

---

# APLICABILITAT DEL $H_2K_2EDTA$ EN LA FITOEXTRACCIÓ INDUÏDA DE SÒLS CALCARIS CONTAMINATS PER PLOM

---

M. Madurell\*

## RESUM

L'objectiu d'aquest estudi és valorar l'aplicació d'àcid etilendiaminotetraacètic (EDTA), principalment la sal àcida potàssica, a una selecció de sòls calcaris del nostre país afectats per plom i a un residu fortament contaminat. L'aplicació d'EDTA es realitza en diferents concentracions, i s'analitza la seva capacitat extractora de plom. Al mateix temps, s'avalua com afecta l'ús d'aquest quelant les propietats del sòl i, finalment, es realitza un experiment en columna de fitoextracció induïda amb una de les mostres, mitjançant plantes de moresc.

PARAULES CLAU: sòls calcaris, sòls contaminats, plom,  $H_2K_2EDTA$ , fitoextracció induïda, moresc.

## RESUMEN

El objetivo de este estudio es valorar la aplicación del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), principalmente la sal ácida-potásica, en una selección de suelos calcáreos de Catalunya afectados por plomo, y en un residuo fuertemente contaminado. La aplicación de EDTA se realiza en diferentes concentraciones, y se analiza su capacidad extractora de plomo. Asimismo, se evalúa cómo afecta el uso de este quelante a las propiedades del suelo, y finalmente se realiza un experimento en columna de fitoextracción inducida con una de las muestras, usando plantas de maíz.

PALABRAS CLAVE: suelos calcáreos, suelos contaminados, plomo,  $H_2K_2EDTA$ , fitoextracción inducida, maíz.

\* Departament de Productes Naturals, Biologia Vegetal i Edafologia. Facultat de Farmàcia de la Universitat de Barcelona, av. Joan XXIII, s/n, 08028 Barcelona. A/e: [mmadurell@yaboo.es](mailto:mmadurell@yaboo.es).

## ABSTRACT

The objective of our study is to assess the ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA) application (mainly the acid-potassic salt) to some lead-polluted calcareous soils and to a highly contaminated residue. The EDTA is applied at different concentrations in order to analyse its lead extractive capability. The changes of soil properties after chelant treatment are also studied, and finally, one of the samples has been subjected to a induced phytoextraction column experiment with corn plants.

KEY WORDS: calcareous soils, polluted soils, lead,  $H_2K_2EDTA$ , induced phytoextraction, corn.

## INTRODUCCIÓ

La contaminació dels sòls per plom és un problema ambiental i sanitari d'abast mundial. Actualment, les accions davant l'elevat nombre d'emplaçaments contaminats amb aquest metall, especialment als països més desenvolupats, se centren en la recerca d'estratègies sostenibles basades en l'ús de tècniques de sanejament i restauració més econòmiques i més respectuoses amb el medi. Les tècniques emprades més habitualment fins ara (rentatge, lixiviació forçada, extracció química, estabilització-solidificació, tècniques electrocinètiques...) impliquen alts costos i greus alteracions del sòl com a sistema.

La fitoextracció induïda és una tecnologia considerada com a alternativa de sanejament de sòls, poc agressiva amb el medi i de baix cost. És especialment adequada en el cas d'un element poc mòbil, com el plom.

En la fitoextracció induïda s'afegeixen al sòl agents quelants fàcilment degradables, perquè facilitin la mobilització del contaminant i ajudin les plantes a absorbir-los. S'utilitzen espècies amb una gran producció de biomassa i adaptació a les condicions climàtiques locals, com el morenc (*Zea mays*). La fitoextracció induïda pot transformar en biodisponibles formes del plom lligades a la matèria orgànica, carbonats i òxids, que no ho serien en condicions normals.

Hi ha diversos estudis (Beil, 1998; Blaylock, 1997; Blaylock, 1999; Huang, 1996; Huang, 1997) sobre el rendiment dels diferents quelants i les seves taxes extractives amb el plom. En aquests, l'EDTA és el quelant que obté millors resultats d'extracció de plom en sòls, en assaigs de laboratori. Són pocs els estudis publicats sobre fitoextracció induïda en sòls calcaris. Heil *et al.* (1994), estudiant la forma d'extreure més eficientment el plom del sòl en processos de rentatge, proposa l'ús de la sal àcida

potàssica per a aquest tipus de sòls, ja que facilita la posada en solució del plom.

En aquest estudi es fan diverses extraccions de sòls amb diferents concentracions de la sal àcida potàssica de l'EDTA, i es comprova la variació de les propietats del sòl després de les extraccions. Amb la concentració que obté resultats més satisfactoris es realitza un assaig de fitoextracció induïda en el laboratori.

## **MATERIAL I MÈTODES**

### **Mostres analitzades**

S'han seleccionat tres sòls i un residu, contaminats per processos antròpics, que presenten *a priori* un grau de contaminació intermedi en plom:

— Sòl C: es troba situat a l'entorn d'una antiga fàbrica de vidre, ja fora de servei, en el municipi de Cervelló (Barcelona), nucli amb un passat de gran tradició vidriera.

— Sòl MC: es troba localitzat al mig d'una densa xarxa viària, al municipi de Montcada i Reixac (Barcelona). Ocupa un terreny que rep, des de fa dècades, els gasos i partícules procedents dels combustibles d'automòbils i trens.

— Sòl MJ: es troba situat en una zona on hi ha instal·lada, des de fa molts anys, una àrea de tir, al Barcelonès, i on presumiblement s'ha acumulat plom procedent dels balins del tir esportiu.

— Residu B: s'han trobat mostres a una zona on es dipositen els residus d'una indústria de fabricació de ceràmica de la comarca de l'Empordà. El sòl natural està cobert per runes formades per restes de ceràmica procedents de la fàbrica.

Tots els sòls implicats poden ser classificats dins el grup dels *antrosòls* del Sistema de Classificació WRB (FAO, 1998).

La presa de mostres va ser realitzada el novembre de 2001. En tots els casos, les mostres van ser agafades a 5 cm de la superfície, profunditat a la qual acostuma a concentrar-se el plom en el sòl i en la qual les plantes existents poden fer l'extracció d'aquest metall.

### **Caracterització de les mostres**

La llista dels mètodes usats en la caracterització de les mostres es presenta a la taula 1.

