercury. *J. Clean. Prod.* 2014, 84, 680–690.
 26. Seco-Reigosa, N.; Bermúdez-Couso, A.; Garrido-Rodríguez, B.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. As(V) retention on soils and forest by-products and other waste materials. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013, 20, 6574–6583.
 27. Seco-Reigosa, N.; Peña-Rodríguez, S.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. Arsenic, chromium and mercury removal using mussel shell ash or a sludge/ashes waste mixture. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013, 20, 2670–2678.

28. Seco-Reigosa, N.; Cutillas-Barreiro, L.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Álvarez-Rodríguez, E.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Núñez-Delgado, A. Adsorption, desorption and fractionation of As(V) on untreated and mussel shell-treated granitic material. *Solid Earth* 2015, 6, 337–346.
29. Alejano, L.R.; Perucho, A.; Olalla, C.; Jiménez, R. *Rock Engineering and Rock Mechanics: Structures in and on Rock Masses*; CRC Press: London, UK, 2014; p. 372.
30. Álvarez, E.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Núñez, A.; Seco, N.; Corti, G. Aluminium fractionation and speciation in bulk and rhizosphere of a grass soil amended with mussel shells or lime. *Geoderma* 2012, 173, 322–329.
31. Brás, I.; Teixeira-Lemos, L.; Alves, A.; Pereira, M.F.R. Application of pine bark as a sorbent for organic pollutants in effluents. *Manag. Environ. Qual.* 2004, 15, 491–501.
32. Chatterjee, A.; Lal, R.; Wielopolski, L.; Martin, M.Z.; Ebinger, M.H. Evaluation of Different Soil Carbon Determination Methods. *Crit. Rev. Plant. Sci.* 2009, 28, 164–178.
33. Coelho, G.F.; Conçalves, A.C., Jr.; Tarley, C.R.T.; Casarin, J.; Nacke, N.; Francziskowski, M.A. Removal of metal ions Cd (II), Pb (II) and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anarcadium Occidentale* L. *Ecol. Eng.* 2014, 73, 514–525.
34. Dłapa, P.; Bodí, M.B.; Mataix-Solera, J.; Cerdà, A.; Doerr, S.H. FT-IR spectroscopy reveals that ash water repellency is highly dependent on ash chemical composition. *Catena* 2013, 108, 35–43.
35. Fackler, K.; Stevanic, J.S.; Ters, T.; Hinterstoisser, B.; Schwanninger, M.; Salmén, L. Localisation and characterisation of incipient brown-rot decay within spruce wood cell walls using FT-IR imaging microscopy. *Enzym. Microb. Technol.* 2010, 47, 257–267.
36. Haberhauer, G.; Gerzabek, M.H. Drift and transmission FT-IR spectroscopy of forest soils: An approach to determine decomposition processes of forest litter. *Vib. Spectrosc.* 1999, 19, 413–417.
37. Kamprath, E.J. Exchangeable aluminium as a criterion for liming leached mineral soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 1970, 34, 252–254.
38. Margenot, A.J.; Calderón, F.J.; Goyne, K.W.; Mukome, F.N.D.; Parikh, S.J. IR Spectroscopy, Soil Analysis Applications. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3rd ed.; Lindon, J., Tranter, G., Koppenaal, D., Eds.; Oxford Academic Press: London, UK, 2017; pp. 448–454.
39. McLean, E.O. Soil pH and Lime Requirement. In *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties*; Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R., Eds.; ASA: Madison, WI, USA, 1982; pp. 199–223.
40. Mimura, A.M.S.; Vieira, T.V.A.; Martinelli, P.B.; Gorgulho, H.F. Utilization of rice husk to remove Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ from wastewater. *Quím. Nova* 2010, 33, 1279–1284.
41. Movasaghi, Z.; Rehman, S.; Rehman, I. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2008, 43, 134–179.
42. Nóbrega, J.A.; Pirola, C.; Fialho, L.L.; Rota, G.; de Campos, C.E.; Pollo, F. Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become? *Talanta* 2012, 98, 272–

43. Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Vyvyan, J.R. *Introdução à Espectroscopia*, 4th ed.; Cengage Learning: São Paulo, Brazil, 2010; p. 700.
44. Rubio, F.; Gonçaves, A.C., Jr.; Meneghel, A.P.; Tarley, C.R.T.; Schwantes, D.; Coelho, G.F. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. *Water Sci. Technol.* 2013, 68, 227–233.
45. Saikia, B.J.; Parthasarathy, G. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *J. Mod. Phys.* 2010, 1, 206–210.
46. Sila, A.M.; Shepherd, K.D.; Pokhariyal, G.P. Evaluating the utility of mid-infrared spectral subspaces for predicting soil properties. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 2016, 153, 92–105.
47. Smidt, W.; Meissl, K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. *Waste Manag.* 2007, 27, 268–276.
48. Sumner, M.E.; Miller, W.P. Cation exchange capacity and exchange coefficients. In *Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods*; Page, D.L., Ed.; ASA: Madison, WI, USA, 1996; pp. 437–474.
49. Tan, K.H. *Soil Sampling, Preparation, and Analysis*; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 1996.
50. Tarley, C.R.T.; Arruda, M.A.Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere* 2004, 54, 987–995.
51. Tinti, A.; Tugnoli, V.; Bonora, S.; Francioso, O. Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: A review. *J. Cent. Eur. Agric.* 2015, 16, 1–22.
52. Quintáns-Fondo, A.; Fernández-Calviño, D.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. As(V) Sorption/Desorption on Different Waste Materials and Soil Samples. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2017, 14, 803.
53. Appel, C.; Ma, L.Q. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. *J. Environ. Qual.* 2002, 31, 581–589.
54. Kim, K.R.; Owens, G.O.; Naidu, R. Heavy metal distribution, bioaccessibility, and phytoavailability in long-term contaminated soils from Lake Macquarie, Australia. *Aust. J. Soil Res.* 2009, 47, 166–176.
55. Sauvé, S.; Hendershot, W.; Allen, H.E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 1125–1131.
56. Shaheen, M.; Tsadilas, C.D.; Rinklebe, J. A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2013, 201–202, 43–56.
57. Wang, A.S.; Angle, J.S.; Chaney, R.L.; Delorme, T.A.; Reeves, R.D. Soil pH effects on uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens*. *Plant Soil* 2006, 281, 325–337.
58. Memon, S.Q.; Memon, N.; Shah, S.W.; Khuhawar, M.Y.; Bhanger, M.I. Sawdust—A green and economical sorbent for the removal of cadmium(II) ions. *J. Hazard. Mater.* 2007, 139, 116–121.

59. Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. Trace Elements in Soils; Boca Ratón: New York, NY, USA, 2000.
60. Alloway, B.J. Heavy Metals in Soils, 2nd ed.; Blackie Academic and Professional: London, UK, 1995.
61. Taty-Costodes, V.C.; Fauduet, H.; Porte, C.; Delacroix, A. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *J. Hazard. Mater.* 2003, 105, 121–142.
62. Pagnanelli, F.; Esposito, A.; Toroa, L.; Veglió, F. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. *Water Res.* 2003, 37, 627–633.
63. Van Herwijnen, R.; Hutchings, T.R.; Al-Tabba, A.; Moffat, A.J.; Johns, M.L.; Ouki, S.K. Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. *Environ. Pollut.* 2007, 150, 347–354.
64. Park, J.H.; Lamb, D.; Paneerselvam, P.; Choppala, G.; Bolan, N.; Chung, J.W. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 2011, 185, 549–574.
65. Antoniadis, V.; Tsadilas, C.D.; Ashworth, D.J. Monometal and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge-amended soil. *Chemosphere* 2007, 68, 489–494.
66. Shaheen, S.M. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. *Geoderma* 2009, 153, 61–68.
67. Stevenson, F.J. Humus Chemistry Genesis Composition Reactions; John Wiley: New York, NY, USA, 1982.
68. Chen, C.; Liu, H.; Chen, T.; Chena, D.; Frost, R.L. An insight into the removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-montmorillonite and Ca(II)montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2015, 118, 239–247.
69. Serrano, S.; Garrido, F.; Campbell, C.G.; Garcia-Gonzalez, M.T. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. *Geoderma* 2005, 124, 91–104.
70. McBride, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Sci.* 1989, 10, 1–56.
71. Stipp, S.L.; Hochella, M.F.; Parks, G.A.; Leckie, J.O. Cd²⁺ uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). *Geochim. Cosmochim. Acta* 1992, 56, 1941–1954.
72. Zhao, X.; Jiang, T.; Du, B. Effect of organic matter and calcium carbonate on behaviors of cadmium adsorption–desorption on/from purple paddy soils. *Chemosphere* 2014, 99, 41–48.
73. Irani, M.; Amjadib, M.; Mousaviana, M.A. Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite. *Chem. Eng. J.* 2011, 178, 317–323.
74. Petruzelli, G.; Guidi, G.; Lubrano, L.Z. The effect os sewage sludges and compost on the extractability of heavy metals from soil. *Environ. Technol. Lett.* 1981, 2, 449–456.
75. Reddy, K.J.; Wang, L.; Gloss, S.P. Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. *Plant Soil* 1995, 171, 53–58.

76. McKenzie, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.* 1980, 18, 61–73.
77. Tofan, L.; Paduraru, C.; Volf, I.; Balan, C. Removal of lead (II) from aqueous solution on natural hemp fibers. *Sci. Pap. J. Agro Ser.* 2010, 53, 15–153.
78. Papandreou, A.D.; Stournaras, C.J.; Panias, D.; Paspaliaris, I. Adsorption of Pb(II), Zn(II) and Cr(III) on coal fly ash porous pellets. *Min. Eng.* 2011, 24, 1495–1501.
79. Reddy, H.K.; Seshaiaha, K.; Reddy, A.V.R.; Madhava Rao, M.; Wang, M.C. Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.* 2010, 174, 831–838.
80. Tunali, S.; Çabuk, A.; Akar, T. Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. *Chem. Eng. J.* 2006, 115, 203–211.
81. Karami, N.; Clemente, R.; Moreno-Jiménez, E.; Lepp, N.W.; Beesley, L. Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass. *J. Hazard. Mater.* 2011, 191, 41–48.
82. Mohapatra, M.; Rout, K.; Mohapatra, B.K.; Anand, S. Sorption behavior of Pb(II) and Cd(II) on iron ore slime and characterization of metal ion loaded sorbent. *J. Hazard. Mater.* 2009, 166, 1506–1513.
83. Papandreou, A.; Stournaras, C.J.; Panias, D. Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash. *J. Hazard. Mater.* 2007, 148, 538–547.
84. Vega, F.A.; Covelo, E.F.; Andrade, M.L. Effects of sewage sludge and barley straw treatment on the sorption and retention of Cu, Cd and Pb by coppermine Anthropic Regosols. *J. Hazard. Mater.* 2009, 169, 36–45.
85. Prieto, M.; Cubillas, P.; Fernández-González, A. Uptake of dissolved Cd by biogenic and biogenic aragonite: A comparison with sorption onto calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2003, 67, 3859–3869.
86. Shaheen, S.M.; Rinklebe, J. Impact of emerging and low cost alternative amendments on the (im)mobilization and phytoavailability of Cd and Pb in a contaminated floodplain soil. *Ecol. Eng.* 2015, 74, 319–326.
87. Fernández-Calviño, D.; Pérez-Armada, L.; Cutillas-Barreiro, L.; Paradelo-Núñez, R.; Núñez-Delgado, A.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Arias-Estévez, M. Changes in Cd, Cu, Ni, Pb and Zn fractionation and liberation due to mussel shell amendment on a mine soil. *Land Degrad. Dev.* 2016, 27, 1276–1285.
88. Fernández-Calviño, D.; Cutillas-Barreiro, L.; Paradelo-Núñez, R.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A.; Arias-Estévez, M. Heavy metals fractionation and desorption in pine bark amended mine soils. *J. Environ. Manag.* 2017, 192, 79–88.
89. Madejón, P.; Murillo, J.M.; Marañón, T.; Cabrera, F.; López, R. Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcóllar mine spill (SW Spain). *Sci. Total Environ.* 2002, 290, 105–120.
90. Cui, Y.-J.; Zhu, Y.-G.; Zhai, R.-H.; Chen, D.-Y.; Huang, Y.-Z.; Qiu, Y.; Liang, J.-Z. Transfer of metals from soil to vegetables in an area near a smelter in Nanning, China. *Environ. Int.* 2004, 30, 785–791.

91. Liu, H.; Probst, A.; Liao, B. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Sci. Total Environ.* 2005, 339, 153–166.



© 2017 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

5. DISCUSIÓN GENERAL

5 DISCUSIÓN GENERAL.

5.1 ADSORCIÓN Y CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN DE P EN SUELOS Y MATERIALES RESIDUALES.

Se estudió la retención de P después de añadir diferentes concentraciones de este elemento a muestras de suelo (suelo forestal y de viñedo), a materiales de distinta naturaleza (material pirítico, material granítico y estériles finos de pizarra) y a materiales residuales que puedan actuar como bioadsorbentes (concha fina, concha gruesa, ceniza de concha y serrín de pino), todos ellos descritos en el apartado de materiales y cuya caracterización quedó detallada en las tablas 2 y 3 de la Sección de Material y Métodos. Asimismo, se estudió también la adsorción de P para concentraciones crecientes añadidas de este elemento (de 0 a 100 mg L⁻¹) en mezclas ternarias formadas por la combinación de tres materiales residuales en distintas proporciones (Tabla 4, Material y Métodos).

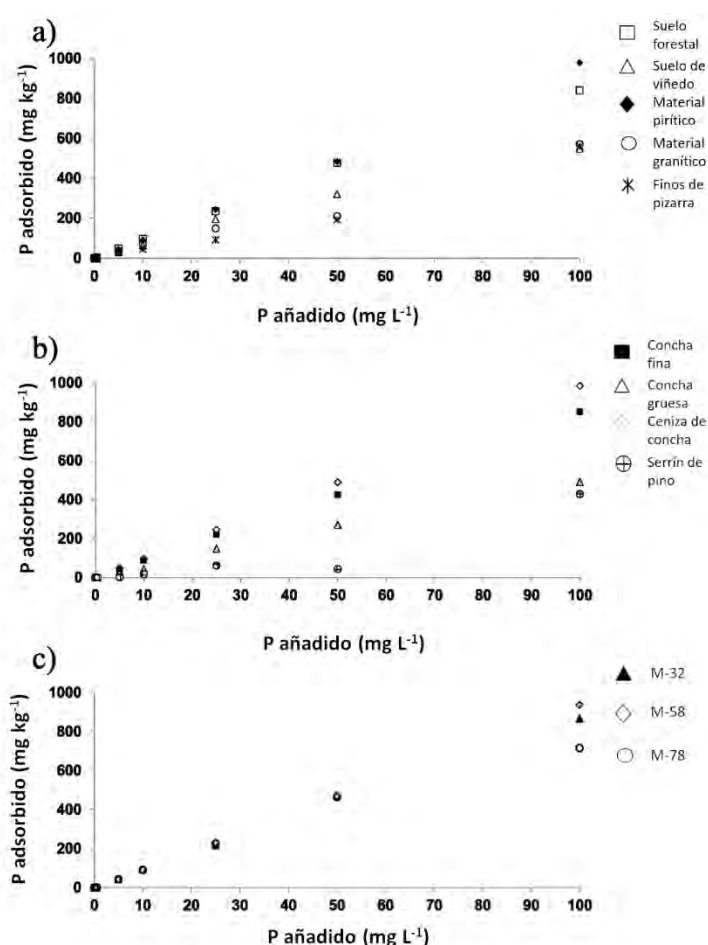


Figura 1. P retenido (mg kg⁻¹) en cada uno de los suelos y materiales adsorbentes [a), b) y c)] para las diferentes concentraciones de P (mg L⁻¹) añadido. Valores medios para 3 réplicas, con coeficientes de variación siempre <5%.

cerca de 1000 mg P kg⁻¹ del material pirítico (Figura. 1a), ceniza de concha (Figura 1b) y mezcla M-58 (Figura 1c) y los valores inferiores a 430 mg kg⁻¹ del serrín de pino (Figura 1b).

Expresando la adsorción como porcentaje del P añadido que es retenido cuando se agregaron 100 mg L⁻¹ a los diversos adsorbentes, el material pirítico y la ceniza de concha retuvieron >95%,

ternarias formadas por la combinación de tres materiales residuales en distintas proporciones (Tabla 4, Material y Métodos).

En la Figura 1 se puede observar que la retención de P aumenta en todas las muestras estudiadas en función del incremento de la concentración de P añadido; lo que coincide con lo observado en estudios previos de adsorción de Cr y As usando adsorbentes similares (Fernández-Pazos et al., 2013; Seco-Reigosa et al., 2013a, 2013b). Cuando se añadió a cada material la concentración de P más elevada (100 mg L⁻¹), la secuencia de adsorción fue la siguiente: material pirítico > ceniza de concha > mezcla M-58 > mezcla M-32 > concha fina > suelo forestal > mezcla M-78 > material granítico > finos de pizarra > suelo de viñedo > concha gruesa > serrín de pino. Los valores máximos de retención de P (cuando se incorporaron 100 mg L⁻¹ de fósforo) varían entre los

coincidiendo con los resultados de estudios previos para el As(V) (Seco-Reigosa, et al., 2013b). Se pueden diferenciar dos clases de comportamiento en los suelos y materiales estudiados. El primero de ellos, mostrado por el suelo forestal, el de viñedo, el material granítico, ambos tipos de concha de mejillón, finos de pizarra y la mezcla M-78, consiste en un mayor porcentaje de retención de P cuando las concentraciones de P añadido son bajas, reduciéndose a medida que las concentraciones de P añadido se incrementan (Figura 1). El segundo, se corresponde con el material pirítico, la ceniza de concha y las mezclas M-32 y M-58, las cuales muestran una elevada capacidad de retención de P para cualquier concentración de P añadida (Figura 1). Estos dos tipos de comportamiento pueden ser debidos a las diferentes superficies de retención y mecanismos que actúan en cada caso, afectando al grado y velocidad de saturación de las superficies adsorbentes para las diversas concentraciones de P añadidas.

Se establecieron correlaciones entre el máximo de adsorción de P, cuando se añadieron los 100 mg P L⁻¹, y las características de los distintos suelos y materiales estudiados. Considerando todas las muestras, se obtuvieron correlaciones significativas ($p < 0.05$) con la saturación de Al en el complejo de cambio ($r=0.69$), aluminio no cristalino (Al_o) ($r=0.69$), hierro no cristalino (Fe_o) ($r=0.69$) y N total ($r=0.63$). Torrent et al. (2007) ya pusieron de manifiesto la relevancia de los minerales de Fe y Al de baja cristalinidad en la adsorción de P, principalmente en suelos ácidos y arcillosos. En suelos alcalinos, son los óxidos de Fe cristalino, carbonatos y arcillas los que presentan mayor relevancia (Hinsinger, 2001; Carreira et al., 2006); en suelos semiáridos, la mineralogía y composición de las arcillas es más determinante en los procesos de adsorción de P que la cantidad de la misma (Monicelli et al., 2021).

No se encontraron correlaciones significativas entre el máximo de retención de P y el pH del suelo, lo que puede relacionarse con la naturaleza tan diversa de los materiales estudiados y con diferentes procesos de retención según las condiciones ácido-base del medio. A pH ácido la adsorción de P puede explicarse por la interacción de los aniones fosfato con las cargas positivas de los componentes de carga variable, con la precipitación con Al o Fe, o con su unión al Al presente en el complejo de cambio (Torrent et al., 2007); a pH alcalino el P puede precipitar con el Ca, puede adsorberse sobre la superficie del carbonato cálcico, y también sobre los componentes con carga negativa a través de un puente catiónico (Jalali y Ranjbar, 2010; Wang et al., 2012; Seco-Reigosa et al., 2013b; Campos et al., 2016), pudiendo producirse la adsorción por uno u otro mecanismo según la composición del material y el pH del medio.

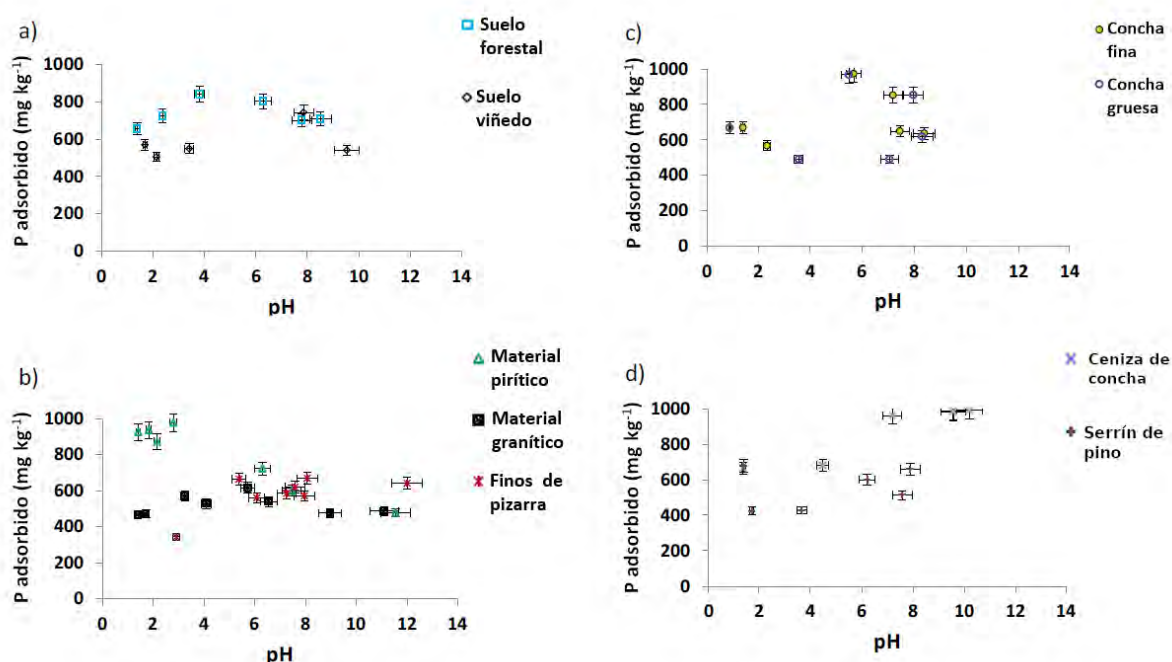


Figura 2. P adsorbido a diferentes valores de pH para los diversos materiales adsorbentes testados. Valores medios y barras de error correspondientes a tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

5.1.1 Efecto del pH en la retención de P

Para estudiar con mayor profundidad el efecto del pH en la adsorción de P, se realizó un experimento variando el pH de cada material mediante la adición de ácido o base (Figura 2). Los resultados indican que el pH al que se obtiene la máxima adsorción de P es muy diferente dependiendo del tipo de material adsorbente (Figura 2). Así, en el suelo forestal se obtuvo a pH entre 4 y 6 (Figura 2a); en el material pirítico a valores de pH < 4 (Figura 2b); en los finos de pizarra a pH entre 5 y 12 (Figura 2b); en ambos tipos de concha de mejillón, en el rango de pH de 6 a 9 (Figura 2c) y en la ceniza de concha dentro del rango de pH de 6-11 (Figura 2d). En otros materiales (suelo de viñedo, material granítico y serrín de pino), la influencia del pH fue menos clara. El diferente comportamiento de la adsorción de P en función del pH está bien documentado. Así, Das et al. (2006) indicaron un máximo de adsorción de P a valores de pH del suelo cercanos a 5, y Sun et al. (2020) en suelos sobre granito a pH entre 4.3 y 5; sin embargo, otros autores señalaron que la adsorción de P puede disminuir (Sato y Comerford, 2005; Yin et al., 2016) o aumentar (Agbenin, 1995; Pereira y De-Faria, 1998) con el incremento del pH, lo que pone de manifiesto, la existencia de diferentes mecanismos de adsorción de P en función de la composición de los distintos materiales y según el zpc (punto cero de carga) de cada uno de ellos (Tablas 2 y 3, Material y Métodos). En el presente estudio, en el suelo forestal y en el material pirítico, la máxima adsorción de P se produce a pH ácido, coincidiendo con valores de pH y con zpc de esos materiales también en rangos ácidos (5.53 y 3.46, respectivamente); por debajo de esos zpc, presentan cargas positivas en las que se puede adsorber el anión fosfato. En los materiales de carácter alcalino y con un zpc también a valores de pH básicos (Tablas 2 y 3, Material y Métodos), la máxima adsorción de P tiene lugar a pH elevado pero, generalmente, a

valores un poco más bajos del zpc del material correspondiente; por tanto el P también puede interactuar con cargas positivas de los materiales adsorbentes por debajo del zpc, y cuando la máxima adsorción se produce por encima del punto cero de carga, se puede relacionar con la unión del grupo fosfato a las superficies cargadas negativamente a través de un puente catiónico, aunque a pH alcalino pueden existir también otros mecanismos (precipitación con el Ca, adsorción sobre carbonatos...) (Jalali y Ranjbar, 2010; Wang et al., 2012; Seco-Reigosa et al., 2013b; Campos et al., 2016), como se comentó anteriormente.

Profundizando en la discusión, se puede decir que la adsorción de P a pH ácidos puede estar relacionada con la presencia de componentes de carga variable del suelo como oxihidróxidos de Fe y Al y de complejos organoaluminicos (en el suelo forestal) y la presencia de sulfatos y oxihidróxidos de Fe resultado de la oxidación de la pirita (para el material pirítico). La elevada retención de P del material pirítico puede ser debida a su alto contenido en oxihidróxidos de Fe (Fe_o) (Tabla 3, Material y Métodos). A valores de pH ácido, los componentes de carga variable del suelo, como esos oxihidróxidos de Fe, tienen superficies cargadas positivamente, lo que facilita la unión electrostática a los iones $H_2PO_4^-$ (especie dominante a ese pH). Las dos muestras de suelo utilizadas en este estudio tienen valores de pH_{agua} y pH_{pzc} ácidos, pero la retención de P fue mayor en el suelo forestal que en el de viñedo, lo que se corresponde con lo encontrado previamente para los aniones de As(V) y Cr(VI) (Fernández-Pazos et al., 2013; Seco-Reigosa et al., 2013a) y que puede ser debido al mayor contenido de materia orgánica y minerales de Al y Fe de baja cristalinidad (Al_o y Fe_o) en el suelo forestal (Tabla 2, Material y Métodos). En este sentido, Kaňa y Kopáček (2006) en un suelo sobre esquisto y granito señalaron que los óxidos de Fe y Al determinaron la capacidad del suelo para adsorber P. Además, Pautler y Sims (2000) indicaron que la fracción no cristalina de hidróxidos de Al es la principal responsable de la adsorción de P porque tiene una superficie específica muy alta y, por tanto, un elevado número de lugares activos; por otra parte, Campos et al. (2016) en suelos tropicales observaron que la adsorción de P estaba altamente correlacionada tanto con la materia orgánica como con los óxidos de Fe y Al cristalinos y no cristalinos. Además, la correlación significativa que se establece entre la máxima adsorción de P y el aluminio en el complejo de cambio sugiere que hay otro mecanismo que pueda estar teniendo lugar en los ambientes ácidos y es la adsorción del fosfato al aluminio cambiante. La precipitación de fosfato con iones metálicos como el Al^{3+} o el Fe^{3+} a través de la formación de fuertes enlaces químicos ya fue citada por otros autores anteriormente (Yao et al., 2013; Guedes et al., 2016; Penn y Camberato, 2019).

Para la mayoría de los materiales adsorbentes del presente estudio, no se incrementa el pH de la disolución de equilibrio a medida que aumenta la retención de P, al contrario de lo observado en la adsorción de F (Arnesen y Krogstad, 1998; Gago et al., 2012), lo que indica que la retención del P no tiene lugar a través de intercambio aniónico con grupos OH^- , sino que podría producirse un intercambio con los aniones SO_4^{2-} o con los aniones orgánicos. En relación con esto último, se encontraron correlaciones significativas ($p < 0.05$) entre el P adsorbido y el carbono orgánico disuelto (DOC) en el suelo forestal y de viñedo ($r = 0.79$ y 0.74 , respectivamente), lo que sugiere que en esos suelos la liberación de aniones orgánicos es relevante cuando se adsorbe P. Además pueden tener lugar otros mecanismos de retención de P que no impliquen la liberación de OH^- , como los enlaces de H, o fuerzas de van der Waals (Boddu et al., 2003).

Varios autores han señalado que la máxima adsorción de P ocurre a valores de pH ácido, disminuyendo a medida que aumenta el valor de este (Krishnan y Haridas, 2008, He et al., 2020; Sun et al., 2020). En el suelo forestal y en el material pirítico también se observó esta tendencia (disminución en la adsorción de P a medida que incrementa el pH), pudiendo ser debida a diferentes causas. Una de ellas podría estar relacionada con el aumento de la competencia entre los OH^- y el fosfato por los lugares específicos de adsorción de la superficie del mineral (Krishnan y Haridas, 2008, Qiu y Duan, 2019; He et al., 2020). Otra causa podría estar relacionada con la existencia de componentes de carga variable (oxi-hidróxidos de Fe y Al, arcillas del tipo caolinita y/o materia orgánica), que cuando el pH del medio aumenta sufren procesos de desprotonación, aumentando progresivamente su carga superficial negativa y reduciendo la adsorción de P por atracción electrostática (Haynes, 1982; Qiu y Duan, 2019). Además, He et al. (2020) señalaron que a $\text{pH} > 7$ se produce un cambio en las especies de P presentes en la disolución del suelo predominando la especie divalente (HPO_4^{2-}), más difícilmente adsorbible que la monovalente (H_2PO_4^-), dificultando la adsorción de P, que a esos valores de pH ocurre a través de puentes catiónicos, principalmente con el Ca. Otros autores (Naidu et al., 1990) atribuyen la disminución de la adsorción de P cuando incrementa el pH a la neutralización y precipitación del Al como hidróxido de Al, disminuyendo los lugares de adsorción de P. Además, Berkowitz et al. (2006) indicaron que el incremento de la cristalinidad de estos hidróxidos de Al precipitados con el tiempo, dificulta también la adsorción P.

Aunque, de modo general, la adsorción de P disminuye al incrementarse el pH, hay estudios realizados con biochar activado (Qiu y Duan, 2019) en los que la adsorción descendía desde valores de pH 3 hasta pH 7 para volver a incrementar a partir de ese valor. Sun et al. (2020), en estudios realizados sobre suelos de granito muy alterados, obtuvieron los valores máximos de adsorción de P a pH entre 4.3 y 5, empezando a disminuir la adsorción a partir de ese valor, para volver a incrementarse a partir del valor del pH 8. En este sentido, He et al. (2020) encontraron que un aumento en el contenido de Ca en el bioadsorbente incrementa la adsorción de P (incluso a valores de pH elevados). Algunos autores (Penn y Camberato, 2019) señalaron que la solubilidad del P depende de muchos factores y los resultados que supongan una excepción, pueden ser debidos a un cambio en el equilibrio entre los diferentes mecanismos de adsorción de P, que se ven afectados de diferentes maneras por el pH y las propiedades del suelo.

