

## ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE LOS METALES PESADOS Pb (II) Y Hg (II) POR MODELOS DE PARTÍCULAS COLOIDALES DEL SUELO

M. Cruz-Guzmán, R. Celis, M.C. Hermosín, J.Cornejo

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC.

### Introducción

El destino de los metales pesados en el medio ambiente está controlado por las reacciones de adsorción a los coloides del suelo. Por otro lado, las interacciones entre los constituyentes del suelo pueden alterar significativamente la cantidad y naturaleza de la superficie expuesta por los coloides del suelo para la adsorción de contaminantes. Por tanto, las predicciones sobre la extensión de la adsorción basadas en la suma de las capacidades adsorbentes de los constituyentes individuales del suelo pueden desviarse de lo que ocurre en la naturaleza (1). En la bibliografía han sido poco estudiadas las interacciones entre contaminantes y adsorbentes polifásicos, aunque en la última década ha aumentado la atención dada al estudio del comportamiento de modelos de asociaciones coloidales para obtener una interpretación más realista del proceso de adsorción en el suelo (2).

En este trabajo se han determinado las capacidades adsorbentes de modelos de partículas coloidales binarias y ternarias que contienen montmorillonita (SW), ferrihidrita (Fh) y ácido húmico (AH) para dos contaminantes inorgánicos, los metales pesados Pb(II) y Hg(II), y se compararon con las capacidades de adsorción de los constituyentes individuales. Las partículas modelos se prepararon en el laboratorio y se caracterizaron por análisis elemental, espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X y medidas de superficie específica. Se estudió la adsorción-desorción de Pb(II) y Hg(II) por parte de los diferentes adsorbentes y se utilizaron las técnicas de espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X para analizar los mecanismos de interacción.

### Materiales y métodos

**Adsorbentes individuales.** Los adsorbentes individuales utilizados en este trabajo fueron: i) una montmorillonita de Wyoming (SW), proporcionada por *The Clay Minerals Society*; ii) una ferrihidrita poco cristalizada (Fh), preparada en el laboratorio neutralizando una disolución 0.5 M de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  con NaOH hasta un pH 7.5. El precipitado se lavó con agua destilada hasta estar libre de nitratos y se liofilizó; iii) un ácido húmico de suelo (AH) extraído del horizonte A (0-15 cm) de un histosol.

**Asociaciones binarias montmorillonita-ferrihidrita (SW-Fh).** Alícuotas de 10 g de montmorillonita (SW) se trataron con 500 mL de disoluciones de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0, 15 y 30 mM. Tras agitar las suspensiones durante 10 min, se adicionó NaOH hasta alcanzar un pH 7.5 al que todo el Fe(III) presente precipita sobre la arcilla. Tras agitar durante 16 h, las asociaciones binarias resultantes, partículas de SW-Fh con 0, 8 y 16% de Fh, se dializaron, liofilizaron y almacenaron a temperatura ambiente y en oscuridad.

**Asociaciones binarias montmorillonita-ácido húmico (SW-AH) y ferrihidrita-ácido húmico (Fh-AH).** En ambos casos se preparó una disolución de AH a distintas concentraciones, disolviendo 0, 0.4 y 0.8 g de AH en 400 mL de agua destilada, elevando el pH a 10 para conseguir la disolución total del ácido húmico. Posteriormente, con HCl, se disminuyó el pH a 6.5 para llevar las disoluciones a condiciones más normales. Estas disoluciones de ácido húmico se añadieron por un lado a 10 g de ferrihidrita recién precipitada según el método descrito anteriormente, y por otro, se adicionaron a 10 g de montmorillonita. Ambas suspensiones se agitaron durante 16 h y las asociaciones binarias,

en ambos casos con unas concentraciones de AH de 0, 4 y 8%, se dializaron, liofilizaron y almacenaron a temperatura ambiente y en oscuridad.

**Asociaciones ternarias montmorillonita-ferrihidrita-ácido húmico (SW-Fh-AH).** Estos sistemas se obtuvieron a partir del binario SW-Fh16, añadiéndole las disoluciones con distintas concentraciones de AH descritas en el apartado anterior. Las suspensiones obtenidas se agitaron durante 16 h, se dializaron y liofilizaron, obteniéndose un sólido, partículas de SW-Fh-AH con concentraciones de 0, 4 y 8% de AH, que se almacenaron a temperatura ambiente y en oscuridad.