**TAULA I.** *Llista de mètodes usats en la caracterització bàsica*

<b>Paràmetre</b>	<b>Mètode analític</b>
pH	pH-metria en extracte aquós, sòl: aigua 1/2,5 (p/v)
Conductivitat específica	Conductimetria en extracte aquós, sòl: aigua 1/5 (p/v)
Matèria orgànica fàcilment oxidable	Walkley-Black
Carbonat equivalent	Calcímetre de Bernard
Na-K-Ca-Mg assimilable	Mètode del versanat, extracte d'acetat amònic a pH 7
Granulometria	Densímetre de Bouyoucous
Fòsfor assimilable	Mètode Olsen per sòls amb pH > 7
Capacitat bescanvi catiònica	Mètode de Polemio i Rhoades

## **Plom total**

Com a plom total s'ha considerat l'extractable amb aigua règia, mitjançant el mètode ISO/DIS 11466. S'han fet sis rèpliques de cada mostra, a causa de la irregularitat dels resultats previs. Els extractes s'han analitzat per espectòmetre d'emissió òptica amb plasma acoblat inductivament (ICP-OES). Totes les concentracions estan referides a pes de matèria seca a 105 °C.

## **Fraccionament del plom**

Aquest estudi de fraccionament s'ha fet amb l'objectiu de conèixer les formes químiques en què el plom es troba al sòl. S'ha utilitzat el mètode d'especiació seqüencial de Ma i Uren (1995).

## **Determinació del plom extractable amb EDTA**

La concentració d'EDTA que s'ha d'afegir al sòl ha de complir l'equilibri entre el que és suficient per complexar una part significativa de plom i els efectes secundaris per al sistema sòl que comporta l'excés de quelant. Una extracció notable del plom requereix concentracions de quelant com a mínim equimolars amb el plom potencialment mobilitzable (Elliott, 1989). Brown (1991) indica que cal una relació molar EDTA/Pb entre 1,5 M i 2,5 M per a una extracció màxima.

Cal tenir en compte que l'EDTA a altes concentracions pot resultar fitotòxic per al medi. Blaylock (1997) ha determinat que, en una concentració superior a 10 mM, la producció de biomassa de les espècies vegetals es redueix a la meitat. Cooper (1999) situa en 20 mM el nivell a partir del qual apareixen efectes en la nutrició dels vegetals. Pel que fa a les conseqüències

en la permeabilitat, Hanson (1992) observa en sòls calcaris contaminats per plom que la permeabilitat decreix molt quan es renta el sòl amb  $H_2K_2EDTA$ .

Inicialment, s'han realitzat extractes amb diferents formes químiques de l'EDTA: àcid EDTA ( $H_4EDTA$ ),  $NaEDTA$ ,  $H_2K_2EDTA$ , i combinacions d'EDTA amb àcid cítric i àcid acètic. Per a obviar els problemes que planteja la baixa solubilitat de l'EDTA (forma àcida) i reduir els costos, suprimint l'addició d'un àcid, es va decidir treballar amb la sal àcida potàssica de l'EDTA, preparada a partir d'EDTA (forma àcida) i  $KOH$  0,1 M comercials, en proporció estequiomètrica. El pH de les solucions preparades amb aquesta sal assegura *a priori* l'alliberament de bona part del plom lligat als carbonats.

S'ha treballat al laboratori amb lots de solucions de diferents concentracions de  $H_2K_2EDTA$ : 1-5-10-25-50-100 mM, que han estat aplicades a les mostres de residu i sòls a temperatura ambient de 25 °C. S'ha utilitzat una relació sòl / solució de quelant 1:10 (p/v). El quelant s'ha incorporat a les mostres en una sola aplicació. Les suspensions s'han agitat horitzontalment durant dues hores i, posteriorment, s'han centrifugat a tres mil revolucions durant cinc minuts per assegurar la netedat de l'extracte. En tots els casos s'han fet tres rèpliques de cada mostra.

## **Canvis en les propietats del sòl per l'ús dels quelants**

S'han fet caracteritzacions del sòl residual després de les diferents extraccions per a l'avaluació dels efectes que l'ús del  $H_2K_2EDTA$  pot tenir sobre la qualitat del sòl. S'ha donat especial importància a les característiques que proporcionen més informació: pH, carbonats i  $CaO$  biodisponible. Aquests paràmetres s'han determinat sobre les mostres residuals de totes les extraccions amb  $H_2K_2EDTA$  (les concentracions 1-5-10-25-50-100 mM). S'han usat els mateixos mètodes que en la caracterització inicial per a facilitar l'estudi comparatiu.

## **Lixiviació potencial del plom a causa de l'ús de $H_2K_2EDTA$**

Aquest assaig s'ha fet amb l'objectiu d'avaluar la màxima lixiviació possible després de l'aplicació del quelant, acostant-nos a les condicions més adverses de lixiviació que es poden donar al camp. En aquest experiment s'ha utilitzat el sòl MC, que ha estat seleccionat pel fet de presentar desviacions estàndards més petites en contingut de plom a les diferents repeticions. La concentració de  $H_2K_2EDTA$ , escollida a partir dels resultats previs, ha estat la de 10 mM.

Els experiments s'han dut a terme al laboratori mitjançant columnes de sòl de 3,5 cm de diàmetre i 60 cm de longitud. Els primers 20 cm de la columna han estat omplerts amb el sòl i la resta de columna, uns 35 cm, s'ha

omplert amb grava (àrids de riu de mida comprès entre 0,5 i 4 mm Ø, rentats amb àcid nítric diluït i amb una barreja d'àcid oxàlic 0,2 M - oxalat amònic 0,2 M, 1:1). A la base de la columna s'hi ha posat un embut de filtració de vidre amb un paper de filtre de Whatman núm. 42 per retenir els materials fins.

Totes les columnes han estat inicialment saturades amb aigua destil·lada. Els lixiviats inicials han estat recollits perquè s'analitzin amb ICP-MS. A cadascuna de les columnes s'ha aplicat 1 L de solució  $H_2K_2EDTA$  10 mM, resultant una relació efectiva sòl/quelant de 1:6,6. L'EDTA s'ha afegit de manera contínua, controlat manualment perquè sempre hi hagués una pressió constant de columna de solució a la superfície del sòl. El procés d'addició d'EDTA ha durat aproximadament unes deu hores. L'assaig s'ha fet per quadruplicat.

