



ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE PLOMO EN SUELOS DE LA REGIÓN MINERA EN EL DISTRITO DE BUENOS AIRES EN EL DEPARTAMENTO DEL CAUCA, COLOMBIA

Andrés Felipe Chamorro
Universidad del Valle

Rubén Albeiro Sánchez Andica
Universidad del Valle

Recibido: septiembre 24, 2012 Aceptado: diciembre 5, 2012

Pág. 145-160

Resumen

Se realizaron isotermas de adsorción para determinar el equilibrio de distribución de plomo en los suelos del área de influencia de la mina La Vetica, ubicada en el distrito minero de Buenos Aires en el Departamento del Cauca, con el fin de determinar su capacidad de adsorción y retención. Se evaluaron dos modelos de adsorción: el primero asume que el fenómeno se presenta en la primera capa superficial (superficie homogénea) tal como la describe los modelos de Langmuir, Dubinin-Radushkevich y Frumkin; y el segundo asume que la adsorción se da en multicapas (superficie heterogénea), como la describe las isotermas de Freundlich, Harkins-Jura y Temkin. La isoterma de Langmuir fue el modelo que mejor se ajustó al proceso de adsorción; la linealización de la ecuación de Langmuir arrojó una capacidad máxima de retención de plomo en el suelo, Q_o , de 6,42 mg/g. El valor de la energía de adsorción, E , encontrada, mediante la ecuación de Dubini-Radushkevich, fue de 15,81 kJ/mol, valor que se halla en el rango de enlaces tipo Van der Waals, confirmando que la adsorción ocurre mediante interacciones débiles.

Palabras claves: plomo, isoterma de adsorción, Langmuir, retención, suelo, mina la Vetica.

Abstract

Adsorption isotherms were performed in order to determine the equilibrium distribution of lead in the soils of the influence area of the mine La Vetica, located in the mining district of Buenos Aires in the Departamento del Cauca, Colombia, to determine its adsorption capacity and retention. Two adsorption models were evaluated, the first one assuming monolayer adsorption (homogeneous surface) such as Langmuir, Dubinin-Radushkevich and Frumkin isotherms; and second one that assumes multilayer adsorption (heterogeneous surface), for instance Freundlich, Harkins-Jura and Temkin isotherms. The Langmuir isotherm was the best fit model the adsorption process: the linearization of the Langmuir equation yielded a maximum retention capacity of lead in the soil, Q_o , of 6.42 mg/g. The value of the adsorption energy, E , calculated by the Dubini-Radushkevich equation, was 15.81 kJ/mol, this value is in the range of the Van der Waals bonds confirming the adsorption occurs through weak interactions.

Keywords: Lead, adsorption isotherm, Langmuir, retention, soil, Vetica mine.

1 Introducción

El suelo provee a las plantas y demás organismos vivos nutrimentos esenciales para su desarrollo y sostenibilidad. Elementos metálicos como el Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Fe^{2+} , son necesarios en el metabolismo de la mayoría de los seres vivos del suelo, especialmente para el crecimiento de muchas plantas; sin embargo, existe otro tipo de metales que pueden resultar extremadamente tóxicos, entre los cuales se encuentran el Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , As^{3+} y Pb^{2+} [1, 2]. Este último ha sido ampliamente investigado debido al rápido aumento de su concentración en el ambiente como consecuencia de las actividades antrópicas, tales como la fundición, la fabricación de pinturas, la combustión de gasolina, el reciclaje de baterías y la minería [3]. Las regiones que más resultan afectadas por la contaminación con plomo son las zonas donde se realizan algunas de estas actividades y existen cultivos agrícolas [4].

En la zona norte del Departamento del Cauca la extracción de oro, que se ha realizado desde tiempos muy antiguos, ha pasado por varios tipos de explotación, desde los mazamorreros en la época precolombina, hasta la explotación tecnificada de hoy en día. En todos los casos, en los desechos de esta actividad, se han encontrado concentraciones de metales pesados que superan los niveles permisibles [5]. Estos hallazgos generan una alta preocupación en las comunidades circunvecinas por el problema potencial de contaminación, debido a las vías de partición que puede tener el plomo, arsénico, mercurio entre otros contaminantes metálicos en suelos y cuerpos acuíferos.

Dentro de las vías de partición o distribución de plomo de mayor impacto están las cadenas tróficas y las aguas subterráneas. El plomo se transfiere del suelo, agua y aire a las cadenas tróficas, donde se introduce a los organismos por tres rutas: respiratoria, digestiva y cutánea [6]. Un aspecto de gran preocupación es la posible lixiviación del plomo hacia las aguas subterráneas como vía de distribución, aspecto que se debe conocer y controlar, pues estos cuerpos acuíferos son fuentes de agua potable para muchas comunidades [7].

