

Estudio de sorción de metales pesados en columnas cromatográficas empacadas con ácidos húmicos.

Silvia Nieto Velázquez, María Elena Páez Hernández, Carlos A. Galán Vidal, Ma. de Lourdes Pacheco Hernández*.

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Centro de Investigaciones Químicas, Laboratorio de Química Analítica. Ciudad Universitaria, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca, Hidalgo. México. C.P. 42076. Tel: +52 (771) 717 2000, ext 6785, Fax: +52 (771) 717 2109.

*e-mail: nieto_velaz@yahoo.com.mx, mpacheco@uaeh.reduaeh.mx.

Introducción

Los suelos son sistemas complejos formados principalmente por materia orgánica e inorgánica [1]. La materia orgánica (MO) se define como el conjunto de componentes orgánicos (de origen animal o vegetal) que se encuentran en diferentes estados de descomposición o transformación; y aún pequeñas cantidades de MO en el suelo (1 al 5 %) modifican las propiedades físicas de éste y afectan fuertemente sus propiedades químicas y biológicas. En el suelo, la MO se transforma, descompone y/o degrada hasta mineralizarse debido a la acción de microorganismos dando lugar a la humificación y a la producción de un conjunto de compuestos estables conocidos con el nombre de “Humus o Sustancias Húmicas” (SHs). La familia de estas SHs está formada por los ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas [2].

Los ácidos húmicos (AHs) se encuentran abundantemente distribuidos en la naturaleza, son los componentes principales de las SHs y también presentan una alta reactividad, ya que pueden modificar la biodisponibilidad, transporte, fijación y toxicidad de los compuestos y/o elementos tóxicos en el ambiente. Actualmente tienen amplias aplicaciones en los campos de la industria [3-4], en el medio ambiente [5-6] y farmacología [7-8], aunque su principal uso es en la agricultura [9-10], y es aquí donde influyen significativamente en la calidad y productividad de los suelos, ya que presentan una alta capacidad intercambiadora (transportan metales de un sitio a otro, como intercambiadores catiónicos débilmente ácidos), actúan como reguladores de pH (amortiguadores) y presentan una gran capacidad de retención de agua, lo cual es muy importante si se considera su posible uso para la remediación de suelos.

En este sentido, el objeto de este trabajo es presentar los resultados obtenidos al realizar experimentos modelo para evaluar la posibilidad de utilizar a los AHs como “removedores” de metales contaminantes que pudieran estar presentes en suelo o agua. Para esto, se llevaron a cabo experimentos utilizando columnas cromatográficas empacadas con suelos abundantes en AHs y haciendo pasar a través de ellas soluciones acuosas de concentración conocida de metales como Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} y Cd^{2+} . Posteriormente se cuantificó la cantidad de metal recuperado por la técnica de absorción atómica (AA).

Experimentación

Preparación de soluciones acuosas. Para la preparación de las soluciones 0.001 M de cada uno de los metales (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Co^{2+}), se utilizaron las sales de nitrato correspondientes y disolviendo en agua desionizada. La concentración, expresada en unidades de mg/L (ppm), de cada uno de los metales en una solución multicomponente fue la siguiente: 64 ppm de Cu^{2+} , 207 ppm de Pb^{2+} , 59 ppm de Co^{2+} y 112 ppm de Cd^{2+} .

Preparación de las columnas cromatográficas. Las columnas se prepararon mezclando 3 g de suelo con alto contenido de AHs, previamente seco (90 °C durante 1h) y tamizado (tamaño de partícula 1mm) con 50 ml de agua desionizada, se agitó la mezcla hasta formar una suspensión y posteriormente se empacó la columna como se muestra en la Figura 1.