Els lixiviats de les columnes van ser recollits en fraccions de 100 mL per a determinar la cinètica de l'alliberament de plom del sòl. Es va determinar, també, la velocitat de lixiviació de cada fracció.

La concentració de plom que s'ha mobilitzat del sòl passant a la solució (lixiviats d'EDTA) s'ha determinat mitjançant un elèctrode de plom, i en una de les columnes, també amb ICP-OES.

S'ha fet una anàlítica complementària del sòl residual de les columnes per a determinar la concentració de  $Ca^{2+}$  assimilable (extracció amb acetat amònic), i el plom extractable amb aigua règia que no s'ha mobilitzat i que ha restat al sòl (ICP-OES).

## **Assaigs de fitoextracció en columna amb plàntules de moresc**

L'objectiu de l'experiment és conèixer la capacitat extractiva de moresc mitjançant una fitoextracció induïda.

Per a aquest experiment s'ha utilitzat el mateix sistema de columnes proposat per a l'experiment sobre lixiviació potencial, amb quatre rèpliques. A la superfície del sòl s'hi han plantat llavors de moresc, que s'han deixat germinar durant dues setmanes amb una solució nutrient derivada de la solució Hoagland (1950), composta per: 0,4 mM de  $NH_4NO_3$ , 2,4 mM de  $KNO_3$ , 1,6 mM de  $Ca(CO_3)_2$ , 0,8 mM de  $MgSO_4$ , 0,1 mM de Fe en forma de quelat, 0,023 mM de B com a  $H_3BO_3$  i 0,0001 mM de Mo com a  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ .

Un cop les plàntules de moresc han arribat als quinze dies de vida s'ha afegit solució de 10 mM de  $H_2K_2EDTA$  a les columnes, mitjançant un sistema de degoteig. En total s'ha afegit 1,5 L de solució per columna (relació sòl/solució d'1:10), en vint-i-quatre hores. Els lixiviats generats s'han recollit per a analitzar el plom en solució, mitjançant ICP-OES.

Sobre el sòl residual de cada columna, s'ha fet la determinació del plom extractable amb aigua règia (ICP-OES). S'han analitzat els continguts de plom en moresec (plàntules de tres setmanes de vida) en les parts aèries. El baix pes en matèria seca d'arrels no ha permès una anàlisi a part del contingut de plom, que s'ha interpretat per diferència respecte a la resta de fraccions.

Tot el material vegetal, després de netejar-la prèviament amb aigua destil·lada, s'ha assecat en una estufa a 105 °C, s'ha triturat amb un molinet de boles d'àngata i calcinat a un forn de mufla a 550 °C durant dues hores. Les mostres s'han atacat posteriorment amb aigua règia seguint el mètode ISO/DIS 11466. Al tractar-se de concentracions molt baixes de plom, la determinació d'aquest s'ha fet per ICP-MS.

Així mateix, s'ha fet una anàlisi del contingut de CaO biodisponible present al sòl després de l'experiment, per fer una valoració del Ca perdut, mitjançant ICP-OES. La pèrdua de Ca ens dóna una idea del possible desequilibri que es produeix en l'estructura del sòl per l'ús del quelant.

## RESULTATS

### Caracterització de les mostres

A la taula II es presenten els resultats de la caracterització bàsica de les quatre mostres emprades a l'estudi.

**TAULA II.** Dades de la caracterització bàsica dels tres sòls i el residu analitzats

Paràmetre	Residu B	Sòl C	Sòl MC	Sòl MJ
pH	8,74	8,23	7,60	7,61
Conductivitat, dS/m	0,37	0,17	0,27	0,28
Textura ISSS (fracció $\phi < 2\text{mm}$ )	Francoarenosa	Francoarenosa	Francoarenosa	Francoarenosa
Carboni orgànic, %	0,18	0,84	7,87	4,38
Carbonat equiv., %	5,2	19,9	10,5	15,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> biodisponible, mg kg <sup>-1</sup>	51	54	87	81
CBC cmol/kg	36	31	75	50
CaO biodisponible, mg kg <sup>-1</sup>	4.292	10.423	10.102	11.204
MgO biodisponible, mg kg <sup>-1</sup>	731	326	330	97
Na <sub>2</sub> O biodisponible, mg kg <sup>-1</sup>	1.079	29	30	128
K <sub>2</sub> O biodisponible, mg kg <sup>-1</sup>	198	385	539	743

## Plom total

Els resultats del plom total present a les mostres, extractable mitjançant atac amb aigua règia, es presenten a la taula III.

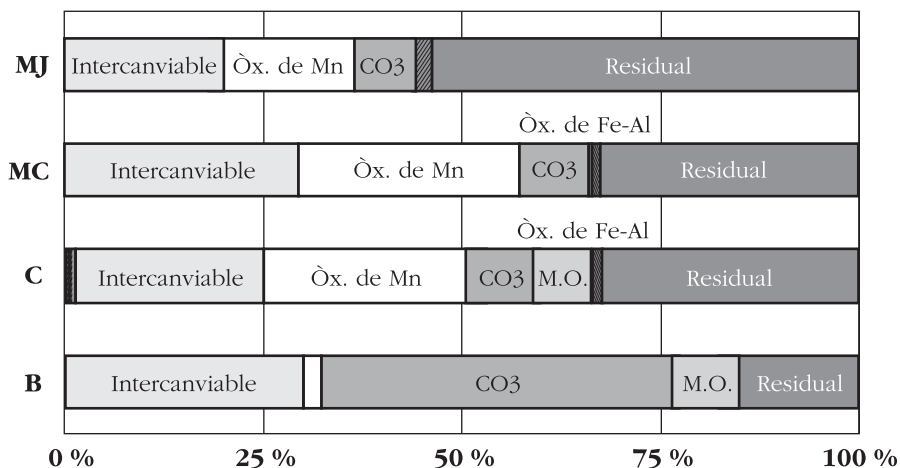
**TAULA III.** *Determinació de plom total de les quatre mostres analitzades*

Paràmetre	Residu B	Sòl C	Sòl MC	Sòl MJ
Pb total, mg kg <sup>-1</sup>	53.566	123	390	276

## Fraccionament del plom

Els resultats de l'extracció seqüencial a les quatre mostres es presenten a la figura 1, on es representen les proporcions sobre les diferents fraccions: plom soluble, plom intercanviable, plom associat a òxids de manganès, plom associat a carbonats, plom associat a la matèria orgànica, plom associat a òxids de ferro i alumini, i plom residual no mobilitzable.