**Caracterización de los adsorbentes.** El contenido en Fe de los adsorbentes se determinó por extracción con oxalato ( $Fe_o$ ) y con ditionito-citrato-bicarbonato ( $Fe_d$ ) siguiendo el procedimiento descrito por McKeague and Day (3). El contenido en C de los adsorbentes se determinó usando un analizador elemental Perkin-Elmer, modelo 1106 (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT). La superficie específica de las muestras se obtuvo por adsorción de  $N_2$  a 77 K usando un equipo Carlo Erba Sorptomatic 1900 (Fisons Instruments, Milan). Las muestras fueron desgasificadas a 80°C y equilibradas bajo vacío durante 15 h antes de las medidas de las isothermas de adsorción de  $N_2$ . Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Siemens D-5000 (Siemens Stuttgart) con radiación  $CuK_{\alpha}$ . Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier se obtuvieron en pastillas de KBr en un espectrofotómetro Nicolet 5PC (Nicolet Instr. Corp., WI.).

**Experimentos de adsorción-desorción de metales pesados.** Las isothermas de adsorción de Pb(II) y Hg(II) sobre los diferentes adsorbentes se obtuvieron equilibrando durante 24 h duplicados de muestras de 10 mg de los adsorbentes con 10 mL de disoluciones acuosas (pH 3) de  $Pb(NO_3)_2$  y  $Hg(NO_3)_2$  con concentraciones dentro del rango 50-300 ppm. Tras el equilibrio, las suspensiones se centrifugaron y las concentraciones de los metales remanentes en los sobrenadantes se midieron por absorción atómica. Las isothermas de adsorción se ajustaron a la ecuación de Langmuir y la capacidad máxima de adsorción,  $C_m$ , se calculó para cada adsorbente.

La desorción se midió a partir de los sistemas ternarios inmediatamente después de la adsorción remplazando 5 mL del sobrenadante por 5 mL de  $HNO_3$ ,  $NaNO_3$  o  $Ca(NO_3)_2$  a distintas concentraciones.

## Resultados y discusión

La tabla 1 resume las características más relevantes de los modelos de adsorbentes aislados, binarios y ternarios, junto con sus capacidades máximas de adsorción,  $C_m$ , para Pb(II) y Hg(II), obtenidas a partir del ajuste de las isothermas a la ecuación de Langmuir.

Tabla 1. Características de los adsorbentes y sus capacidades máximas de adsorción ( $C_m$ ).

Sistema	Muestra	% Fe	% C	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$C_m$ ( $mmol\ kg^{-1}$ )	
					Pb(II)	Hg(II)
Primario	SW	-	-	25	302 (287-318) <sup>‡</sup>	319 (296-346) <sup>‡</sup>
	Fh	53.4	-	346	0 <sup>§</sup>	536 (501-577)
	AH	-	52.9	< 1	771 (755-787)	2750(27002815)
Binario	SW-Fh 0	0	-	25	267 (255-280)	331 (289-386)
	SW-Fh 8	3.9	-	58	296 (275-319)	275 (238-326)
	SW-Fh 16	7.3	-	83	264 (237-299)	246 (236-256)
	SW-AH 0	-	0	43	270 (256-286)	273 (239-318)
	SW-AH 4	-	2.26	4	315 (310-320)	369 (356-383)
	SW-AH 8	-	3.54	3	337 (324-350)	454 (418-497)
	Fh-AH 0	51.6	0	348	0	490 (439-553)
	Fh-AH 4	53.0	1.98	334	0	376 (342-418)
	Fh-AH 8	50.2	3.66	290	0	459 (411-520)
Ternario	SWFhAH0	7.9	0	82	248 (228-272)	462 (348-686)
	SWFhAH4	7.8	1.54	57	241 (237-245)	525 (495-560)
	SWFhAH8	7.2	2.94	32	249 (223-282)	474 (436-519)

<sup>‡</sup> los valores en paréntesis son intervalos de errores estándar alrededor de la media.

<sup>§</sup> adsorción nula.

Para los adsorbentes individuales, la adsorción de Pb(II) fue alta sobre el ácido húmico, moderada en la montmorillonita y nula sobre la ferrihidrita, mientras que para el Hg(II) la adsorción disminuyó en el siguiente orden: ácido húmico>>ferrihidrita>montmorillonita (figura 1, tabla 1). Estudios por espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X pusieron de manifiesto el papel de los grupos carboxilatos del AH en la retención de los metales y la penetración de los mismos en el espacio interlamilar de la arcilla.