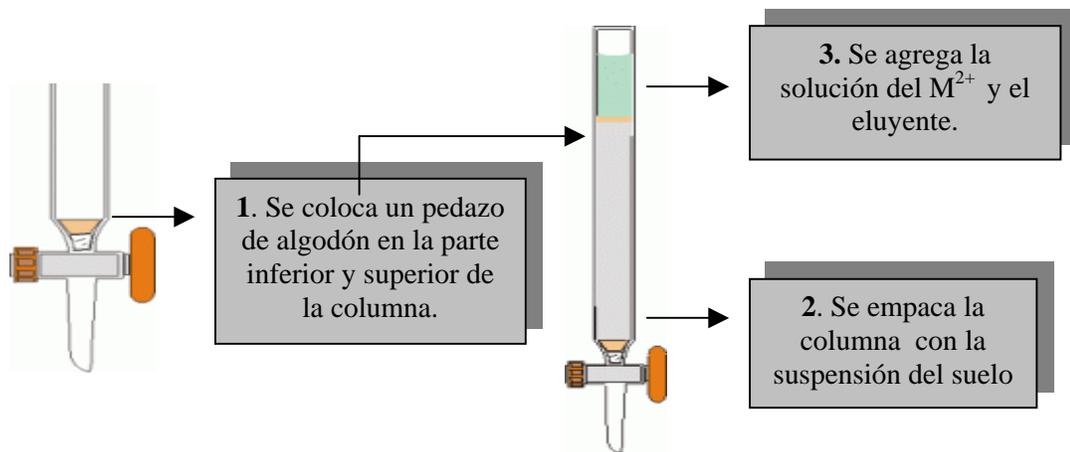


Figura 1: Preparación de la columna cromatográfica.

Elución de los iones metálicos. En la parte superior de la columna empacada se adicionaron 10 ml de solución del metal de concentración 0.001 M y se eluyeron cada uno de los metales con 25 ml de agua desionizada (por gravedad), recolectando el lixiviado para su posterior análisis (Figura 2). Finalmente cada muestra de lixiviado se ajustó a un pH de 1.5 con HNO_3 y se aforó a 50 ml de volumen final.

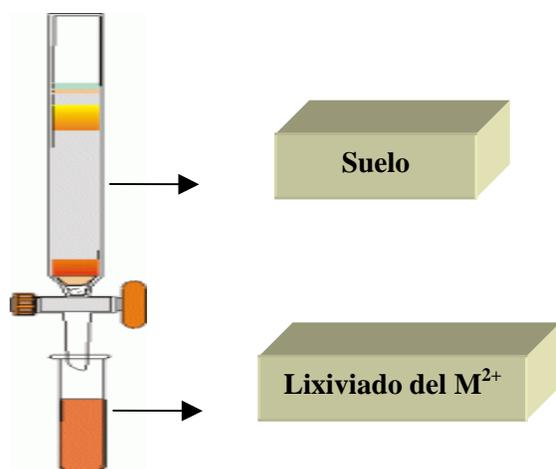


Figura 2. Esquema del procedimiento experimental para obtener los lixiviados.

Lo anterior se realizó para cada una de las soluciones correspondientes a cada metal (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Co^{2+}) y también para una solución que contenía una mezcla de los cuatro metales. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

Análisis de metales por Absorción Atómica. Una vez recolectados los lixiviados, se retiraron los suelos de cada columna y se secaron a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 h; posteriormente se pesaron 0.2 g y se colocaron en recipientes de teflón con 10 ml de HNO_3 concentrado (a la par del análisis de un suelo sin contaminar o suelo patrón), posteriormente se digestaron en un horno de microondas de la compañía CEM (North Carolina, U.S.A.) mediante el método EPA 3051 [11]. Finalmente, se filtraron, se lavó el sólido con 10 ml de agua desionizada, se aforaron a 25 ml. y se cuantificó la cantidad de metal por absorción atómica con atomización por flama.

Resultados y discusión

A partir de las absorbancias obtenidas y utilizando las concentraciones de las soluciones de los estándares, se graficaron las curvas de calibración y se calcularon los límites de detección experimental para cada metal (Tabla 1).

Tabla 1. Límites de detección experimental (L.D.E.) para Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} y Cd^{2+} .

Cu^{2+}	Pb^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}
mg l^{-1}			
0.0015	0.0034	0.0019	0.0105

Posteriormente se determinaron las concentraciones de cada metal en los lixiviados (Tabla 2). Cabe recordar que los lixiviados de cada metal y de la mezcla se llevaron a un aforo de 50 ml, reportándose por lo tanto en mg l^{-1} . Por otro lado, las concentraciones del suelo blanco y de los suelos contaminados se reportan en mg kg^{-1} tomando en cuenta que la disolución fue a 25 ml y que se pesaron únicamente 0.2 g de suelo para realizar la digestión.

Tabla 2. Concentraciones (mg l^{-1}) de cada metal (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} y Cd^{2+}) en los lixiviados. Los valores que se indican entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.