**FIGURA 1.** *Extracció seqüencial del plom present a les mostres. Es presenten les parts proporcionals de cada fracció respecte al total del sòl. L'ordre d'esquerra a dreta en tots els casos és: plom soluble (línies horitzontals), plom intercanviable (puntejat de baixa intensitat), plom associat a òxids de manganès (blanc), plom associat a carbonats (puntejat d'alta intensitat), plom associat a la matèria orgànica (gris clar), plom associat als òxids de ferro i alumini (línies diagonals), i plom residual no mobilitzable (gris fosc)*

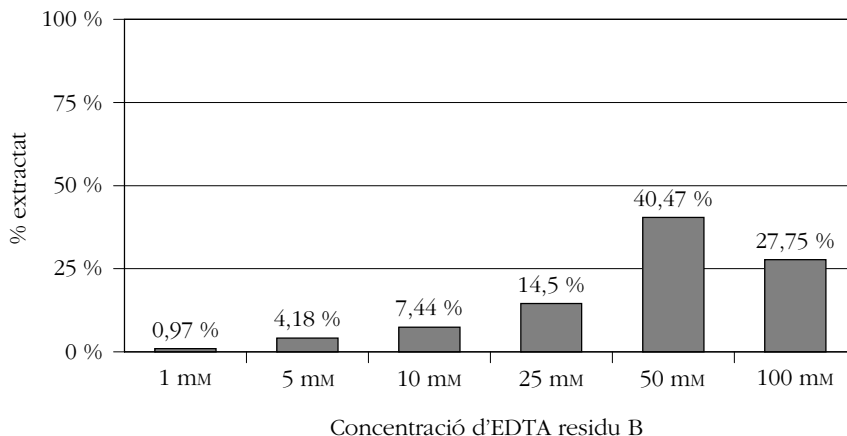




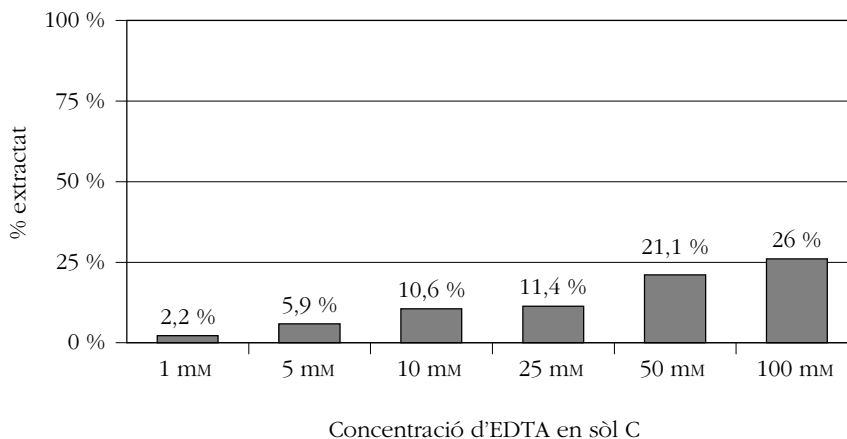
## Determinació del plom extractable amb EDTA

El contingut de plom en els extractes de  $H_2K_2EDTA$  es representa en funció del percentatge respecte al plom total extractable amb aigua règia, per a cadascuna de les mostres (figures 2 a 5).

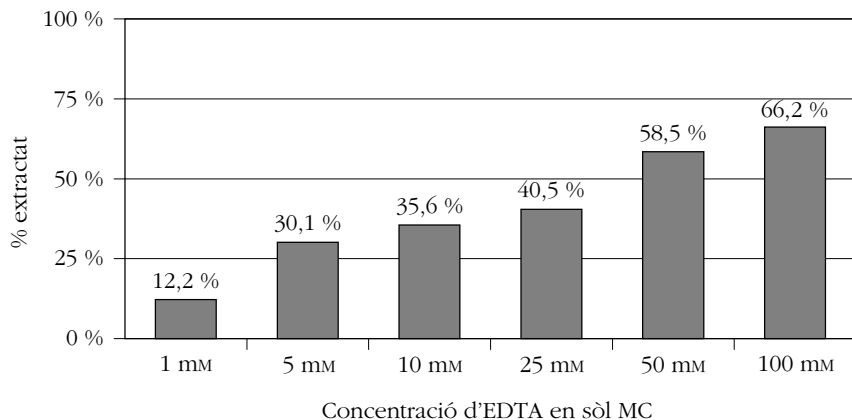
**FIGURA 2.** Eficiència del  $H_2K_2EDTA$  en l'extracció de plom del residu B, respecte al plom total inicial



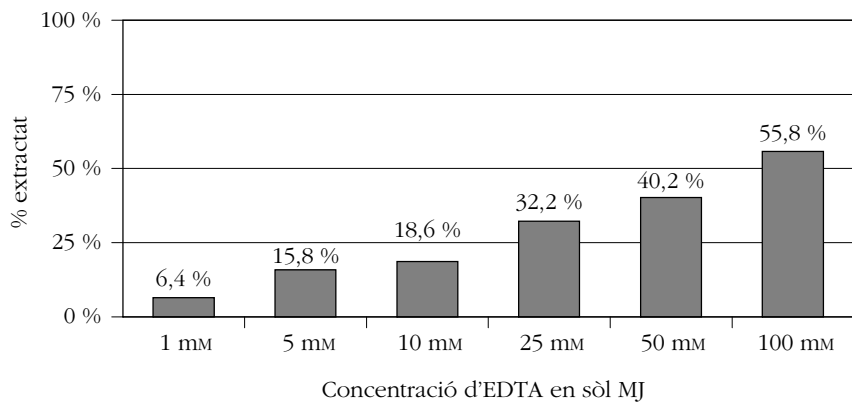
**FIGURA 3.** Eficiència del  $H_2K_2EDTA$  en l'extracció de plom del sòl C, respecte al plom total inicial