La movilidad de los metales en los suelos, y su posterior lixiviación hacia aguas subterráneas, depende de sus características físicas o químicas (materia orgánica, materia inorgánica, capacidad de intercambio catiónico (CIC), pH, humedad, etc.) [8], las cuales determinan el tipo de interacciones que se presentan con el metal, estas interacciones pueden ser de tipo químico o físico. Las interacciones de tipo químico hacen referencia a la formación de enlaces del metal con los compuestos presentes en el suelo y trae como consecuencia la baja movilidad del metal; Park y sus colaboradores [9], pudieron demostrar que los fosfatos retenían el plomo por la obtención de compuestos derivados del fósforo altamente estables; en 2008, Herrejón y sus colaboradores [10], lograron determinar que suelos con altos contenidos de carbonatos inmovilizan el plomo por producción de compuestos derivados de este, de igual forma,

Hueca y su grupo de investigación [11], encontraron que los suelos con porcentajes de materia orgánica entre 8 y 15% evitan la lixiviación de plomo por formación de enlaces entre este metal y el oxígeno de los compuestos de la materia orgánica. Por el contrario, las interacciones de tipo físico hacen referencia a los fenómenos de adsorción del plomo en la superficie sólida del suelo, este fenómeno resulta ser reversible dependiendo de la capa del suelo y su composición [12].

Los resultados de las diversas investigaciones han concluido que la capacidad de retención del metal por los componentes del suelo, puede ser descrita por medio de isotermas de adsorción, y es el parámetro del cual depende la lixiviación del metal en el suelo. De ahí la importancia de conocer el tipo de adsorción que se presenta en el suelo para predecir la movilidad de metales pesados. A pesar de que existen diferentes tipos de adsorción, las isotermas que describen estos procesos se pueden clasificar en dos tipos, aquellos que consideran la adsorción química del metal a las partículas del suelo, es decir, adsorción en una monocapa y se estudian a través de modelos de isotermas que, para efectos del presente trabajo se denominaron tipo I (figura 1(a), tales como el modelo de Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R) y el de Frumkin; las dos últimas isotermas tienen en cuenta interacciones fuertes de atracción y repulsión que se generan en el proceso. Por el contrario, las isotermas que describen la adsorción en multicapas (fisisorción), las que se denominaron tipo II (figura 1(b), tienen en cuenta interacciones débiles que pueden resultar en una mayor cantidad de metal adsorbido al suelo, entre estas, se tienen las isotermas de Freundlich, Harkins-Jura y Temkin [12, 13, 14].

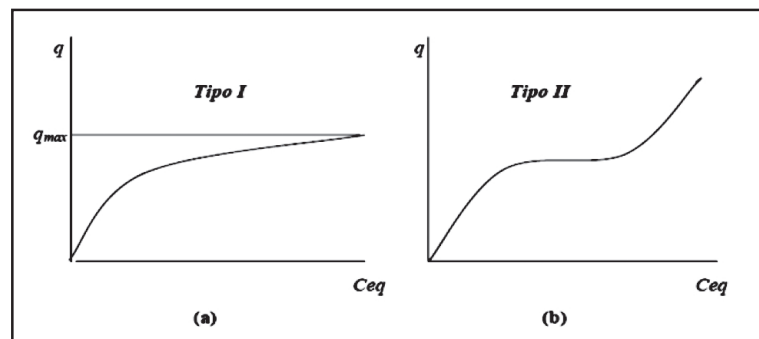


Figura 1. Isotherma básicas de adsorción; a) isoterma tipo I, b) isoterma tipo II.

En la presente investigación se determinó la concentración de plomo de los residuos que salen de una de las minas perteneciente al distrito de Buenos Aires (Norte del Departamento del Cauca), así como también, se calculó la capacidad máxima que presenta el suelo circundante a la mina para retener Pb^{2+} usando las ecuaciones de los modelos de adsorción, además, se dedujo el tipo de las posibles interacciones metal-suelo que resulta al aplicar las isotermas.

2 Materiales y métodos

2.1. Muestreo y preparación de las muestras

El trabajo se realizó con muestras provenientes del área aledaña a la mina La Vetica, ubicada en el corregimiento de Palo Blanco en las coordenadas geográficas W:076° 37'45.7'' y N: 2° 59'47.1'', perteneciente al Distrito minero del municipio de Buenos Aires, al norte del Departamento del Cauca (figura 2). Hacen parte de este distrito los municipios de Buenos Aires, Cajibío, El Tambo, Morales, Patía, Puerto Tejada, Santander de Quilichao y Suárez; los sitios donde se hace el beneficio de la extracción están ubicados en las cercanías a las minas, las cuales comprenden los sectores de Chambimbe, Pailas, Loma Alta, Guaico, Higuerrillos, La Vetica y Catalina [15].



Figura 2. Distrito minero de Buenos Aires, donde queda ubicada la mina La Vetica.

En el sitio de muestreo, se tomaron dos tipos de muestras: una que corresponde a los suelos circundantes a la mina La Vetica y otra de los residuos sólidos constituidos, en un gran porcentaje, por arenas que salen de la mina como subproducto de la molienda de las menas.

El área total (2.500 m² aproximadamente) del suelo cercano a la mina fue dividida en 100 grillas de 25 m² cada una. El número de grillas muestreadas se calculó usando la ecuación 1, resultando escogidas 10 grillas en total, con un S = 7% y E=5% [16], y su selección se determinó aplicando un muestreo aleatorio simple.

$$n = \left(\frac{t \times S}{E} \right)^2 \quad (1)$$

En cada grilla seleccionada se tomó una rebanada delgada de suelo a una profundidad de 50 cm de la superficie hasta tomar un tamaño de muestra aproximadamente de 500 g. Con todas las muestras se formó una muestra compuesta de 5 Kg [17].