En este trabajo, las conchas de mejillón tienen altos contenidos en calcita y aragonito (Seco-Reigosa et al., 2013b), que pueden promover la retención del fosfato (Currie et al., 2007; Abeynaike et al., 2011; Sørensen et al., 2011). La especie HPO_4^{2-} (dominante a pH alcalino) (Brady & Weil, 2002) puede unirse a la superficie de carbonatos por medio de complejos de esfera interna con el calcio octaédrico (Alexandratos et al., 2007) aunque en cantidades claramente inferiores a los óxidos y oxihidróxidos de Fe (Goldberg y Glaubig, 1988; Buckingham et al., 2010). Sørensen et al. (2011) señalan que la retención de fosfato en la calcita es un proceso rápido y fácilmente reversible cuando la concentración de P en disolución disminuye, siendo así indicativo de adsorción física en lugar de precipitación. Cuando se añadieron 100 mg L^{-1} de P a los dos tipos de concha de mejillón, la concha fina adsorbió un 35% más de P que la concha gruesa (Figura 1b), lo que puede ser debido a la mayor superficie del primero (Fernández-Pazos et al., 2013; Seco-Reigosa et al., 2013a, 2013b).

La ceniza de concha también mostró una alta capacidad de retención de P (Figura 1b), pese a su pH alcalino $\text{pH} > 9$. Esto podría estar relacionado con la presencia de carbonatos tales como calcita, que favorece la adsorción de P, especialmente a pH mayor de 6 (Zhang y Selim, 2008; Yolcubal y Akyol, 2008). Además, algunos autores indican que los carbonatos tienen gran importancia en la adsorción de P en suelo alcalinos (Hinsinger, 2001; Carreira et al., 2006). La ceniza de concha tiene contenidos relevantes de óxidos y carbonatos de Ca, Fe, Na y K (Seco-Reigosa, et al., 2013b), que han sido relacionados con la adsorción de P en suelos tropicales húmedos (Campos et al., 2016), así como con la adsorción de As(V) (Mahuli et al., 1997), facilitando la precipitación del fosfato cálcico, el cual podría ser transformado en hidroxiapatito más estable (Wang et al., 2012). Si a pH menor de 6 son los precipitados con el Al y el Fe los que predominan, a pH mayor de 8 se forman precipitados estables del fósforo con el Ca (Saleh y AlSaadi, 2015). La precipitación como proceso predominante de inmovilización de P a valores de pH 8 fue señalada en diferentes materiales adsorbentes naturales (Monicelli et al., 2021). Otro mecanismo de retención de P puede ser la adsorción de P en la superficie del carbonato cálcico (Jalali y Ranjbar, 2010). Además, la ceniza de concha presenta elevados contenidos de Fe y Al no cristalinos (Feo y Alo) (Tabla 3, Material y Métodos), negativamente cargados a valores de pH alcalino, los cuales podrían facilitar la retención de fosfatos a través de puentes catiónicos como se señaló en anteriores estudios con relación a los aniones de As (Seco-Reigosa et al., 2013b).

Las tres mezclas de residuos usadas (M-32, M-58 y M-78) también muestran pH alcalino y una elevada capacidad de retención de P (Figura 1c), lo que puede ser debido a su alto contenido en materia orgánica (Tabla 4, Material y Métodos). La materia orgánica juega un doble papel con respecto a la retención de P: desfavorable (Guppy et al., 2005), debido al bloqueo de los lugares de adsorción por aniones orgánicos y, favorable, en términos de su carácter aniónico ya que esos lugares atraen electrostáticamente a los cationes de Ca, Fe y Al que inducen la retención de P (Sanyal y De Datta, 1991; Torrent et al., 1992; Wang et al., 2009a; Campos et al., 2016). Este mecanismo de puente catiónico en la retención de P por parte de las sustancias húmicas ha sido señalado también por otros (Torrent et al., 1992; Wang et al., 2009).

5.1.2 Efecto del tiempo de incubación en la retención de P

Además del pH, se estudió también el efecto del tiempo de incubación en la adsorción de P en suelos y diferentes materiales, pudiendo observarse dos comportamientos diferentes (Figura 3). Por un lado, el suelo forestal (Figura 3a), material pirítico (Figura 3b), concha fina (Figura 3c), y ceniza de concha (Figura 3d) que muestran una rápida adsorción de P, alcanzando el máximo en 24 h en la mayoría de los casos, permaneciendo bastante constante desde ese momento. Por otro lado, las muestras de suelo de viñedo (Figura 3a), material granítico (Figura 3b), finos de pizarra (Figura 3c), concha gruesa (Figura 3c), y serrín (Figura 3d) que tienen una adsorción de P claramente menor, pero ésta puede seguir incrementando incluso un mes después (720 h). Algunos autores (Torrent et al., 1992; Hongshao y Sranforth 2001) señalaron la existencia de dos fases en la adsorción de P, una inicial muy rápida, que iba seguida de una fase más lenta. En el presente estudio, este comportamiento fue observado en las muestras de suelo forestal, ceniza de concha, material pirítico y en ambos tipos de concha de mejillón. Las explicaciones para la

existencia de la fase más lenta incluyen reacciones de precipitación (Jonasson et al., 1988), difusión en los poros superficiales o en la matriz del adsorbente (Strauss et al., 1997), o reacciones de coagulación (Anderson y Lindquist, 1985).

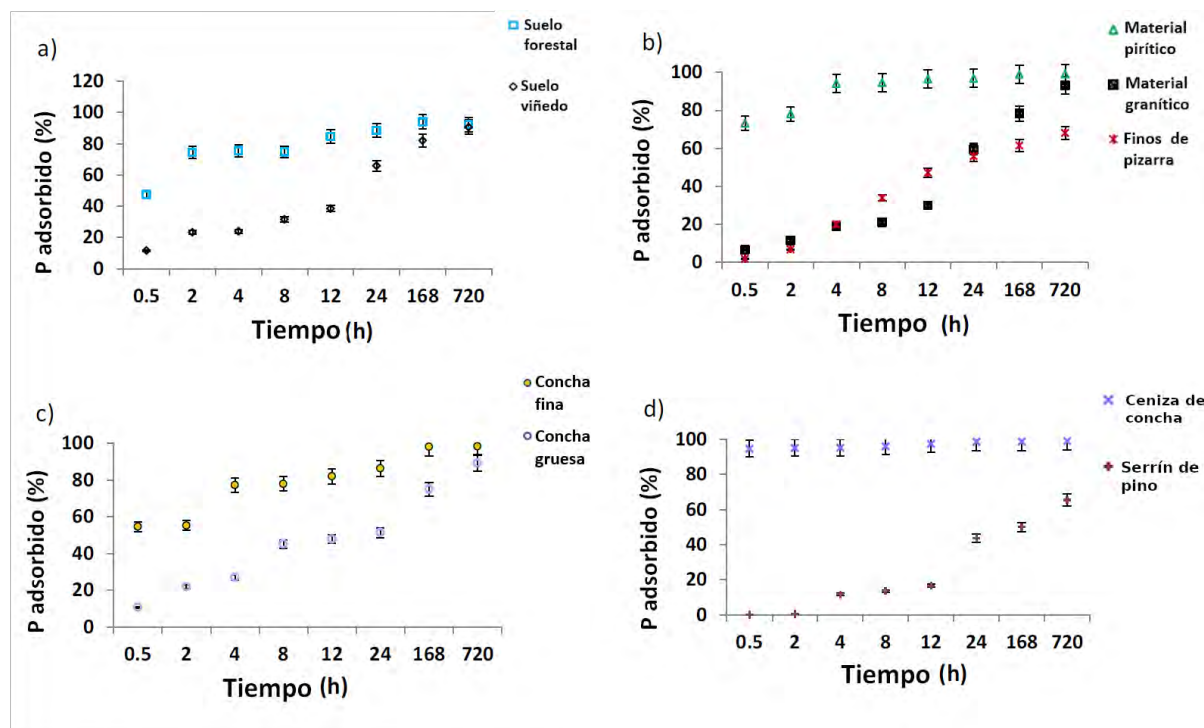


Figura 3. P adsorbido con diferentes tiempos de incubación para los diversos materiales adsorbentes testados. Valores medios y barras de error correspondientes a tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

El suelo forestal, material pirítico, y la concha fina muestran porcentajes de adsorción cercanos al 100% en 24 h de incubación. En la ceniza de concha, para cualquier periodo de incubación, la adsorción de P fue superior al 90%, y fue del 95% justo después de 4 h de incubación, incrementando después tan solo un 3% tras una semana de incubación (168 h). Sin embargo, en el suelo de viñedo, finos de pizarra, material granítico, serrín y concha gruesa, se produjo un claro aumento de la adsorción de P a medida que aumentaba el tiempo de incubación. Este efecto no ocurrió en los otros materiales, lo que puede ser debido a que presentan lugares de adsorción muy accesibles, facilitando la saturación después de unas pocas horas de contacto. Los valores de adsorción de P obtenidos en este estudio en un día de incubación son mayores a los encontrados por Ochwoh et al. (2005), que fueron entre el 30 y el 60% en 1 día y entre el 80 al 90 % a los 60 días.

5.1.3 Isotermas de adsorción.

Los datos de adsorción de P en todos los adsorbentes utilizados se ajustaron a modelos matemáticos como los de Freundlich y Langmuir, lo que nos permitirá estudiar los mecanismos de adsorción involucrados en dicho proceso. Los datos de adsorción de P se ajustaron satisfactoriamente al modelo de Freundlich excepto en el caso del serrín de pino y los finos de pizarra (Tabla 1). Solamente se ajustaron satisfactoriamente al modelo de Langmuir las muestras

del suelo forestal y de viñedo, ya que para el resto de los materiales el error fue demasiado alto. De modo similar a lo que ocurre en el presente trabajo, estudios realizados con biochar también encontraron un mejor ajuste de la adsorción de P a la ecuación de Freundlich que a la de Langmuir (Ghodszad et al., 2022). Por el contrario, otros autores (Zhou et al., 2005; Das et al., 2006) encontraron un mejor ajuste a la ecuación de Langmuir. También Salim et al, (2020) en estudios de adsorción de P realizados con concha de mejillón encontraron un mejor ajuste de los datos al modelo de Langmuir, sugiriendo una adsorción monocapa sobre el adsorbente. Estudios realizados con diferentes tipos de suelo (Fluvisoles, Cambisoles, Vertisoles, Arenosoles y Nitrosoles) por Hadgu et al. (2014), señalaron buenos ajustes en todos los casos, tanto para el modelo de Freundlich como para el de Langmuir.

Tabla 1: Constantes y coeficientes R² correspondientes a los ajustes de los datos de adsorción de P a los modelos de Langmuir y Freundlich para los suelos y los materiales adsorbentes ensayados. Valores de error entre paréntesis. -: Valores de error demasiado altos para el ajuste.

	Freundlich			Langmuir		
	K _F (L ⁿ kg ⁻¹ mg ⁽¹⁻ⁿ⁾)	N	R ²	K _L (L mg ⁻¹)	X _m (mg kg ⁻¹)	R ²
Suelo forestal	254.8 (± 37.6)	0.44 (± 0.06)	0.961	0.33 (± 0.07)	1005 (± 80.6)	0.981
Suelo de viñedo	43.7 (± 13.0)	0.67 (± 0.08)	0.968	0.032 (± 0.012)	921.2 (± 172.8)	0.977
Material pirítico	217.1 (± 52.2)	2.06 (± 0.36)	0.948	-	-	-
Material granítico	1.31 (± 2.53)	1.60 (± 0.52)	0.913	-	-	-
Concha gruesa	17.8 (± 4.2)	0.85 (± 0.06)	0.990	-	-	-
Concha fina	61.4 (± 8.6)	0.98 (± 0.06)	0.995	-	-	-
Ceniza de concha	571.1 (± 92.6)	2.01 (± 0.80)	0.867	-	-	-
Serrín de pino	-	-	-	-	-	-
Finos de pizarra	-	-	-	-	-	-
Mezcla M-32	137.8 (± 39.3)	0.72 (± 0.12)	0.932	-	-	-
Mezcla M-58	115.6 (± 19.3)	1.15 (± 0.10)	0.985	-	-	-
Mezcla M-78	144.7 (± 46.9)	0.49 (± 0.11)	0.872	-	-	-

Skopp (2009) indica que valores próximos a 1 para el parámetro n en la ecuación de Freundlich eran indicativos de una alta accesibilidad a las superficies adsorbentes, mientras que valores mayores que 1 indican que el ajuste no es bueno (falta de sentido físico). La Tabla 1 muestra que los valores de n son mayores que 1 para los materiales pirítico y granítico, ceniza de concha y mezcla M-58, relativizando así las bondades de sus coeficientes R².

Con respecto a los valores K_F (indicativos de la capacidad de adsorción/retención en la ecuación de Freundlich), los mayores niveles corresponden a la ceniza de concha, muestras de suelo forestal y material pirítico, mientras, los más bajos se encontraron en el material granítico (Tabla 1).



5.2 ADSORCIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN SUELOS Y BIOADSORBENTES.

5.2.1 Adsorción de elementos traza en suelos.

En la Figura 4a y en la Tabla 2 se puede observar la adsorción de diferentes elementos traza (Cr, F, Cd y Pb) por dos suelos (forestal y de viñedo) y el material de una escombrera pirítica. La mayor adsorción de F (73.0%), Cd (54.0%) y Pb (86.0%) correspondió al suelo forestal, mientras que el Cr se adsorbió más en el material pirítico (55.4%). Las menores adsorciones de F las presentó el suelo de viñedo (48.6%), las de Cd y Pb el material pirítico (12.0 y 60.0%, respectivamente) y las de Cr los dos suelos (23.0 y 20.0% para el suelo forestal y de viñedo, respectivamente) (Tabla 2; Figura 4a).

Tabla 2. Porcentaje de adsorción de Cr, F, Cd y Pb en suelo forestal, suelo de viñedo y material pirítico para la máxima concentración añadida (6 mol L⁻¹)

Suelo	Porcentaje de adsorción para la máxima concentración añadida (6 mmol L ⁻¹)			
	Cromo	Flúor	Cadmio	Plomo
Suelo forestal	23.0%	73.0%	54.0%	86.0%
Suelo de viñedo	20.0%	48.6%	39.0%	61.0%
Material pirítico	55.4%	66.7%	12.0%	60.0%

El distinto comportamiento de los elementos traza estudiados en los suelos (forestal y de viñedo) y el material pirítico puede relacionarse con el carácter catiónico o aniónico del elemento y con los componentes de los materiales, ya que van a condicionar los mecanismos de adsorción, en los que el pH va a ejercer un importante papel. Para el Cr(VI), la mayor adsorción se produce a valores de pH muy ácido (en el material pirítico, pH=2.97); para el F, la adsorción es muy elevada tanto en el suelo forestal que tiene un pH de 5.65 como en el material pirítico cuyo pH es muy ácido (pH=2.97); Cd y Pb presentan la mayor adsorción al pH más elevado y la menor al pH más ácido (Figura 4a).

En el caso del Cr(VI), la mayor adsorción a pH muy ácido ha sido obtenida por otros autores (Ucun et al., 2002; Dong et al., 2009; Tang et al., 2009; Fernández-Pazos et al., 2013; Otero et al., 2015; Dong et al., 2021). Wang et al. (2009) indicaron que el pH óptimo para la adsorción de Cr(VI) se encuentra entre 1 y 2.5, disminuyendo cuando el pH es >4, debido a la competencia entre los oxianiones de Cr(VI) y los grupos OH⁻. En el presente estudio, la mayor adsorción de Cr(VI) del material pirítico puede estar relacionada con los elevados contenidos de minerales de Fe no cristalino que presenta (Fe_o, Tabla 2, Material y Métodos), los cuales a esos valores de pH se encuentran positivamente cargados favoreciendo la atracción electrostática de las especies aniónicas de Cr(VI) (principalmente HCrO₄⁻) (Ucun et al., 2002). La influencia de los minerales no cristalinos en la adsorción de Cr(VI) ha sido señalada por otros autores (Fernández-Pazos et al., 2013; Otero et al., 2015). Por otra parte, el aumento del carbono orgánico disuelto (DOC) a medida que el Cr(VI) adsorbido también se incrementaba sugiere la liberación de aniones orgánicos durante el proceso de adsorción de Cr(VI) (Otero et al., 2015), obteniéndose correlaciones significativas entre Cr adsorbido y DOC para el suelo forestal (r=0.963, p<0.01), suelo de viñedo (r=0.946, p<0.05) y material pirítico (r=0.900, p<0.05). En el caso del suelo forestal también se obtuvo una correlación significativa entre el Cr(VI) adsorbido y el pH en la disolución de equilibrio (r=0.951, p <0.05), lo que podría indicar un intercambio aniónico entre F⁻ y los grupos OH⁻.

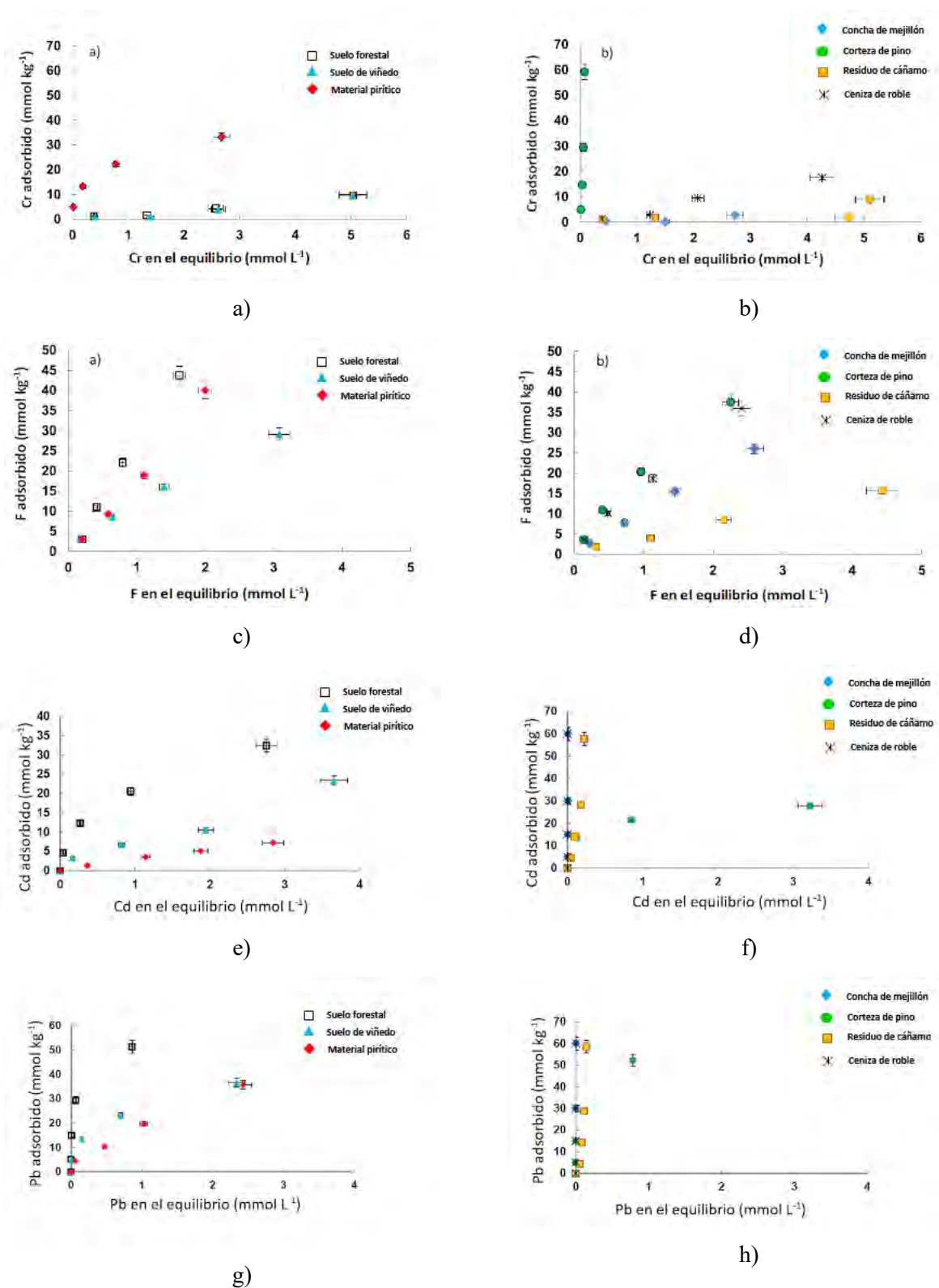


Figura 4. Adsorción de Cr, F, Cd y Pb en suelos y bioadsorbentes. Valores medios (con barras de error) para tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

En cuanto al F⁻, el material pirítico también puede adsorber este anión a través de atracciones electrostáticas sobre los minerales no cristalinos de Fe positivamente cargados, de modo similar

a lo indicado para el Cr(VI), lo que ha sido señalado por otros autores como el principal mecanismo de adsorción a esos valores de pH (Arnesen and Krogstad, 1998; Harrington et al., 2003; Xu et al., 2006; López-Valdivieso et al., 2006; Gago et al., 2012, 2014; Quintáns-Fondo et al., 2016b; Panchu et al. 2022). La elevada adsorción de F^- que presenta el suelo forestal puede deberse: 1) a los minerales no cristalinos de Al (superiores a los obtenidos en el suelo de viñedo y material pirítico) y de Fe (superiores a los del de viñedo) (Tabla 2, Material y Métodos), que a pH 5.65 presentarán carga positiva y adsorberán el F por el mecanismo anteriormente mencionado; 2) al elevado contenido de materia orgánica del suelo forestal, que presentará cargas negativas a pH 5.65, adsorbiendo el F por diversos mecanismos: adsorción en los complejos organoaluminicos por intercambio con los iones OH^- (Shin and Han, 2004; Simard y Lafrance, 1996); a través de cationes polivalentes (como el Al) unido a los lugares negativamente cargados de la materia orgánica, que pueden actuar como puentes catiónicos; a través de puentes de hidrógeno o directamente en grupos protonados como el $-NH_3^+$ (Gago et al., 2012, 2014). La menor adsorción de F que presenta el suelo de viñedo en relación al forestal y al material de escombrera puede deberse, además de al menor contenido de Fe y Al no cristalinos y de materia orgánica (que el suelo forestal), a su elevado contenido en P (Tabla 2, Material y Métodos) ya que los fosfatos pueden competir con el F^- por los lugares de adsorción (Quintáns-Fondo et al., 2016a); la especie de fósforo HPO_4^{2-} es el anión que más competencia ejerce en la adsorción de F^- comparado con otros como HCO_3^- , SO_4^{2-} o Cl^- (Choi et al., 2022) cuya presencia, en algunos estudios, no afectó a la adsorción de F^- (Dong et al., 2021). Varios autores han obtenido un aumento de la materia orgánica disuelta como resultado de la interacción con el F^- en suelo (Arnesen and Krogstad, 1998; Gago et al., 2012, 2014; Simard and Lafrance, 1996); sin embargo, en este estudio el DOC sólo aumentó, significativamente, a medida que se incrementaba el F^- añadido en suelo de viñedo ($r=0.996$, $p<0.01$). El hecho de que la materia orgánica pueda adsorber F^- a través de cationes polivalentes o puentes de hidrógeno, podría justificar los elevados valores de adsorción sin necesidad de que intervenga el mecanismo de intercambio de F con aniones orgánicos. De hecho, se observó un incremento de pH a medida que aumentaba la concentración de F añadido en el suelo forestal (de 4.07 a 4.71), el suelo de viñedo (de 3.72 a 5.70) y en el material pirítico (de 3.49 a 3.83), obteniéndose una correlación significativa ($p<0.05$) entre F adsorbido y pH de la disolución de equilibrio para los suelos ($r=0.927$ y $r=0.929$, para el forestal y el de viñedo, respectivamente), lo que podría indicar un intercambio entre F^- y grupos OH^- , como ha sido señalado en suelos de Galicia por otros autores (Gago et al., 2012, 2014).

De modo similar a lo señalado para Cr y F, el pH es un factor determinante en los valores de adsorción de Cd y Pb, pero, en este caso, los valores de adsorción más bajos se corresponden con los materiales que presentan los menores valores de pH: el material pirítico (2.97) y el suelo de viñedo (4.48) (Figura 4). Otros autores han señalado que la adsorción de Cd y Pb es altamente dependiente del pH (Appel y Ma, 2002; Tunali et al., 2006; Kim et al., 2009), ya que influye en la hidrólisis de los elementos, la solubilidad de los iones metálicos, la solubilidad de la materia orgánica y la carga superficial de los compuestos de carga variable (Sauvé et al., 2000). A pH ácido los componentes de carga variable del suelo tienden a estar positivamente cargados dificultando la adsorción de estos cationes metálicos, pero, a medida que aumenta el pH esos

componentes adquieren carga negativa y favorecen las interacciones electrostáticas con estos cationes (Wang et al., 2006; Shaheen et al., 2013). La adsorción más elevada de Cd y Pb en el suelo forestal, podría estar relacionada con el mayor contenido de materia orgánica que presenta en relación al de viñedo y al material pirítico. Petruzelli et al. (1981) demostraron que el Pb presenta una gran afinidad por la formación de complejos orgánicos que permanecen estables incluso a valores de pH bajo (pH 4).

5.2.2 Adsorción de elementos traza en bioadsorbentes.

En cuanto a la adsorción de estos elementos traza por distintos materiales residuales (concha de mejillón, corteza de pino, residuo de cáñamo y ceniza de roble), se puede observar que la corteza de pino tiene un elevado poder de adsorción de Cr (prácticamente el 100% de lo añadido) y de F (72.7%); la concha de mejillón y la ceniza de roble adsorben el 100% del Cd y el Pb añadidos y también el residuo de cáñamo tiene una elevada capacidad para adsorber estos elementos (96% y >89%, respectivamente); la ceniza de roble muestra, además, una gran retención de F (69.3%) (Figura 4d.). Estos resultados indican que, de los residuos estudiados, para retener Cr solo se puede utilizar la corteza de pino, para el F se podría usar corteza de pino y ceniza de roble, y para Cd y Pb serían muy adecuados la concha de mejillón, la ceniza de roble y el residuo de cáñamo (Figuras 4f y 4h). Se estudió también el poder adsorbente de la paja de trigo respecto a As, Cr, F y Ni, resultando ser un buen adsorbente para F (similar a la ceniza de roble, aunque inferior a la corteza de pino) y, principalmente, para Ni, mientras que la adsorción de As fue siempre despreciable (Figura 5). Comparando los resultados de adsorción de estos elementos en los bioadsorbentes con la obtenida en suelos y material pirítico, se puede observar que la corteza de pino y la paja adsorben más Cr; la concha de mejillón, la ceniza de roble y los residuos de cáñamo adsorben más Cd y Pb; por el contrario, en el caso del F, suelo forestal y material pirítico tienen mayor capacidad de adsorción que cualquiera de los bioadsorbentes utilizados (Figuras 4c y d).

La adsorción de los elementos traza en los bioadsorbentes estudiados también está relacionada con los valores de pH, tal y como se señaló para suelos y material pirítico. En el caso de Cr y F, la corteza de pino es la que presenta una mayor adsorción y también la mayor acidez (pH=3.99). Varios autores también obtuvieron valores máximos de adsorción de Cr(VI) a valores de pH muy ácidos (inferiores a 2.5) en ensayos realizados con diferentes bioadsorbentes (Enniya et al., 2018; Parlayıcı y Pehlivan, 2019, Chakraborty et al., 2022). Lo mismo ocurre con el F, para el que obtuvieron los valores máximos de adsorción a pH 3 en concha de almeja calcinada (aunque los valores se mantuvieron elevados a pH más altos) (Choi et al., 2022), a pH 4 en cáscara de banana

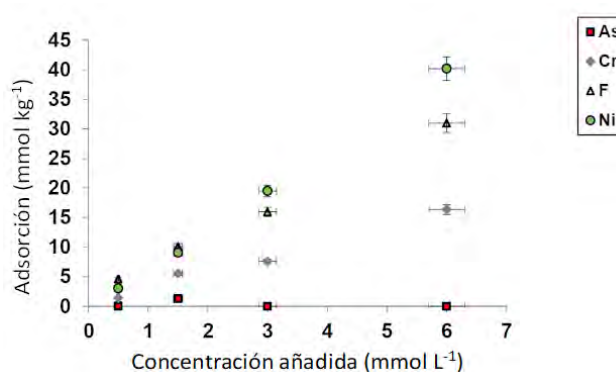


Figura 5. Adsorción de As(V), Cr(VI); F- y Ni²⁺ (mmol kg⁻¹) para las diferentes concentraciones añadidas (mmol L⁻¹) en cada elemento. Valores promedio (con barras de error) para 3 réplicas, con coeficientes de variación siempre <5%.

(Mondal et al., 2017) y a pH entre 4 y 5.5 en un bioadsorbente modificado con óxidos de elementos metálicos (Dong et al., 2021). La elevada adsorción de Cr y F que presenta la corteza de pino, podría relacionarse con los grupos orgánicos funcionales que presenta en su composición. La corteza de pino está compuesta, principalmente, por taninos, lignina, celulosa y hemicelulosa (Cutillas-Barreiro et al., 2016). A pH ácido, el exceso de protones en el medio puede provocar la protonación de los grupos fenólicos, atrayendo las especies aniónicas de Cr(VI) y el F⁻ (Ucun et al., 2002; Uysal y Ar, 2012). Algo similar ocurre en la paja de trigo en la que se detectaron grupos funcionales carboxílicos, hidroxilo y amina (Ferreira-Coelho et al., 2016) que, en ambientes fuertemente ácidos, tienden a protonarse adquiriendo cargas positivas que pueden atraer aniones. Bayuo et al. (2019) también relacionaron la adsorción de Cr(VI) con la presencia de esos grupos funcionales en la cáscara de cacahuete. Además, Rivas-Pérez et al. (2017) y Paradelo et al. (2017) indicaron que un mecanismo acoplado de adsorción-reducción podría ser muy relevante en la retención de Cr(VI) en corteza de pino, lo que provoca una alta retención de grupos funcionales que actúan como donadores de electrones.

La concha de mejillón, el residuo de cañamo, la ceniza de roble y la paja de trigo presentan valores de pH predominantemente alcalinos y, por lo tanto, los componentes de carga variable presentes en ellos se encuentran cargados negativamente. En esos casos, la unión con los aniones podría ocurrir a través de puentes catiónicos. Las especies aniónicas de Cr(VI) y de As(V) y el F⁻ también pueden unirse a los carbonatos a través de complejos de esfera interna con Ca octaédrico (Alexandratos et al., 2007; Quintáns-Fondo et al., 2016b; Cela-Dablanca et al., 2021), aunque en el caso del Cr(VI) este mecanismo parece poco relevante pues la adsorción de este elemento por la concha de mejillón es escasa (Figura 4b). En el caso del flúor, a valores de pH alcalinos puede formar precipitados CaF₂, que ya fueron citados en estudios de adsorción con concha de almeja (Choi et al., 2022).