**FIGURA 4.** *Eficiència del  $H_2K_2EDTA$  en l'extracció de plom del sòl MC, respecte al plom total inicial*



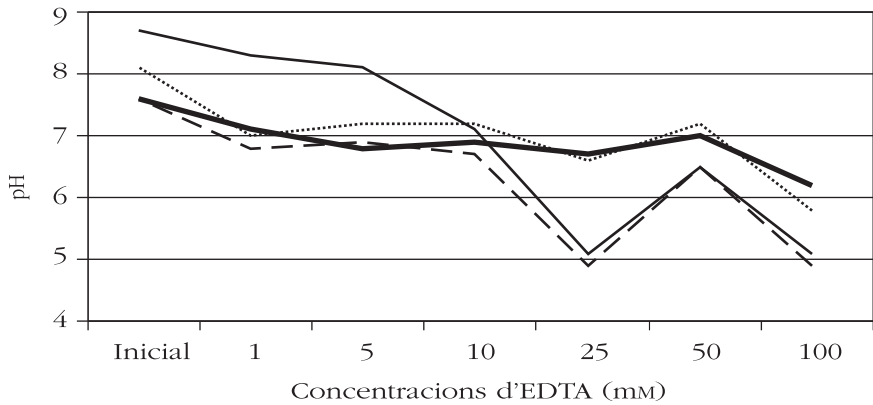
**FIGURA 5.** *Eficiència del  $H_2K_2EDTA$  en l'extracció de plom del sòl MJ, respecte al plom total inicial*



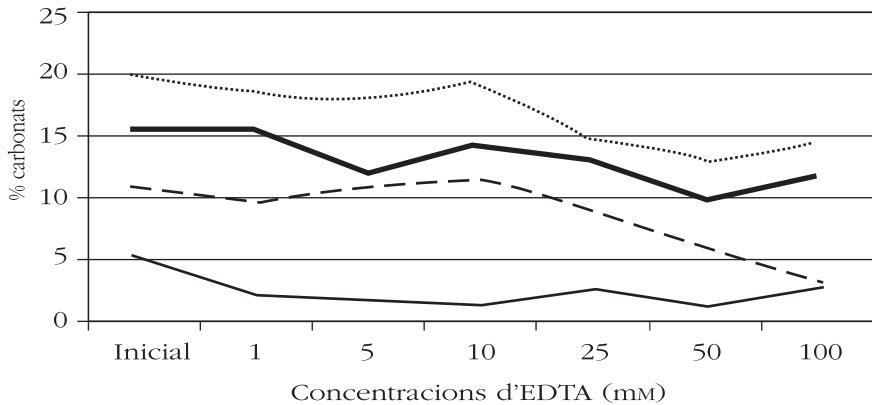
### **Canvis en les propietats del sòl per l'ús dels quelants**

Es presenten les variacions del pH (figura 6), en el contingut de carbonats (figura 7) i en el Ca assimilable present al sòl (figura 8).

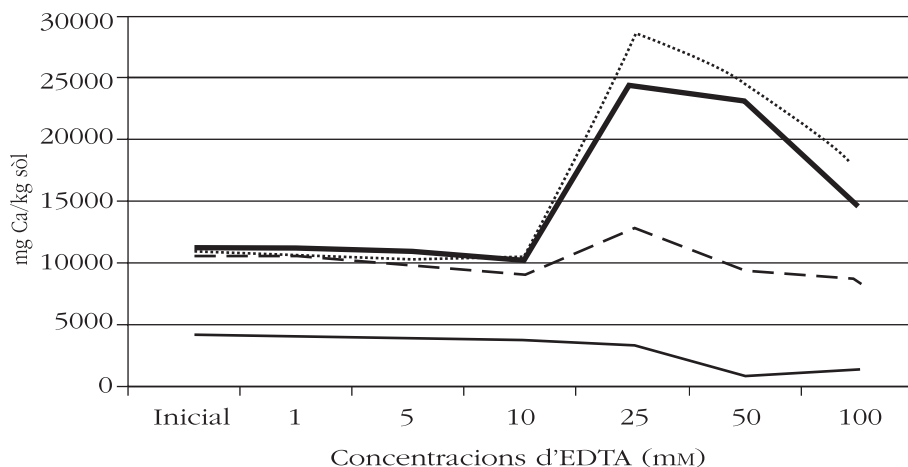
**FIGURA 6.** pH de les mostres, després de les extraccions amb diferents concentracions d'1 a 100 mM d'EDTA. Les línies es refereixen al residu B (línia contínua), sòl MJ (línia contínua negreta), sòl C (línia de punts) i sòl MC (línia discontinua)



**FIGURA 7.** Percentatge de carbonats de les mostres després de les extraccions amb diferents concentracions d'1 a 100 mM d'EDTA. Les línies es refereixen al residu B (línia contínua), sòl MJ (línia contínua negreta), sòl C (línia de punts) i sòl MC (línia discontinua)



**FIGURA 8.** Contingut de CaO biodisponible de les mostres després de les extraccions amb diferents concentracions d'1 a 100 mM d'EDTA. Les línies es refereixen al residu B (línia contínua), sòl MJ (línia contínua negreta), sòl C (línia de punts) i sòl MC (línia discontinua)



### Lixiviació potencial del plom a causa de l'ús de H<sub>2</sub>K<sub>2</sub>EDTA

Un cop finalitzada l'aplicació de l'agent quelant a les columnes, s'analitza el plom i el calci assimilable que han restat al sòl. Aquests resultats es comparen amb els nivells inicials a la taula iv. L'anàlisi dels lixiviatos de l'experiment mitjançant ICP-OES es presenta a la taula v.

**TAULA IV.** Nivells de plom i de calci biodisponible en mostres de sòl MC (mg kg<sup>-1</sup> sòl sec), incloent-hi l'inicial i el final del sòl per a cada assaig de columna