Los residuos sólidos de la mina son sacados y depositados en lugares cercanos formando pequeñas montañas. Se aplicó un muestreo aleatorio simple para la toma de la muestra de estos residuos. En total se tomó una muestra compuesta de tamaño de 1 Kg.

Ambas muestras se trasladaron al laboratorio en bolsas de polipropileno y se sometieron a secado al aire durante una semana hasta alcanzar la humedad de equilibrio con el ambiente. A las muestras con la humedad en equilibrio se le aplicó el método del cuarteo con el fin de obtener las submuestras que se usaron en las determinaciones analíticas. Estas submuestras fueron desecadas a 105 °C por espacio de 4 horas, molidas y tamizadas en un tamiz de malla 170 mesh (W.S Tyler, Incorporated, USA.).

Las muestras así preparadas fueron utilizadas en la determinación de la concentración de metales pesados, así como también, en los experimentos de retención y adsorción de plomo.

2.2 Caracterización de los residuos y del suelo del área de la mina La Vetica

A los residuos de la mina se les determinó plomo (Pb), arsénico (As), hierro (Fe), zinc (Zn) y cobre (Cu). Para cuantificar el plomo y los otros metales pesados, se tomó un gramo de muestra con precisión al miligramo ($\pm 0,0001\text{g}$), se digirió con 15,00 mL de una mezcla 3:1 de ácido clorhídrico/ácido nítrico (Sigma-Aldrich), se filtró, se llevó a 100,00 mL y se cuantificó por triplicado usando un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer serie AAnalyst 100, equipado con lámparas de cátodo hueco de Pb, Cu, Fe, Zn y As), usando curvas de calibración de estándar externo de cada metal como método de cuantificación y 217,0 nm, 324,8 nm, 248,3 nm, 213,9 nm y 197,7 nm como línea de resonancia respectivamente.

El procedimiento anterior también fue aplicado en la determinación de la concentración de plomo en los suelos de las áreas aledañas a la mina.

2.3 Determinación de la retención y adsorción de plomo del suelo

El procedimiento para la determinación de la adsorción y retención de plomo en el suelo se tomó de la metodología desarrollada por Tan y sus colaboradores [18]. Se pesó en una balanza analítica (Mettler *AE 200*) un gramo de suelo con precisión al miligramo ($\pm 0,0001\text{g}$) en vasos de precipitado de 150 mL; se le adicionó una alícuota de 40, 80, 120, 150, 200 y 250 ppm de Pb^{2+} respectivamente, preparadas a partir de nitrato de plomo (Sigma-Aldrich). Los suelos con la solución de plomo se dejaron en contacto

durante 5 horas a 30 °C con agitación constante de 300 rpm, posteriormente, se filtraron con papel filtro cualitativo (Boeco Germany), este procedimiento se realizó por quintuplicado. Se determinó la concentración del metal, en el filtrado (Pb^{+2} en equilibrio), mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando curvas de calibración de estándar externo como método de cuantificación y 217 nm como línea de resonancia.

2.4 Cálculo de la capacidad de retención de plomo en el suelo

La capacidad de retención, q_e , del plomo en un suelo hace referencia a su capacidad para retener el metal por adsorción y se expresa, en este caso, en mg de plomo por gramo de suelo (mg/g). Experimentalmente se puede calcular, midiendo la cantidad de plomo que queda después de dejarlo en equilibrio en un determinado tiempo, mediante la ecuación 2 [19].

$$q_e = \left[\frac{C_i - C_e}{M} \right] V \quad (2)$$

Donde q_e corresponde a la capacidad de retención, C_i es la concentración inicial de Pb^{2+} de la solución en ppm (mg/L), C_e es la concentración de Pb^{2+} en el equilibrio en ppm (mg/L), M es el peso del suelo en (g) y V el volumen de la solución en (L).

Los valores de la capacidad de retención se utilizaron en el cálculo de las diferentes isothermas que describen procesos de adsorción.

2.5 Cálculo de las isothermas de adsorción del suelo

La adsorción del plomo en el suelo se determinó usando los resultados de la capacidad de retención, q_e , aplicando los modelos de las diferentes isothermas.

Inicialmente se aplicaron los modelos de adsorción más sencillos, los cuales no tienen en cuenta las interacciones entre las especies existentes en el suelo. Se aplicó el modelo de Langmuir (isoterma denominada tipo I) y el modelo de Freundlich (isoterma denominada tipo II). Para el primer modelo, se considera que la adsorción es favorable si el parámetro de equilibrio de Langmuir (R_L) es menor que 1; en el caso del segundo modelo (isoterma de Freundlich) se considera favorable cuando la intensidad de adsorción (n) es mayor a 1 [20]. La aceptación de una de las isothermas anteriormente ensayadas, debe conllevar al rechazo de la otra, pues son excluyentes. Una vez se ha seleccionado uno de los dos modelos de isothermas más sencillos (tipo I o tipo II), el cálculo posterior se debe hacer con los modelos de mayor complejidad ya sea tipo I o tipo II.

Los modelos de isotermas más complejos tienen en cuenta la intensidad de las interacciones entre las especies adsorbidas, ya sean de tipo I o tipo II. En el caso de la denominada isoterma tipo I, se aplicaron los modelos de D-R y Frumkin, y para la denominada isoterma tipo II se aplicaron los modelos de Temkin y Harkins-Jura. En nuestra investigación se aplicaron algunos modelos de isoterma de mayor complejidad, sólo para confirmar el resultado dado por las isotermas más sencillas.