El comportamiento del pH de la disolución de equilibrio a medida que aumentaba la concentración de Cr(VI) añadida fue diferente en función del tipo de bioadsorbente: en la corteza de pino y concha de mejillón aumentó (de 3.44 a 3.97 y de 6.63 a 7.28, respectivamente), en la ceniza de roble el pH se mantuvo alrededor de 13.5 y en el residuo de cañamo se observó un ligero descenso en el pH (de 8.88 a 8.62). Otero et al. (2015) también observaron diferentes tendencias para el pH en la disolución de equilibrio después de la adición de concentraciones crecientes de Cr(VI). Con la adición de F el pH de la disolución de equilibrio se mantuvo o incluso descendió (pH entre 12.95 y 13.03 para ceniza de roble, 4.18-4.03 para corteza de pino, 7.33-6.93 para concha de mejillón y 7.55-7.17 para el residuo de cañamo), al contrario que ocurre en los suelos, en los que se observó un incremento. La diferencia encontrada en el comportamiento del pH en los distintos materiales podría ser debida a que la adsorción de los aniones tiene lugar a través de diferentes mecanismos en cada caso. Cuando el mecanismo dominante es la atracción electrostática sobre la superficie positivamente cargada del adsorbente son liberados grupos OH⁻ que causan un incremento de pH (Gianotto et al., 2003; López-Valdivieso et al., 2006; Gago et al., 2012, 2014; Fernández-Pazos et al., 2013; Otero et al., 2015). Cuando en la atracción electrostática el Cr(VI) o el F⁻ se intercambian por aniones orgánicos, PO₄³⁻ o SO₄²⁻, no hay incremento de pH derivado de la adsorción. Además, la materia orgánica puede adsorber aniones a través de puentes de H y fuerzas de van der Waals (Boddu et

al., 2003; Gago et al., 2012) que tampoco implican la liberación de OH^- y, por lo tanto, no elevarían el pH. La precipitación del F en forma de compuestos con Ca o con Al (Harrington et al., 2003) es otro posible mecanismo de adsorción que no implicaría el incremento de pH. La baja eficiencia de adsorción de As(V) de la paja de trigo puede estar relacionada con el pH de la solución de equilibrio, que estuvo entre 7.0 y 7.6 en todo el rango de concentraciones de As(V) añadidas (Tabla 2, apartado 4.4, Resultados y Discusión). Esos valores de pH fueron siempre superiores al pzc de la paja de trigo (6.68; Tabla 3, Material y Métodos), lo que implica un predominio de cargas negativas en la superficie del adsorbente, disminuyendo así la eficiencia de adsorción de As(V).

En cuanto a Cd y Pb, la adsorción es muy elevada en todos los bioadsorbentes (generalmente $>90\%$), a excepción de la corteza de pino (46% de Cd para la máxima concentración añadida), lo que puede estar relacionado con la mayor acidez de este material (Tabla 3, Material y Métodos). También es muy elevada la adsorción de Ni en la paja de trigo, que es el único bioadsorbente en el que se realizó el ensayo para este elemento (Figura 5). La adsorción de estos elementos es dependiente del pH, lo que es lógico pues este parámetro afecta a la solubilidad de los iones metálicos y también al estado de ionización de los grupos funcionales en los componentes de carga variables de las superficies del adsorbente (Tunali et al., 2006). Estudios anteriores sobre la adsorción de Cd y Pb en determinados adsorbentes indican que la adsorción de Cd puede incrementarse del 8.1 % al 97.3%, cuando el pH aumenta de 1 a 4 y la de Pb de desde 42.8% a 99% cuando el pH aumenta de 1 a 3 (Chen et al., 2017). Otros estudios de adsorción de Pb y Ni en diferentes adsorbentes también indicaron que incrementa al aumentar el pH hasta valores de pH 6, atribuyéndolo al incremento gradual de cargas negativas en los componentes de carga variable del suelo (Irani et al., 2011; Jalali y Najafi, 2018). A pH mayor de 9 en el Cd (Chen et al., 2017) y mayor de 6 en el Pb y Ni (Irani et al., 2011; Jalali y Najafi, 2018) los iones metálicos pueden combinarse con los grupos OH^- para formar hidróxidos de Cd, Pb o Ni. Es evidente que el elevado pH de los residuos que presentan los mayores valores de adsorción, como la ceniza de roble y la concha de mejillón (Tabla 8, Material y Métodos), facilitan la precipitación tanto del Cd como del Pb. Según Cruz-Lopes et al. (2022) el valor de pH más adecuado para la eliminación de Ni por bioadsorbentes fue de pH 5, disminuyendo significativamente la adsorción a media que el pH incrementa por encima de ese valor. Un incremento de la adsorción de Ni^{2+} hasta valores de pH 5 también fue señalado por Gürel (2017); por encima de pH 6 y, dependiendo de la concentración de Ni^{2+} en la disolución, éste comienza a precipitar (Tan y Hameed, 2017) y por encima de pH 7, se forman hidróxidos tanto de Cd como de Ni, altamente insolubles (Guo et al., 2018).

En algunos bioadsorbentes se observa un descenso del pH de la disolución de equilibrio a medida que se añaden Cd o Pb, lo que indica una liberación de H^+ cuando se produce la adsorción, si bien la correlación entre el pH de la disolución de equilibrio y Cd o Pb adsorbido solo fue significativa en la corteza de pino ($r=-0.930$, $p<0.05$; $r=-0.995$, $p<0.01$ para Cd y Pb, respectivamente). El hecho de que la variación de pH de la disolución de equilibrio con la adición de Cd o Pb dependa del tipo de adsorbente, puede estar relacionado con que la adsorción de estos elementos tiene lugar a través de diferentes mecanismos, al igual que ocurría con el Cr(VI) y el F, anteriormente comentados. Cuando el mecanismo dominante es la atracción

electrostática entre la superficie del bioadsorbente cargada negativamente y el elemento catiónico (Cd o Pb) puede tener lugar un intercambio con H^+ , disminuyendo el pH de la disolución (Taty-Costodes et al., 2003). Este mecanismo podría ser el más frecuente en la adsorción de estos elementos sobre materiales orgánicos (como el residuo de cáñamo y la corteza de pino presentes en este estudio), ya que sus paredes celulares están formadas por celulosa y lignina, con muchos grupos hidroxilo y fenoles (Figuras 6 y 8, Material y Métodos), produciéndose un intercambio con H^+ , responsable del descenso de pH. Sin embargo, Taty-Costodes et al. (2003) y Pagnanelli et al. (2003), también indican la presencia de otros mecanismos distintos al intercambio catiónico, como la adsorción específica y procesos de complejación, así como adsorción física y probablemente micro-precipitaciones, las cuales podrían explicar las diferencias encontradas en el presente estudio con relación al cambio de pH, ya que esos procesos no implican la liberación de H^+ . También hay que tener en cuenta que el contenido de Ca total es muy alto en alguno de los bioadsorbentes, especialmente en concha fina de mejillón, corteza de roble y residuo de cáñamo (Tabla 3, Material y Métodos) y se ha señalado que el $CaCO_3$ reduce la solubilidad de los elementos traza (Shaheen et al., 2013), lo que se atribuye a un efecto directo relacionado con las interacciones superficiales y a un efecto indirecto por el incremento de pH. Los cationes metálicos divalentes tienen tendencia a asociarse con calcita, inicialmente a través de reacciones de adsorción superficiales y después como precipitados dentro de las capas de calcita por recristalización, obteniéndose una adsorción específica con poca tendencia a la desorción (Zhao et al., 2014). Por otro lado, la presencia de carbonatos en suelos implica una baja solubilidad de los elementos metálicos, debido a que provoca valores de pH elevados, que favorecen su precipitación. También se observó un descenso en el contenido de materia orgánica disuelta en las disoluciones de equilibrio a medida que aumentaba la concentración añadida de Cd y, en menor medida de Pb, aunque la correlación solo fue significativa en la corteza de pino para Cd ($r=-0.997$, $p<0.01$). Esto puede ser debido a la afinidad de los cationes metálicos por los compuestos orgánicos, con una posible precipitación de complejos organometálicos, que podría explicar la disminución de DOC (Van Herwijnen et al., 2007).

En el caso del Ni^{2+} , cuando van aumentando las concentraciones añadidas se observan valores crecientes de pH en la disolución de equilibrio (contrariamente a lo señalado para Cd y Pb), aunque siempre están por debajo de los valores del pzc para la paja de trigo (pH=6.8), lo que favorece la presencia de cargas superficiales positivas que dificultaron la adsorción de Ni^{2+} ; como en el caso del Cd y Pb, la adición de Ni provoca un descenso de la materia orgánica soluble. El incremento progresivo de pH podría ser debido a un intercambio catiónico liberando cationes básicos como el Ca^{2+} y Mg^{2+} desde la superficie del adsorbente, cationes que podrían facilitar la precipitación de la materia orgánica, con la consiguiente disminución de los valores de DOC.

5.2.3 Adsorción de elementos traza en suelos y material pirítico enmendados con bioadsorbentes.

Se enmendaron los dos suelos (forestal y de viñedo) y el material pirítico con 48 t ha^{-1} de los bioadsorbentes que mostraron el mayor poder de adsorción de los elementos traza en los ensayos

individuales. Con el objetivo de incrementar la adsorción de Cr(VI) y F se incorporaron concha de mejillón, ceniza de roble y corteza de pino, individualmente; para Cd y Pb se añadieron los dos primeros y en lugar de la corteza de pino se utilizaron residuos de cáñamo, también por separado.

En el caso del Cr(VI), se obtuvo un incremento en su adsorción al añadir la corteza de pino tanto a los suelos como al material pirítico (Figura 6). El resto de las enmiendas no causó un incremento significativo en la adsorción de Cr(VI), con la excepción de la ceniza de roble en el suelo forestal. Rivas-Pérez et al. (2017), estudiando la adsorción/desorción simultánea de Cr(VI) y As(V) encontraron que la corteza de pino incrementó la adsorción de Cr(VI) en las muestras de suelo forestal (hasta un 20%) y en el material pirítico (hasta un 25%), mientras que en el suelo de viñedo el aumento fue muy escaso.

En cuanto al F⁻, su adsorción en el material pirítico aumentó con todas las enmiendas (Figura 7), particularmente con la ceniza de roble y la concha de mejillón; en el suelo de viñedo incrementó con la ceniza de roble y con la corteza de pino (adsorción entre 63.9 y 86%), pero no con la concha de mejillón; por su parte, en el suelo forestal la adsorción de F incrementó con la corteza de pino y con la concha de mejillón, pero no con la ceniza de roble (Figura 7). Algunos autores indican que la adsorción máxima de F⁻ ocurre a pH entre 4.8 y 5.5 (Arnesen y Krogstad, 1998), que es el rango en el que se encuentran la mayoría de los suelos de Galicia. En el material pirítico (con pH 2.97, Tabla 2, Material y Métodos), es de esperar que la adición de las enmiendas (todas con pH superior al del material pirítico, especialmente la ceniza de roble y la concha de mejillón), eleven el pH hasta el rango donde la adsorción de F es mayor. En el suelo de viñedo (con pH 4.48) el mecanismo podría ser similar con la excepción de la enmienda con corteza de pino, que posee un pH más ácido que el propio suelo. En el suelo forestal, el pH (5.65) es cercano al del rango máximo de adsorción, por lo que cualquier incremento en la adsorción de F⁻ asociada a las enmiendas podría ser debido a un mecanismo diferente al relacionado con el aumento del pH. De hecho, la adición de enmiendas más alcalinas (especialmente ceniza de roble) no causó un incremento en la adsorción de F⁻, lo que puede ser debido a la presencia de componentes con carga predominantemente negativa que no favorece las interacciones electrostáticas. Además de la modificación del pH de suelos y de material pirítico debido a las enmiendas, los materiales añadidos incorporan nuevas superficies de adsorción. La corteza de pino podría aumentar la adsorción de F⁻ de suelos y material pirítico debido a grupos funcionales orgánicos que se protonan a pH ácido (Uysal y Ar, 2012). La ceniza de roble puede elevar el pH, pero también aporta Fe y Al no cristalinos y óxidos de Ca y Fe, que pueden absorber F⁻ también a pH ácido (Mahuli et al., 1997). Finalmente, la concha de mejillón eleva el pH y proporciona carbonatos a los que se puede adsorber el F⁻ (Alexandratos et al., 2007; Quintáns-Fondo et al., 2016b).

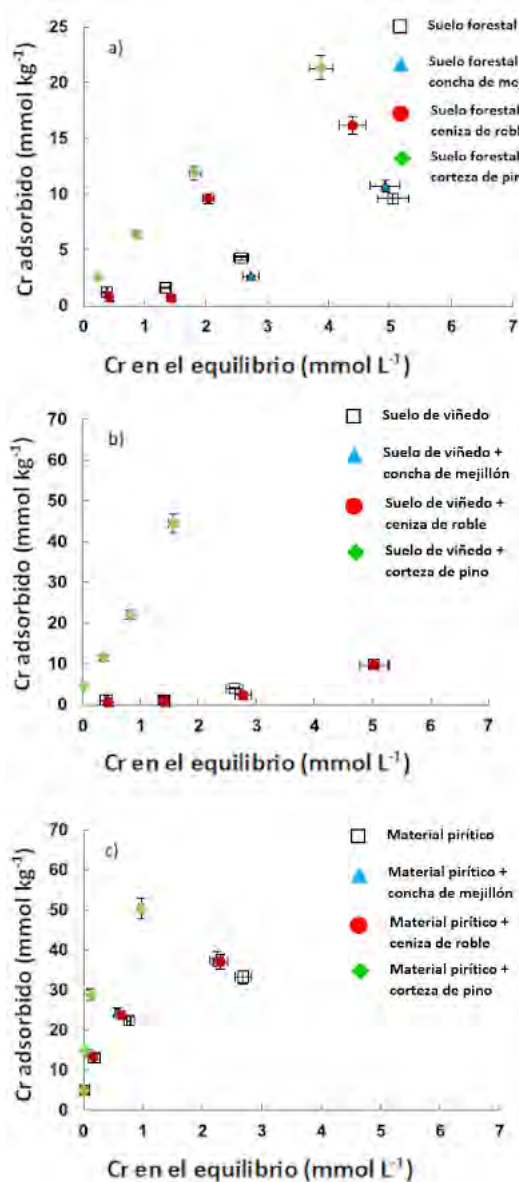


Figura 6. Curvas de adsorción de Cr(VI) para el suelo forestal (a), suelo de viñedo (b) y material pirítico (c) no enmendados y enmendados. Valores medios (con barras de error) para tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

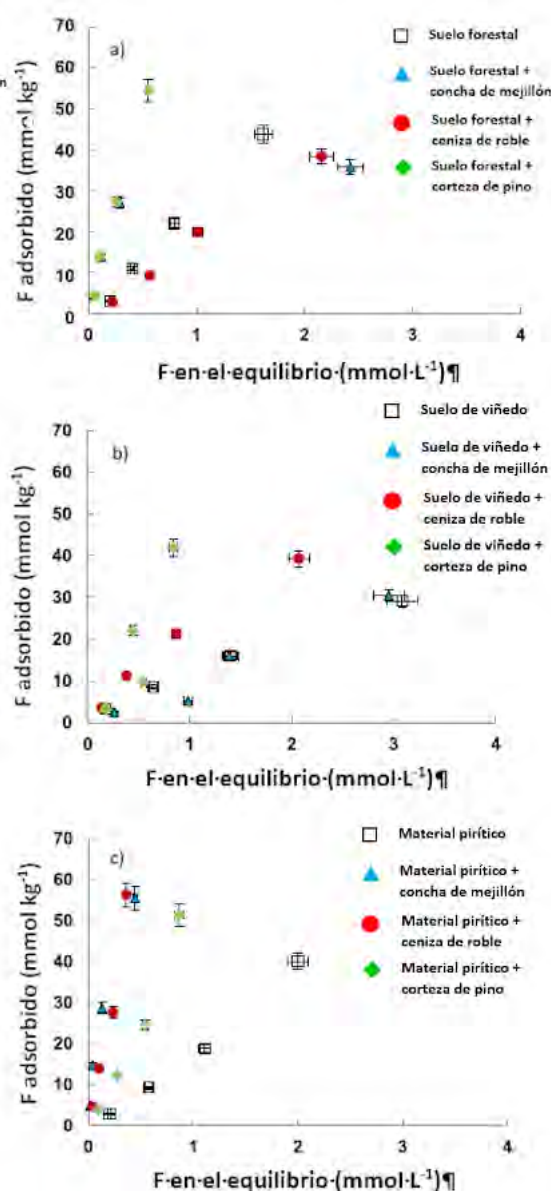


Figura 7. Curvas de adsorción de F- para el suelo forestal (a), suelo de viñedo (b) y material pirítico (c) no enmendados y enmendados. Valores medios (con barras de error) para tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

Respecto a Cd y Pb, se puede observar que, en general, las enmiendas provocaron un aumento de la adsorción en ambos suelos y el material pirítico en relación con los valores obtenidos sin recibir las enmiendas (Figuras 8 y 9). La enmienda más efectiva para incrementar la adsorción de estos elementos en los suelos fue la ceniza de roble y la que menor efecto causó fue el residuo de cáñamo; en el material pirítico también la ceniza provocó la mayor adsorción de Cd, sin embargo, para el Pb fue la concha de mejillón. El incremento de la adsorción de estos elementos después de la adición de las enmiendas coincide, de modo general, con la capacidad de adsorción de Cd y Pb de los materiales usados como enmiendas, que siguen la secuencia: ceniza de roble \approx concha de mejillón > residuo de cáñamo.



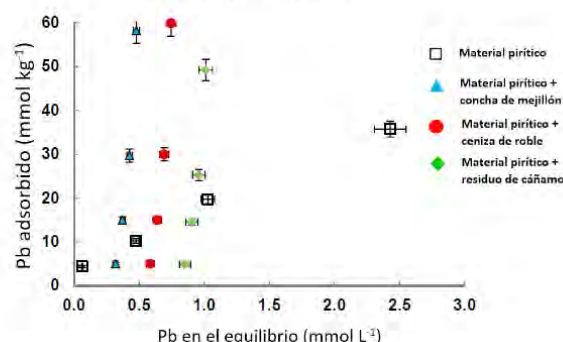
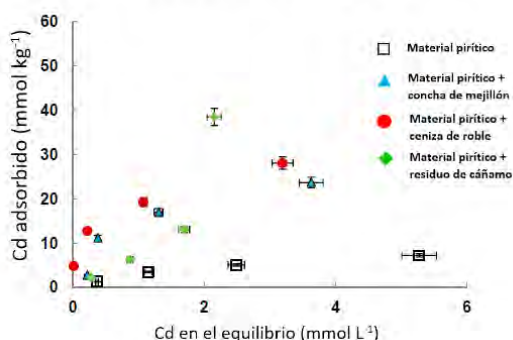
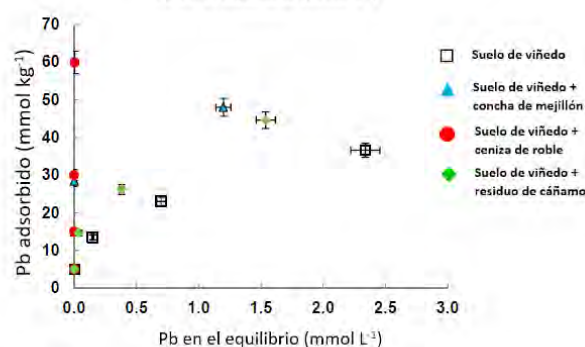
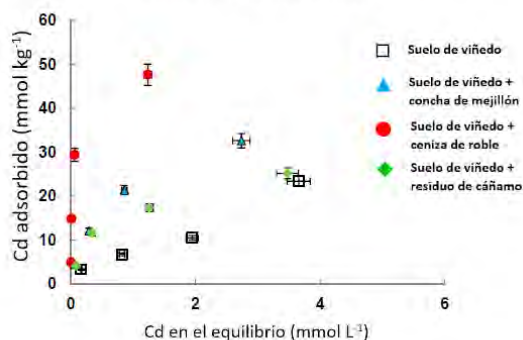
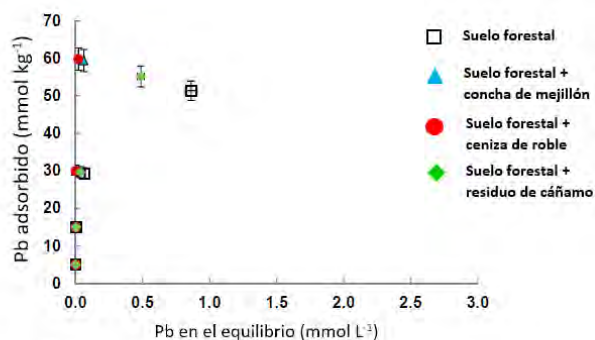
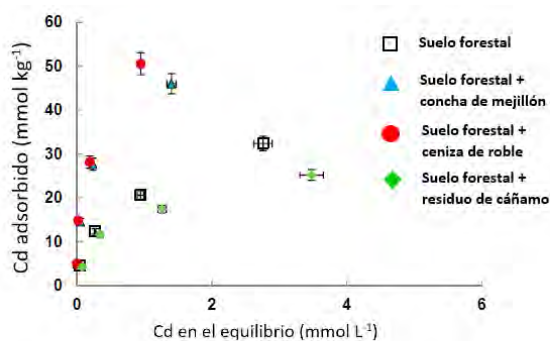


Figura 8. Curvas de adsorción de Cd para el suelo forestal (a), suelo de viñedo (b) y material pirítico (c) no enmendados y enmendados. Valores medios (con barras de error) para tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

Figura 9. Curvas de adsorción de Pb para el suelo forestal (a), suelo de viñedo (b) y material pirítico (c) no enmendados y enmendados. Valores medios (con barras de error) para tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

La adición de estos subproductos a los suelos y el material pirítico, causan un incremento de pH, favoreciendo la presencia de cargas negativas en los componentes de carga variable. Además, la concha de mejillón presenta un alto contenido en aragonito, que ya se ha observado que puede retener Cd y Pb, principalmente por mecanismos de precipitación (Prieto et al., 2003). En este sentido, diferentes trabajos encontraron una elevada adsorción de Cd y Pb en suelos enmendados con concha de mejillón, atribuida a la calcita y el aragonito de este material, que pueden adsorber esos metales catiónicos (Ramírez Pérez et al., 2013; Fernández Calviño et al., 2016). Asimismo, se obtuvo un incremento de la capacidad de adsorción de Cd y Pb en un suelo de mina enmendado con lodo y paja de cebada, debido principalmente al desplazamiento del Ca^{2+} y otros cationes de cambio (Vega et al., 2009). Otros autores también estudiaron los efectos de diferentes enmiendas de bajo coste en la retención del Cd y el Pb en un suelo contaminado de

una llanura aluvial, encontrando que, la mayoría de las enmiendas disminuían el Cd y el Pb soluble e intercambiable (Shaheen y Rinklebe, 2015).

5.2.4 Ajustes de los datos de adsorción de elementos traza en suelos y bioadsorbentes a los modelos más utilizados.

En la Tabla 3 se muestran los resultados de los ajustes de los datos de adsorción de diferentes elementos traza en suelos y bioadsorbentes a los modelos de Freundlich y Langmuir. En el caso del Cr(VI), el ajuste fue mejor al modelo de Freundlich que al de Langmuir, lo que significa superficies de adsorción heterogéneas, una adsorción multicapa, que no se puede predecir la adsorción máxima y no es fácil que se produzca la saturación de los lugares de adsorción; esto coincide con los resultados obtenidos por otros autores (Aksu y Akpınar, 2001; Ucun et al., 2002; Fernández-Pazos et al., 2013; Núñez-Delgado et al., 2015; Otero et al., 2015; Enniya et al., 2018). El residuo de cáñamo mostró una baja adsorción de Cr(VI), con un mal ajuste a cualquiera de los modelos.

En cuanto al F, en el suelo forestal y el material pirítico los datos de adsorción sólo se ajustaron al modelo de Freundlich, pero en el suelo de viñedo y en los bioadsorbentes los datos se ajustaron a ambos modelos (Tabla 3). Estudios previos también encontraron buenos ajustes a ambos modelos (Arnesen y Krogstad, 1998; Gago et al., 2012, 2014; Simard y Lafrance, 1996). Se realizó un estudio de la correlación entre los parámetros de las ecuaciones de las isothermas de adsorción de F^- y diferentes propiedades de los materiales adsorbentes. En el caso del K_F (constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción) se correlacionó con el contenido de N ($r=0.960$, $p<0.05$) probablemente debido a la intervención de la materia orgánica en los procesos de adsorción. Q_m (máximo de adsorción estimado por el modelo de Langmuir) se correlacionó con el Fe total ($r=0.940$, $p<0.05$) y Fe_o ($r=0.990$, $p<0.05$) lo que indicaría que el Fe de baja cristalinidad está implicado en los procesos de adsorción de F^- , como se señaló previamente (Arnesen y Krogstad, 1998; Gago et al., 2012, 2014; Quintáns-Fondo et al., 2016b). Al igual que se señaló para el Cr(VI), los datos de adsorción de Cd como de Pb se ajustaron mejor al modelo de Freundlich que al de Langmuir (Tabla 3), de modo que no es posible estimar un valor máximo de adsorción con el modelo. Sin embargo, la adsorción de estos elementos en la concha de mejillón, el residuo de cáñamo y la ceniza de roble no se ajusta a estos modelos, lo que es frecuente para valores de adsorción tan elevados como los encontrados en esos materiales. Un mejor ajuste de los valores de adsorción a la isoterma de Freundlich fue señalado por Reddy et al. (2010) para el Pb y por Chen et al. (2017) para Cd(II) y Pb(II) y, en estos casos, la capacidad de adsorción de los iones metálicos por parte del adsorbente es muy elevada y depende de la concentración del metal en la disolución (Cruz-Lopes et al., 2022). La adsorción de Ni en la paja de trigo también se ajustó mejor al modelo de Freundlich, mientras que en el caso de la adsorción de As(V), la casi total ausencia de retención de este elemento por la paja provoca que los datos no se ajusten a ninguno de los modelos.

Tabla 3: Constantes y valores R² de Freundlich y Langmuir correspondientes a la adsorción de diferentes elementos traza en los suelos y subproductos estudiados. -: Valores de error demasiado altos para el ajuste.

Ajustes para el Cr(VI)						
	Freundlich			Langmuir		
	K _F (L ⁿ kg ⁻¹ mmol ⁽¹⁻ⁿ⁾)	n	R ²	K _L (L mmol ⁻¹)	Q _m (mmol kg ⁻¹)	R ²
Suelo forestal	1.38 ± 0.26	1.20 ± 0.13	0.99	-	-	-
Suelo de viñedo	0.89 ± 0.25	1.48 ± 0.18	0.99	-	-	-
Material pirítico	23.34 ± 1.17	0.38 ± 0.04	0.98	2.63 ± 1.01	36.60 ± 4.05	0.97
Ceniza de roble	3.54 ± 0.77	1.11 ± 0.16	0.98	-	-	-
Corteza de pino	8436.0 ± 3298.2	1.98 ± 0.15	1.00	-	-	-
Residuo de cáñamo	-	-	-	-	-	-
Concha de mejillón	0.28 ± 0.14	2.12 ± 0.30	0.99	-	-	-
Paja de trigo	4.3 ± 0.7	0.89 ± 0.13	0.978	-	-	-
Ajustes para el F ⁻						
	Freundlich			Langmuir		
	K _F (L ⁿ kg ⁻¹ mmol ⁽¹⁻ⁿ⁾)	n	R ²	K _L (L mmol ⁻¹)	Q _m (mmol kg ⁻¹)	R ²
Suelo forestal	26.37 ± 1.26	1.075 ±	0.999	-	-	-
Suelo de viñedo	12.18 ± 0.26	0.778 ±	0.999	0.188 ± 0.03	82.05 ± 9.96	0.999
Material pirítico	17.24 ± 0.39	1.208 ±	0.999	-	-	-
Ceniza de roble	17.11 ± 0.48	0.842 ±	0.998	0.14 ± 0.05	139.78 ±	0.997
Corteza de pino	20.24 ± 0.84	0.771 ±	0.994	0.30 ± 0.06	93.13 ± 12.79	0.997
Residuo de cáñamo	4.07 ± 0.26	0.908 ±	0.997	0.04 ± 0.02	107.83 ±	0.997
Concha de mejillón	10.34 ± 1.26	0.562 ±	0.971	0.42 ± 0.08	37.9 ± 3.17	0.993
Paja de trigo	15.1 ± 1.7	0.65 ± 0.12	0.970	-	-	-
Ajustes para el As(V)						
	Freundlich			Langmuir		
	K _F (L ⁿ kg ⁻¹ mmol ⁽¹⁻ⁿ⁾)	n	R ²	K _L (L mmol ⁻¹)	Q _m (mmol kg ⁻¹)	R ²
Paja de trigo	-	-	-	-	-	-
Ajustes para el Ni ²⁺						
	Freundlich			Langmuir		
	K _F (L ⁿ kg ⁻¹ mmol ⁽¹⁻ⁿ⁾)	n	R ²	K _L (L mmol ⁻¹)	Q _m (mmol kg ⁻¹)	R ²
Paja de trigo	18.2 ± 0.3	1.19 ± 0.03	0.999	-	-	-
Ajustes para el Cd						
	Freundlich			Langmuir		
	K _F (L ⁿ kg ⁻¹ mmol ⁽¹⁻ⁿ⁾)	n	R ²	K _L (L mmol ⁻¹)	Q _m (mmol kg ⁻¹)	R ²
Suelo forestal	21.0 ± 0.4	0.43 ± 0.02	0.998	1.5 ± 0.6	39.2 ± 5.3	0.971
Suelo de viñedo	6.9 ± 1.7	0.92 ± 0.21	0.955	-	-	-
Material pirítico	3.0 ± 0.3	0.54 ± 0.06	0.983	0.4 ± 0.1	10.5 ± 0.7	0.996
Ceniza de roble	-	-	-	-	-	-
Corteza de pino	21.0 ± 1.4	0.27 ± 0.05	0.960	7.3 ± 2.4	27.3 ± 1.9	0.973
Residuo de cáñamo	-	-	-	-	-	-
Concha de mejillón	-	-	-	-	-	-
Ajustes para el Pb						
	Freundlich			Langmuir		
	K _F (L ⁿ kg ⁻¹ mmol ⁽¹⁻ⁿ⁾)	n	R ²	K _L (L mmol ⁻¹)	Q _m (mmol kg ⁻¹)	R ²
Suelo forestal	54.0 ± 2.3	0.25 ± 0.02	0.99	29.6 ± 19.3	51.1 ± 7.1	0.93
Suelo de viñedo	26.8 ± 0.3	0.36 ± 0.01	1.00	2.5 ± 1.2	41.2 ± 6.0	0.96
Material pirítico	19.1 ± 0.7	0.70 ± 0.05	1.00	0.3 ± 0.1	84.7 ± 21.5	0.99
Ceniza de roble	-	-	-	-	-	-
Corteza de pino	56.8 ± 2.1	0.31 ± 0.02	0.99	15.9 ± 8.4	54.3 ± 7.1	0.95
Residuo de cáñamo	-	-	-	-	-	-
Concha de mejillón	-	-	-	-	-	-

5.2.5 Desorción de elementos traza en suelos y bioadsorbentes.

5.2.5.1 Desorción de elementos traza en suelos y material pirítico.

En general, la desorción de Cr(VI) aumenta cuanto mayor es la concentración de Cr(VI) añadido (Tabla 4). Tanto en el caso del Cr(VI) como de F⁻ los materiales que más adsorbieron son los que mostraron una menor desorción (en el material pirítico la desorción de Cr(VI) fue siempre < 10% y la desorción de F⁻ < 16%). Sin embargo, en el caso del Cr(VI), ambos suelos presentaron unas tasas de desorción de Cr(VI) bastante elevadas, que van desde el 21 al 80%, en consonancia con los señalados en otros estudios previos después de añadir una concentración máxima de Cr(VI) de 100 mg L⁻¹ (aproximadamente 2 mmol L⁻¹) (Fernández-Pazos et al., 2013; Núñez-Delgado et al., 2015; Otero et al., 2015). En cuanto al F, la desorción fue siempre inferior al 36% en los dos suelos y el material pirítico, valores inferiores a los obtenidos por Gago et al. (2012, 2014) también en suelos. Los materiales con baja desorción de F se caracterizan por elevados contenidos de Al₀ e Fe₀, asociados con la irreversibilidad de los procesos de retención de F (Quintáns-Fondo et al., 2016b). En ambos casos la desorción más elevada ocurrió para aquellos materiales con la mayor relación C/N, obteniéndose una correlación significativa (p<0.05) entre este parámetro y la desorción de Cr(VI) (r=0.93) y F (r=0.74), indicativo de una adsorción más débil cuando la materia está mal humidificada.