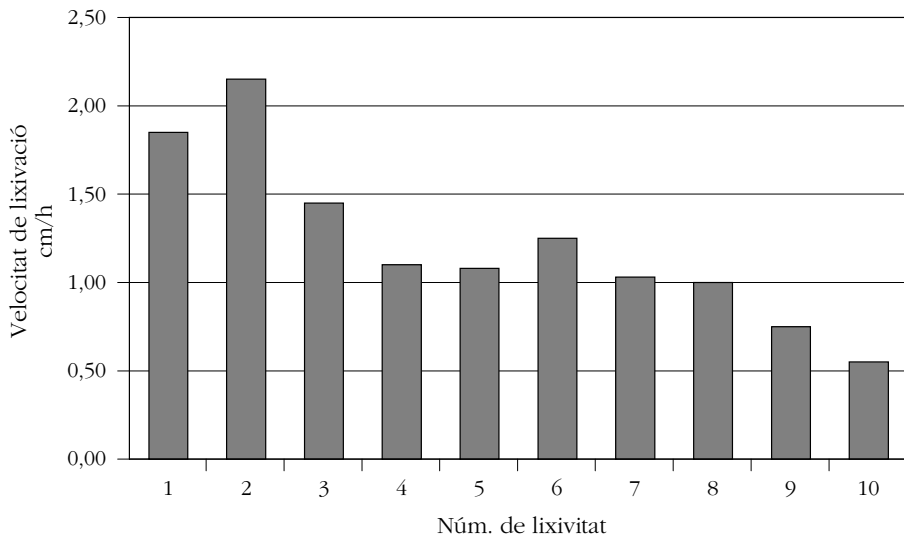
Mostra	Pb	CaO
Sòl MC (inicial)	390	10102
Sòl columna 1 (final)	221	8429
Sòl columna 2 (final)	235	9216
Sòl columna 3 (final)	219	9216
Sòl columna 4 (final)	179	9890
Mitjana de les columnes (final)	213 ± 24	9188 ± 597

**TAULA V.** *Nivells de plom dels llixiviats de les columnes del sòl MC ( $\text{mg L}^{-1}$ ). El llixivat inicial pertany al rentat del sòl amb aigua destil·lada. Els següents llixiviats pertanyen a les diferents fraccions de 100 mL, i el llixivat final, al residual de l'experiment*

	Pb
Lixivat inicial	0,03
Lixivat 1	1,41
Lixivat 2	38,51
Lixivat 3	35,14
Lixivat 4	23,00
Lixivat 5	18,24
Lixivat 6	19,15
Lixivat 7	16,03
Lixivat 8	12,97
Lixivat 9	11,74
Lixivat 10	10,92
Lixivat final	10,84

La velocitat de llixiviació s'ha calculat a partir del temps que ha tardat cada fracció de 100 mL de llixivat a recórrer els 55 cm de la columna (figura 9).

**FIGURA 9.** *Velocitat de llixiviació ( $\text{cm hora}^{-1}$ ) corresponent als llixiviats de l'assaig en columna del sòl MC*



## Assaigs de fitoextracció en columna amb plàntules de moresc

El contingut en plom que ha restat al sòl després de l'experiment es mostra a la taula vi. A la columna de la dreta de la taula hi ha el percentatge que representa aquest contingut en plom respecte al que hi havia inicialment al sòl. L'anàlisi del plom acumulat a les parts aèries de la fracció vegetal es presenta a la taula vii.

Per valorar la possible pèrdua de plom per lixiviació s'han comprovat els continguts de plom en els lixiviats de les columnes (taula viii).

Paral·lelament, s'ha calculat la variació en el contingut de CaO biodisponible del sòl abans i després de l'experiment. Els resultats es presenten a la taula ix, on es mostra el CaO inicial del sòl i el restant, després de l'assaig.

**TAULA VI.** *Nivells de plom en mostres de sòl MC ( $\text{mg kg}^{-1}$  sòl sec) en l'assaig de fitoextracció, incloent-hi l'inicial i el final del sòl per a cada columna. Es mostra el percentatge respecte a l'inicial que representen aquests nivells*

Mostra	Pb	% residual
Sòl MC (inicial)	390	
Sòl columna 1 (final)	177	45,4 %
Sòl columna 2 (final)	203	52,1 %
Sòl columna 3 (final)	235	60,3 %
Sòl columna 4 (final)	182	46,7 %
Mitjana de les columnes (final)	199 $\pm$ 26	51,0 %

**TAULA VII.** *Nivells de plom de les parts aèries de moresc ( $\text{mg kg}^{-1}$  matèria vegetal seca) per a cada columna de l'assaig de fitoextracció*

Mostra	Pb
Plantes columna 1	47,18
Plantes columna 2	55,29
Plantes columna 3	32,17
Plantes columna 4	37,25
Mitjana	42,97 $\pm$ 10,31

**TAULA VIII.** *Nivells de plom dels llixiviats procedents de l'assaig de fitoextracció del sòl MC ( $\text{mg L}^{-1}$ )*

Mostra	Pb
Lixiviat columna 1	20,00
Lixiviat columna 2	14,58
Lixiviat columna 3	13,80
Lixiviat columna 4	14,89
Mitjana	$15,82 \pm 2,73$

**TAULA IX.** *Nivells de CaO en mostres de sòl MC ( $\text{mg kg}^{-1}$  sòl sec) incloent-hi l'inicial i el final del sòl per a cada assaig de columna*

Mostra	CaO
Sòl MC (inicial)	10.102
Sòl columna 1 (final)	9.553
Sòl columna 2 (final)	9.553
Sòl columna 3 (final)	9.665
Sòl columna 4 (final)	9.440
Mitjana de les columnes (final)	$9.553 \pm 92$

## DISCUSSIÓ

### Contingut total de plom

Els sòls tenen uns nivells de plom per sota de les 1.000 ppm citades com a nivell d'intervenció en sòls d'ús industrial (Busquet, 1997), però per sobre de les 100 ppm considerades tradicionalment com a nivell de contaminació dels sòls i de les 49 ppm que constitueixen el nivell mig dels horitzons superficials dels sòls naturals de Catalunya (Cortés, 1995). Són unes concentracions de plom idònies per a aplicar-hi mètodes de fitoextracció i obtenir resultats immediats.

### Fracionament del plom

La quantitat de plom soluble és, en tots els casos, inferior al 0,1 %, cosa que ens confirma la hipòtesi que es treballa amb sòls amb uns nivells de plom que el fan difícilment soluble en aigua.

El residu B mostra una quantitat relativament alta de plom intercanviable, i anormalment elevada de plom associat a carbonats, ja que es tractar d'un sòl amb un contingut de carbonats del 5,2 %. La fracció associada a la matèria orgànica i la intercanviable indiquen una contaminació per plom recent, que no ha tingut temps de donar lloc a formes més estables.

En els tres sòls destaca la fracció de plom associada a òxids de manganès, més alta que la fracció associada a ferro i alumini. D'altres autors, recollits en un estudi d'Alloway (1995), també troben baixos els nivells associats als òxids de ferro, especialment en sòls contaminats prop de carreteres transitades.