3 Resultados y discusión

3.1 Concentración de plomo en los residuos de la mina y del suelo del área aledaña a la mina La Vética

La tabla 1 muestra los resultados de la cuantificación de los metales pesados con mayor probabilidad de generar contaminación en el área de influencia de la mina La Vética. Se puede observar que los metales en mayor concentración corresponden al plomo y arsénico. Esta alta concentración de metales está relacionada con la estructura de los filones que cortan las rocas aflorantes, los cuales contienen sulfuros de hierro, cobre, zinc, arsénico y plomo como parte de la mena [5]. La alta concentración de metales pesados y el alto volumen de residuos sólidos que resulta de la extracción de oro en la mina, debe ser de gran preocupación por la contaminación con estos metales, particularmente plomo, debido a la distribución potencial hacia suelos cultivables y lixiviación a aguas subterráneas.

Tabla 1. Concentración de metales pesados de los residuos de la mina La Vética, Buenos Aires (Cauca)

| Metal | As | Pb | Fe | Zn | Cu |
|---------|------|-----|-----|------|-------|
| % (m/m) | 0,86 | 1,4 | 6,2 | 0,84 | 0,015 |

Es de resaltar que los residuos que salen de la mina tienen una característica ácida (pH de las arenas a temperatura ambiente: 2,5 UpH) como consecuencia de la utilización de ácidos en el proceso de tratamiento de las menas, y puede favorecer la movilidad del plomo en el suelo.

Mientras los residuos de la mina tienen una concentración elevada de plomo, la concentración de este metal en el suelo del área cercana a la mina no fue detectada, lo cual sugiere que su concentración estaría por debajo del límite de detección instrumental (0,2 mg/L). El hecho que en el suelo no se haya detectado plomo permite determinar más fácilmente la concentración de plomo que este suelo es capaz de retener o de dejar escurrir.

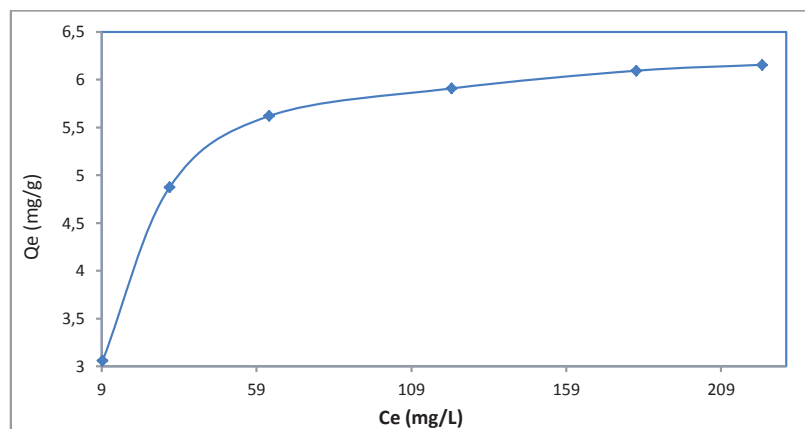
3.2 Capacidad de retención de plomo en el suelo

La tabla 2 muestra los resultados de la retención del plomo en el suelo, calculada como capacidad de retención, (q_e), y de la concentración en equilibrio (C_e) a las diferentes concentraciones de plomo. Se observa que la capacidad de retención aumenta a medida que aumenta la concentración de plomo en equilibrio hasta llegar a un valor casi constante. Este comportamiento se presenta cuando la superficie del suelo llega al punto de saturación, y se describe matemáticamente mediante los modelos de adsorción en monocapa como la isoterma de Langmuir [21].

Tabla 2. Resultados de C_e y q_e a 40, 80, 120, 150, 200 y 250 ppm de Pb^{+2} , en suelo del área Circundante a La Vetica

| C_0 (mg/L) | C_e (mg/L) | | | q_e (mg/g) | | |
|--------------|--------------|------------|----------|--------------|------------|----------|
| | Promedio | Desviación | CV, en % | Promedio | Desviación | CV, en % |
| 40 | 9,333 | 4,763 | 51,034 | 3,060 | 0,479 | 15,655 |
| 80 | 31,000 | 1,105 | 3,5654 | 4,876 | 0,096 | 1,979 |
| 120 | 63,167 | 1,135 | 1,798 | 5,621 | 0,131 | 2,329 |
| 150 | 122,006 | 1,637 | 1,342 | 5,908 | 0,061 | 1,034 |
| 200 | 181,593 | 1,516 | 0,835 | 6,094 | 0,049 | 0,812 |
| 250 | 222,236 | 2,027 | 0,911 | 6,157 | 0,085 | 1,384 |

La gráfica 1 muestra la regresión de la capacidad de retención (q_e) versus la concentración en equilibrio (C_e), la cual permite visualizar fácilmente el comportamiento de estas dos variables arriba mencionadas.