En relación con Cd y Pb, el porcentaje de desorción es siempre bajo, excepto para el Cd en el material pirítico que alcanza porcentajes del 76% (Tabla 4), mientras que para el Pb en ningún caso se supera el 10%. Mohapatra et al. (2009) también encontraron una mayor adsorción de Pb con respecto al Cd, que fue atribuida al mayor radio iónico del primero, ya que la retención de Pb tiende a ocurrir a través de complejos de esfera interna, mientras en el caso del Cd ocurre a través de complejos de esfera externa.

Tabla 4. Desorción de elementos traza (mmol kg⁻¹ y %) del suelo forestal, suelo de viñedo y material pirítico. Valores medios para tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

	Elemento traza añadido (mmol L ⁻¹)	Desorción de Cr (mmol kg ⁻¹)	Desorción de Cr (%)	Desorción de F (mmol kg ⁻¹)	Desorción de F (%)	Desorción de Cd (mmol kg ⁻¹)	Desorción de Cd (%)	Desorción de Pb (mmol kg ⁻¹)	Desorción de Pb (%)
Suelo forestal	0.5	0.451	38.7	1067	35.8	0.10	2	0.01	0.2
	1.5	1358	84.5	2084	19.1	0.57	5	0.02	0.1
	3	2741	63.8	4219	19.1	1.68	8	0.01	0.3
	6	4535	47.3	8473	19.3	4.11	13	0.93	1.8
Suelo de viñedo	0.5	0.220	21.6	0.763	23.9	0.52	15	0.02	0.3
	1.5	0.660	64.8	2337	27.1	1.50	22	0.17	1.2
	3	1735	44.9	4058	25.4	2.86	27	0.79	3.4
	6	3588	36.9	7790	26.7	4.56	19	2.03	5.5
Material pirítico	0.5	0.030	0.6	0.419	14.0	0.72	54	0.34	7.9
	1.5	0.387	2.9	1234	13.3	1.91	54	0.99	9.7
	3	1241	5.6	2854	15.1	3.79	74	1.8	9.1
	6	3023	9.1	5373	13.4	5.47	76	3.00	8.4

5.2.5.2 Desorción de elementos traza en bioadsorbentes.

En los bioadsorbentes la desorción de Cr(VI) también aumenta cuanto mayor es la concentración de Cr(VI) añadida (Tabla 5). Tanto en el caso del Cr(VI) como de F^- los materiales que más adsorbieron son los que mostraron una menor desorción (en la corteza de pino la desorción de Cr(VI) fue siempre $< 2\%$ y la desorción de $F^- < 16\%$). La ceniza de roble, la concha de mejillón, el residuo de cáñamo y la paja de trigo mostraron una desorción de Cr(VI) muy elevada alcanzando, en algunos casos, el 100%. La desorción de F^- es, generalmente, inferior a la de Cr, y los valores más bajos se obtienen en la corteza de pino y la ceniza de roble (generalmente inferiores al 15%). Una baja desorción de F^- en algunos subproductos también fue señalada por Quintáns-Fondo et al. (2016b). Los materiales con baja desorción de F se caracterizan por elevados contenidos de Al_2O_3 e Fe_2O_3 , asociados con la irreversibilidad de los procesos de retención de F (Quintáns-Fondo et al., 2016b). En la paja de trigo la desorción de esos elementos es elevada, lo que indica que los aniones pueden estar retenidos por enlaces débiles, como las fuerzas de van der Waals, facilitando la liberación de los mismos. Simultáneamente a la desorción, en la paja de trigo, se detecta una alcalización de la disolución, sugiriendo una liberación de OH^- en paralelo con esos elementos. El DOC incrementa con la desorción de Cr(VI) (lo que podría estar relacionado con un aumento en la solubilización de la materia orgánica debido a la alcalinización).

En cuanto a Cd y Pb, el porcentaje de desorción es bajo en todos los materiales (Tabla 5), siendo también menor en el caso del Pb que en el del Cd, en la mayoría de los materiales estudiados, lo que indicaría que el Pb está más fuertemente adsorbido que el Cd, coincidiendo con lo obtenido por otros autores (Mohapatra et al., 2009). A la vista de estos resultados, la concha de mejillón y la ceniza de roble se consideran los materiales más adecuados para la retención tanto de Pb como de Cd. Papandreu et al. (2007) también encontraron una baja capacidad de desorción de Cd para la ceniza de roble, lo que atribuyeron al elevado pH que presenta, de modo que los componentes de carga variable del adsorbente tienen cargas negativas en superficie, muy afines para retener este elemento formando complejos muy estables.

Tabla 5. Desorción de elementos traza (mmol kg⁻¹ y %) por los subproductos estudiados. Valores medios para tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

Elemento traza añadido (mmol L ⁻¹)	Desorción de Cr (mmol kg ⁻¹)	Desorción de Cr (%)	Desorción de F (mmol kg ⁻¹)	Desorción de F (%)	Desorción de Cd (mmol kg ⁻¹)	Desorción de Cd (%)	Desorción de Pb (mmol kg ⁻¹)	Desorción de Pb (%)	
Concha de mejillón	0.5	0.367	69.7	0.705	26.1	0.03	0.62	0.01	0.25
	1.5	0.016	100	1858	24.0	0.04	0.27	0.02	0.13
	3	2583	96.3	3411	22.0	0.04	0.13	0.02	0.05
	6	4892	55.1	5843	22.5	0.05	0.08	0.03	0.04
Corteza de pino	0.5	0.068	1.4	0.542	15.1	0.07	1.4	0.01	0.26
	1.5	0.175	1.2	1558	14.3	0.40	2.9	0.04	0.26
	3	0.235	0.8	2684	13.2	2.05	9.5	0.25	0.87
	6	0.274	0.5	3842	10.3	3.95	14.2	2.32	4.45
Residuo de cáñamo	0.5	0.939	95.5	0.737	40.8	0.08	1.72	0.16	3.7
	1.5	1838	100	1711	43.1	0.24	1.69	0.41	2.9
	3	1923	100	4316	51.0	0.47	1.68	0.50	1.7
	6	8213	90.9	9264	59.0	0.84	1.46	0.89	1.5
Ceniza de roble	0.5	0.368	28.7	0.489	14.1	0.001	0.013	0.008	0.16
	1.5	1463	50.7	1211	12.0	0.001	0.004	0.009	0.06
	3	2786	29.5	2074	11.1	0.001	0.002	0.010	0.03
	6	5010	28.6	4206	11.7	0.001	0.001	0.011	0.02
Paja de trigo	0.5	1.39	96.2	2.24	49.4	-	-	-	-
	1.5	4.59	83.1	5.40	53.6	-	-	-	-
	3	9.19	100	15.65	97.4	-	-	-	-
	6	22.76	100	34.67	100	-	-	-	-

5.2.5.3 Desorción de Cr(VI) y F en los suelos y material pirítico enmendados con bioadsorbentes.

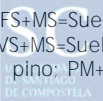
Los materiales que más incrementaron la adsorción del Cr(VI) y F⁻ fueron los que también causaron la mayor disminución de la desorción de Cr(VI) y F⁻, por lo que los mecanismos que explican una mayor adsorción también explicarían una menor desorción. De las tres enmiendas empleadas, la corteza de pino es que la presenta una mayor reducción en la desorción de Cr(VI) por parte de los dos suelos y del material pirítico. La ceniza de roble también disminuye la desorción mientras que la concha de mejillón incrementa la desorción de Cr(VI) cuando se aplica sobre ambos suelo. Estudios realizados con sedimentos por Cao et al. (2021) indican que la adsorción de Cr(VI) es más alta en materiales de grano fino y que presenten un alto contenido de minerales arcillosos. La fracción de grano fino que suele estar presente en los mecanismos de adsorción en el suelo está formada por los minerales de arcilla, óxidos de Fe/Al no cristalinos y la materia orgánica que, como se ha visto previamente, son los componentes que más influyen en los procesos de adsorción de los materiales estudiados. La desorción de Cr(VI) puede ser baja cuando el mecanismo de adsorción favorece que los iones de Cr(VI) se integren en la red

cristalina del adsorbente a través de enlaces químicos, de modo que esta adsorción es más irreversible que cuando el mecanismo de adsorción es por atracción electrostática, al tratarse de enlaces débiles (Demir, 2015; Sun et al., 2019).

Con respecto a la desorción de F^- , las diferencias en el porcentaje de adsorción no son tan acusadas como para el $Cr(VI)$, aunque los valores más bajos se obtienen en el suelo forestal con concha y con corteza de pino, así como en el material pirítico más concha (Tabla 6).

Tabla 6. Desorción de elementos traza (mmol kg^{-1} y %) del suelo forestal, suelo de viñedo y material pírítico no enmendados y enmendados. Valores medios para tres réplicas con coeficientes de variación siempre < 5%.

	Elemento traza añadido (mmol L^{-1})	Desorción de Cr (mmol kg^{-1})	Desorción de Cr (%)	Desorción de F (mmol kg^{-1})	Desorción de F (%)		Desorción de Cd (mmol kg^{-1})	Desorción de Cd (%)	Desorción de Pb (mmol kg^{-1})	Desorción de Pb (%)
FS+MS	0.5	5.571	76.4	0.732	16.2	FS+MS	0.01	0.3	0.01	0.16
	1.5	5.626	78.2	1.174	8.5		0.09	0.6	0.01	0.09
	3	19.594	73.6	2.116	7.8		0.27	1.0	0.02	0.06
	6	53.590	75.0	4.300	12.0		1.19	2.6	0.04	0.06
FS+OA	0.5	2.077	24.6	1.753	63.1	FS+OA	0.01	0.2	0.01	0.24
	1.5	2.270	32.9	4.869	52.3		0.08	0.5	0.03	0.17
	3	22.607	23.5	7.264	36.5		0.27	0.9	0.02	0.08
	6	44.611	27.6	12.106	31.5		1.19	2.4	0.03	0.04
FS+PB	0.5	4.550	17.8	0.574	13.1	FS+HW	0.08	1.7	0.01	0.24
	1.5	11.923	18.7	0.947	6.8		0.33	2.6	0.02	0.12
	3	19.615	16.6	2.263	8.3		1.21	5.4	0.05	0.17
	6	38.591	18.1	3.921	7.2		2.46	7.1	0.57	1.04
VS+MS	0.5	3.593	69.7	0.700	28.2	VS+MS	0.08	1.8	0.01	0.17
	1.5	4.258	65.4	2.279	44.2		0.26	2.1	0.01	0.08
	3	12.247	53.7	4.095	25.4		0.73	3.4	0.05	0.17
	6	48.309	49.9	7.737	25.4		1.69	5.2	0.24	0.50
VS+OA	0.5	3.248	50.0	0.795	21.8	VS+OA	0.03	0.5	0.02	0.31
	1.5	4.326	48.8	1.826	16.3		0.09	0.6	0.04	0.23
	3	10.096	43.9	3.463	16.2		0.23	0.8	0.04	0.14
	6	41.062	42.3	6.158	15.7		0.77	1.6	0.03	0.06
VS+PB	0.5	0.345	0.7	0.800	24.8	VS+HW	0.21	5.1	0.02	0.33
	1.5	1.733	1.5	2.179	22.8		0.86	7.4	0.04	0.29
	3	10.000	4.6	4.369	19.8		1.93	11.1	0.22	0.84
	6	27.831	6.3	8.369	20.0		3.67	14.6	1.54	3.45
PM+MS	0.5	0.273	0.6	0.219	4.5	PM+MS	0.22	8.0	0.00	0.09
	1.5	4.159	2.9	1.074	7.4		0.85	7.6	0.01	0.06
	3	22.153	9.1	3.169	11.0		1.23	7.2	0.07	0.23
	6	54.067	14.4	8.159	14.7		3.83	16.1	0.12	0.21
PM+OA	0.5	0.926	1.9	0.503	10.9	PM+OA	0.04	0.7	0.01	0.10
	1.5	7.402	5.5	1.774	12.7		0.18	1.4	0.01	0.05
	3	21.312	9.0	3.579	13.0		4.02	20.9	0.02	0.07
	6	39.124	10.6	3.790	6.7		1.86	6.6	0.13	0.22
PM+PB	0.5	0.319	0.6	0.616	15.3	PM+HW	0.56	25.2	0.07	1.44
	1.5	0.369	0.2	1.521	12.4		1.57	25.0	0.47	3.26
	3	1.457	0.5	2.874	11.7		4.03	30.8	1.04	4.11
	6	7.737	1.5	5.790	11.3		3.01	7.8	2.75	5.58

U  FS+MS=Suelo forestal + concha de mejillón; FS+OA=Suelo forestal + ceniza de roble; FS+PB=Suelo forestal + corteza de pino; VS+MS=Suelo de viñedo + concha de mejillón; VS+OA=Suelo de viñedo + ceniza de roble; VS+PB=Suelo de viñedo + corteza de pino; PM+MS=Material pírítico + concha de mejillón; PM+OA=Material pírítico + ceniza de roble; MP+PB=Material pírítico + corteza de pino

En el caso de Cd y Pb, todas las enmiendas disminuyen la desorción, siendo las más efectivas la ceniza de roble y la concha de mejillón. Para el Cd, cabe resaltar la fuerte disminución en la desorción que se observa en el material pirítico después de ser enmendado con concha de mejillón o ceniza de roble, pues en ningún caso se libera más del 21% del Cd añadido (Tabla 6), mientras que antes de la enmienda la desorción en este material era muy elevada, entre 54% y el 76% del Cd añadido. La enmienda con el residuo de cáñamo también causó un descenso en la desorción de Cd, siendo más efectiva en el suelo forestal (siempre $< 7.2\%$). Con respecto al Pb, las enmiendas disminuyen la desorción en todos los materiales y los valores fueron menores que para el Cd. La ceniza de roble y la concha del mejillón son las enmiendas que causan un mayor descenso en la desorción de Pb, siendo los porcentajes de desorción $< 1\%$ para cualquier concentración de Pb añadida. Fernández-Calviño et al. (2016, 2017) detectaron un claro descenso en la desorción de Cd y Pb después de enmendar muestras de material pirítico con concha de mejillón o corteza de pino, que relacionaron con una reducción en las fracciones solubles y un aumento en las fracciones menos móviles de ambos metales. Considerando los resultados conjuntos de adsorción y desorción para estos elementos, está claro que los subproductos usados (especialmente la concha de mejillón y la ceniza de roble) podrían ser apropiados para reducir la movilidad del Cd y del Pb en suelos contaminados, disminuyendo, de este modo, los riesgos de toxicidad.

6. CONCLUSIONES

6 CONCLUSIONES.

A partir de los resultados obtenidos sobre los procesos de adsorción/desorción de P y varios elementos traza (Cr(VI), F, As, Cd, Pb y Ni) en dos suelos (forestal y de viñedo), material pirítico y varios subproductos utilizados como bioadsorbentes, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. El material pirítico y la ceniza de calcinación de concha de mejillón presentaron la mayor adsorción de P de todos los materiales estudiados, incluso para las mayores concentraciones de P añadido (>95%) La concha de mejillón de tamaño fino, el suelo forestal y las mezclas de residuos también presentaron una elevada capacidad de adsorción de P (entre el 70-90% con las mayores dosis añadidas, mientras que la capacidad de adsorción del resto de materiales es claramente menor (<50%), especialmente el serrín de pino.
2. La influencia del pH en la adsorción de P resultó ser muy dependiente del material adsorbente, con valores óptimos de adsorción en un amplio rango de pH (4 y 12). Los estudios relacionados con el efecto del tiempo de incubación indican que la concha de mejillón, la ceniza de concha, el material pirítico y el suelo forestal mostraron una adsorción de P muy rápida, alcanzando valores máximos en 24 h, que se mantuvieron desde ese momento; sin embargo, el material granítico, los finos de pizarra, el suelo de viñedo, y serrín mostraron una adsorción de P más lenta, la cual seguía aumentando un mes después de iniciar la incubación.
3. La corteza de pino mostró la mayor adsorción y la menor desorción de Cr(VI) (adsorción > 97%, desorción < 1.5%) seguida por el material pirítico (adsorción 55-98%, desorción 0.6-9%); el resto de materiales adsorben menos del 36% del Cr, presentando además una alta desorción. Respecto al F, suelo forestal, material pirítico y algunos bioadsorbentes (corteza de pino; ceniza de roble y paja de trigo) presentaron porcentajes moderados de adsorción y desorción de F⁻ obteniéndose los peores resultados para el suelo de viñedo y, especialmente, para los residuos de cáñamo (adsorción 26-36%, desorción 41-59%).
4. Los mejores adsorbentes de Cd y Pb fueron los que presentaron el pH más alto (ceniza de roble, la concha de mejillón, el residuo de cáñamo), los cuales retienen casi la totalidad de Cd y Pb añadidos. El suelo forestal presenta mayor adsorción y menor desorción que el de viñedo; el material pirítico es el que presenta los peores resultados de adsorción, especialmente para Cd (adsorción menor del 30% y desorción mayor del 70% para las mayores concentraciones de Cd añadido). La adsorción de Ni²⁺ fue notable en la paja de trigo (entre 61.3%-67.5%) y casi inexistente la del As(V) en este material.
5. El pH influye en la adsorción de los elementos traza estudiados debido a su efecto sobre el tipo de carga que presentan los componentes de carga variable y sobre los mecanismos de adsorción, de modo que los solubles en forma aniónica (Cr(VI) y F) se adsorben más a valores de pH ácidos, mientras que los metales catiónicos (Cd y Pb) presentan una mayor adsorción a pH más elevados.

6. Los ajustes de los datos de adsorción de P y elementos traza a los modelos más utilizados indican que no se prevé una saturación de las superficies de adsorción de estos suelos y bioadsorbentes por adición de estos elementos, ya que la adsorción se ajustó bien, en general, al modelo de Freundlich, aunque la adsorción de Cr(VI) en el residuo de cáñamo y de As en la paja no se ajustó a ninguno de los modelos.
7. La adición de enmiendas basadas en bioadsorbentes a ambos suelos y al material pirítico, resultó, generalmente, positiva para aumentar la adsorción y disminuir la desorción de los elementos traza estudiados. En el caso del Cr(VI), la enmienda más efectiva fue la corteza de pino, especialmente en el suelo de viñedo. En cuanto al F, la ceniza de roble en el material pirítico y la corteza de pino en los dos suelos, fueron las que dieron los mejores resultados. Respecto a Cd y Pb, la adición de la ceniza de roble a ambos suelos y material pirítico, resultó la más efectiva.
8. Los resultados podrían ser de utilidad para el control de elevadas concentraciones de P y de diferentes elementos traza tanto en suelos como en aguas. Así, en áreas con problemas de fosfatos, la utilización de ceniza de concha, de las mezclas de residuos y de la concha de mejillón podría dificultar los procesos de eutrofización. En zonas contaminadas por Cr, la corteza de pino sería un magnífico adsorbente de este elemento, mientras, en zonas con problemas de F^- , la mayoría de los bioadsorbentes estudiados serían útiles para su control, de forma especial la paja de trigo. Finalmente, el uso de los bioadsorbentes más alcalinos (concha de mejillón y cenizas de roble) se aconsejaría para problemas de exceso de Cd y Pb.
9. De modo general, esta investigación podría ser de utilidad a la hora de prevenir y controlar la contaminación por P y diferentes elementos traza de alta toxicidad en suelos y aguas, evitando su entrada en la cadena trófica y favoreciendo a su vez el reciclado y valoración de subproductos agroforestales y de la industria alimentaria.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Abbas, S. H., Ismail, I. M., Mostafa, T. M., & Sulaymon, A. H. (2014). Biosorption of heavy metals: a review. *Journal of Chemical Science and Technology*, 3, 74-102.
- Abeynaike, A., Wang, L., Jones, M. I., & Patterson, D. A. (2011). Pyrolysed powdered mussel shells for eutrophication control: effect of particle size and powder concentration on the mechanism and extent of phosphate removal. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 6, 231-243.
- Adamse, P., Van der Fels-Klerx, H. J., & de Jong, J. (2017). Cadmium, lead, mercury and arsenic in animal feed and feed materials—trend analysis of monitoring results. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 34, 1298-1311.
- Adelagun, R. O. A. (2016). Technological Options for Phosphate Removal and Recovery from Aqua System: A Review. *Chem Sci Rev Lett* 2016, 5, 19-34.
- Adeyuyi, A. (2020). Chemically modified biosorbents and their role in the removal of emerging pharmaceutical waste in the water system. *Water*, 12, 1551.
- Adler, E. (1977). Lignin chemistry past, present and future. *Wood Science and Technology*, 11, 169-218.
- Adriano, D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. In *Trace Elements in Terrestrial Environments*. 2nd Edn. Springer, New York.
- Agbenin, J. (1995). Phosphorus sorption by three cultivated savanna alfisols as influenced by pH. *Fertilizer Research*, 44, 107–112.
- Agrelli, D., Caporale, A. G., & Adamo, P. (2020). Assessment of the Bioavailability and Speciation of Heavy Metal(loid)s and Hydrocarbons for Risk-Based Soil Remediation. *Agronomy*, 10, 1440.
- Ahmed, F., & Ishiga, H. (2006). Trace elements in the terrestrial environment. Biogeochemistry, bioavailability and risk of metals. (2nd ed.). Springer-Verlag, New York, 880 pp.
- Ajmal, Z., Muhmood, A., Usman, M., Kizito, S., Lu, J., Dong, R., & Wu, S. (2018). Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: adsorption, desorption and regeneration characteristics. *Journal of colloid and interface science*, 528, 145-155.
- Aksu, Z., & Akpınar, D. (2001). Competitive biosorption of phenol and chromium (VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 7, 183-193.
- Al-Battashi, H., Joshi, S. J., Pracejus, B., & Al-Ansari, A. (2016). The geomicrobiology of chromium (VI) pollution: microbial diversity and its bioremediation potential. *The Open Biotechnology Journal*, 10, 379-389.
- Alejano, L., Perucho, A., Olalla, C., & Jiménez, R. (2014). *Rock Engineering and Rock Mechanics: Structures in and on Rock Masses*. London, UK: CRC Press.
- Alexandratos, V. G., Elzinga, E. J., & Reeder, R. J. (2007). Arsenate uptake by calcite: macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 4172-4187.

- Alloway, B. (1995). Heavy metals in soils (2nd ed.). London, UK: Blackie Academic and Professional.
- Alloway, B., & Ayres, D. C. (1997). Chemical principles of environmental pollution. CRC press.
- Alvarez, E., Perez, A., & Calvo, R. (1993). Aluminium speciation in surface waters and soil solutions in areas of sulphide mineralization in Galicia (NW Spain). *Science of the Total Environment*, 133, 17-37.
- Álvarez, E., Monterroso, C., & Marcos, M. F. (2002). Aluminium fractionation in Galician (NW Spain) forest soils as related to vegetation and parent material. *Forest Ecology and Management*, 166, 193-206.
- Álvarez, E., Marcos, M. F., Vaamonde, C., & Fernández-Sanjurjo, M. J. (2003). Heavy metals in the dump of an abandoned mine in Galicia (NW Spain) and in the spontaneously occurring vegetation. *Science of the Total Environment*, 313, 185-197.
- Álvarez, E., Fernández-Sanjurjo, M. J., Núñez, A., Seco, N., & Corti, G. (2012). Aluminium fractionation and speciation in bulk and rhizosphere of a grass soil amended with mussel shells or lime. *Geoderma*, 173, 322-329.
- Álvarez-Ayuso, E., & Nugteren, H. W. (2005). Purification of chromium (VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined Mg-Al-CO₃-hydrotalcite. *Water Research*, 39, 2535-2542.
- Álvarez-Ayuso, E., Otones, V., Murciego, A., García-Sánchez, A., & Santa Regina, I. (2012). Antimony, arsenic and lead distribution in soils and plants of an agricultural area impacted by former mining activities. *Science of the Total Environment*, 439, 35-43.
- Alves, V. M. C., Novais, R. D., Oliveira, M. F. G., & Barros, N. F. (1996). Efeito da omissão de fósforo na absorção de nitrogênio por híbridos de milho (*Zea mays*, L.). *Revista Ceres*, 43, 435-443.
- Amin, H., Arain, B.A., Amin, F., & Surhio, M.A. (2013). Phytotoxicity of chromium on germination, growth and biochemical attributes of *Hibiscus esculentus* L. *American Journal of Plant Sciences*, 4, 41293.
- Anderson, D. M., & Lindquist, N. L. (1985). Time-course measurements of phosphorus depletion and cyst formation in the dinoflagellate *Gonyaulax tamarensis* Lebour. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 86, 1-13.
- Antoniadis, V., Tsadilas, C. D., & Ashworth, D. J. (2007). Monometal and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge-amended soil. *Chemosphere*, 68, 489-494.
- Appel, C., & Ma, L. (2002). Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. *Journal of Environmental Quality*, 31, 581-589.
- Appel, C., Ma, L. Q., Rhue, R. D., & Reve, W. (2008). Sequential sorption of lead and cadmium in three tropical soils. *Environmental Pollution*, 155, 132-140.
- Arai, Y., & Sparks, D. L. (2007). Phosphate reaction dynamics in soils and soil components: A multiscale approach. *Advances in Agronomy*, 94, 135-179.
- Arnesen, A. K. M. (1997). Availability of fluoride to plants grown in contaminated soils. *Plant and soil*, 191, 13-25.

- Arnesen, A. K., & Krogstad, T. (1998). Sorption and desorption of fluoride in soil polluted from the aluminium smelter at Årdal in Western Norway. *Water, Air, and Soil Pollution*, 103, 357-373.
- Artioli Y. (2008). Adsorption. *Encyclopedia of Ecology Fath*, S.E.J.D. (Ed.). Academic Press: Oxford; 60–65.
- Asomaning, S. K. 2020. Processes and factors affecting phosphorus sorption in soils. In *Sorption in 2020s*; IntechOpen: London, UK
- Awan, A. B. (2015). Efecto de Cal en la Disponibilidad de Fósforo en los Suelos de El Zamorano. *Ceiba*, 10, 62-67.
- Babula, P., Adam, V., Opatrilova, R., Zehnalek, J., Havel, L., & Kizek, R. (2009). Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review. *Organic farming, pest control and remediation of soil pollutants*, 275-317.
- Bae, J., Benoit, D. L., & Watson, A. K. (2016). Effect of heavy metals on seed germination and seedling growth of common ragweed and roadside ground cover legumes. *Environmental Pollution*, 213, 112–118.
- Ball, J. W., & Izbicki, J. A. (2004). Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California. *Applied Geochemistry*, 19, 1123-1135.
- Ballesta, R. J. (2017). *Introducción a la contaminación de suelos*. Mundi-Prensa Libros.
- Barrow, N. J., & Ellis, A. S. (1986). Testing a mechanistic model. III. The effects of pH on fluoride retention by a soil. *Journal of Soil Science*, 37(2), 287-293.
- Bartucca, M. L., Mimmo, T., Cesco, S., & Del Buono, D. (2016). Nitrate removal from polluted water by using a vegetated floating system. *Science of the Total Environment*, 542, 803-808.
- Bashir, A.; Malik, L. A.; Ahad, S.; Manzoor, T.; Bhat, M. A.; Dar, G.; Pandith, A. H. (2019). Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods. *Environ. Chem. Lett.* 2019, 17, 729–754
- Baur WH, Onishi BMH (1969) Arsenic. In: Wedepohl KH (ed) *Handbook of geochemistry*. Springer, Berlin Heidelberg New York.
- Baytak, S., & Türker, A. R. (2005). Determination of iron (III), cobalt (II) and chromium (III) in various water samples by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by means of *Saccharomyces carlsbergensis* immobilized on amberlite XAD-4. *Microchimica Acta*, 149, 109-116.
- Bayuo, J., Abukari, M. A., & Pelig-Ba, K. B. (2019). Equilibrium isotherm studies for the sorption of hexavalent chromium (VI) onto groundnut shell. *IOSR J Appl Chem (IOSR-JAC)*, 11(12), 40-46.
- Beauchemin, S., Hesterberg, D., Chou, J., Beauchemin, M., Simard, R. R., & Sayers, D. E. (2003). Speciation of phosphorus in phosphorus-enriched agricultural soils using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and chemical fractionation. *Journal of Environmental Quality*, 32, 1809-1819.
- Bechmann, M. E., & Bøe, F. (2021). Soil tillage and crop growth effects on surface and subsurface runoff, loss of soil, phosphorus and nitrogen in a cold climate. *Land*, 10, 77.