El sòl MJ conté més d'un 50 % de plom a la fracció residual, que es relaciona amb una contaminació més antiga, ja estabilitzada en formes minerals molt difícilment extractables. En la resta de sòls, la fracció residual és inferior al 40 %.

## **Determinació del plom extractable amb EDTA**

En els assaigs previs, l'extractabilitat del plom de les mostres amb la forma àcida del quelant ( $H_4EDTA$ ) ha estat molt baixa. Així mateix, la baixa solubilitat de la forma àcida ha impedit els assaigs a altes concentracions. L'addició d'àcids com el cítric o l'acètic no ha permès millorar la tasa d'extracció. La raó cal buscar-la en el manteniment de les condicions del pH de la solució que aquests tractaments han representat per les mostres, molt properes a les condicions inicials d'aquestes.

En els assaigs *batch* definitius amb  $H_2K_2EDTA$ , observem que a mesura que la concentració d'EDTA augmenta, com era d'esperar, la quantitat de plom que passa a la solució és també més alta. Per a totes les mostres, l'extractabilitat de plom ha augmentat amb la concentració de la sal d'EDTA utilitzada. És important assenyalar que aquest augment no és exactament proporcional a la concentració del  $H_2K_2EDTA$  emprada.

A baixes concentracions la resposta és proporcional, però en augmentar els resultats, no guarden la mateixa proporció. Fins i tot pot resultar en una reducció. Això es pot explicar per una competència amb altres cations per formar quelats amb l'EDTA. A Heil (1994, 1996, 1998) es pot consultar la dinàmica de formació d'aquest quelats. L'interval òptim perquè l'EDTA formi complexos majoritàriament amb el plom se situa a pH entre 6 i 7,5. A pH alcalins, el Ca entra en competència formant complexos amb l'EDTA, i a pH àcids, l'EDTA té una alta afinitat pel Fe. L'ús de l'EDTA provoca disminucions del pH de la solució del sòl/residu força importants, entre 0,5 i 2 unitats de mitjana, depenent de la mostra, de manera que les condicions són molt favorables a la posada en solució del plom.



## Canvis en les propietats del sòl per l'ús dels quelants

El  $H_2K_2EDTA$  té un pH aproximat, en funció de la concentració, de 4,5. L'addició de la sal va acidificant lentament els sòls, i provoca una baixada de pH. La disminució del pH és gradual a mesura que augmenta la concentració d'EDTA i té relació amb la capacitat tampó del sòl. En el residu B, amb menys capacitat tampó, la davallada de pH és més brusca. En canvi, el sòl MJ es manté força estable i gairebé no mostra fluctuacions del valor del pH amb la concentració, fet que indica un poder tampó del sòl molt elevat. Cal remarcar l'excepció que té lloc a la concentració 25 mM: en tots els sòls hi ha un canvi de la tendència inicial que es recupera a 50 mM. El sòl MJ acusa menys el fet.

La disminució generalitzada del pH amb el tractament provoca la dissolució de part dels carbonats. El residu B, amb una quantitat inicial de carbonats molt baixa, presenta poques variacions en la concentració, però la tendència general és la disminució de la concentració. En els sòls, la variació del nivell de carbonats és més significativa per a les concentracions inicials més baixes. En general, les variacions en el contingut de carbonats estan al voltant del 5 %.

A baixes concentracions d'EDTA (1,5 i 10 mM), els percentatges del CaO biodisponible són molt similars als valors inicials. A concentracions més altes d'EDTA, les anàlisis mostren un enriquiment dels extractes en aquest element. Un factor a tenir en compte, com s'ha citat, és l'afinitat de les sals d'EDTA per l'ió  $Ca^{2+}$ . L'EDTA pot mobilitzar el Ca del sòl, facilitant la seva incorporació a l'extracte amb acetat amònic.

## Lixiviació potencial del plom a causa de l'ús de $H_2K_2EDTA$

Els resultats obtinguts fins aquest moment han permès seleccionar una concentració de  $H_2K_2EDTA$ , la de 10 mM, com la concentració idònia per a ser utilitzada en els assaigs en columna de sòl. L'argumentació aniria en dos sentits: d'una banda, és la concentració per sobre de la qual les modificacions de les propietats de les mostres són més clares, i de l'altra, és la que, per sota, ens assegura una major quantitat de plom extret. Donades les variacions detectades en les determinacions del plom a moltes de les mostres, s'ha decidit treballar en els assaigs en columna amb el sòl MC, ja que es tracta de l'únic que mostrava una desviació relativament baixa en els resultats.

El contingut de plom en els lixiviats de les columnes correspondria a la màxima quantitat de plom del sòl que podria mobilitzar-se després de l'addició d'EDTA, considerant l'absència de coberta vegetal. La cinètica de l'alliberament del plom de les columnes és força ràpida. El valor màxim de con-

centració apareix molt aviat, després d'incorporar 200 mL de solució quelant. A partir d'aquí, la concentració va decreixent de manera gradual fins a establir-se al voltant de 10-12 ppm. El plom mobilitzat representa, de mitjana, el 50 % del total del plom extractable amb aigua règia. Això indica que la major part del plom no residual del sòl és ràpidament mobilitzable amb aquest tractament.

El càlcul de la velocitat de lixiviació ha posat de manifest un cert retard en la lixiviació a mesura que avançava la incorporació del quelant a les columnes. Molt possiblement la pèrdua del calci assimilable (un 9 %) sigui el responsable de la disminució de la velocitat de lixiviació, motivada per una lleugera disminució de l'estabilitat estructural per pèrdua dels cations Ca que actuen de pont.

### Assaigs de fitoextracció en columna amb plàntules de moresc

En aquest assaig la mitjana de plom que resta al sòl després del tractament és d'aproximadament el 49 % del que hi havia inicialment. La majoria d'aquest plom ha estat extractat per les plantes, i una petita part ha passat als lixiviats de l'experiment. La concentració de plom en les parts aèries de les plantes que han crescut al sòl, en només tres setmanes, és molt alta, de  $43 \pm 10$  ppm. Els càlculs permeten aproximar que el contingut en plom de les arrels és, de mitjana a les quatre columnes, de  $132 \pm 23$  ppm. Això porta a pensar que l'acció del quelant translocant el plom de les arrels a les fulles ha sigut eficaç. La part de plom lixiviat ha estat molt baixa, de  $16 \pm 3$  ppm.