Gráfica 1. Isoterma de adsorción de Pb^{2+} en el suelo, tiempo de contacto: 5 horas, temperatura: 30°C

Se observa que la gráfica 1 presenta la forma de la isoterma denominada tipo I mostrada en la gráfica 1(a), por lo cual, se debería aplicar las ecuaciones y cálculos correspondientes a la isoterma de Langmuir, sin embargo, en los casos de estudios con isotermas, y particularmente en suelos, se hace necesario aplicar aquellos modelos que

puedan brindar información adicional respecto a la isoterma básica, por esta razón se aplicaron las isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Harkins-Jura, Dubini y Radushkevich (D-R) y Frumkin [21].

3.3 Isotermas de adsorción

Los modelos de adsorción en superficies de sólidos que tienen mayor aceptación entre los diferentes investigadores, particularmente en suelos, son los modelos de Langmuir y de Freundlich [21, 22], sin embargo, son también los más sencillos, dado que estos modelos no tienen en cuenta interacciones entre las especies sorbato-adsorbato que otros modelos sí consideran.

La isoterma de Langmuir es el modelo de adsorción más ampliamente utilizado para describir el equilibrio de una especie sobre una superficie [23], y en términos prácticos, determina la capacidad máxima de adsorción de una especie en la superficie de un sólido, en otras palabras, el modelo considera que la superficie del material adsorbente es termodinámicamente homogénea, y por lo tanto, solamente una molécula de la especie puede ser adsorbida en un sitio, sin presentar interacción entre ellas [12]. La ecuación de Langmuir aplicada al sistema de estudio está dada por

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

Donde C_e es la concentración en equilibrio, q_e es la máxima cantidad de plomo por unidad de suelo para formar una monocapa completa en la superficie de las partículas del suelo y b es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de enlace de la superficie. Q_0 representa, en términos prácticos, un límite de la capacidad de adsorción de plomo en el suelo, asumiendo que la superficie está completamente cubierta con plomo en una sola capa. La linealización de la ecuación 3 (gráfica 2), permite calcular Q_0 y b y sus valores se encuentran reportados en la tabla 3. Se puede observar que el valor de la capacidad máxima de adsorción, Q_0 , es de 6,42 mg/g, el cual se encuentra por debajo de la concentración de plomo de los residuos que salen de la mina de estudio (14,0 mg/g). Con base en estos resultados se puede inferir que la cantidad de plomo que contienen los residuos de la mina es demasiado alto y el suelo no sería capaz de retener e inmovilizar esta cantidad de plomo y, en consecuencia, habría un riesgo que el plomo siga otras rutas dentro de las vías de distribución como las plantas o las aguas subterráneas.

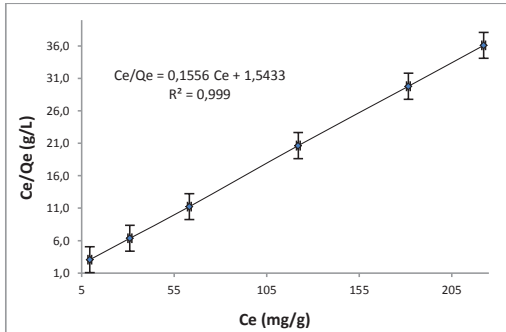
Una característica esencial de la isoterma de Langmuir se encuentra en la constante adimensional denominada factor de separación o parámetro de equilibrio, R_L , definida mediante la siguiente expresión:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

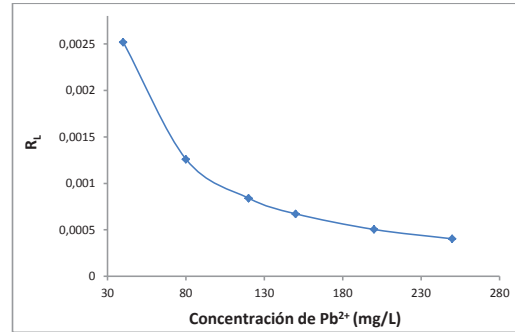
Tabla 3. Resultados de las constantes, coeficientes de correlación y ecuaciones de 6 modelos de adsorción a 30 °C para la adsorción de plomo en el suelo.

| Isoterma | Ecuaciones linealizadas [21] | Parámetro/Resultado |
|--------------|---|---|
| Langmuir | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{b}{Q_o} + \frac{C_e}{Q_o}$ (5) | Q_o (mg/g) 6,42 |
| | | b (mg/L) 9,91 |
| | | R 0,999 |
| Freundlich | $\ln q_e = \ln K_f + n \ln C_e$ (6) | K_f (L/g) 2,13 |
| | | n 0,21 |
| | | R 0,943 |
| Temkin | $q_e = B \ln A + B \ln C_e, \quad \frac{RT}{b} = B$ (7) | B (kJ/mol) 0,95 |
| | | A 3,91 |
| | | R 0,965 |
| Harkins-Jura | $\frac{1}{Q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \log C_e$ (8) | B 2,64 |
| | | A 18,69 |
| | | R 0,891 |
| D-R | $\ln q_e = \ln q_{DR} - K_{DR} \cdot \varepsilon^2,$ (9) | q_{DR} (mol/g) $5,73 \times 10^{-5}$ |
| | | K_{DR} (mol ² /J ²) 2×10^{-9} |
| | | E (kJ/mol) 15,81 |
| | $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ (10) | R 0,959 |
| Frumkin | $\ln \left[\left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) \frac{1}{C_e} \right] = \ln k + 2a\theta; \theta = \frac{q_e}{q_m}$ (11) | a -3,66 |
| | | K 0,307 |
| | | ΔG (kJ/mol) 2,40 |
| | | R 0,772 |