- Begum, W., Rai, S., Banerjee, S., Bhattacharjee, S., Mondal, M. H., Bhattarai, A., & Saha, B. (2022). A comprehensive review on the sources, essentiality and toxicological profile of nickel. *RSC advances*, 12, 9139-9153.
- Belkin HE, Zheng B, & Finkelman RB (2000) Human health effects of domestic combustion of coal in rural China: a causal factor for arsenic and fluorine poisoning. In: 2nd World Chinese Conference on Geological Sciences Extended Abstracts, Stanford University, Stanford, CA, pp 522–524.
- Bell, J., Ma, X., McDonald, T. J., Huang, C. H., & Sharma, V. K. (2022). Overlooked Role of Chromium (V) and Chromium (IV) in Chromium Redox Reactions of Environmental Importance. *ACS ES&T Water*, 2, 932–942.
- Bendjabeur, S., Zouaghi, R., Kaabeche, O. N. H., & Sehili, T. (2017). Parameters affecting adsorption and photocatalytic degradation behavior of gentian violet under UV irradiation with several kinds of TiO₂ as a photocatalyst. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 15(4).
- Benítez-Campo, N. (2011). Producción limpia y biorremediación para disminución de la contaminación por cromo en la industria de curtiembres. *Ambiente y sostenibilidad*, 1, 25-31.
- Berkowitz, J., Anderson, M. A., & Amrhein, C. (2006). Influence of aging on phosphorus sorption to alum floc in lake water. *Water Research* 40, 911-916.
- Berthold, M., Wulff, R., Reiff, V., Karsten, U., Nausch, G., & Schumann, R. (2019). Magnitude and influence of atmospheric phosphorus deposition on the southern Baltic Sea coast over 23 years: implications for coastal waters. *Environmental Sciences Europe*, 31, 1-11.
- Bhalerao, S. A., & Sharma, A. S. (2015). Chromium: as an environmental pollutant. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4, 732-746.
- Bhaumik, M., Maity, A., Srinivasu, V. V., & Onyango, M. S. (2012). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers. *Chemical Engineering Journal*, 181, 323-333.
- Blagojević, S. D., Jakovljević, M. D., & Radulović, M. (2002). Content of fluorine in soils in the vicinity of aluminium plant in Podgorica. *Journal of Agricultural Sciences (Belgrade)*, 47, 1-8.
- Bibi, S., Kamran, M. A., Sultana, J., & Farooqi, A. (2017). Occurrence and methods to remove arsenic and fluoride contamination in water. *Environmental chemistry letters*, 15, 125-149.
- Bilal, M., Ihsanullah, I., Younas, M., & Shah, M. U. H. (2021). Recent advances in applications of low-cost adsorbents for the removal of heavy metals from water: A critical review. *Separation and Purification Technology*, 278, 119510
- Boardman, J. (1990). Soil erosion on the South Downs: a review. In *Soil erosion on agricultural land. Proceedings of a workshop sponsored by the British Geomorphological Research Group, Coventry, UK, January 1989.* (pp. 87-105). John Wiley & Sons Ltd.
- Boddu, V., Abburi, K., Talbott, J., & Smith, E. (2003). Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environmental Science & Technology*, 37, 4449-4456.

- Boyle, R. W., & Jonasson, I. R. (1973). The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration*, 2, 251-296.
- Brady, N. C., & Weil, R. R. (2002). *The nature and properties of soils*. New Jersey: Prentice Hall.
- Brahman, K. D., Kazi, T. G., Afridi, H. I., Naseem, S., Arain, S. S., & Ullah, N. (2013). Evaluation of high levels of fluoride, arsenic species and other physicochemical parameters in underground water of two sub districts of Tharparkar, Pakistan: a multivariate study. *Water research*, 47(3), 1005-1020.
- Brás, I., Teixeira-Lemos, L., Alves, A., & Pereira, M. (2004). Application of pine bark as a sorbent for organic pollutants in effluents. *Management of Environmental Quality*, 15, 491-501.
- Brougham, K. M., Roberts, S. R., Davison, A. W., & Port, G. R. (2013). The impact of aluminium smelter shut-down on the concentration of fluoride in vegetation and soils. *Environmental Pollution*, 178, 89-96.
- Buckingham, S. E., Neff, J., Titiz-Maybach, B., & Reynolds, R. L. (2010). Chemical and textural controls on phosphorus mobility in drylands of southeastern Utah. *Biogeochemistry*, 100, 105-120.
- Buczko, U., & Kuchenbuch, R. O. (2007). Phosphorus indices as risk-assessment tools in the USA and Europe—a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 170, 445-460.
- Bueis, T., Turrión, M. B., Bravo, F., Pando, V., & Muscolo, A. (2018). Factors determining enzyme activities in soils under *Pinus halepensis* and *Pinus sylvestris* plantations in Spain: a basis for establishing sustainable forest management strategies. *Annals of Forest Science*, 75, 1-13.
- Bunce, J. T., Ndam, E., Ofiteru, I. D., Moore, A., & Graham, D. W. (2018). A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small-scale domestic wastewater treatment systems. *Frontiers in Environmental Science*, 6, 8.
- Bundschuh, J., Schneider, J., Alam, M. A., Niazi, N. K., Herath, I., Parvez, F., Tomaszewska, b., Guilherme, L. R. G., Maity, J. P., López, D. L., Cirelli, A. F.; Pérez-Carrera, A., Morales-Simfors, Alarcón-Herrera, M., Baisch, P., Mohan, D., & Mukherjee, A. (2021). Seven potential sources of arsenic pollution in Latin America and their environmental and health impacts. *Science of the Total Environment*, 780, 146274.
- Buol, S. W., Sanchez, P. A., Cate Jr, R. B., & Granger, M. A. (1975). Soil fertility capability classification. *Soil management in tropical America*, 126-141.
- Campos, M., Antonangelo, J. A., & Alleoni, L. R. (2016). Phosphorus sorption index in humid tropical soils. *Soil and Tillage Research*, 156, 110-118.
- Cañizares-Villanueva, R. O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42, 131-143.
- Cao, X., Ma, L. Q., & Shiralipour, A. (2003). Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator, *Pteris vittata* L. *Environmental Pollution*, 126, 157-167.

- Cao, Y., Dong, S., Dai, Z., Zhu, L., Xiao, T., Zhang, X., Yin, S. & Soltanian, M. R. (2021). Adsorption model identification for chromium (VI) transport in unconsolidated sediments. *Journal of Hydrology*, 598, 126228.
- Caravelli, A. H., Contreras, E. M., & Zaritzky, N. E. (2010). Phosphorous removal in batch systems using ferric chloride in the presence of activated sludges. *Journal of hazardous materials*, 177, 199-208.
- Carreira, J. A., Vinegla, B., & Lajtha, K. (2006). Secondary CaCO₃ and precipitation of P–Ca compounds control the retention of soil P in arid ecosystems. *Journal of Arid Environments*, 64, 460-473.
- Carvalho, D. C., Coelho, L. M., Acevedo, M. S. M., & Coelho, N. M. (2015). The oligoelements. *Handbook of mineral Elements in Food*, 109-122.
- Catrambone, M., Canepari, S., Perrino, C. (2013). Determination of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in atmospheric aerosol samples. *E3S Web Conf.* 1 07005
- Cela-Dablanca, R., Barreiro, A., Ferreira-Coelho, G., Campillo-Cora, C., Pérez-Rodríguez, P., Arias-Estévez, M., Núñez-Delgado, A.; Álvarez-Rodríguez, E. & Fernández-Sanjurjo, M. J. (2022). Cu and As (V) Adsorption and Desorption on/from Different Soils and Bio-Adsorbents. *Materials*, 15, 5023.
- Cempel, M., & Nikel, G. J. P. J. S. (2006). Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15, 375–382.
- Chakrabarti, S., & Patra, P. K. (2013). Effect of fluoride on superoxide dismutase activity in four common crop plants. *Fluoride*, 46, 59-62.
- Chakraborty, R., Asthana, A., Singh, A. K., Verma, R., Sankarasubramanian, S., Yadav, S., Carabineiro, S.A.C., & Susan, M. A. B. H. (2022). Chicken feathers derived materials for the removal of chromium from aqueous solutions: kinetics, isotherms, thermodynamics and regeneration studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43(3), 446-460.
- Chang, L. L., Howie, R.A., Zussman, J. (1998) *Rock forming minerals*, vol 5B: non-silicates, (2nd ed.). Bath, UK: The Geological Society.
- Chatterjee, A., Lal, R., Wielopolski, L., Martin, M. Z., & Ebinger, M. H. (2009). Evaluation of different soil carbon determination methods. *Critical Reviews in Plant Science* 28, 164-178.
- Chaudhary, V., Sharma, M., & Yadav, B. S. (2008). Assessment of water fluoride toxicity levels in northwest Rajasthan, India. *Fluoride*, 41, 212-5
- Chaudhary, K., Jan, S., & Khan, S. (2016). Heavy metal ATPase (HMA2, HMA3, and HMA4) genes in hyperaccumulation mechanism of heavy metals. *Plant Metal Interaction*, 545-556.
- Chen, C., Liu, H., Chen, T., Chen, D., & Frost, R. L. (2015). An insight into the removal of Pb (II), Cu (II), Co (II), Cd (II), Zn (II), Ag (I), Hg (I), Cr (VI) by Na (I)-montmorillonite and Ca (II)-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 118, 239-247.
- Chen, G., Shah, K. J., Shi, L., & Chiang, P. C. (2017). Removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by synthetic mineral adsorbent: performance and mechanisms. *Applied Surface Science*, 409, 296-305.

- Choi, M. Y., Lee, C. G., & Park, S. J. (2022). Conversion of organic waste to novel adsorbent for fluoride removal: Efficacy and mechanism of fluoride adsorption by calcined *Venerupis philippinarum* Shells. *Water, Air, & Soil Pollution*, 233, 1-18.
- Choubisa, S. L. (2018). A brief and critical review on hydrofluorosis in diverse species of domestic animals in India. *Environmental geochemistry and health*, 40, 99-114.
- Choudhary, S., Rani, M., Devika, O. S., Patra, A., Singh, R. K., & Prasad, S. K. (2019). Impact of fluoride on agriculture: A review on its sources, toxicity in plants and mitigation strategies. *Int J Chem Stud*, 7, 1675-1680.
- Chowdhury, R., Moore, G., Weatherley, A., & Arora, M. (2017). Key sustainability challenges for the global phosphorus resource, their implications for global food security, and options for mitigation. *Journal of Cleaner Production*, 140, 945-963.
- Choudhury, P., Mondal, P., Majumdar, S., Saha, S., & Sahoo, G. C. (2018). Preparation of ceramic ultrafiltration membrane using green synthesized CuO nanoparticles for chromium (VI) removal and optimization by response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*, 203, 511-520.
- Chu, Y. B., Li, M., Liu, J. W., Xu, W., Cheng, S. H., & Zhao, H. Z. (2018). Molecular insights into the mechanism and the efficiency-structure relationship of phosphorus removal by coagulation. *Water research*, 147, 195-203.
- Clemens, S., & Ma, J.F. (2016). Toxic heavy metal and metalloid accumulation in crop plants and foods. *Annual Review of Plant Biology*, 67, 489-512.
- Clemente, R., Hartley, W., Riby, P., Dickinson, N. M., & Lepp, N. W. (2010). Trace element mobility in a contaminated soil two years after field-amendment with a greenwaste compost mulch. *Environmental pollution*, 158, 1644-1651.
- Coelho, G., Gonçalves, A. J., Tarley, C., Casarin, J., Nacke, N., & Francziskowski, M. (2014). Coelho, G. F., Gonçalves Jr, A. C., Tarley, C. R. T., Casarin, J., Nacke, H., & Francziskowski, M. A. (2014). Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L. *Ecological Engineering*, 73, 514-525.
- Collavino, M. M., Sansberro, P. A., Mroginski, L. A., & Aguilar, O. M. (2010). Comparison of in vitro solubilization activity of diverse phosphate-solubilizing bacteria native to acid soil and their ability to promote *Phaseolus vulgaris* growth. *Biology and fertility of soils*, 46, 727-738.
- Coman, V., Robotin, B., & Ilea, P. (2013). Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 73, 229-238.
- Commision of European Communities, 1979.
- Condron, L. M., Turner, B. L., & Cade-Menun, B. J. (2005). Chemistry and dynamics of soil organic phosphorus. *Phosphorus: Agriculture and the Environment*, 46, 87-121.
- Correll, D. (1998). The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters, a review. *Journal of Environmental Quality*. 27, 261-266.
- Corti, G., Agnelli, A., Cuniglio, R., Sanjurjo, M. F., & Cocco, S. (2005). Characteristics of rhizosphere soil from natural and agricultural environments. In *Biogeochemistry of trace elements in the rhizosphere* (pp. 57-128). Elsevier.

- Cox, W. J., & Jones, L. T. (1981). Fluoride toxicity in grape vines: a case study.
- Criscuoli, A., & Figoli, A. (2019). Pressure-driven and thermally-driven membrane operations for the treatment of arsenic-contaminated waters: A comparison. *Journal of Hazardous Materials*, 370, 147-155.
- Cruz-Lopes, L., Macena, M., Esteves, B., & Santos-Vieira, I. (2022). Lignocellulosic materials used as biosorbents for the capture of nickel (II) in aqueous solution. *Applied Sciences*, 12, 933.
- Cui, H., Li, Q., Gao, S., & Shang, J. (2012). Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1418-1427.
- Cui, Y. J., Zhu, Y. G., Zhai, R. H., Chen, D. Y., Huang, Y. Z., Qiu, Y., & Liang, J. Z. (2004). Transfer of metals from soil to vegetables in an area near a smelter in Nanning, China. *Environment International*, 30, 785-791.
- Currie, J. A., Harrison, N. R., Wang, L., Jones, M. I., & Brooks, M. S. (2007). A preliminary study of processing seafood shells for eutrophication control. *Asia-Pacific. Journal of Chemical Engineering*, 2, 460-467.
- Cutillas-Barreiro, L., Ansias-Manso, L., Fernández-Calviño, D., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J., Fernández-Sanjurjo, M., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A. (2014). Pine bark as bio-adsorbent for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn: Batch-type and stirred flow chamber experiments. *Journal of Environmental Management*, 144, 258-264.
- Cutillas-Barreiro, L., Paradelo, R., Igrexas-Soto, A., Núñez-Delgado, A., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Garrote, G., Nóvoa-Muñoz, J.C., & Arias-Estévez, M. (2016). Valorization of biosorbent obtained from a forestry waste: competitive adsorption, desorption and transport of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 131, 118–126.
- D'Alessandro, W., Bellomo, S., & Parello, F. (2012). Fluorine adsorption by volcanic soils at Mt. Etna, Italy. *Applied geochemistry*, 27, 1179-1188.
- Dang, V., Doan, H., Dang-Vu, T., & Lohi, A. (2009). Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw. *Bioresource technology*, 100, 211-219.
- Dlapa, P., Bodí, M.B., Mataix-Solera, J., Cerdà, A., Doerr, S.H. 2013. FT-IR spectroscopy reveals that ash water repellency is highly dependent on ash chemical composition. *Catena* 108, 35-43.
- Das, J., Patra, B. S., Baliarsingh, N., & Parida, K. M. (2006). Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Applied Clay Science* 32, 252-260.
- Davidson, C. I., & Wu, Y. L. (1990). Dry deposition of particles and vapors. *Acidic Precipitation*, 103-216.
- Davis, T. A., Volesky, B., & Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37, 4311-4330.
- Dawood, M. F., Tahjib-Ul-Arif, M., Sohag, A. A. M., & Abdel Latef, A. A. H. (2022). Fluoride mitigates aluminum-toxicity in barley: morpho-physiological responses and biochemical mechanisms. *BMC plant biology*, 22, 1-17.

- Deda, A., Alushllari, M., & Mico, S. (2019). Measurement of heavy metal concentrations in groundwater. In AIP conference proceedings (Vol. 2109, No. 1, p. 100001). AIP Publishing LLC.
- Demir, F. (2015). Experimental studies on the desorption of adsorbed sodium poly (acrylic acid) from crude kaolin particles. *Applied Clay Science*, 105, 41-47.
- Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of hazardous materials*, 157, 220-229.
- Demiral, H., Demiral, I., Tumsek, F., & Karabacakoglu, B. (2008). Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chemical Engineering Journal*, 144, 188–196.
- Demirkiran, A. R., Acemioglu, B., & Gonen, T. (2016). Sorption of copper and nickel ions from solution by clay minerals. *Oxidation Communications*, 39, 817-829.
- Devau, N., Le Cadre, E., Hinsinger, P., Jaillard, B., & Gérard, F. (2009). Soil pH controls the environmental availability of phosphorus: experimental and mechanistic modelling approaches. *Applied Geochemistry*, 24, 2163-2174.
- Devau, N., Le Cadre, E., Hinsinger, P., & Gérard, F. (2010). A mechanistic model for understanding root-induced chemical changes controlling phosphorus availability. *Annals of Botany*, 105, 1183-1197.
- Devau, N., Hinsinger, P., Le Cadre, E., Colomb, B., & Gérard, F. (2011). Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 2980-2996.
- Dey, S., & Haripavan, N. (2022). Applications of Plants Leaf-Based Biosorbents for Removal of Iron and Phosphorus from Contaminated Water: A Review. *Biomedical Materials & Devices*, 1-24.
- Dhaliwal, S. S., Singh, J., Taneja, P. K., & Mandal, A. (2020). Remediation techniques for removal of heavy metals from the soil contaminated through different sources: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 1319–1333.
- Dimeglio, L. A., & Imel, E. A. (2019). Calcium and phosphate: hormonal regulation and metabolism. In David B. Burr and Matthew R. Allen (2nd ed.), *Basic and Applied Bone Biology* (2nd ed., pp. 257-282). London: Academic Press, Elsevier.
- Dlapa, P., Bodí, M. B., Mataix-Solera, J., Cerdà, A., & Doerr, S. H. (2013). FT-IR spectroscopy reveals that ash water repellency is highly dependent on ash chemical composition. *Catena*, 108, 35-43.
- Doan, H., Lohi, A., Dang, V., & Dang-Vu, T. (2008). Removal of Zn⁺² and Ni⁺² by adsorption in a fixed bed of wheat straw. *Process Safety and Environmental Protection*, 86, 259-267.
- Domènech, X., Litter, M. I., & Mansilla, H. D. (2004). Remoción de contaminantes metálicos. In M. A. Blesa y B. Sánchez (Ed.), *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea* (pp-163-183). CIEMAT.
- Dong, D., Zhao, X., Hua, X., Liu, J., & Gao, M. (2009). Investigation of the potential mobility of Pb, Cd and Cr(VI) from moderately contaminated farmland soil to groundwater in northeast *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1261–1268.

- Dong, C., Wu, X., Gao, Z., Yang, P., & Khan, M. Y. A. (2021). A novel and efficient metal oxide fluoride absorbent for drinking water safety and sustainable development. *Sustainability*, 13, 883.
- Dradrach, A., Karczewska, A., Szopka, K., & Lewińska, K. (2020). Accumulation of arsenic by plants growing in the sites strongly contaminated by historical mining in the Sudetes region of Poland. *International journal of environmental research and public health*, 17, 3342.
- EEA. (2019). Industrial waste water treatment - pressures on Europe's environment. EEA report. European Environment Agency. [página web, consultada en 2020]. Disponible en <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/waterbase-uwwtd-urban-waste-water-treatment-directive-8>.
- Egendorf, S. P., Groffman, P., Moore, G., & Cheng, Z. (2020). The limits of lead (Pb) phytoextraction and possibilities of phytostabilization in contaminated soil: a critical review. *International Journal of Phytoremediation*, 22, 916-930.
- Eggers, E., Dirkwager, A. H., & Van der Honing, H. (1991). Full-scale experiences with phosphate crystallization in a Crystalactor®. *Water Science and Technology*, 23, 819-824.
- Eimil-Fraga, C., Álvarez-Rodríguez, E., Rodríguez-Soalleiro, R., & Fernández-Sanjurjo, M. J. (2015). Influence of parent material on the aluminium fractions in acidic soils under *Pinus pinaster* in Galicia (NW Spain). *Geoderma*, 255-256, 50-57.
- Elizalde-González, M. P., Mattusch, J., & Wennrich, R. (2008). Chemically modified maize cobs waste with enhanced adsorption properties upon methyl orange and arsenic. *Bioresource technology*, 99, 5134-5139.
- El-Naggar, A., Lee, S. S., Awad, Y. M., Yang, X., Ryu, C., Rizwan, M., Rinklebe, J., Tsang, D.C.W., & Ok, Y. S. (2018). Influence of soil properties and feedstocks on biochar potential for carbon mineralization and improvement of infertile soils. *Geoderma*, 332, 100-108.
- El-Naggar, A., Ahmed, N., Mosa, A., Niazi, N. K., Yousaf, B., Sharma, A., Sarkar, B., Cai, Y., & Chang, S. X. (2021). Nickel in soil and water: Sources, biogeochemistry, and remediation using biochar. *Journal of Hazardous Materials*, 419, 126421.
- El Rasafi, T., Oukarroum, A., Haddioui, A., Song, H., Kwon, E. E., Bolan, N., Tack, F. M. G., Sebastian, A., Prasad, M. N. V. & Rinklebe, J. (2020). Cadmium stress in plants: A critical review of the effects, mechanisms, and tolerance strategies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 52, 675-726.
- Elrashidi, M.A., & Lindsay, W.L. (1986). Solubility of aluminum fluoride, fluorite, and fluorophlogopite minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 594-598.
- Enniya, I., Rghioui, L., & Jourani, A. (2018). Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 7, 9-16.
- Ertani, A., Mietto, A., Borin, M., & Nardi, S. (2017). Chromium in agricultural soils and crops: a review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228, 190.

- Fackler, K., Stevanic, J. S., Ters, T., Hinterstoisser, B., Schwanninger, M., & Salmén, L. (2010). Localisation and characterisation of incipient brown-rot decay within spruce wood cell walls using FT-IR imaging microscopy. *Enzyme and Microbial Technology*, 47, 257-267.
- Fadiran, A. O., Dlamini, S. C., & Mavuso, A. (2008). A comparative study of the phosphate levels in some surface and ground water bodies of Swaziland. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 22, 197-206.
- Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A., & Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101, 5043–5053.
- Fendorf, S. (1995). Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma* 67, 55-71.
- Fernández, C., & Vega, J. A. (2016). Are erosion barriers and straw mulching effective for controlling soil erosion after a high severity wildfire in NW Spain? *Ecological Engineering*, 87, 132-138.
- Fernández, M.T. (2007). Fósforo: amigo o enemigo. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 41, 51-57.
- Fernández-Calviño, D., Garrido-Rodríguez, B., Cutillas-Barreiro, L., Araújo-Nespereira, P., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2014). Influence of mussel shell on As and Cr competitive and non-competitive sorption–desorption kinetics in a mine soil: stirred flow chamber experiments. *Geoderma*, 232, 300-308.
- Fernández-Calviño, D., Pérez-Armada, L., Cutillas-Barreiro, L., Paradelo-Núñez, R., Núñez-Delgado, A., Fernández-Sanjurjo, M. J., & Álvarez-Rodríguez, E. A.-E. (2016). Changes in Cd, Cu, Ni, Pb and Zn fractionation and liberation due to mussel shell amendment on a mine soil. *Land Degradation & Development*, 27, 1276-1285.
- Fernández-Calviño, D.; Cutillas-Barreiro, L.; Paradelo-Núñez, R.; Nóvoa-Muñoz, J. C.; Fernández-Sanjurjo, M. J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A.; Arias-Estévez, M. (2017). Heavy metals fractionation and desorption in pine bark amended mine soils. *Journal of Environmental Management*, 192, 79-88.
- Fernández-Pazos, M. T., Garrido-Rodríguez, B., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Núñez-Delgado, A., & Álvarez, E. (2013). Cr (VI) adsorption and desorption on soils and biosorbents. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224, 1-12.
- Ferreira-Coelho, G., Gonçalves, A., Nóvoa-Muñoz, J., Fernández-Calviño, D., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A. (2016). Competitive and non-competitive cadmium, copper and lead sorption/desorption on wheat straw affecting sustainability in vineyards. *Journal of Cleaner Production*, 139, 1496-1503.
- Filippelli, G. (2008). The global phosphorous cycle: past, present and future. *Elements* 4, 89-95.
- Finnegan, P. M., & Chen, W. (2012). Arsenic toxicity: the effects on plant metabolism. *Frontiers in Physiology*, 3, 182.
- Fitz, W. J., & Wenzel, W. W. (2002). Arsenic transformations in the soil–rhizosphere–plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology*, 99, 259-278.

- Foo, K., & Hameed, B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.
- Fornasiero, R. B. (2001). Phytotoxic effects of fluorides. *Plant Science*, 161, 979-985.
- Franzaring, J., Hrenn, H., Schumm, C., Klumpp, A., & Fangmeier, A. (2006). Environmental monitoring of fluoride emissions using precipitation, dust, plant and soil samples. *Environmental Pollution*, 144, 158-165.
- Frossard, E., Condon, L. M., Oberson, A., Sinaj, S., & Fardeau, J. C. (2000). Processes governing phosphorus availability in temperate soils. *Journal of Environmental Quality*, 29, 15-23.
- Frost, R. L., Weier, M. L., Erickson, K. L., Carmody, O., & Mills, S. J. (2004). Raman spectroscopy of phosphates of the variscite mineral group. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35, 1047-1055.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters. A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.
- Fu, Z.; Wu, F.; Song, K.; Lin, Y.; Bai, Y.; Zhu, Y.; Giesy J.P. (2013). Competitive interaction between soil-derived humic acid and phosphate on goethite. *Applied Geochemistry*, 36, 125-131
- Gabaldon, C., Marzal, P., Seco, A., & González, J. (2000). Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems. *Separation Science and Technology*, 35, 1039-1053.
- Gadd, G. M. (2010). Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology*, 156, 609-643.
- Gadepalle, V. P., Ouki, S. K., Herwijnen, R. V., & Hutchings, T. (2007). Immobilization of heavy metals in soil using natural and waste materials for vegetation establishment on contaminated sites. *Soil & Sediment Contamination*, 16, 233-251.
- Gago, C., Marcos, M. F., & Álvarez, E. (2002). Aqueous aluminium species in forest soils affected by fluoride emissions from an aluminium smelter in NW Spain. *Fluoride*, 35, 110-121.
- Gago, C., Romar, A., Fernández-Marcos, M., & Álvarez, E. (2012). Fluorine sorption by soils developed from various parent materials in Galicia (NW Spain). *Journal of Colloid and Interface Science*, 374, 232-236.
- Gago, C., Romar, A., Fernández-Marcos, M., & Álvarez, E. (2014). Fluoride sorption and desorption on soils located in the surroundings of an aluminium smelter in Galicia (NW Spain). *Environmental Earth Sciences*, 72, 4105-4114.
- García, M. G., & Borgnino, L. (2015). Fluoride in the context of the environment. (Chap. 1). In: *Fluorine: Chemistry, Analysis, Function and Effects Food and Nutritional Components in Focus* (No. 6). Victor R Preedy (ed.)-London, 376pp.
- García, I., Diez, M., Martín, F., Simón, M., & Dorronsoro, C. (2009). Mobility of arsenic and heavy metals in a sandy-loam textured and carbonated soil. *Pedosphere*, 19, 166-175.
- García-Zubiri, I. X., González-Gaitano, G., & Isasi, J. R. (2009). Sorption models in cyclodextrin polymers: Langmuir, Freundlich, and a dual-mode approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337, 11-18.

- Garnier, J., Cugier, P., Billen, G., Guillaud, J., & Ménesguen, A. (2005). Modelling the eutrophication of the Seine Bight (France) under historical, present and future riverine nutrient loading. *Journal of Hydrology*, 304, 381-396.
- Gavrilesku, M. (2004). Removal of heavy metals from the environmental by biosorption. *Engineering in Life Sciences*, 4, 219-232.
- Gedik, K., & Imamoglu, I. (2008). Removal of cadmium from aqueous solutions using clinoptilolite: influence of pretreatment and regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 385-392.
- Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., & Catalano, A. (2020). Nickel: Human health and environmental toxicology. *International journal of environmental research and public health*, 17, 679.
- Gerke, J. (2010). Humic (Organic Matter)-Al(Fe)-Phosphate Complexes. *Soil Science*, 175, 417-425.
- Ghosh, A., Mukherjee, K., Ghosh, S. K., & Saha, B. (2013). Sources and toxicity of fluoride in the environment. *Research on Chemical Intermediates*, 39, 2881-2915.
- Ghosh, S., Lobanov, S., & Lo, V. K. (2019). An overview of technologies to recover phosphorus as struvite from wastewater: advantages and shortcomings. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 19063-19077.
- Giacalone, A., Gianguzza, A., Orecchio, S., Piazzese, D., Dongarrà, G., Sciarrino, S., & Varrica, D. (2005). Metals distribution in the organic and inorganic fractions of soil: a case study on soils from Sicily. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 17, 83-93.
- Gianotto, A. K., Hodges, B. D. M., Harrington, P. B., Appelhans, A. D., Olson, J. E., & Groenewold, G. S. (2003). Ion- molecule reactions of gas-phase chromium oxynions: $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{H}_z + \text{O}_2$. *American Society for Mass Spectrometry*, 14, 1067-1075.
- Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., & Duro, L. (2007). Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 575-580.
- Girouard, E., & Zagury, G. J. (2009). Arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils: Influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle-size fraction. *Science of the Total Environment*, 407(8), 2576-2585.
- Gode, F., & Pehlivan, E. (2005). Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 119, 175-182.
- Gode, F., & Pehlivan, E. (2006). Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 330-337.
- Goldberg, S., & Glaubig, R. A. (1988). Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic. *Soil Science Society of America Journal*, 52, 1297-1300.
- Gonnelli, C., & Renella, G. (2013). Chromium and nickel. In: *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, B.J. Alloway (ed.). *Environmental Pollution* 22 pp.313-333. Springer Science+Business Media Dordrecht.
- González-López, M. E. A. L., Laureano-Anzaldo, C. M., Pérez-Fonseca, A. A., Arellano, M., & Robledo-Ortiz, J. R. (2020). Chemically modified polysaccharides for hexavalent chromium adsorption. *Separation & Purification Reviews*, 1-30.

- Gorny, J., Billon, G., Noiriél, C., Dumoulin, D., Lesven, L., & Madé, B. (2016). Chromium behavior in aquatic environments: a review. *Environmental Reviews*, 24, 503-516.
- Ghodsad, L., Reyhanitabar, A., Oustan, S., & Alidokht, L. (2022). Phosphorus sorption and desorption characteristics of soils as affected by biochar. *Soil and Tillage Research*, 216, 105251.
- Grace, M. A., Clifford, E., & Healy, M. G. (2016). The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes. *Journal of Cleaner Production*, 137, 788-802.
- Grafe, M., & Sparks, D. L. (2006). Solid phase speciation of arsenic (Doctoral dissertation, CSIRO publishing).
- Gravilescu, M. (2004). Removal of heavy metals from the environmental by biosorption. *Engineering in Life Sciences*, 4, 219-232.
- Griffin, R., Au, A. K., & Frost, R. (1977). Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-Leachate by clay minerals. *Journal of Environmental Science & Health*, 12, 431-449.
- Guedes, R. S., Melo, L. C. A., Vergütz, L., Rodríguez-Vila, A., Covelo, E. F., & Fernandes, A. R. (2016). Adsorption and desorption kinetics and phosphorus hysteresis in highly weathered soil by stirred flow chamber experiments. *Soil and Tillage Research*, 162, 46-54.
- Ghimire, K. N., Inoue, K., Yamaguchi, H., Makino, K., & Miyajima, T. (2003). Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. *Water Research*, 37(20), 4945-4953.
- Gutián, F., & Carballas, T. (1976). Técnicas de análisis de suelos. Ed. Pico Sacro. Santiago, 288.
- Gunchin, G., Osan, J., Migliori, A., Shagjjamba, D., & Strelí, C. (2021). Chromium and zinc speciation in airborne particulate matter collected in ulaanbaatar, Mongolia, by X-ray absorption near-edge structure spectroscopy. *Aerosol and Air Quality Research*, 21, 210018.
- Guo, X., Tang, S., Song, Y., & Nan, J. (2018). Adsorptive removal of Ni²⁺ and Cd²⁺ from wastewater using a green longan hull adsorbent. *Adsorption Science & Technology*, 36(1-2), 762-773.
- Guppy, C. N., Menzies, N. W., Moody, P. W., & Blamey, F. P. (2005). Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. *Soil Research*, 43, 189-202.
- Gupta, V. K., & Rastogi, A. (2008). Sorption and desorption studies of chromium (VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 347-354.
- Gupta, V. K., Rastogi, A., & Nayak, A. (2010). Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342, 135-141.
- Gupta D.K., Corpas F.J., Palma J.M. Heavy Metal Stress in Plants. Springer; Berlin, Germany: 2013. p. 240.

- Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Siddiqui, M. N., & Agarwal, S. (2013). Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 1261-1268.
- Gürel, L. (2017). Applications of the biosorption process for nickel removal from aqueous solutions—A review. *Chemical Engineering Communications*, 204, 711-722.
- Haberhauer, G., & Gerzabek, M. H. (1999). Drift and transmission FT-IR spectroscopy of forest soils: an approach to determine decomposition processes of forest litter. *Vibrational Spectroscopy*, 19, 413-417.
- Hadgu, F., Gebrekidan, H., Kibret, K., & Yitaferu, B. (2014). Study of phosphorus adsorption and its relationship with soil properties, analyzed with Langmuir and Freundlich models. *Agriculture, Forestry and Fisheries*, 3, 40.
- Hakeem, K., Sabir, M., Ozturk, M., & Mermut, A.R. (2014). *Soil Remediation and Plants: Prospects and Challenges*. Academic Press, Cambridge, MA, USA.
- Han, W., Gao, G., Geng, J., Li, Y., & Wang, Y. (2018). Ecological and health risks assessment and spatial distribution of residual heavy metals in the soil of an e-waste circular economy park in Tianjin, China. *Chemosphere*, 197, 325-335.
- Han, D., Jiaqiang, E., Deng, Y., Chen, J., Leng, E., Liao, G., Zhao, X., Feng, C., & Zhang, F. (2021). A review of studies using hydrocarbon adsorption material for reducing hydrocarbon emissions from cold start of gasoline engine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110079.
- Hanyabui, E., Obeng Apori, S., Agyei Frimpong, K., Atiah, K., Abindaw, T., Ali, M., Asiamah, J.Y., & Byalebeka, J. (2020). Phosphorus sorption in tropical soils. (Review). *AIMS Agriculture and Food*, 5: 599–616.
- Harrington, L., Cooper, E., & Vasudevan, D. (2003). Fluoride sorption and associated aluminum release in variable charge soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 302-313.
- Harrison, P. T. (2005). Fluoride in water: a UK perspective. *Journal of Fluorine Chemistry*, 126, 1448-1456.
- Hart, M. R., Quin, B. F., & Nguyen, M. L. (2004). Phosphorus runoff from agricultural land and direct fertilizer effects. *Journal of Environmental Quality*, 33, 1954-1972.
- Hassan, M. U., Chattha, M. U., Khan, I., Chattha, M. B., Aamer, M., Nawaz, M., Ali, A., Khan, M. A. U., & Khan, T. A. (2019). Nickel toxicity in plants: reasons, toxic effects, tolerance mechanisms, and remediation possibilities—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 12673-12688.
- Hasanuzzaman, M., Nahar, K., & Fujita, M. (2015). Arsenic toxicity in plants and possible remediation. *Soil remediation and plants: Prospects and challenges*, 433-501.
- Haygarth, P. M., Condon, L. M., Heathwaite, A. L., Turner, B. L., & Harris, G. P. (2005). The phosphorus transfer continuum: linking source to impact with an interdisciplinary and multi-scaled approach. *Science of the Total Environment* 344, 5-14.
- Haynes, R. J. (1982). Effects of liming on phosphate availability in acid soils. *Plant and Soil* 68, 289-308.
- He, Z. L., Yang, X. E., & Stoffella, P. J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace elements in Medicine and Biology*, 19, 125-140.

- He, J., & Chen, J. (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource Technology*, 160, 67-78.
- He, L., Wang, M., Zhang, G., Qiu, G., Cai, D., Wu, Z., & Zhang, X. (2015). Remediation of Cr (VI) contaminated soil using long-duration sodium thiosulfate supported by micro–nano networks. *Journal of Hazardous Materials*, 294, 64-69.
- He, Q., Luo, Y., Feng, Y., Xie, K., Zhang, K., Shen, S., Luo, Y., & Wang, F. (2020). Biochar produced from tobacco stalks, eggshells, and Mg for phosphate adsorption from a wide range of pH aqueous solutions. *Materials Research Express*, 7, 115603.
- Heathwaite, A. L., & Dils, R. M. (2000). Characterising phosphorus loss in surface and subsurface hydrological pathways. *Science of the Total Environment*, 251, 523-538.
- Heckrath, G., Brookes, P. C., Poulton, P. R., & Goulding, K. W. (1995). Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk Experiment. *Journal of Environmental Quality* 24, 904-910.
- Hettelingh, J. P., Downing, R. J., de Smet, P. A., de Vries, W., Schopp, W., Chadwick, M. J., Kuylenstierna, J.C.I & Gough, C. A. (1991). Mapping Critical Loads for Europe. CCE Technical Report no. 1. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu RIVM.
- Hettiarachchi, G. M., Pierzynski, G. M., & Ransom, M. D. (2000). In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide. *Environmental Science & Technology*, 34, 4614-4619.
- Hinsinger, P. (2001). Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant and soil*, 237, 173-195.
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., & McKay, G. (2001). Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. *Separation Science and Technology*, 36, 241-261.
- Hoang, A. T., Le, V. V., Al-Tawaha, A. R. M. S., Nguyen, D. N., Al-Tawaha, A. R. M. S., Noor, M. M., & Pham, V. V. (2018). An absorption capacity investigation of new absorbent based on polyurethane foams and rice straw for oil spill cleanup. *Petroleum Science and Technology*, 36(5), 361-370.
- Holford, I. C. (1997). Soil phosphorus: its measurement, and its uptake by plants. *Soil Research*, 35, 227-240.
- Hongshao, Z., & Stanforth, R. (2001). Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite. *Environmental Science & Technology*, 35, 4753-4757.
- Hosseini, H., & Mousavi, S. M. (2021). Bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite aerogels as novel bioadsorbents for removal of hexavalent chromium: Experimental and simulation study. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123817.
- Hosseinzadeh, H., Pashaei, S., Hosseinzadeh, S., Khodaparast, Z., Ramin, S., & Saadat, Y. (2018). Preparation of novel multi-walled carbon nanotubes nanocomposite adsorbent via RAFT technique for the adsorption of toxic copper ions. *Science of the Total Environment*, 640, 303-314.
- Hou, E., Lu, X., Jiang, L., Wen, D., & Luo, Y. (2019). Quantifying soil phosphorus dynamics: A data assimilation approach. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 124, 2159–2173.

- Hu, W., Huang, B., Tian, K., Holm, P., & Zhang, Y. (2017). Heavy metals in intensive greenhouse vegetable production systems along Yellow Sea of China: Levels, transfer and health risk. *Chemosphere*, 167, 82-90.
- Hua, K., Zhang, W., Guo, Z., Wang, D., & Oenema, O. (2016). Evaluating crop response and environmental impact of the accumulation of phosphorus due to long-term manuring of vertisol soil in northern China. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 219, 101-110.
- Hua, K., & Zhu, B. (2020). Phosphorus loss through surface runoff and leaching in response to the long-term application of different organic amendments on sloping croplands. *Journal of Soils and Sediments*, 20, 3459-3471.
- Huang, L. M., Jia, X. X., Zhang, G. L., & Shao, M. A. (2017). Soil organic phosphorus transformation during ecosystem development: a review. *Plant and Soil*, 417, 17-42.
- Huihui, Z., Xin, L., Zisong, X., Yue, W., Zhiyuan, T., Meijun, A., Yuehui, Z., Wenxu, Z., Nan, X., & Guangyu, S. (2020). Toxic effects of heavy metals Pb and Cd on mulberry (*Morus alba* L.) seedling leaves: Photosynthetic function and reactive oxygen species (ROS) metabolism responses. *Ecotoxicology and environmental safety*, 195, 110469.
- Hussain, M. M., Wang, J., Bibi, I., Shahid, M., Niazi, N. K., Iqbal, J., Mian, I. A., Shaheen, S. M., Bashir, S., Shah, N. S., & Rinklebe, J. (2021). Arsenic speciation and biotransformation pathways in the aquatic ecosystem: The significance of algae. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 124027.
- IGME. 1981. Mapas Geológicos de España. Ministerio de Industria y Energía, Madrid.
- Irani, M., Amjadi, M., & Mousavian, M. A. (2011). Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite. *Chemical Engineering Journal*, 178, 317-323.
- Irfan, M., Liu, X., Hussain, K., Mushtaq, S., Cabrera, J., & Zhang, P. (2021). The global research trend on cadmium in freshwater: a bibliometric review. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-14.
- Jadhav, S. V., Bringas, E., Yadav, G. D., Rathod, V. K., Ortiz, I., & Marathe, K. V. (2015). Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: a review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*, 162, 306-325.
- Jha, S. K., Mishra, V. K., Sharma, D. K., & Damodaran, T. (2011). Fluoride in the environment and its metabolism in humans. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* Volume 211, 121-142.
- Jain, C., Malik, D., & Yadav, A. (2016). Applicability of plant based biosorbents in the removal of heavy metals: a review. *Environmental Processes*, 495-523.
- Jalali, M., & Ranjbar, F. (2010). Aging effects on phosphorus transformation rate and fractionation in some calcareous soils. *Geoderma*, 155, 101-106.
- Jalali, M., & Najafi, S. (2018). Effect of pH on Potentially Toxic Trace Elements (Cd, Cu, Ni, and Zn) Solubility in Two Native and Spiked Calcareous Soils: Experimental and Modeling. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 49, 814-827.
- Jarvie, H. P., Johnson, L. T., Sharpley, A. N., Smith, D. R., Baker, D. B., Bruulsema, T. W., & Confesor, R. (2017). Increased soluble phosphorus loads to Lake Erie: Unintended consequences of conservation practices? *Journal of Environmental Quality*, 46, 123-132.

- Jerez, M., Sineiro, J., & Núñez, M. J. (2009). Fractionation of pine bark extracts: selecting procyanidins. *European Food Research and Technology*, 229, 651-659.
- Jiang, Y. H., Li, A. Y., Deng, H., Ye, C. H., Wu, Y. Q., Linmu, Y. D., & Hang, H. L. (2019). Characteristics of nitrogen and phosphorus adsorption by Mg-loaded biochar from different feedstocks. *Bioresource technology*, 276, 183-189.
- Jonasson, R. G., Martin, R. R., Giuliacci, M. E., & Tazaki, K. (1988). Surface reactions of goethite with phosphate. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* 84, 2311-2315.
- Jopony, M., & Young, S. D. (1994). The solid solution equilibria of lead and cadmium in polluted soils. *European Journal of Soil Science*, 45, 59-70.
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2000). *Trace elements in soils and plants*. Boca Ratón: New York, NY, USA.
- Kabata-Pendias, A., 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press. ISBN 9781420093681.
- Khairy, M., El-Safty, S. A., & Shenashen, M. A. (2014). Environmental remediation and monitoring of cadmium. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 62, 56-68.
- Kalinić, N., Vačić, V., Hršak, J., & Lambaša-Belak, Z. (1997). Fluoride mass concentrations in the air at different distances from an aluminum factory. In *Retrospective Collection (Vol. 22, pp. 253-257)*- Trans Tech Publications.
- Kampa, M. y Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*, 151, 362-367.
- Kamprath, E. J. (1970). Exchangeable aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, 34, 252-254.
- Kanki, T., Yoneda, H., Sano, N., Toyoda, A., & Nagai, C. (2004). Photocatalytic reduction and deposition of metallic ions in aqueous phase. *Chemical Engineering Journal*, 97, 77-81.
- Kaňa, J., & Kopáček, J. (2006). Impact of soil sorption characteristics and bedrock composition on phosphorus concentrations in two Bohemian Forest lakes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 173, 243-259.
- Kanamarlapudi, S. L. R. K., Chintalpudi, V. K., & Muddada, S. (2018). Application of biosorption for removal of heavy metals from wastewater. *Biosorption*, 18, 70-116.
- Kang, K. C., Kim, S. S., Choi, J. W., & Kwon, S. H. (2008). Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid-and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 131-135.
- Kapoor, R. T., Mfarrej, M. F. B., Alam, P., Rinklebe, J., & Ahmad, P. (2022). Accumulation of chromium in plants and its repercussion in animals and humans. *Environmental Pollution*, 119044.
- Karami, N., Clemente, R., Moreno-Jiménez, E., Lepp, N. W., & Beesley, L. (2011). Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass. *Journal of Hazardous Materials*, 191, 41-48.
- Karapinar, N., Hoffmann, E., & Hahn, H. H. (2006). P-recovery by secondary nucleation and growth of calcium phosphates on magnetite mineral. *Water research*, 40, 1210-1216.

- Karimi-Maleh, H., Ayati, A., Ghanbari, S., Orooji, Y., Tanhaei, B., Karimi, F., Alizadeh, M., Rouhi, J., Fu, L., & Sillanpää, M. (2021). Recent advances in removal techniques of Cr (VI) toxic ion from aqueous solution: A comprehensive review. *Journal of Molecular Liquids*, 329, 115062.
- Kasprzak, K. S., & Salnikow, K. (2007). Nickel toxicity and carcinogenesis. In A. Siegel, H. Siegel, & R. K. O. Siegel (Eds.), *Metal Ions in Life Science* (Vol. 2, pp. 619–660). Chichester: Wiley.
- Kataki, S., West, H., Clarke, M., & Baruah, D. (2016). Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments. *Waste Management*, 49, 437-454.
- Kau, P. M. H., Smith, D. W., & Binning, P. (1998). Experimental sorption of fluoride by kaolinite and bentonite. *Geoderma*, 84, 89-108.
- Kaushal, A., & Singh, S. K. (2017). Adsorption phenomenon and its application in removal of lead from wastewater: a review. *Int. J. Hydrol*, 1, 38-47.
- Kecili, R., & Hussain, C. M. (2018). Mechanism of adsorption on nanomaterials. In *Nanomaterials in Chromatography* (pp. 89-115). Elsevier.
- Khalil, L. B. (1996). Adsorption characteristics of activated carbon obtained from rice husks by treatment with phosphoric acid. *Adsorption Science & Technology*, 13, 317-325.
- Khan, A. A., Muthukrishnan, M., & Guha, B. K. (2010). Sorption and transport modeling of hexavalent chromium on soil media. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 444-454.
- Khezami, L., & Capart, R. (2005). Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 123, 223-231.
- Kim, Y., & Kirkpatrick, R. J. (2004). An investigation of phosphate adsorbed on aluminium oxyhydroxide and oxide phases by nuclear magnetic resonance. *European Journal of Soil Science*, 55, 243-251.
- Kim, Y. J., Kim, J. H., Lee, C. E., Mok, Y. G., Choi, J. S., Shin, H. S., & Hwang, S. (2006). Expression of yeast transcriptional activator MSN1 promotes accumulation of chromium and sulfur by enhancing sulfate transporter level in plants. *FEBS letters*, 580, 206-210.
- Kim, K. R., Owens, G., & Naidu, R. (2009). Heavy metal distribution, bioaccessibility, and phytoavailability in long-term contaminated soils from Lake Macquarie, Australia. *Australian Journal of Soil Research*, 47, 166-176.
- Kocurek, P., Kolomazník, K., & Bařinová, M. (2014). Chromium removal from wastewater by reverse osmosis. *Wseas Transactions on Environment and Development*, 10, 358–365.
- Koter, S., & Warszawski, A. (2000). Electromembrane processes in environment protection. *Polish Journal of Environmental Studies*, 9, 45-56.
- Kotaš, J., & Stasicka, Z. J. E. P. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental pollution*, 107, 263-283.
- Krishnan, K. A., & Haridas, A. (2008). Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 527-535.

- Krishnani, K., Meng, X., Christodoulatos, C., & Boddu, V. (2008). Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1222-1234.
- Kubier, A., Wilkin, R. T., & Pichler, T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: a review. *Applied Geochemistry*, 108, 104388.
- Kulkarni, S.J. (2017). A Review on Recent (2013 -2017) Investigations for Cadmium Removal from Wastewater. *Galore International Journal of Applied Sciences and Humanities* Vol.1; Issue: 3
- Kumar, V., & Chopra, A. K. (2015). Toxicity of chromium in agricultural crops with respect to its chemical speciation-A review. *World Applied Sciences Journal*, 33, 944-969.
- Kumar, M., Rao, S., Isloor, A. M., Ibrahim, G. S., Ismail, N., Ismail, A. F., & Asiri, A. M. (2019). Use of cellulose acetate/polyphenylsulfone derivatives to fabricate ultrafiltration hollow fiber membranes for the removal of arsenic from drinking water. *International journal of biological macromolecules*, 129, 715-727.
- Kumar, A., Kumar, A., MMS, C. P., Chaturvedi, A. K., Shabnam, A. A., Subrahmanyam, G., Mondal, R., Gupta, D. K., Malyan, S. K., Kumar, S. S. Khan, S. A., & Yadav, K. K. (2020). Lead toxicity: health hazards, influence on food chain, and sustainable remediation approaches. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 2179.
- Kumar, V., & Dwivedi, S. K. (2021). A review on accessible techniques for removal of hexavalent Chromium and divalent Nickel from industrial wastewater: Recent research and future outlook. *Journal of Cleaner Production*, 295, 126229.
- Kumar, P. S., & Kumar, S. A. (2021). Development of model in removal of phosphorus using natural coagulants. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-12.
- Kumar, A., Jigyasu, D. K., Subrahmanyam, G., Mondal, R., Shabnam, A. A., Cabral-Pinto, M. M. S., Malyan S. K., Chaturvedi, A. K., Kumar-Gupta, D., Fagodiya, R. K. Khan, S.A., & Bhatia, A. (2021). Nickel in terrestrial biota: Comprehensive review on contamination, toxicity, tolerance and its remediation approaches. *Chemosphere*, 275, 129996.
- Kyllingsbæk, A., & Hansen, J. F. (2007). Development in nutrient balances in Danish agriculture 1980–2004. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 79, 267-280.
- Lago-Vila, M., Arenas-Lago, D., Rodríguez-Seijo, A., Andrade Couce, M. L., & Vega, F. A. (2015). Cobalt, chromium and nickel contents in soils and plants from a serpentinite quarry. *Solid Earth*, 6, 323-335.
- Lampert, W., & Sommer, U. (1997). *Limnoecology: The Ecology of Lakes and Streams*. U.K.: Oxford University Press.
- Larios, R., Fernández-Martínez, R., Álvarez, R., & Rucandio, I. (2012). Arsenic pollution and fractionation in sediments and mine waste samples from different mine sites. *Science of the Total Environment*, 431, 426-435.
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39, 433-477.

- Ledesma, C., Bonansea, M., Rodríguez, C., & Sánchez, A. (2013). Determinación de indicadores de eutrofización en el embalse Río Tercer, Córdoba (Argentina). *Revista Ciencia Agronómica*, 44, 419-425.
- Lee, S. H., Jung, C. H., Chung, H., Lee, M. Y., & Yang, J. W. (1998). Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. *Process Biochemistry*, 33, 205-211.
- Lee, C. L., H'ng, P. S., Paridah, M. T., Chin, K. L., Rashid, U., Maminski, M., Go, W. Z., Nazrin, R. A. R., Rosli, S. N. A., & Khoo, P. S. (2018a). Production of bioadsorbent from phosphoric acid pretreated palm kernel shell and coconut shell by two-stage continuous physical activation via N₂ and air. *Royal Society open science*, 5, 180775.
- Lemming, C., Oberson, A., Magid, J., Bruun, S., Scheutz, C., Frossard, E., & Jensen, L. S. (2019). Residual phosphorus availability after long-term soil application of organic waste. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 270, 65-75.
- Lesmana, S. O., Febriana, N., Soetaredjo, F. E., Sunarso, J., & Ismadji, S. (2009). Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, 44, 19-41.
- Li, J., Bai, J., Huang, K., Zhou, B., Wang, Y., & Hu, X. (2014). Removal of trivalent chromium in the complex state of trivalent chromium passivation wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 236, 59-65.
- Licina, V., Antic-Mladenovic, S., Kresovic, M., & Rinklebe, J. (2010). Effect of high nickel and chromium background levels in serpentine soil on their accumulation in organs of a perennial plant. *Communications in soil science and plant analysis*, 41, 482-496.
- Lin, C., Busscher, W. J., & Douglas, L. A. (1983). Multifactor Kinetics of Phosphate Reactions with Minerals in Acidic Soils: I. Modeling and Simulation 1. *Soil Science Society of America Journal*, 47, 1097-1103.
- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical equilibria in soils*. John Wiley and Sons Ltd. New York.
- Lingamdinne, L.P., Koduru, J.R., Jyothi, R.K., Chang, Y.Y., & Yang, J.K. (2016). Factors affect on bioremediation of Co(II) and Pb(II) onto *Lonicera japonica* flowers powder. *Desalination and Water Treatment*, 57, 13066-13080.
- Lingamdinne, L.P., Chang, Y.Y., Yang, J.K., Singh, J., Choi, E.H., Shiratani, M., Koduru, J.R., & Attri, P. (2017). Biogenic reductive preparation of magnetic inverse spinel iron oxide nanoparticles for the adsorption removal of heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 307, 74-84.
- Liu, H., Probst, A., & Liao, B. (2005). Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Science of the Total Environment*, 339, 153-166.
- Liu D., Zou J., Wang M., & Jiang W., 2008. Hexavalent chromium uptake and its effects on mineral uptake, antioxidant defence system and photosynthesis in *Amaranthus viridis* L., *Bioresource Technology*, 99, 2628-2636.
- Liu, L., Zhang, T., Gilliam, F. S., Gundersen, P., Zhang, W., Chen, H., & Mo, J. (2013). Interactive Effects of Nitrogen and Phosphorus on Soil Microbial Communities in a Tropical Forest. *PLoS ONE*, 8, e61188

- Liu, S., Tan, X., Liu, Y., Gu, Y., Zeng, G., Hu, X., Wang, H., Zhou, L., Hiang, L.H., Zhao, B. (2016). Production of biochars from Ca impregnated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L) Gaud) and their phosphate removal potential. *RSC Advances*, 6, 5871–5880.
- Liu, L., Li, W., Song, W., & Guo, M. (2018). Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the Total Environment*, 633, 206-219.
- Liu, J., Cao, L., & Dou, S. (2019). Trophic transfer, biomagnification and risk assessments of four common heavy metals in the food web of Laizhou Bay, the Bohai Sea. *Science of the Total Environment*, 670, 508-522.
- Liu, Y., Ke, X., Wu, X., Ke, C., Chen, R., Chen, X., Chen, R., Zheng, X.; Jin, Y. & Van der Bruggen, B. (2020). Simultaneous removal of trivalent chromium and hexavalent chromium from soil using a modified bipolar membrane electro dialysis system. *Environmental Science & Technology*, 54, 13304-13313.
- Loganathan, P., Hedley, M. J., Wallace, G. C., & Roberts, A. H. (2001). Fluoride accumulation in pasture forages and soils following long-term applications of phosphorus fertilisers. *Environmental Pollution*, 115, 275-282.
- López-Valdivieso, A., Bahena, J. L. R., Song, S., & Urbina, R. H. (2006). Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the α -Al₂O₃/aqueous solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 1-5.
- Lu, Y., Song, S., Wang, R., Liu, Z., Meng, J., Sweetman, A. J, Jenkins, A., Ferrier, R. C., Li, H., Luo, W., & Wang, T. (2015). Impacts of soil and water pollution on food safety and health risks in China. *Environmental International*, 77, 5-15.
- Luo, L.; Ma, Y.; Sanders, R.L.; Xu, C.; Li, J.; Myneni, S.C.B. (2017). Phosphorus speciation and transformation in long-term fertilized soil: Evidence from chemical fractionation and P K-edge XANES spectroscopy. *Nutrient cycling in Agroecosystems*, 107, 215–226.
- Lürling, M., Mackay, E., Reitzel, K., & Spears, B. (2016). Editorial – A critical perspective on geo-engineering for eutrophication management in lakes. *Water Research* 97, 1-10.
- Ma, L., Xu, J., Chen, N., Li, M., & Feng, C. (2019). Microbial reduction fate of chromium (Cr) in aqueous solution by mixed bacterial consortium. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 170, 763-770.
- Macías, F., & Calvo de Anta, R. (1992). Pedogeochemical characterization of the soils of Galicia (NW Spain) with respect to lithological variations. Evidence of a transitional environment between temperate and subtropical humid domains. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*, 315, 1803-1810.
- Macías Vázquez, F., & Calvo de Anta, R. (2009). Niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia. Xunta de Galicia, Santiago de Compostela.
- Madejón, P., Murillo, J. M., Marañón, T., Cabrera, F., & López, R. (2002). Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcóllar mine spill (SW Spain). *Science of the Total Environment*, 290, 105-120.
- Maguire, R., Foy, R., Baily, J., & Sims, J. (2001). Estimation of the phosphorus sorption capacity of acidic soils in Ireland. *European Journal of Soil Science* 52, 479–487.

- Maguire, R. O., Rubæk, G. H., Haggard, B. E., & Foy, B. H. (2009). Critical evaluation of the implementation of mitigation options for phosphorus from field to catchment scales. *Journal of Environmental Quality* 38, 1989-1997.
- Madhukar, M., Murthy, S., & Udayashankara, T. H. (2016). Sources of Arsenic in Groundwater and its Health Significance-A Review. *Nature Environment & Pollution Technology*, 15(3).
- Maheshwari, R. C. (2006). Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous materials*, 137(1), 456-463.
- Mahmood-ul-Hassan, M., Suthar, V., Rafique, E., Ahmad, R., & Yasin, M. (2015). Kinetics of cadmium, chromium, and lead sorption onto chemically modified sugarcane bagasse and wheat straw. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 470.
- Malhotra, H., Sharma, S., & Pandey, R. (2018). Phosphorus nutrition: plant growth in response to deficiency and excess. In *Plant Nutrients and Abiotic Stress Tolerance* (pp. 171-190). Springer, Singapore.
- Mahuli, S., Agnihotri, R., Chauk, S., Ghosh-Dastidar, A., & Fan, L. S. (1997). Mechanism of arsenic sorption by hydrated lime. *Environmental Science & Technology*, 31, 3226-3231.
- Malik, D. S., Jain, C. K., & Yadav, A. K. (2017). Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, 7, 2113-2136.
- Malik, L. A., Bashir, A., Qureashi, A., & Pandith, A. H. (2019). Detection and removal of heavy metal ions: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 1495-1521.
- Margalef R. (1993). *Teoría de los sistemas ecológicos*. Barcelona: Publicaciones Universitat Barcelona.
- Margenot, A. J., Calderón, F. J., Goynes, K. W., Dmukome, F. N., & Parikh, S. J. (2017). IR Spectroscopy, soil analysis applications. En J. Lindon, G. Tranter, & D. Koppenaal, *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, 3rd ed (págs. 448-454). London, UK: Oxford Academic Press.
- Marshall, W. E., & Champagne, E. T. (1995). Agricultural byproducts as adsorbents for metal ions in laboratory prepared solutions and in manufacturing wastewater. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 30, 241-261.
- Martínez de la Cuesta, P. J., & Rus Martínez, E. (2004). *Operaciones de separación en ingeniería química: métodos de Cálculo*. Pearson Prentice Hall.
- Marschner, P., Crowley, D., & Rengel, Z. (2011). Rhizosphere interactions between microorganisms and plants govern iron and phosphorus acquisition along the root axis—model and research methods. *Soil Biology and Biochemistry*, 43, 883-894.
- Masue, Y., Loeppert, R. H., & Kramer, T. A. (2007). Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: iron hydroxides. *Environmental science & technology*, 41, 837-842.
- Maurer, K. (2008). Investigation of phosphorus uptake capability in, the diatom *Didymosphenia geminata*. In *Proceedings. American Society for Engineering Education Conference*.
- Matis, K. A., Zouboulis, A. I., Malamas, F. B., Afonso, M. R., & Hudson, M. J. (1997). Flotation removal of As (V) onto goethite. *Environmental Pollution*, 97, 239-245.

- Matraszek, R., Hawrylak-Nowak, B., Chwil, S., & Chwil, M. (2016). Macronutrient composition of nickel-treated wheat under different sulfur concentrations in the nutrient solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 5902-5914.
- Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere—a review. *Science of the Total Environment*, 249, 297-312.
- McBride, M. B. (1989). Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Science.*, 1-56.
- McGechan, M. B., & Lewis, D. R. (2002). SW—soil and water: sorption of phosphorus by soil, part 1: principles, equations and models. *Biosystems Engineering* 82, 1-24.
- McKenzie, R. M. (1980). The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research*, 18, 61-73.
- McLaughlin, M. J., Stevens, D. P., Keerthisinghe, D. G., Cayley, J. W. D., & Ridley, A. M. (2001). Contamination of soil with fluoride by long-term application of superphosphates to pastures and risk to grazing animals. *Soil Research*, 39, 627-640.
- McLean, E. O. (1982). Soil pH and lime requirement. En A. Page, R. Miller, & D. Keeney, *Methods of soil analysis: Part 2 Chemical and microbiological properties* (págs. 199-223). Madison, WI, USA: ASA.
- Meharg, A. A., & Hartley-Whitaker, J. (2002). Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytologist*, 154, 29-43.
- Mehdinia, S., & Nassehinia, H. (2022). Health and Environmental Effects of Heavy Metals (Cd, Pb, As). *Environment and Water Engineering*, 8, 538-550.
- Mejías, J., Alfaro, M., & Harsh, J. (2013). Approaching environmental phosphorus limits on a volcanic soil of southern Chile. *Geoderma*, 207, 49–57.
- Melgarejo, J. (2019). Agua y economía circular. Congreso Nacional del Agua Origuela: Innovación y sostenibilidad.
- Memon, S. Q., Memon, N., Shah, S. W., Khuhawar, M. Y., & Bhangar, M. I. (2007). Sawdust—A green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 116-121.
- Mench, M., Bussiere, S., Boisson, J., Castaing, E., Vangronsveld, J., Ruttens, A., Koe, T. D., Beekler, P., Assunção, A., & Manceau, A. (2003). Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatments. *Plant and soil*, 249, 187-202.
- Méndez W. (2005). Contamination of Rimac River Basin Peru, Due to Mining Tailings. M.Sc.Thesis, TRITA-LWR Master Thesis, LRW-EX-05-23, School of Architecture and the Built Environment, KTH, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Mengel, K. (1985). Dynamics and availability of major nutrients in soils. *Advances in Soil Science*, 2, 96–100.
- Mesquita, G. L., Tanaka, F. A. O., Cantarella, H., & Mattos, D. (2011). Atmospheric absorption of fluoride by cultivated species. Leaf structural changes and plant growth. *Water, Air, & Soil Pollution*, 219, 143-156.