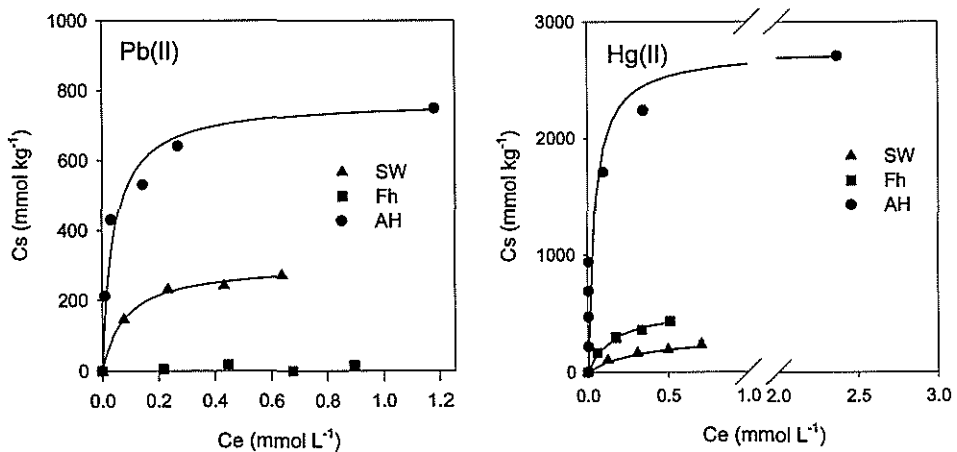


Figura 1. Isothermas de adsorción de Pb(II) y Hg(II) sobre constituyentes coloidales del suelo.

En los sistemas binarios, como se observa en los valores de  $C_m$  de la tabla 1, los recubrimientos de ferrihidrita sobre la montmorillonita tuvieron un pequeño efecto en la adsorción de Pb(II) y disminuyeron ligeramente la adsorción de Hg(II) por parte de la arcilla. Los recubrimientos de ácido húmico sobre la montmorillonita elevaron significativamente la adsorción de ambos metales pesados, mientras que los recubrimientos de AH sobre la

ferrihidrita no aumentaron la capacidad adsorbente de metales pesados por parte del sistema (figura 2). Esto último es sorprendente si tenemos en cuenta la alta capacidad de adsorción del AH para Pb(II) y Hg(II) y puede ser debido al bloqueo de los grupos funcionales del ácido húmico responsables de la adsorción de metales pesados (tales como grupos carboxílicos) como resultado de su interacción con la superficie con carga positiva de la ferrihidrita.

Un comportamiento similar se observó para el Pb(II) en modelos ternarios, y en menor medida para el Hg(II), indicando que grupos con diferente afinidad/accesibilidad podrían estar implicados en la retención de Pb(II) y Hg(II) a las partículas ternarias (tabla 1). La adsorción en todos los casos fue altamente reversible, aumentando el grado de desorción al aumentar la fuerza iónica de la disolución del electrolito desplazante.

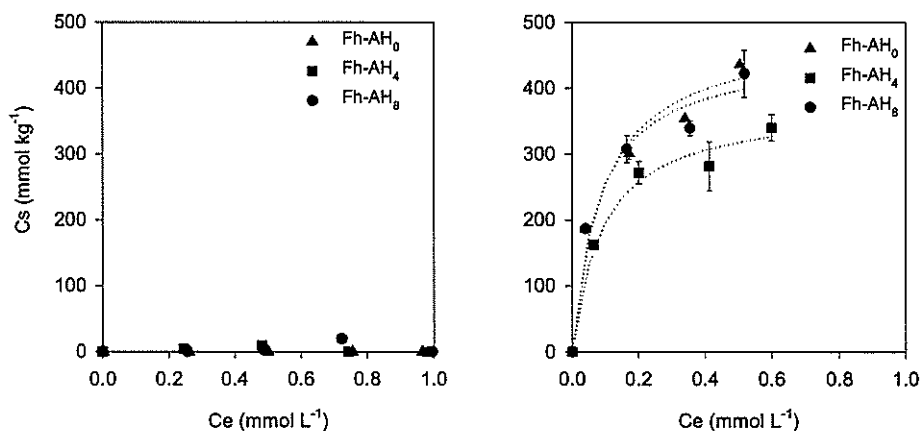


Figura 2. Isothermas de adsorción de Pb(II) y Hg(II) sobre los sistemas coloidales binarios Fh-AH.

### Conclusiones

Los resultados de este estudio confirman que las interacciones entre los constituyentes coloidales del suelo pueden alterar en gran medida la capacidad adsorbente de las partículas naturales en relación con los metales pesados y que las predicciones basadas en la composición del suelo podrían mejorarse con una mayor comprensión de cómo estas interacciones afectan a la capacidad adsorbente de los coloides naturales para el metal considerado.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto del MCYT REN2001-1700-CO2-01/TECNO y por el proyecto RNM124 del PAI de la Junta de Andalucía.

### Referencias

1. Khan SA (1980) Elsevier, Amsterdam.
2. Celis R, Hermosín MC, Cox L, Cornejo J (1999) Environ Sci Technol 34:4593-4599.
3. McKeague JA, Day JH (1966) Canadian J Soil Sci 46:13-22.

*Aceptado el 14 de octubre de 2002*