Donde b es la constante de Langmuir en el equilibrio, y C_0 es la concentración inicial de Pb^{2+} en (mg/L). De la constante R_L se puede inferir la favorabilidad de la adsorción sobre superficies homogéneas y por lo tanto indica el tipo de isoterma y los cálculos que se deben aplicar, de forma que valores comprendido entre 0 y 1 determina que la adsorción en monocapa es favorable [24, 25]. Los valores encontrados del parámetro R_L en el suelo de estudio y a las concentraciones de plomo estudiadas están entre 0,0025 y 0,0004, resultados que se encuentran entre 0 y 1, de lo cual se deduce que la adsorción es favorable en una monocapa y que los cálculos que se deben aplicar para calcular la capacidad de retención de plomo se hacen siguiendo el modelo de Langmuir. En la gráfica 3 se puede observar que todos los valores encontrados en el experimento de R_L se encuentran entre cero y uno. Es frecuente encontrar literatura donde los investigadores utilicen el parámetro R_L para definir la favorabilidad de fenómenos de adsorción sobre superficies homogéneas [19, 22].



Gráfica 2. Isoterma de Langmuir para la adsorción de Pb^{2+} en el suelo.



Gráfica 3. Variación de la constante de Langmuir en función de la concentración de plomo.

El modelo empírico de Freundlich representa el proceso de adsorción en multicapas sobre superficies heterogéneas, donde los sitios de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar, se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente la fuerza del enlace decrece logarítmicamente al incrementar la ocupación de sitios de adsorción [22]. La tabla 3 resume las ecuaciones y los valores de los principales parámetros que representan la isoterma. Para este modelo, se encontró un coeficiente de correlación (R) de 0,943, una capacidad de adsorción de 2,13 (L/g) y una intensidad de adsorción (n) de 0,21. Este modelo asume que una intensidad de adsorción mayor a uno, describe una adsorción favorable en multicapas, por el contrario, si la intensidad de adsorción (n) del modelo de Freundlich es menor que uno se considera una adsorción desfavorable. En este estudio n se encuentra por debajo de la unidad, en el rango de las concentraciones evaluadas, por lo tanto, se deduce que la adsorción en multicapas no es favorable, de acuerdo al modelo de Freundlich. Este resultado es coherente con lo encontrado aplicando el modelo de Langmuir. Como se mencionó anteriormente, cuando el modelo de adsorción en monocapa se acepta (isoterma de Langmuir) se rechaza el de multicapas (isoterma de Freundlich), los resultados obtenidos en este trabajo coinciden con esta premisa. En el trabajo de investigación que Ho realizó se encontró, de forma similar, que la adsorción de cobre, níquel y plomo sobre musgo del género *sphagnum*, se ajustaba al modelo de Langmuir, mientras que el de Freundlich era rechazado, con lo cual concluyó que el fenómeno de adsorción se daba en monocapas y no en multicapas [13].

Interacciones de los metales con otras especies presentes en el suelo no son tenidas en cuenta en los modelos de Langmuir o de Freundlich en contraste con las isotermas Dubinin-Radushkevich (D-R), Frumkin, Temkin y Harkins-Jura que sí son tenidas en cuenta.

Dubinin y Radushkevich desarrollaron un modelo de isoterma de adsorción el cual tiene en cuenta el efecto de la porosidad de la estructura de un adsorbente en el fenómeno de adsorción, descrita por la siguiente ecuación:

$$q_e = q_{DR} e^{-K_{DR} \varepsilon^2} \quad (12)$$

La constante q_{DR} representa la capacidad de saturación de una monocapa. Esta constante está estrechamente relacionada con la energía de adsorción, la cual se puede calcular mediante la expresión (13). El cálculo de la energía de adsorción provee información importante acerca de si la adsorción está sujeta a procesos físicos o químicos [12].

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad (13)$$

Los valores hallados usando la isoterma D-R para el plomo del suelo circundante a la mina La Vetica se encuentran en la tabla 3. En este caso, la E del Pb^{2+} a 30 °C es 15,81(kJ/mol), valor que está en el rango de las fuerzas de Van der Waals (0,4 – 40 kJ/mol), y por lo tanto, el sustrato facilita el intercambio iónico (8 – 16 kJ/mol). Dado que la E de adsorción es relativamente baja, se podría deducir que la adsorción que se presenta es por fisorción. Una consecuencia de la debilidad en las fuerzas de adsorción y la facilidad para el intercambio iónico es la posibilidad que el plomo tome diferentes vías de distribución y pueda llegar a plantas o a las aguas subterráneas. Estos resultados concuerdan con los encontrados por algunos investigadores, los cuales toman la E de adsorción dada por la isoterma de D-R para deducir si el fenómeno es físico o químico; Canan [20], realizó un experimento en el cual estudió la adsorción de plomo en un suelo con carbón activado, encontrando que la energía de adsorción se encontraba en un rango de (18,25 – 22,36 kJ/mol), de lo cual dedujo que el suelo con carbón activado presentaba, predominantemente, adsorción de tipo físico, y en consecuencia, se presentaban fenómenos de intercambio iónico con el metal.