- Metson, G., McDonald, G., Haberman, D., Nesme, T., & Bennett, E. 2016. Feeding the Corn Belt: Opportunities for phosphorus recycling in U.S. agriculture *Science of the Total Environment*, 542, 1117-1126.
- Mezghani, I., Elloumi, N., Abdallah, F. B., Chaieb, M., & Boukhris, M. (2005). Fluoride accumulation by vegetation in the vicinity of a phosphate fertilizer plant in Tunisia. *Fluoride*, 38, 69-75.
- Mimura, A. M., Vieira, T. V., Martelli, P. B., & Gorgulho, H. D. (2010). Utilization of rice husk to remove Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} from wastewater. *Química Nova*, 33, 1279-1284.
- Mohan, D., & Pittman Jr, C. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-53.
- Mohan, D.; Sharma, R.; Singh, V.K.; Steele, P.; Pittman Jr, C.U. (2012). Fluoride removal from water using bio-char, a green waste, low-cost adsorbent: equilibrium uptake and sorption dynamics modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 900-914.
- 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. *Bioresource technology*, 160, 191-202.
- Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B. K., Giles, D. E., & Singh, P. (2009). Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*, 91, 67-77.
- Mohapatra, M., Rout, K., Mohapatra, B. K., & Anand, S. (2009). Sorption behavior of Pb (II) and Cd (II) on iron ore slime and characterization of metal ion loaded sorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1506-1513.
- Molina-Divan, J., Oliva, M. A., & Ferreira, F. A. (2008). Dispersal pattern of airborne emissions from an aluminium smelter in Ouro Preto, Brazil, as expressed by foliar fluoride accumulation in eight plant species. *Ecological indicators*, 8(5), 454-461.
- Mondal, N. K. (2017). Natural banana (*Musa acuminata*) peel: an unconventional adsorbent for removal of fluoride from aqueous solution through batch study. *Water Conservation Science and Engineering*, 1, 223-232.
- Monicelli, F., Cunha, K. P. V. D., Araújo, F., & Becker, V. (2021). Phosphorus sorption potential of natural adsorbent materials from a Brazil semiarid region to control eutrophication. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 33.
- Moradi, R., Pourghasemian, N., & Naghizadeh, M. (2019). Effect of beeswax waste biochar on growth, physiology and cadmium uptake in saffron. *Journal of Cleaner Production*, 229, 1251-1261.
- Morel, C., & Plenchette, C. (1994). Is the isotopically exchangeable phosphate of a loamy soil the plant-available P? *Plant and Soil*, 158, 287-297.
- Morel, C., Tunney, H., Plénet, D., & Pellerin, S. (2000). Transfer of phosphate ions between soil and solution: perspectives in soil testing. *Journal of Environmental Quality*, 29, 50-59.
- Morelli, B., Hawkins, T. R., Niblick, B., Henderson, A. D., Golden, H. E., Compton, J. E., Cooter, E. J., & Bare, J. C. (2018). Critical review of eutrophication models for life cycle assessment. *Environmental Science & Technology*, 52, 9562-9578.

- Moreno, E. (2010). Recuperación de suelos mineros contaminados con arsénico mediante fitotecnologías. Tesis Doctoral. Departamento de Química Agrícola, Universidad Autónoma De Madrid.
- Morse, G. K., Brett, S. W., Guy, J. A., & Lester, J. N. (1998). Phosphorus removal and recovery technologies. *Science of the Total Environment*, 212, 69-81.
- Moshi, A. O., Wild, A., & Greenland, D. J. (1974). Effect of organic matter on the charge and phosphate adsorption characteristics of Kikuyu red clay from Kenya. *Geoderma*, 11, 275-285.
- Movasaghi, Z., Rehman, S., & Rehman, I. (2008). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43, 134-179.
- Mu, T. H., & Sun, H. N. (2019). Sweet potato leaf polyphenols: preparation, individual phenolic compound composition and antioxidant activity. In *Polyphenols in Plants* (pp. 365-380). Academic Press.
- Muisa, N., Nhapi, I., Ruziwa, W., & Manyuchi, M. M. (2020). Utilization of alum sludge as adsorbent for phosphorus removal in municipal wastewater: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 35, 101187.
- Muráňová, K., Marešová, J., Horník, M., & Augustín, J. (2010). Cadmium sorption by dried plant biomass—reversibility studies. *Nova Biotechnologica*, 10.
- Nagarajah, S., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1970). Competitive adsorption of phosphate with polygalacturonate and other organic anions on kaolinite and oxide surfaces. *Nature*, 228, 83-85.
- Nkansah, M. A., Donkoh, M., Akoto, O., & Ephraim, J. H. (2019). Preliminary studies on the use of sawdust and peanut shell powder as adsorbents for phosphorus removal from water. *Emerging Science Journal*, 3, 33-40.
- Naidu, R., Syers, J. K., Tillman, R. W., & Kirkman, J. H. (1990). Effect of liming and added phosphate on charge characteristics of acid soils. *Journal of Soil Science* 41, 157-164.
- Nazir, R., Khan, M., Masab, M., Rehman, H. U., Rauf, N. U., Shahab, S., Ameer, N., Sajed, M., Ullah, M., Rafeeq, M., Shaheen, Z., & Shaheen, Z. (2015). Accumulation of heavy metals (Ni, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn, Fe) in the soil, water and plants and analysis of physico-chemical parameters of soil and water collected from Tanda Dam Kohat. *Journal of pharmaceutical sciences and research*, 7, 89.
- Nezat, C. A., Blum, J. D., Yanai, R. D., & Park, B. B. (2008). Mineral sources of calcium and phosphorus in soils of the northeastern United States. *Soil Science Society of America Journal*, 72, 1786-1794.
- Nicomel, N. R., Leus, K., Folens, K., Van Der Voort, P., & Du Laing, G. (2016). Technologies for arsenic removal from water: current status and future perspectives. *International journal of environmental research and public health*, 13, 62.
- Niu, X., Jia, Y., Wu, X., Wang, S., Hou, J., & Zhang, W. (2022). Phytoremediation potential of indigenous plants growing in soils affected by mine activities in Gejiu City, Yunnan Province. *International Journal of Phytoremediation*, 1-9.

- Nóbrega, J. A., Pirola, C., Fialho, L. L., Rota, G., de Campos, C. E., & Pollo, F. (2012). Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become? *Talanta*, 98, 272-276.
- Nocon, K., Rogula-Kozłowska, W., & Widziewicz, K. (2018). Research on chromium and arsenic speciation in atmospheric particulate matter: short review. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 28, p. 01026). EDP Sciences.
- Nordstrom, D. K., & Alpers, C. N. (1999). Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96, 3455-3462.
- Núñez-Delgado, A., Álvarez-Rodríguez, E., Fernández-Sanjurjo, M. J., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., & Fernández-Calviño, D. (2015). Perspectives on the use of by-products to treat soil and water pollution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 210, 199-201.
- Núñez-Delgado, A., Fernández-Sanjurjo, M., Álvarez-Rodríguez, E., Cutillas-Barreiro, L., Nóvoa-Muñoz, J., & Arias-Estévez, M. (2015). Cr (VI) sorption/desorption on pine sawdust and oak wood ash. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12, 8849-8860.
- Núñez-Delgado, A., Romar-Gasalla, A., Santás-Miguel, V., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., Nóvoa-Muñoz, J. C., & Arias-Estévez, M. (2017). Cadmium and Lead sorption/desorption on non-amended and by-product-amended soil samples and pyritic material. *Water*, 9, 886.
- Ochwoh, V. A., Claassens, A. S., & De Jager, P. C. (2005). Chemical changes of applied and native phosphorus during incubation and distribution into different soil phosphorus pools. *Communications in soil science and plant analysis*, 36, 535-556.
- Oginni, O., Yakaboylu, G. A., Singh, K., Sabolsky, E. M., Unal-Tosun, G., Jaisi, D., & Shah, A. (2020). Phosphorus adsorption behaviors of MgO modified biochars derived from waste woody biomass resources. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103723.
- Oh, C., Rhee, S., Oh, M., & Park, J. (2012). Removal characteristics of As (III) and As (V) from acidic aqueous solution by steel making slag. *Journal of Hazardous Materials*, 213, 147-155.
- Okibe, F. G., Ekanem, E. J., Paul, E. D., Shallangwa, G. A., Ekwumemgbo, P. A., Sallau, M. S., & Abanka, O. C. (2010). Fluoride content of soil and vegetables from irrigation farms on the bank of river Galma, Zaria, Nigeria. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4, 779-784.
- Okoli, N., Uzoho, B., Ahukaemere, C., Egboka, N., & Irokwe, I. (2021). Chemical fractionation and mobility of nickel in soils in relation to parent materials. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 67, 1075-1092.
- Okoroafor, P. U., Ogunkunle, C. O., Heilmeyer, H., & Wiche, O. (2022). Phytoaccumulation potential of nine plant species for selected nutrients, rare earth elements (REEs), germanium (Ge), and potentially toxic elements (PTEs) in soil. *International Journal of Phytoremediation*, 1-11.

- Olsen, S. R., & Khasawneh, F. E. (1980). Use and limitations of physical-chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils. *The role of phosphorus in agriculture, (theroleofphosph)*, 361-410.210, 199-201.
- Olsen, S.R.; Sommers, L.E. (1982). Phosphorus. *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. ASA, Madison, USA, pp. 403-430.
- Omari, H., Dehbi, A., Lammini, A., & Abdallaoui, A. (2019). Study of the Phosphorus Adsorption on the Sediments. *Journal of Chemistry*, 2019, 1–10.
- OMS, 1993 (WHO, 1993). *Guidelines for Drinking-water Quality*, 2nd ed., vol. 1. Recommendations, Geneva
- Oram, B. (2020). Phosphate in Surface Water Streams Lakes. Water Research Center.
- Osorio-López, C., Seco-Reigosa, N., Garrido-Rodríguez, B., Cutillas-Barreiro, L., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2014). As(V) adsorption on forest and vineyard soils and pyritic material with or without mussel shell: Kinetics and fractionation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1007-1014.
- Otero, M., Cutillas-Barreiro, L., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2015). Cr (VI) sorption/desorption on untreated and mussel-shell-treated soil materials: fractionation and effects of pH and chromium concentration. *Solid Earth*, 6, 373-382.
- Oves, M., Khan, M. S., & Zaidi, A. (2013). Chromium reducing and plant growth promoting novel strain *Pseudomonas aeruginosa* OSG41 enhance chickpea growth in chromium amended soils. *European journal of soil biology*, 56, 72-83.
- Oyewole, O.A., Zobeashia, S.S.L.-T., Oladoja, E.O., Raji, R.O., Odiniya, E. E. & Musa, A.M. (2019) Biosorption of heavy metal polluted soil using bacteria and fungi isolated from soil. *SN Applied Sciences*, 1, 1–8.
- Pagnanelli, F., Papini, M., Toro, L., Trifoni, M., & Veglio, F. (2000). Biosorption on metal ions on *Arthrobacter* sp.: biomass characterization and biosorption modeling. *Environmental Science & Technology*, 34, 2773-2778.
- Pagnanelli, F., Esposito, A., Toro, L., & Veglio, F. (2003). Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. *Water Research*, 37, 627-633.
- Palacios A., & América L. (1997). *Introducción a la toxicología ambiental*. Metepec, ECO pp123-147.
- Palma, G., Freer, J., & Baeza, J. (2003). Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* Bark and tannins from water solutions. *Water Research*, 37, 4974-4980.
- Palmer, C. D., & Wittbrodt, P. R. (1991). Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. *Environmental health perspectives*, 92, 25-40.
- Panchu, S. E., Sekar, S., Kolanthai, E., Rajaram, V., & Subbaraya, N. K. (2022). Bioremediation: Removal of fluoride and methylene blue from water using eco-friendly bio-adsorbents. *Materials Today: Proceedings*, 58, 871-881.
- Pang, J., Bansal, R., Zhao, H., Bohuon, E., Lambers, H., Ryan, M. H., Ranathunge, K., & Siddique, K. H. M. (2018). The carboxylate-releasing phosphorus-mobilizing strategy

- can be proxied by foliar manganese concentration in a large set of chickpea germplasm under low phosphorus supply. *New Phytologist*, 219, 518-529.
- Papandreou, A., Stournaras, C. J., & Panias, D. (2007). Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 538-547.
- Papandreou, A. D., Stournaras, C. J., Panias, D., & Paspaliaris, I. (2011). Adsorption of Pb (II), Zn (II) and Cr (III) on coal fly ash porous pellets. *Minerals Engineering*, 24(13), 1495-1501.
- Paradelo, R., Cutillas-Barreiro, L., Soto-Gómez, D., Nóvoa-Muñoz, J., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2016). Study of metal transport through pine bark for reutilization as a biosorbent. *Chemosphere*, 149, 146-153.
- Paradelo, R., Conde-Cid, M., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J. C., Álvarez-Rodríguez, E., Fernández-Sanjurjo, M. J., & Núñez-Delgado, A. (2017). Removal of anionic pollutants by pine bark is influenced by the mechanism of retention. *Chemosphere*, 167, 139-145.
- Pardo, M.T., Guadalix, M.E. (1995). Cadmium sorption by two acid soils as affected by clearing and cultivation. *Communications in Soil Science Plant Analysis* 26, 289-302.
- Park, D., Yun, Y. S., Jo, J. H., & Park, J. M. (2006). Biosorption process for treatment of electroplating wastewater containing Cr (VI): Laboratory-scale feasibility test. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 5059-5065.
- Park, J. H.; Lamb, D.; Paneerselvam, P.; Choppala, G.; Bolan, N.; Chung, J. W. (2011). Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal (loid) contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 549-574.
- Parlayıcı, Ş., & Pehlivan, E. (2019). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using chitosan doped with carbon nanotubes. *Materials Today: Proceedings*, 18, 1978-1985.
- Patra, D. K., Pradhan, C., & Patra, H. K. (2021). Chromium phytoaccumulation in lemongrass grown on chromium contaminated soil: Phytostabilization approach for chromium recovery from mining sites of Sukinda, India. In *Phytoremediation of Abandoned Mining and Oil Drilling Sites* (pp. 207-218). Elsevier.
- Pautler, M. C., & Sims, J. T. (2000). Relationships between soil test phosphorus, soluble phosphorus, and phosphorus saturation in Delaware soils. *Soil Science Society of America Journal* 64, 765-773.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2010). *Introdução à espectroscopia: 4th*. São Paulo, Brazil: Cengage Learning.
- Pazand, K., Khosravi, D., Ghaderi, M. R., & Rezvanianzadeh, M. R. (2018). Hydrogeochemistry and lead contamination of groundwater in the north part of Esfahan province, Iran. *Journal of water and health*, 16(4), 622-634.
- Peek, D. C., & Volk, V. V. (1985). Fluoride sorption and desorption in soils. *Soil science society of America journal*, 49, 583-586.
- Pehlivan, E., Altun, T., & Parlayıcı, S. (2009). Utilization of barley straws as biosorbents for Cu²⁺ and Pb²⁺ ions. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 982-986.
- Peng, L., Dai, H., Wu, Y., Peng, Y., & Lu, X. (2018). A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. *Chemosphere*, 197, 768-781.

- Peng, H., Guo, J., Li, B., Liu, Z., & Tao, C. (2018a) High-efficient recovery of chromium (VI) with lead sulfate. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 85, 149–154.
- Peng, H., Leng, Y., & Guo, J. (2019). Electrochemical removal of chromium (VI) from wastewater. *Applied Sciences*, 9, 1156
- Peng, H., & Guo, J. (2020). Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electrocoagulation, electrochemical reduction, electrodialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 2055-2068.
- Penn, C. J., & Camberato, J. J. (2019). A critical review on soil chemical processes that control how soil pH affects phosphorus availability to plants. *Agriculture*, 9, 120.
- Peña-Rodríguez, S., Fernández-Calviño, D., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Núñez-Delgado, A., Fernández-Sanjurjo, M. J., & Álvarez-Rodríguez, E. (2010). Kinetics of Hg (II) adsorption and desorption in calcined mussel shells. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 622-627.
- Peña-Rodríguez, S., Bermúdez-Couso, A., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2013). Mercury removal using ground and calcined mussel shell. *Journal of Environmental Sciences*, 25, 2476-2486.
- Pereira, J., & De-Faria, C. (1998). Phosphorus sorption in some soils of the semi-arid region of the Brazilian northeast. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 33, 1179–1184.
- Pérez, L. A., Ruíz, R. G., Sanjuán, V. A., & González, J. A. (2019). Estudio de la concentración óptima de fósforo de la estruvita como fertilizante en suelos con mineralogía contrastada. *Biocencia*, 21, 78-82.
- Peris, M., Micó, C., Recatalá, L., Sánchez, R., & Sánchez, J. (2007). Heavy metal contents in horticultural crops of a representative area of the European Mediterranean region. *Science of the Total Environment*, 378, 42-48.
- Petruzelli, G., Lubrano, L., & Guidi, G. (1981). The effect of sewage sludges and composts on the extractability of heavy metals from soil. *Environmental Technology Letters*, 2, 449-456.
- Petruzzelli, G., Pedron, F., & Rosellini, I. (2020). Bioavailability and bioaccessibility in soil: a short review and a case study. *AIMS Environmental Science*, 7, 208-225.
- Piccoli, P. M., & Candela, P. A. (2002). Apatite in igneous systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48, 255-292.
- Pichler, T., Veizer, J. A. N., & Hall, G. E. (1999). Natural input of arsenic into a coral-reef ecosystem by hydrothermal fluids and its removal by Fe (III) oxyhydroxides. *Environmental Science & Technology*, 33, 1373-1378.
- Pierzynski, G. M. (2005). Chemistry, cycling, and potential movement of inorganic phosphorus in soils. . En J. Sims, & A. Sharpley, *Phosphorus: Agriculture and the Environment* (págs. 51-86). Madison: ASA .
- Pilco Núñez, A., Tinoco Angeles, F., Mamani Pichihua, P., & Yallico Acosta, G. (2018). Remoción de cromo de efluentes de la industria curtiembre mediante electrodiálisis. *Industrial Data*, 21, 27–34.

- Pillay, K., Cukrowska, E. M., & Coville, N. J. (2009). Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1067-1075.
- Polomski, J.; Flühler, H.; Blaser, P. (1982). Accumulation of airborne fluoride in soils. *Journal of Environmental Quality*, 11, 457-461.
- Pous, N., Casentini, B., Rossetti, S., Fazi, S., Puig, S., & Aulenta, F. (2015). Anaerobic arsenite oxidation with an electrode serving as the sole electron acceptor: a novel approach to the bioremediation of arsenic-polluted groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 617-622.
- Prieto, M., Cubillas, P., & Fernández-Gonzalez, Á. (2003). Uptake of dissolved Cd by biogenic and abiogenic aragonite: a comparison with sorption onto calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 3859-3869.
- Pradhan, R. M., & Biswal, T. K. (2018). Fluoride in groundwater: a case study in Precambrian terranes of Ambaji region, North Gujarat, India. *Proceedings of the International Association of Hydrological Sciences*, 379, 351-356.
- Prohaska, T., & Stinger, G. (2005). Arsenic and arsenic species in environment and human nutrition. *Handbook of elemental speciation II: species in the environment, food, medicine and occupational health*. John Wiley & Sons, Ltda, 69-85.
- Qiu, B., & Duan, F. (2019). Synthesis of industrial solid wastes/biochar composites and their use for adsorption of phosphate: From surface properties to sorption mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 571, 86-93.
- Quintáns-Fondo, A., Ferreira-Coelho, G., Paradelo-Núñez, R., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E. & Núñez-Delgado, A. (2016a). F sorption/desorption on two soils and on different by-products and waste materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 14676-14685.
- Quintáns-Fondo, A., Ferreira-Coelho, G., Paradelo-Núñez, R., Nóvoa-Muñoz, J., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2016b). As (V)/Cr (VI) pollution control in soils, hemp waste, and other by-products: competitive sorption trials. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 19182-19192.
- Quintáns-Fondo, A., Ferreira-Coelho, G., Paradelo-Núñez, R., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2016). Promoting sustainability in the mussel industry: mussel shell recycling to fight fluoride pollution. *Journal of Cleaner Production*, 131, 485-490.
- Quintáns-Fondo, A., Fernández-Calviño, D., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M. Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2017). As (V) sorption/desorption on different waste materials and soil samples. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14, 803.
- Rahman, Z., & Singh, V.P. (2019). The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191, 419.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., & Van Riemsdijk, W. (2007). Geometry, charge distribution and surface speciation of phosphate on goethite. *Langmuir* 23, 3680–3689.

- Rai, D., Eary, L. E., & Zachara, J. M. (1989). Environmental chemistry of chromium. *Science of the total environment*, 86, 15-23.
- Rai, K., Agarwal, M., Dass, S., & Shrivastav, R. (2001). Is fluoride diffusion in soil critical for its uptake by plants? *Communications in soil science and plant analysis*, 32, 75-86.
- Raichur, A. M., & Basu, M. J. (2001). Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides. *Separation and Purification Technology*, 24, 121-127.
- Ramírez Calderón, O. A., Abdeldayem, O. M., Pugazhendhi, A., & Rene, E. R. (2020). Current updates and perspectives of biosorption technology: an alternative for the removal of heavy metals from wastewater. *Current Pollution Reports*, 6, 8–27.
- Ramírez-Pérez, A., Paradelo, M., Nóvoa-Muñoz, J., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2013). Heavy metal retention in copper mine soil treated with mussel shells: Batch and column experiments. *Journal of Hazardous Materials*, 248, 122-130.
- Rana, A., Sindhu, M., Kumar, A., Dhaka, R. K., Chahar, M., Singh, S., & Nain, L. (2021). Restoration of heavy metal-contaminated soil and water through biosorbents: A review of current understanding and future challenges. *Physiologia Plantarum*, 173, 394-417.
- Rao, K. S., Mohapatra, M., Anand, S., & Venkateswarlu, P. (2010). Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International journal of engineering, science and technology*, 2(7).
- Rao, Z., Huang, D., Zhu, H., Zhu, Q., Wang, J. Y., Luo, Z. C., Xu, C., Shen, X., He, Y.B. (2016). Effect of rice straw mulching on migration and transportation of Cd, Cu, Zn, and Ni in surface runoff under simulated rainfall. *Journal of Soils and Sediments*, 16, 2021-2029.
- Raskin, I., and Ensley, B. D. (2000). Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils. In: *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment*. John Wiley & Sons Inc., New York.
- Rathi, B. S., & Kumar, P. S. (2021). Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environmental Pollution*, 280, 116995.
- Ravulapalli, S., & Kunta, R. (2017). Defluoridation studies using active carbon derived from the barks of *Ficus racemosa* plant. *Journal of Fluorine Chemistry*, 193, 58-66.
- Rawajfih, Z., & Nsour, N. (2008). Thermodynamic analysis of sorption isotherms of chromium (VI) anionic species on reed biomass. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40, 846-851.
- Reardon, E. J., & Ewang, Y. (2000). A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters. *Environmental Science & Technology*, 34, 3247-3253.
- Rebouh, S., Bouhedda, M., & Hanini, S. (2015). Neuro-fuzzy modeling of Cu(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution by wheat straw. *Desalination and Water Treatment*, 57, 1–16.
- Reddy, K. R., & DeLaune, R. D. (2008). *Biogeochemistry of wetlands: science and applications*. CRC press.

- Reddy, K. J., Wang, L., & Gloss, S. P. (1995). Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. *Plant and Soil*, 171, 53-58.
- Reddy, D. H., Seshaiha, K., Reddy, A. V., Rao, M. M., & Wang, M. C. (2010). Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 831-838.
- Regan, J. T., Rodgers, M., Healy, M. G., Kirwan, L., & Fenton, O. (2010). Determining phosphorus and sediment release rates from five Irish tillage soils. *Journal of Environmental Quality*, 39, 185-192.
- Rehman, Z., Khan, S., Brusseau, M., & Shah, M. (2017). Lead and cadmium contamination and exposure risk assessment via consumption of vegetables grown in agricultural soils of five-selected regions of Pakistan. *Chemosphere*, 168, 1589-1596.
- Reid, K., Schneider, K., & McConkey, B. (2018). Components of phosphorus loss from agricultural landscapes, and how to incorporate them into risk assessment tools. *Frontiers in Earth Science*, 6, 135.
- Restrepo, J. D., Labelle, M. A., Parent, S., Villemur, R., Juteau, P., & Comeau, Y. (2009). Biological phosphorus removal and denitrification of a fish farm effluent in a sequencing moving bed biofilm reactor. *Water Quality Research Journal*, 44, 233-242.
- Reynolds, C. S. (1984). *The ecology of freshwater phytoplankton*. U.K.: Cambridge University Press.
- Rinklebe, J., Shaheen, S.M., 2017. Redox chemistry of nickel in soils and sediments: a review. *Chemosphere* 179, 265–278.
- Rittmann, B. E., & McCarty, P. L. (2001). *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. Tata McGraw-Hill Education.
- Rittmann, B. E., Mayer, B., Westerhoff, P., & Edwards, M. (2011). Capturing the lost phosphorus. *Chemosphere*, 84, 846-853.
- Rivas-Pérez, I. M., Paradelo-Núñez, R., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2015). As (V) and P competitive sorption on soils, by-products and waste materials. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 12, 15706-15715.
- Rivas-Pérez, I. M., Conde-Cid, M., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2017). As(V)/Cr(VI) retention on un-amended and waste-amended soil samples: competitive experiments. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 1051-1059.
- Rodríguez, H., Fraga, R., Gonzalez, T., & Bashan, Y. (2006). Genetics of phosphate solubilization and its potential applications for improving plant growth-promoting bacteria. *Plant and soil*, 287, 15-21.
- Romar, A., Gago, C., Fernández-Marcos, M. L., & Álvarez, E. (2009). Influence of fluoride addition on the composition of solutions in equilibrium with acid soils. *Pedosphere*, 19, 60-70.
- Romar-Gasalla, A., Rivas-Pérez, I. M., Paradelo-Núñez, R., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2016).

- Phosphorus retention on forest and vineyard soil samples, mussel shell, pine-sawdust, and on pyritic, granitic and waste materials. *Geoderma* 280, 8-13.
- Romar-Gasalla, A., Santás-Miguel, V., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., & Fernández-Sanjurjo, M. J. (2018). Chromium and fluoride sorption/desorption on un-amended and waste-amended forest and vineyard soils and pyritic material. *Journal of environmental management*, 222, 3-11.
- Romero, L, H. Alonso, P. Campano, L. Fanfani, R. Cidu, C. Dadea, T. Keegan, I. Thornton, & M. Farago (2003). Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (second region, Chile) *Appl. Geochem.*, 18:1399-1416.
- Ross S.M. (1994): Toxic metals in soil-plant system. John Wiley & Sons, Ltd., London.
- Rout, P.R., Shahid, M.K., Dash, R.R., Bhunia, P., Liu, D., Varjani, S., Zhang, T.C., & Surampalli, R.Y. (2021). Nutrient removal from domestic wastewater: A comprehensive review on conventional and advanced technologies. *Journal of Environmental Management*, 296, 113246.
- Ruan, J., Ma, L., Shi, Y., & Han, W. (2004). The impact of pH and calcium on the uptake of fluoride by tea plants (*Camellia sinensis* L.). *Annals of botany*, 93, 97-105.
- Rubæk, G. H., Kristensen, K., Olesen, S. E., Østergaard, H. S., & Heckrath, G. (2013). Phosphorus accumulation and spatial distribution in agricultural soils in Denmark. *Geoderma* 209, 241-250.
- Rubio, F., Gonçalves Jr, A. C., Meneghel, A. P., Tarley, C. R., Schwantes, D., & Coelho, G. F. (2013). Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. *Water Science and Technology*, 68, 227-233.
- Saada, A., Breeze, D., Crouzet, C., Cornu, S., & Baranger, P. (2003). Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite–humic acid complexes: role of humic acid nitrogen groups. *Chemosphere*, 51, 757-763.
- Saikia, B. J., & Parthasarathy, G. (2010). Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *Journal of Modern Physics*, 1, 206-210.
- Saleh, T. A., & Al-Saadi, A. A. (2015). Surface characterization and sorption efficacy of tire-obtained carbon: experimental and semiempirical study of rhodamine B adsorption. *Surface and Interface Analysis*, 47, 785-792.
- Salim, N. A. A., Puteh, M. H., Yusoff, A. R. M., Abdullah, N. H., Fulazzaky, M. A., Rudie Arman, M. A. Z., & Zainuddin, N. A. (2020). Adsorption isotherms and kinetics of phosphate on waste mussel shell. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 16, 393-399.
- Sample, E. C., Soper, R. J., & Racz, G. J. (1980). Reactions of phosphate fertilizers in soils. The role of phosphorus in agriculture. Madison, wis. American Society of Agronomy, 263-310.
- Sandoval-Olvera, I. G., Gonzalez-Munoz, P., Palacio, L., Hernandez, A., Avila-Rodriguez, M., & Pradanos, P. (2019). Ultrafiltration membranes modified by PSS deposition and plasma treatment for Cr (VI) removal. *Separation and Purification Technology*, 210, 371-381.

- Sanyal, S. K., & De Datta, S. K. (1991). Chemistry of phosphorus transformations in soil. *Advances in Soil Science*, 1-20.
- Sadyrbaeva, T. Z. (2016). Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using a novel hybrid liquid membrane—electrodialysis process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 99, 183-191.
- Sato, S., & Comerford, N. (2005). Influence of soil pH on inorganic phosphorus sorption and desorption in a humid brazilian Ultisol. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 29, 685–694.
- Sauve, S., McBride, M., & Hendershot, W. (1998). Soil solution speciation of lead (II): Effects of organic matter and pH. *Soil Science Society of America Journal*, 62, 618-621.
- 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. *Environmental science & technology*, 34, 1125-1131.
- Schaumlöffel, D. (2012). Nickel species: analysis and toxic effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 26, 1-6.
- Schindler, D. W., Hecky, R. E., Findlay, D. L., Stainton, M. P., Parker, B. R., Paterson, M. J., Beaty, K. G., Lyng, M., & Kasian, S. (2008). Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105, 11254-11258.
- Scott, D., Apblett, A., & Materer, N. F. (2011). Iron-rich Oklahoma clays as a natural source of chromium in monitoring wells. *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 3380-3385.
- Searle, S. Y., & Malins, C. J. (2016). Waste and residue availability for advanced biofuel production in EU Member States. *Biomass and Bioenergy*, 89, 2-10.
- Seco-Reigosa, N., Bermúdez-Couso, A., Garrido-Rodríguez, B., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2013a). As (V) retention on soils and forest by-products and other waste materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 6574-6583.
- Seco-Reigosa, N., Peña-Rodríguez, S., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2013b). Arsenic, chromium and mercury removal using mussel shell ash or a sludge/ashes waste mixture. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 2670-2678.
- Seco-Reigosa, N., Cutillas-Barreiro, L., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2014). Mixtures including wastes from the mussel shell processing industry: retention of arsenic, chromium and mercury. *Journal of Cleaner Production* 84, 680-690.
- Seco-Reigosa, N., Cutillas-Barreiro, L., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Álvarez-Rodríguez, E., Fernández-Sanjurjo, M. J., & Núñez-Delgado, A. (2015). Adsorption, desorption and fractionation of As (V) on untreated and mussel shell-treated granitic material. *Solid Earth*, 6, 337-346.
- Sengupta S., and Beaudry J.W. 2013 Selective Removal of Phosphate from Wastewater using Ion Exchange Resin Beads. Book of Abstract Sigma Xi Research competition.