Referent a la possible pèrdua de calci biodisponible del sòl, la mitjana que es perd per lixiviació és el 5,43 % de l'inicial.

Aquestes dades queden esquematitzades a la taula x.

**TAULA X.** Dades en mg Pb/kg dels continguts de les diferents parts de l'experiment de fitoextracció

Columna	ppm Pb de les parts aèries plantes	ppm Pb de les arrels de les plantes	ppm Pb del lixiviat	ppm Pb del sòl residual	ppm Pb del sòl inicial MC
1	47	146	20	177	390
2	55	117	15	203	390
3	32	109	14	235	390
4	37	156	15	182	390
Mitjana	$43 \pm 10$	$132 \pm 23$	$16 \pm 3$	$199 \pm 27$	390

## CONCLUSIONS

La sal  $H_2K_2EDTA$  és la forma química de l'EDTA que ha resultat més adequada en assaigs de laboratori per a extreure plom en sòls calcaris. Com a quelant, afavoreix una disminució del pH del sòl cosa que facilita la dissolució del plom, i té una solubilitat que permet treballar-hi en concentracions intermèdies. La seva fabricació és senzilla a partir de KOH i  $H_4EDTA$  i no és necessari afegir-hi un àcid feble com a additiu.

Els inconvenients de l'ús d'aquesta sal són la variació de les condicions inicials del sòl: bàsicament, una disminució del pH i del nivell de carbonats i una pèrdua relativa de l'estructura del sòl deguda a la mobilització d'ions Ca. Per a minimitzar aquests efectes, la concentració que ha resultat òptima és 10 mM. Aquesta concentració és suficient per a obtenir uns bons resultats en extracció en laboratori i en fitoextracció, i els seus efectes en el sòl són relativament baixos.

En l'assaig de fitoextracció, l'ús d'una espècie de gran quantitat de biomassa i adaptada a les condicions climàtiques dominants com el moresc, ha donat bons resultats, amb extraccions de l'11 % del plom inicial dels sòls. L'agent quelant utilitzat ha aconseguit una bona acumulació de plom a les parts aèries del cultiu assajat, si ho comparem amb l'acumulació que presenta el moresc sense la intervenció del quelant, que és de 3 ppm (Kabata-Pendias, 2001).

## BIBLIOGRAFIA

- ALLOWAY, B. J. (1995). *Heavy metals in soils*. 2a ed. Londres: Blackie Academic & Professional. 368 p.
- BEIL, R. S.; PETROVIC, A. M.; WHITLOW, T. H.; NORVELL, W. A.; KOCHIAN, L. V. (1998). «Phytoremediation of lead-contaminated soils». *Hortscience*, vol. 33, núm. 2, p. 203.
- BLAYLOCK, M. J.; SALT, D. E.; DUSHENKOV, S.; ZAKHAROVA, O; GUSSMAN, C.; KAPULNIK, Y.; ENSLEY, B. D.; RASKIN, I. (1997). «Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents». *Environmental Science Technology*, núm. 31, p. 860-865.
- BLAYLOCK, M. J.; ELLESS, M. P.; HUANG, J. W.; DUSHENKOV, S. M. (1999). «Phytoremediation of lead-contaminated soil at a New Jersey brownfield site». *Remediation*, vol. 9, núm. 3, p. 93-101.
- BROWN, G. A.; ELLIOTT, H. A. (1991). «Influence of electrolytes on EDTA extractions of Pb from polluted soil». *Water, Air and Soil Pollution*, núm. 45, p. 361-369.
- BUSQUET, E. (1997). *Elaboració dels criteris de qualitat del sòl a Catalunya*. Barcelona: Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient. Junta de Residus. 37 p. [Distribució limitada]

- COOPER, E. M.; SIMS, J. T.; CUNNINGHAM, S. D.; HUANG, J. W.; BERTI, W. R. (1999). «Chelate-assisted phytoextraction of lead from contaminated soils». *Journal of Environmental Quality*, núm. 28, p. 1709-1719.
- CORTÉS, A. (1995). *Estudi sobre les valors de fons dels sòls situats a l'àmbit industrial de Catalunya*. Barcelona: Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient. Junta de Residus. 120 p. [Distribució limitada].
- ELLIOTT, H.A.; BROWN, A. (1989). «Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils». *Water, Air and Soil Pollution*, núm. 45, p. 361-369.
- FAO (1998). *World reference base for soil resources*. Roma: FAO. (World Soil Resources Reports; 84).
- HANSON, A.; SAMANI, Z.; DWYER, B.; JACQUEZ, R. (1992). «Heap leaching as a solvent-extraction technique for the remediation of metals-contaminated soil». A: *Transport and remediation of subsurface contaminants*. (ACS Symposium series; 491), p. 9-121.
- HEIL, D.; HANSON, A.; SAMANI, Z. (1994). «The competitive binding of lead by EDTA in soils and implications for heap leaching remediation». *Technical Completion Report*. EUA: Department of Energy. [Proj. núm. WERC DE-FC04-90AL63805]
- (1996). «The competitive binding of lead by EDTA in soils and implications for heap leaching remediation». *Radioactive Waste Management and Environmental Restoration Journal*, núm. 20, p. 111-127.
- HEIL, D.; SAMANI, Z.; HANSON, A. T.; RUDD, B. (1998). «Remediation of lead contaminated soil with EDTA. I. Batch and column studies». *Water, Air and Soil Pollution*, núm. 113, p. 77-95.
- HOAGLAND, D. R.; ARNON, D. I. (1950). *The water-culture method for growing plants without soil*. Berkeley: Univ. of Calif. Agric. Exp. Sta. Circ, 347.
- HUANG, J. W.; CUNNINGHAM, S. D. (1996). «Lead phytoextraction: species variation in lead uptake and translocation». *The New Phytologist*, núm. 134, p. 75-84.
- HUANG, J.W.; CHEN, J.; BERTI, W.R.; CUNNINGHAM, S.D. (1997). «Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction». *Environmental Science and Technology*, vol. 31, núm. 3, p. 800-805.
- KABATA-PENDIAS, A. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*. 3a ed. Nova York: CRC Press, 413 p.
- MA, Y. B.; UREN, N. C. (1995). «Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils». *Communications in Soil Science And Plant Analysis*, vol. 26, núm. 19-20, p. 3291-3303.