Un modelo de isoterma que toma en cuenta las interacciones entre las diferentes especies, que se pueden adsorber, presentes en el suelo, es el desarrollado por Frumkin [12]. La ecuación (11) corresponde a la ecuación matemática mediante la cual se puede calcular los diferentes parámetros del modelo. Un aspecto de mucha utilidad del modelo de Frumkin es la posibilidad de calcular la energía libre de Gibbs del proceso de adsorción. La tabla 3 muestra los valores encontrados para el coeficiente de interacción (a) y la constante de equilibrio (k), con los cuales, y aplicando la ecuación (14), se calcula la energía libre de Gibbs para el proceso de adsorción teniendo en cuenta la interacción de las especies para la isoterma denominada tipo I con base en lo encontrado con la isoterma D-R.

$$\ln k = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (14)$$

El modelo de Frumkin asume que cuando la constante de interacción a es positivo, existe una atracción entre el adsorbato y las especies presentes en el suelo, por el contrario, cuando a es negativo existe una repulsión [20]. En la tabla 3 se muestra el resultado de este parámetro el cual arrojó un valor de $-3,66$ y el valor de la energía libre de Gibbs $\Delta G = 2,40$ (kJ/mol), por tal razón deben existir elementos o especies químicas en el medio adsorbente que compitan o repelen al Pb^{2+} , lo cual explica el hecho que la energía libre de Gibbs no sea negativa, y exista una tendencia a la poca retención del plomo. Este resultado se puede relacionar con la E de adsorción, obtenida a través de la ecuación de D-R, pues en ambos casos se muestra que el fenómeno está regido por fuerzas débiles (Van der Waals).

A pesar de que la isoterma de adsorción de Freundlich arrojó que una adsorción en multicapas no es favorable para el suelo en estudio, se trató de corroborar con los modelos que tienen en cuenta interacciones adicionales que el modelo de Freundlich no tiene: el modelo de Temkin y el modelo de Harkins-Jura.

El modelo de isoterma de Temkin asume que el calor de adsorción disminuye linealmente en todas las capas del adsorbente debido a las posibles interacciones adsorbato-adsorbente, y esta adsorción se caracteriza por ser uniforme sobre toda la superficie de contacto [12]. Cuando la constante de Temkin (B) es menor de 8 (kJ/mol) indica que existe una interacción débil entre el metal y el suelo y la adsorción no se da sobre superficies heterogéneas y por lo tanto, el fenómeno se describe mejor mediante la isoterma denominada tipo I (adsorción en superficie homogénea). El resultado de la constante de Temkin encontrado (B) fue de 0,95 kJ/mol y por lo tanto se puede deducir que la adsorción del metal se debe a interacciones débiles.

La isoterma de Harkins-Jura asume que la adsorción del adsorbato ocurre en multicapas debido a que la superficie del sólido presenta microporos de adsorción heterogéneos aumentando el contacto y las interacciones entre las especies. La tabla 3 contiene los resultados de los diferentes parámetros de la ecuación de Harkins-Jura, donde se resalta la baja correlación ($R = 0,891$) respecto a la isoterma de Langmuir, de lo cual se puede inferir un fenómeno de adsorción predominantemente sobre superficies homogéneas. Otra explicación para la baja correlación de la regresión del modelo de Harkins-Jura radica en asumir que la estructura porosa del suelo, compuesta principalmente por silicatos los cuales están enlazados a metales, está ocupada por metales como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , etc, creando un impedimento estérico para que ocurra la interacción entre el Pb^{2+} y la superficie del suelo [12]; este fenómeno crea, además, una repulsión por parte de estos metales hacia el plomo, lo cual explica el valor negativo de la constante de interacción en el modelo de Frumkin.

4. Conclusiones

La presente investigación tuvo como objetivo el estudio de la capacidad de retención de plomo de los suelos circundantes a los residuos provenientes de la mina aurífera denominada La Vetica, ubicada en el distrito minero de Buenos Aires en el Departamento del Cauca, donde se encontró un riesgo de contaminación del suelo y de cuerpos acuíferos.

La caracterización de los residuos permite justificar el estudio debido a las altas concentraciones de metales pesados encontradas, donde se resalta la alta concentración de plomo (1,4 %) en estos residuos.

El estudio de la adsorción de plomo en suelos que provienen del área de influencia de la mina, permitió identificar que el tipo de adsorción del metal en las partículas del suelo es predominantemente de fisorción. Se evaluaron modelos de adsorción para determinar el tipo de fenómeno que se da entre el metal y el suelo, encontrando que el modelo que mejor se ajusta es el de Langmuir, con el cual se pudo encontrar que la capacidad de retención de plomo en el suelo es de 6,42 mg/g (6.420,0 µg/g), valor relativamente bajo, si se tiene en cuenta la concentración de plomo que sale de la mina.

De la isoterma de Dubinin y Radushkevich se obtuvo la energía de adsorción con un valor de 15,81 kJ/mol, resultado que cae dentro del rango de energía para enlaces de Van der Waals, lo cual confirma que la adsorción de plomo en este suelo no se da por enlaces fuertes. La isoterma de Frumkin permitió determinar la energía libre de Gibbs ($\Delta G = 2,40$ kJ/mol), el cual no es un proceso espontáneo para adsorción con enlaces fuertes sino para adsorción con fuerzas débiles dando la posibilidad de intercambio iónico en el suelo.