- Serrano, S., Garrido, F., Campbell, C. G., & Garcia-González, M. T. (2005). Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. *Geoderma*, 124, 91-104.
- Shaheen, S. M. (2009). Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. *Geoderma*, 153, 61-68.
- Shaheen, S. M., & Rinklebe, J. (2015). Impact of emerging and low cost alternative amendments on the (im) mobilization and phytoavailability of Cd and Pb in a contaminated floodplain soil. *Ecological Engineering*, 74,319-326.
- Shaheen, S. M., Tsadilas, C. D., & Rinklebe, J. (2013). A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. . *Advances in Colloid and Interface Science*, 201, 43-56.
- Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibi, I., Niazi, N. K., Dumat, C., & Rashid, M. I. (2017). Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: a review. *Chemosphere*, 178, 513–533.
- Shahid, M., Khalid, S., Abbas, G., Niazi, N. K., Murtaza, B., Rashid, M. I., & Bibi, I. (2019). Redox mechanisms and plant tolerance under heavy metal stress: genes and regulatory networks. In *Plant Metallomics and Functional Omics* (pp. 71-105). Springer, Cham.
- Shahid, M. K., Kashif, A., Rout, P. R., Aslam, M., Fuwad, A., Choi, Y., Banu, R. J., Hoon, J. P., Kumar, G. 2020. A brief review of anaerobic membrane bioreactors emphasizing recent advancements, fouling issues and future perspectives. *Journal of Environmental Management* 270: 110909.
- Shahzad, B., Tanveer, M., Rehman, A., Cheema, S. A., Fahad, S., Rehman, S., & Sharma, A. (2018). Nickel; whether toxic or essential for plants and environment-A review. *Plant Physiology and Biochemistry*, 132, 641-651.
- Sarkheil, M., Ameri, M., & Safari, O. (2022). Application of alginate-immobilized microalgae beads as biosorbent for removal of total ammonia and phosphorus from water of African cichlid (*Labidochromis lividus*) recirculating aquaculture system. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 11432-11444.
- Shakoor, M.B., Niazi, N.K., Bibi, I., Murtaza, G., Kunhikrishnan, A., Seshadri, B., Shahid, M., Ali, S., Bolan, N.S., Ok, Y.S., Abid, M., & Ali, F. (2016) Remediation of arsenic-contaminated water using agricultural wastes as biosorbents. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46, 467–499.
- Shanker, A. K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H., & Avudainayagam, S. (2005). Chromium toxicity in plants. *Environment International*, 31, 739-753.
- Sharma, D., & Forster, C. (1994). The treatment of chromium wastewaters using the soptive potential of leaf mould. *Bioresource Technology*, 49, 31-40.
- Sharma, S. K., Petrusevski, B., & Amy, G. (2008). Chromium removal from water: a review. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 57, 541-553.
- Sharma, S., Vibhuti, V., & Pundhir, A. (2014). Removal of Fluoride from Water Using Bioadsorbents. *Current Research in Microbiology and Biotechnology*, 2, 509-512.
- Sharma, A., Kapoor, D., Wang, J., Shahzad, B., Kumar, V., Bali, A. S., Jasrotia, S., Zheng, B., Yuan, H., & Yan, D. (2020). Chromium bioaccumulation and its impacts on plants: an overview. *Plants*, 9, 100.

- Sharpley, A. N., & Rekolainen, S. E. P. P. O. (1997). Phosphorus in agriculture and its environmental implications. *Phosphorus in agriculture and its environmental implications.*, 1-53.
- Shen, J., Yuan, L., Zhang, J., Li, H., BAI, Z., Chen, X., Zhang, W., & Zhang, F. (2011). Phosphorus dynamics: from soil to plant. *Plant physiology*, 156, 997–1005.
- Shen, H., Wang, Z., Zhou, A., Chen, J., Hu, M., Dong, X., & Xia, Q. (2015). Adsorption of phosphate onto amine functionalized nano-sized magnetic polymer adsorbents: mechanism and magnetic effects. *RSC Advances* 5, 22080-22090.
- Shi, M., Gao, Z., Feng, J., Zhang, H., Cui, Y., Fang, S., & Liu, J. (2019). *L Environmental Earth Sciences*, 78, 1-10.
- Shin, E. W. E., & Han, J. S. (2004). Phosphate adsorption on aluminum-impregnated mesoporous silicates, surface structure and behavior of adsorbents. *Environmental Science & Technology*, 38, 912–917.
- Shinohara, R., Imai, A., Kohzu, A., Tomioka, N., Furusato, E., Satou, T., Sano, T., Komatsu, K., Miura, S., Shimotori, K. (2016). Dynamics of particulate phosphorus in a shallow eutrophic lake. *Science of the Total Environment* 563, 413-423.
- Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., Kim, H. Y. & Joshi, M. K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105688.
- Sila, A. M., Shepherd, K. D., & Pokhariyal, G. P. (2016). Evaluating the utility of mid-infrared spectral subspaces for predicting soil properties. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 153, 92-105.
- Silva-Hermo, B. M., & Macías, F. (1983). Transformaciones en la organización durante la alteración y edafogénesis de rocas esquistosas en Galicia. *Anales de edafología y agrobiología*, 42, 1867-1883.
- Silva, J., Mello, J. W., Gasparon, M., Abrahão, W. A., Ciminelli, V. S., & Jong, T. (2010). The role of Al-Goethites on arsenate mobility. *Water Research*, 44(19), 5684-5692.
- Simard, R.E., & Lafrance, P. (1996). Fluoride sorption and desorption indices in Quebec soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 27, 853–866.
- Simard, R. R., Beauchemin, S., & Haygarth, P. M. (2000). Potential for preferential pathways of phosphorus transport. *Journal of Environmental Quality*, 29, 97-105.
- Singh, G., Kumari, B., Sinam, G., Kumar, N., & Mallick, S. (2018). Fluoride distribution and contamination in the water, soil and plants continuum and its remedial technologies, an Indian perspective—a review. *Environmental Pollution*, 239, 95-108.
- Skopp, J. (2009). Derivation of the Freundlich adsorption isotherm from kinetics. *Journal of Chemical Education*, 86, 1341-1343.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2001). United Nations synthesis report on arsenic in drinking Ugwu, I. M., & Igbokwe, O. A. (2019). Sorption of heavy metals on clay minerals and oxides: a review. *Advanced sorption process applications*, 1-23.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17, 517-568.

- Smidt, E., & Meissl, K. (2007). The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. *Waste management*, 27, 268-276.
- Smith, S. R. (1995). *Agricultural recycling of sewage sludge and the environment*. CAB International.
- Smith, E., Naidu, R., & Alston, A. M. (1998). Arsenic in the soil environment, a review. *Advances in Agronomy*, 64, 149-195.
- Smith, E., Naidu, R., & Alston, A. M. (1999). Chemistry of arsenic in soils: I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils (Vol. 28, No. 6, pp. 1719-1726). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.
- Smith, E., Naidu, R., & Alston, A. M. (2002). Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. *Journal of Environmental Quality*, 31, 557-563.
- Sø, H. U., Postma, D., Jakobsen, R., & Larsen, F. (2011). Sorption of phosphate onto calcite; results from batch experiments and surface complexation modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 2911-2923.
- Soleimani, M., & Kaghazchi, T. (2008). Activated hard shell of apricot stones: a promising adsorbent in gold recovery. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16, 112-118.
- Soliman, N.K., & Moustafa, A.F. (2020). Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 10235-10253.
- Son, J., Morris, J. S., & Park, K. (2018). Toenail chromium concentration and metabolic syndrome among Korean adults. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15, 682.
- Song, D., Pan, K., Tariq, A., Azizullah, A., Sun, F., Li, Z., & Xiong, Q. (2016). Adsorptive removal of toxic chromium from waste-water using wheat straw and *Eupatorium adenophorum*. *PloS one*, 11, e0167037.
- Soudek, P., Petrova, S., Vankova, R., Song, J., & Vanek, T. (2014). Accumulation of heavy metals using *Sorghum* sp. *Chemosphere*, 104, 15-24
- Soumya, G. N., Manickavasagam, M., Santhanam, P., Kumar, S. D., & Prabhavathi, P. (2015). Removal of phosphate and nitrate from aqueous solution using seagrass *Cymodocea rotundata* beads. *African Journal of Biotechnology*, 14, 1393-1400.
- Souri, Z., Karimi, N., & Sandalio, L. M. (2017). Arsenic hyperaccumulation strategies: an overview. *Frontiers in Cell and Developmental Biology*, 5, 67.
- Sposito, G. (2008). *The chemistry of soils*. Oxford University Press.
- Srinivasa Rao, N. (1997). The occurrence and behaviour of fluoride in the groundwater of the Lower Vamsadhara River basin, India. *Hydrological Sciences*, 42, 877-892.
- Srivastava, D., Tiwari, M., Dutta, P., Singh, P., Chawda, K., Kumari, M., & Chakrabarty, D. (2021). Chromium stress in plants: toxicity, tolerance and phytoremediation. *Sustainability*, 13, 4629.

- Stanić, T., Daković, A., Živanović, A., Tomašević-Čanović, M., Dondur, V., & Milićević, S. (2009). Adsorption of arsenic (V) by iron (III)-modified natural zeolitic tuff. *Environmental Chemistry Letters*, 7, 161-166.
- Stepniewska, Z., Bucior, K., & Bennicelli, R. P. (2004). The effects of MnO₂ on sorption and oxidation of Cr (III) by soils. *Geoderma*, 122, 291-296.
- Stevens, D. P., McLaughlin, M. J., & Alston, A. M. (1998). Phytotoxicity of the fluoride ion and its uptake from solution culture by *Avena sativa* and *Lycopersicon esculentum*. *Plant and Soil*, 200, 119-129.
- Stevenson, F. J. (1982). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. NY, USA: John Wiley & Sons: New York.
- Stipp, S. L., Hochella Jr, M. F., Parks, G. A., & Leckie, J. O. (1992). Cd²⁺ uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1941-1954.
- Strauss, R., Brümmer, G. W., & Barrow, N. J. (1997). Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate. *European Journal of Soil Science*, 48, 101-114.
- Stubenrauch, J., Garske, B., & Ekardt, F. (2018). Sustainable land use, soil protection and phosphorus management from a cross-national perspective. *Sustainability*, 10, 1988.
- Sullivan, K. A., & Aller, R. C. (1996). Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(9), 1465-1477.
- Sumner, M. E., & Miller, W. P. (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficients. En D. Page, *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods* (págs. 437-474). Madison, WI, USA: ASA.
- Sun, Z., Li, Q., Chai, L., Shu, Y., Wang, Y., & Qiu, D. (2019). Effect of the chemical bond on the electrosorption and desorption of anions during capacitive deionization. *Chemosphere*, 229, 341-348.
- Sun, T., Deng, L., Fei, K., Zhang, L., & Fan, X. (2020). Characteristics of phosphorus adsorption and desorption in erosive weathered granite area and effects of soil properties. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 28780-28793.
- Suss, M. E., Porada, S., Sun, X., Biesheuvel, P. M., Yoon, J., & Presser, V. (2015). Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?. *Energy & Environmental Science*, 8, 2296-2319.
- Szpyrkowicz, L., Naumczyk, J., & Zilio-Grandi, F. (1995). Electrochemical treatment of tannery wastewater using TiPt and Ti/Pt/Ir electrodes. *Water Research*, 29, 517-524.
- Tack, F.M.G., van Ranst, C., Lievens, R.E., Vandenberghe, A. (2006). Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. *Geoderma* 137, 83-89.
- Tahervand, S., & Jalali, M. (2017). Sorption and desorption of potentially toxic metals (Cd, Cu, Ni and Zn) by soil amended with bentonite, calcite and zeolite as a function of pH. *Journal of Geochemical Exploration*, 181, 148-159.
- Tan, K. (1996). *Soil Sampling. Preparation and Analysis*. New York, USA.: Marcel Dekker.

- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48.
- Tang, Y., Guan, X., Su, T., Gao, N., & Wang, J. (2009). Fluoride adsorption onto activated alumina: Modeling the effects of pH and some competing ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 337, 33-38.
- Thakur, R., Sharma, G. D., Dwivedi, B. S., & Khatik, S. K., (2007). Chromium: As pollutant. *Journal of Industrial Pollution Control*, 23, 2009-2015.
- Tarley, C. R., & Arruda, M. A. (2004). Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere*, 54, 987-995.
- Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C., & Delacroix, A. (2003). Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*, 105, 121-142.
- Tenorio Rivas, G. (2006). Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Tesis doctoral. Universidad de Granada.
- Tessen, H., Stewart, J. W. B., & Oberson, A. (1994). Innovative Soil Phosphorus Availability Indices: Assessing Organic Phosphorus. *Soil Testing: Prospects for Improving Nutrient Recommendations*, 40, 143-162.
- Thompson, A. & Goynes, K. W. (2012) Introduction to the Sorption of Chemical Constituents in Soils. *Nature Education Knowledge* 3:15
- Tian, Y., Wang, Q., Zhang, W., & Gao, L. (2016). Reducing environmental risk of excessively fertilized soils and improving cucumber growth by *Caragana microphylla*-straw compost application in long-term continuous cropping systems. *Science of the Total Environment*, 544, 251-261.
- Tinti, A., Tugnoli, V., Bonora, S., & Francioso, O. (2015). Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: a review. *Journal of Central European Agriculture*, 16, 1-22.
- Tipping, E., Benham, S., Boyle, J. F., Crow, P., Davies, J., Fischer, U., Guyatt, H., Helliwell, R., Jackson-Blake, L., Lawlor, A. J., Monteith, D. T., Rowe, E. C., & Toberman, H. (2014). Atmospheric deposition of phosphorus to land and freshwater. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16, 1608-1617.
- Tiwari K. K., Dwivedi S., Singh N. K., Rai U. N., & Tripathi R. D. 2009. Chromium (VI) induced phytotoxicity and oxidative stress in pea (*Pisum sativum* L.): biochemical changes and translocation of essential nutrients, *Journal of Environmental Biology*, 30, 389-394.
- Tofan, L., Păduraru, C., Volf, I., & Balan, C. (2010). Removal of lead (II) from aqueous solution by sorption by on natural hemp fibres. *Sci Pap J Agron Ser*, 53, 150-153.
- Toles, C., Marshall, W., & Johns, M. (1998). Phosphoric acid activation of nutshells for metals and organic remediation: process optimization. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 72, 255-263.

- Tong, S., von Schirnding, Y., & Prapamontol, T. (2000). Environmental lead exposure: A public health problem of global dimensions. *Bulletin of the World Health Organization*, 78, 1068-1077.
- Torit, J., & Pihusut, D. (2019). Phosphorus removal from wastewater using eggshell ash. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 34101-34109.
- Torrent, J., Schwertmann, U., & Barron, V. (1992). Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials. *Clays and Clay Minerals* 40, 14-21.
- Torrent, J., Barberis, E., & Gil-Sotres, F. (2007). Agriculture as a source of phosphorus for eutrophication in southern Europe. *Soil Use and Management* 23, 25-35.
- Tran T.K., H.J. Leu, K.F. Chiu, C.Y. Lin. (2017). Electrochemical treatment of heavy metal-containing wastewater with the removal of COD and heavy metal ions *J. Chin. Chem. Soc.*, 64, pp. 493-502.
- Trasar-Cepeda, M. C., & Gil-Sotres, F. (1987). Phosphatase activity in acid high organic matter soils in Galicia (NW Spain). *Soil Biology and Biochemistry*, 19(3), 281-287.
- Tsadilas C.y Rinklebe J. (2018). *Nickel in Soils and Plants* (first edition), CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, USA.
- Tumolo, M., Ancona, V., De Paola, D., Losacco, D., Campanale, C., Massarelli, C., & Uricchio, V. F. (2020). Chromium pollution in European water, sources, health risk, and remediation strategies: An overview. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 5438.
- Tunali, S., Çabuk, A., & Akar, T. (2006). Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. *Chemical Engineering Journal*, 115, 203-211.
- Tye, Y., Lee, K., Abdullah, W., & Leh, C. (2016). The world availability of non-wood lignocellulosic biomass for the production of cellulosic ethanol and potential pretreatments for the enhancement of enzymatic saccharification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 155-172.
- Ucun, H., Bayhan, Y., Kaya, Y., Cakici, A., & Algur, O. (2002). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource Technology*, 85, 155-158.
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462. *water*. British Geological Survey, 1-61.
- Ugwu, I. M., & Igbokwe, O. A. (2019). Sorption of heavy metals on clay minerals and oxides: a review. *Advanced Sorption Process Applications*, 1-23.
- Uren, N. C. (1992). Forms, reactions, and availability of nickel in soils. *Advances in agronomy*, 48, 141-203.
- Urrutia, O., Erro, J., Guardado, I., San Francisco, S., Mandado, M., Baigorri, R., Yvin, J.C., & Ma Garcia-Mina, J. (2014). Physico-chemical characterization of humic-metal-phosphate complexes and their potential application to the manufacture of new types of phosphate-based fertilizers. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177, 128-136.

- U.S. Geological Survey, 2020, Mineral Commodity Summaries 2020: U.S. Geological Survey, Reston, VA, USA, 200p.
- UE- SCHER (Scientific Committee Health and Environmental Risks) (2015). Opinion on CrVI in toys. https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/opinions. DOI: 10.2772/41993
- Uyguner, C. S., & Bekbolet, M. (2004). Evaluation of humic acid, chromium (VI) and TiO₂ ternary system in relation to adsorptive interactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(4), 267-275.
- Uysal, M., & Ar, I. (2012). Removal of Cr(VI) from industrial wastewaters by adsorption. Part I: determination of optimum conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 482–491.
- Valdivieso, A., Bahena, J., Song, S., & Urbina, R. (2006). Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the α -Al₂O₃/aqueous solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 1-5.
- Van Beusekom, J.E.E, & De Jonge, V.N. (1998). Retention of phosphorus and nitrogen in the Ems estuary. *Estuaries*, 21, 527-539.
- Van Herwijnen, R., Hutchings, T. R., Al-Tabbaa, A., Moffat, A. J., Johns, M. L., & Ouki, S. K. (2007). Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. *Environmental Pollution*, 150, 347-354.
- Vega, F. A., Covelo, E. F., & Andrade, M. L. (2009). Effects of sewage sludge and barley straw treatment on the sorption and retention of Cu, Cd and Pb by coppermine Anthropric Regosols. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 36-45.
- Vega, F. A., & Van Riemsdijk, W. H. (2011). Competitive and synergistic effects in pH dependent phosphate adsorption in soils: LCD modeling. *Environmental Science & Technology* 45, 8420-8428.
- Vega, J. A., Fernández, C., & Fonturbel, T. (2015). Comparing the effectiveness of seeding and mulching+ seeding in reducing soil erosion after a high severity fire in Galicia (NW Spain). *Ecological Engineering*, 74, 206-212.
- Velusamy, K., Periyasamy, S., Kumar, P. S., Vo, D. V. N., Sindhu, J., Sneka, D., & Subhashini, B. (2021). Advanced techniques to remove phosphates and nitrates from waters: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 3165-3180.
- Verbree, D. A., Duiker, S. W., & Kleinman, P. J. (2010). Runoff losses of sediment and phosphorus from no-till and cultivated soils receiving dairy manure. *Journal of Environmental Quality*, 39(5), 1762-1770.
- Vieira, R. H., & Volesky, B. (2000). Biosorption: a solution to pollution? *International microbiology*, 3, 17-24.
- Vike, E. (2005). Uptake, deposition and wash off of fluoride and aluminium in plant foliage in the vicinity of an aluminium smelter in Norway. *Water, Air, and Soil Pollution*, 160, 145-159.
- Vike, E., & Håbjørg, A. (1995). Variation in fluoride content and leaf injury on plants associated with three aluminium smelters in Norway. *Science of the total environment*, 163, 25-34.

- Vilar, V., Botelho, C., Loureiro, J., & Boaventura, R. (2008). Biosorption of copper by marine algae *Gelidium* and algal composite material in a packed bed column. *Bioresource Technology*, 99, 5830-5838.
- Vodyanitsky, Y. N. (2009). Chromium and arsenic in contaminated soils (literature review). *Eurasian Soil Science*, 42,507-515.
- Volesky, B. (2003). Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*, 71, 179-190.
- Wafwoyo, W., Seo, C., & Marshall, W. (1999). Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 74, 1117-1121.
- Walker, D. J., Clemente, R., & Bernal, M. P. (2004). Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere*, 57, 215-224.
- Walna, B., Kurzyca, I., Bednorz, E., & Kolendowicz, L. (2013). Fluoride pollution of atmospheric precipitation and its relationship with air circulation and weather patterns (Wielkopolski National Park, Poland). *Environmental monitoring and assessment*, 185, 5497-5514
- Wang, S., & Mulligan, C. N. (2006). Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. *Environmental geochemistry and health*, 28, 197-214.
- Wang, A. S., Angle, J. S., Chaney, R. L., Delorme, T. A., & Reeves, R. D. (2006). Soil pH effects on uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens*. *Plant and Soil*, 281, 325-337.
- Wang, L. K., Hung, Y. T., & Shammas, N. K. (2007). Advanced physicochemical treatment technologies. *Handbook of Environmental Engineering*. New Jersey: Humana.
- Wang, Y., Shen, Z., Niu, J., & Liu, R. (2009a). Adsorption of phosphorus on sediments from the Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 92-98.
- Wang, J., & Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27, 195–226.
- Wang, X. S., Li, Z. Z., & Tao, S. R. (2009). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. *Journal of Environmental. Management*. 90, 721–729.
- Wang, J. B., Chen, Z. H., Chen, L. J., Zhu, A. N., & Wu, Z. J. (2011). Surface soil phosphorus and phosphatase activities affected by tillage and crop residue input amounts. *Plant, Soil and Environment*, 57, 251-257.
- Wang, L., Ruiz-Agudo, E., Putnis, C. V., Menneken, M., & Putnis, A. (2012). Kinetics of calcium phosphate nucleation and growth on calcite: Implications for predicting the fate of dissolved phosphate species in alkaline soils. *Environmental Science & Technology*, 46, 834-842.
- Wang, R., Guo, S., Li, N., Li, R., Zhang, Y., Jiang, J., Wang, Z., Liu, Q., Wu, D., Sun, Q., Du, L., Zhao, M. (2015). Phosphorus accumulation and sorption in calcareous soil under long-term fertilization. *Plos One*, 10, 1-14.
- Wang, Y., Zhang, T., Hu, Q., & Tan, C. (2016). Phosphorus source coefficient determination for quantifying phosphorus loss risk of various animal manures. *Geoderma*, 278, 23-31.

- Wani, P. A., Khan, M. S., & Zaidi, A. (2012). Toxic effects of heavy metals on germination and physiological processes of plants. In *Toxicity of heavy metals to legumes and bioremediation* (pp. 45-66). Springer, Vienna.
- Wedepohl KH (1995) The composition of the continental-crust. *Geochim Cosmochim Acta* 59:1217–1232.
- Weihrauch, C., & Opp, C. (2018). Ecologically relevant phosphorus pools in soils and their dynamics: the story so far. *Geoderma*, 325, 183-194.
- Williams, M. R., King, K. W., Duncan, E. W., Pease, L. A., & Penn, C. J. (2018). Fertilizer placement and tillage effects on phosphorus concentration in leachate from fine-textured soils. *Soil and Tillage Research*, 178, 130-138.
- WHO, 2000-World Health Organization. Air quality guidelines for Europe-Chapter 6.4-Second Edition, pp14. Regional Office for Europe-Denmark.
- WHO, 2001a-World Health Organization. Environmental Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic Compounds. 2nd ed. Geneva: World Health Organization; 2001.
- WHO/Europe, (2001b). Chapter 6.7 Lead, pp 17. In: *Air Quality Guidelines - Second Edition*. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- WHO, 2011-World Health Organization. Guidelines for drinking water quality, 4 ed. World Health Organization, Geneva.
- Wu, G., Kang, H., Zhang, X., Shao, H., Chu, L., & Ruan, C. (2010). A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: Issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 1-8.
- Wu, F., Zhao, T., Yao, Y., Jiang, T., Wang, B., & Wang, M. (2020). Recycling supercapacitor activated carbons for adsorption of silver (I) and chromium (VI) ions from aqueous solutions. *Chemosphere*, 238, 124638.
- Wu, F., Yu, Q., Gauvin, F., Brouwers, H. J., & Liu, C. (2021). Phosphorus removal from aqueous solutions by adsorptive concrete aggregates. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123933.
- Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Notices*, 2011. International Scholarly Research Network ISRN Ecology Volume 2011, Article ID 402647.
- Xia, Z., He, Y., Yu, L., Miao, J., Korpelainen, H., Li, C. (2020). Root traits and rhizosphere processes reflect differential phosphorus acquisition strategies in contrasting Populus clones. *Forest Ecology and Management*, 457, 117750.
- Xu, H., Allard, B., & Grimvall, A. (1988). Influence of pH and organic substance on the adsorption of As (V) on geologic materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 40(3), 293-305.
- Xu, R. K., Wang, Y. Y., Zhao, A. Z., & Zhang, H. (2006). Effect of low molecular weight organic acids on adsorption and desorption of fluoride on variable charge soils. *Environmental Geochemistry and Health*, 28, 141–146.

- Xu, Z. R., Cai, M. L., Chen, S. H., Huang, X. Y., Zhao, F. J., & Wang, P. (2021). High-affinity sulfate transporter Sultr1; 2 is a major transporter for Cr (VI) uptake in plants. *Environmental Science & Technology*, 55, 1576-1584.
- Yan, X., Wang, J., Song, H., Peng, Y., Zuo, S., Gao, T., Duan, X., Qin, D., & Dong, J. (2020). Evaluation of the phytoremediation potential of dominant plant species growing in a chromium salt-producing factory wasteland, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 7657-7671.
- Yang, X, Chen, X, & Yang, X. (2019). Effect of organic matter on phosphorus adsorption and desorption in a black soil from Northeast China. *Soil and Tillage Research*, 187:85-91.
- Yao, Y., Gao, B., Chen, J., & Yang, L. (2013). Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. *Environmental Science & Technology*, 47(15), 8700-8708.
- Yin, H., Han, M., & Tang, W. (2016). Phosphorus sorption and supply from eutrophic lake sediment amended with thermally-treated calcium-rich attapulgite and a safety evaluation. *Chemical Engineering Journal*, 285, 671–678.
- Yin, Q., Zhang, B., Wang, R., & Zhao, Z. (2017). Biochar as an adsorbent for inorganic nitrogen and phosphorus removal from water: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 26297-26309.
- Yolcubal, I., & Akyol, N. H. (2008). Adsorption and transport of arsenate in carbonate-rich soils: Coupled effects of nonlinear and rate-limited sorption. *Chemosphere*, 73, 1300-1307.
- Zaborska, A. (2014). Anthropogenic lead concentrations and sources in Baltic Sea sediments based on lead isotopic composition. *Marine pollution bulletin*, 85, 99-113.
- Zahed, M. A., Salehi, S., Tabari, Y., Farraji, H., Ataei-Kachooei, S., Zinatizadeh, A. A., Kamali, N., & Mahjouri, M. (2022). Phosphorus removal and recovery: state of the science and challenges. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-29.
- Zakhar, R., Derco, J., & Cacho, F. (2018). An overview of main arsenic removal technologies. *Acta chimica slovacica*, 11, 107-113.
- Zarrouk, S.J., Mclean, K. (2019). *Geothermal well test analysis: fundamentals, applications and advanced techniques (1st Edition)*, Elsevier Academic Press, 339pp.
- Zhang, Y., & Banks, C. (2006). A comparison of the properties of polyurethane immobilised Sphagnum moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns. *Water Research*, 40, 788-798.
- Zhang, H., & Selim, H. M. (2008). Reaction and transport of arsenic in soils: equilibrium and kinetic modeling. *Advances in Agronomy*, 98, 45-115.
- Zhang, R., Wilson, V. L., Hou, A., & Meng, G. (2015). Source of lead pollution, its influence on public health and the countermeasures. *International Journal of Health, Animal Science and Food Safety*, 2.
- Zhang, H., & Reynolds, M. (2019). Cadmium exposure in living organisms: A short review. *Science of the Total Environment*, 678, 761-767.
- Zhao, X., Jiang, T., & Du, B. (2014). Effect of organic matter and calcium carbonate on behaviors of cadmium adsorption-desorption on/from purple paddy soils. *Chemosphere*, 99, 41-48.

- Zhou, A., Tang, H., & Wang, D. (2005). Phosphorus adsorption on natural sediments: modeling and effects of pH and sediment composition. *Water Research*, 39, 1245-1254.
- Zapata, F., & Roy, R.N. (2007). Utilización de las rocas fosfóricas para una agricultura sostenible. *Boletín FAO* (Vol. 13). Roma, Italia: FAO.
- Zamora-Ledezma, C., Negrete-Bolagay, D., Figueroa, F., Zamora-Ledezma, E., Ni, M., Alexis, F., & Guerrero, V. H. (2021). Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101504.
- Zayed A, & Terry N. 2003. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and Soil*, 249, 139-56.
- Zeng, G., Wan, J., Huang, D., Hu, L., Huang, C., Cheng, M., Xue, W., Gong, X., Wang, R., & Jiang, D. (2017). Precipitation, adsorption and rhizosphere effect: the mechanisms for phosphate-induced Pb immobilization in soils—a review. *Journal of hazardous materials*, 339, 354-367.
- Zolfaghari, G., & Kargar, M. (2019). Nanofiltration and microfiltration for the removal of chromium, total dissolved solids, and sulfate from water. *MethodsX*, 6, 549-557.
- Zwolak, A., Sarzyńska, M., Szpyrka, E., & Stawarczyk, K. (2019). Sources of soil pollution by heavy metals and their accumulation in vegetables: A review. *Water, air, & soil pollution*, 230, 1-9.



La presencia en el suelo de altas cantidades de elementos como el P y ciertos metales pesados/metaloides puede causar toxicidad en suelos y aguas. Es necesario el estudio de técnicas de descontaminación, entre ellas la adsorción. Se investigó la capacidad de adsorción/desorción de P y elementos traza en suelos y en varios materiales y subproductos industriales. Los resultados dependen del contaminante, del bioadsorbente y del pH. La adición de los bioadsorbentes al suelo mejora la retención edáfica. Esta investigación es útil en la gestión de áreas degradadas y en el reciclado de residuos/subproductos.