Con base en los resultados encontrados, existe la posibilidad que el plomo, que sale como un subproducto de la actividad minera, siga diferentes rutas de distribución, entre ellas, las aguas subterránea.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a los mineros de la mina La Vetica en el Departamento del Cauca por permitir el presente estudio en su territorio, así como también, a la Universidad del Valle por el tiempo y los recursos para ejecutar el proyecto.

Referencias bibliográficas

- [1] Vargas, G. D. (2006). Efectos fisiológicos y compartimentación radicular en plantas de *Zea mays* L. expuestas a la toxicidad por plomo. Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Barcelona.
- [2] Rubio, C. et al. (2004). El plomo como contaminante alimentario. *Revista de Toxicología* (Pamplona, España), 21(2-3), 72-80.
- [3] Cala, V., Kunimine, Y. (2003). Distribución de plomo en suelos contaminados en el entorno de una planta de reciclaje de baterías ácidas. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 19 (3), 109-115.
- [4] Bautista, A., Arnaud, M., (2006). Elementos potencialmente tóxicos en suelos agrícolas con manejo de riesgo contaminante. *Naturaleza y Desarrollo*, 4(1), 36-42.
- [5] Corporación Autónoma Regional del Cauca, CRC, (2007). Contaminación por mercurio y otros, distrito minero de buenos aires cauca. Popayan: CRC.
- [6] Sánchez, J. A. et al., Evaluación de riesgos y efectos en la salud de poblaciones expuestas a plomo. Disponible en: http://www.uaemex.mx/Red_Ambientales/docs/memorias/Extenso/QA/EC/QAC-14.pdf
- [7] Pérez, F. M. et al. (2003). Caracterización química de aguas subterráneas en pozos y un distribuidor de agua de Zimapán, Estado de Hidalgo, México. *Hidrobiología*, 002(13), 95-102.
- [8] Orroño, Inés. (2002). Acumulación de metales (cadmio, zinc, cobre, cromo, níquel y plomo) en especies del género *Pelargonium*: suministro desde el suelo, ubicación en la planta y toxicidad. Tesis de Doctorado, Facultad de ingeniería, Universidad de Buenos Aires.
- [9] Park, J. H., Bolan, N., Megharaj M., Naidu, R. (2011). Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leaching of lead and phosphorus in lead contaminated soils. *Science of the Total Environment*, 409, 853-860.
- [10] Herrejón, M. L, Rodríguez, B. L. (2008). Cinética e isothermas de adsorción de Pb(II) en suelo de Monterrey. *Ingenierías*, 41(11), 24-31.
- [11] Hueca, G. C., Quintana, J. R., De Santiago, A., López, A. (2007). Retención de metales pesados en suelos: riesgos para la salud. *Schironia*, 6, 12-16.
- [12] Liu, Y., Liu, Y-J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 61, 229-242.
- [13] Ho, Y. S., Porter, J. F., Mckay, G. (2002). Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, 141, 1-33.

- [14] Balanta, D., Grande, C. D., Zuluaga, F. (2010). Extracción, identificación y caracterización del quitosano del micelio de *Aspergillus niger* y sus aplicaciones como material bioadsorbente en el tratamiento de aguas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 11(5), 297-316.
- [15] Defensoría delegada para los derechos colectivos y del medio ambiente, *Minería de hecho en Colombia*. (2010). Bogotá, Imprenta nacional de Colombia, 11-14.
- [16] Tan, Kim H. (1966). *Soil sampling, preparation and analysis*, Marcel Dekker, Inc.: NY, 1-41.
- [17] Jackson, M. L. (1964). *Análisis químico de suelos*, Ediciones Omega S. A.: Barcelona, 29-57.
- [18] Tan, X. L. (2008). Sorption of Pb (II) on Na-rectorite: Effects of pH, ionic strength, temperature, soil humic acid and fulvic acid. *Physicochem*, 328, 8-14.
- [19] Erentürk, S., Malkoc, E. (2007). Removal of lead(II) by adsorption onto *Viscum album L.*: Effect of temperature and equilibrium isotherm analyses. *Applied surface science*, 253, 4727-4733.
- [20] Akmil, Canan. (2006). Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, B135, 232-241.
- [21] Foseca, B. *et.al.* (2009). Retention of Cr(VI) and Pb (II) on a loamy sand soil kinetics, equilibrium and breakthrough. *Chemical Engineering Journal*, 152, 212-219.
- [22] Malkoc, Emine. (2006). Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 899-908.
- [23] Zhang, Q., Hou, W. (2008). Adsorption behavior of Pb (II) on montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 320, 92-97.
- [24] Rivas, G. T. (2006). Caracterización de la bioadsorción de cromo con hueso de aceituna, Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.
- [25] Aravindhan, R. *et.al.* (2004). Recovery and reuse of chromium from tannery wastewaters using *turbinaria ornata* seaweed, *J Chem. Technol. Biotechnol*, 79, 1251-1258

Dirección de los autores

Andrés Felipe Chamorro

Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali - Colombia
andres.chamorro@correounivalle.edu.co

Rubén Albeiro Sánchez Andica

Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali - Colombia
ruben.sanchez@correounivalle.edu.co