Muestra	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}
	mg l^{-1}			
Lixiviado del M^{2+}	0.727 (0.024)	7.006 (0.065)	8.122 (0.007)	9.901 (0.087)
Lixiviado de la mezcla	3.454 (0.013)	1.736 (0.045)	6.268 (0.006)	8.462 (0.056)

De la Tabla 2 se observa que las concentraciones de cobre y plomo en los lixiviados de la solución del metal individual, fueron menores a las encontradas para cobalto y cadmio, lo que permite afirmar que el Cd^{2+} migra más rápido en el suelo que los demás metales, mientras que el Cu^{2+} es retenido más fuertemente. Sin embargo, cuando se adiciona la mezcla de metales en la columna, los resultados muestran que aunque nuevamente migra más rápido el Cd^{2+} , el Cu^{2+} ya

no es el último en eluir, por lo que se sugiere la presencia de interferencias o competencia por los sitios activos del suelo que afectan significativamente la movilidad de los metales en la columna.

En la Tabla 3 se presentan los resultados de los extractos de los suelos después de la lixiviación y extracción. Es importante notar que en el suelo blanco la concentración de los metales en estudio fue menor al límite de detección y que el metal más retenido en el suelo fue el Pb^{2+} seguido por el Cu^{2+} , Co^{2+} y Cd^{2+} , de acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 2. Por otra parte, del estudio del suelo contaminado con una mezcla de metales, se observó que el Pb^{2+} fue el metal más retenido seguido por el Cu^{2+} , Co^{2+} y Cd^{2+} .

Tabla 3. Concentraciones ($mg\ kg^{-1}$) de cada metal (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} y Cd^{2+}) en el suelo blanco, en el suelo contaminado con el M^{2+} y en el suelo contaminado con la mezcla.

Muestra	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}
	$mg\ kg^{-1}$			
Suelo blanco	< L.D.E.	< L.D.E.	< L.D.E.	< L.D.E.
Suelo contaminado (con M^{2+})	178.711 (1.737)	421.201 (3.775)	92.150 (4.309)	161.051 (9.798)
Suelo contaminado (con la mezcla)	115.750 (2.737)	527.700 (1.813)	58.865 (3.309)	98.950 (6.714)

También es importante notar que de acuerdo a los resultados presentados en las Tablas 2 y 3, la interacción de cada metal con los AHs presentes en el suelo es diferente cuando se adicionan por separado y cuando se adicionan como mezcla con otros metales. Es decir, la presencia de otros metales afecta y normalmente disminuye la adsorción y/o fijación de los metales en el suelo, ya que existe mayor competencia por los sitios activos.

En la Tabla 4 se resumen las concentraciones de cada uno de los metales adicionados y sus masas recuperadas en los lixiviados y después de la extracción de los suelos contaminados.

De la Tabla 4 se observa que la masa de cada metal obtenida en los lixiviados y en el suelo contaminado decrece considerablemente cuando se adiciona una mezcla de metales a la columna. Por otro lado, al estimar los porcentajes de recuperación total de cada metal en los lixiviados y en los suelos contaminados, se observa que todos los metales se recuperaron en alrededor del 80%, lo cual indica que a pesar de encontrarse en competencia con otros metales, la masa total de cada metal se recupera alrededor del mismo orden. El 20% restante se propone permanece fuertemente unida la fracción inorgánica del suelo (arcillas, silicatos, etc).

Conclusiones

Basándonos en los resultados mostrados anteriormente, se concluye primeramente que la fuerza de interacción de cada uno de los metales con la materia orgánica del suelo es de diferente magnitud en todos los casos. Además, es importante observar que los metales se recuperaron en menor proporción cuando se adicionó una mezcla que cuando se adicionaron en experimentos

independientes, y en la mayoría de los casos el porcentaje de metal recuperado oscila alrededor del 80%.

Tabla 4. Cantidad total en masa (mg) de cada metal (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} y Cd^{2+}) en la solución inicial, en los lixiviados y en el suelo contaminado.

	Muestras de la solución del M^{2+} (mg)			
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}
masa agregada	0.64	2.07	0.59	1.12
masa en los lixiviados	0.036	0.350	0.406	0.495
masa en el suelo contaminado	0.536	1.264	0.277	0.483
Suma:	0.572 (89%)	1.614 (78%)	0.683 (116%)	0.978 (87%)
Muestras de la solución de la mezcla (mg)				
masa agregada	0.64	2.07	0.59	1.12
masa en los lixiviados	0.173	0.087	0.313	0.423
masa en el suelo contaminado	0.347	1.583	0.177	0.297
Suma:	0.520 (81%)	1.670 (81%)	0.490 (83%)	0.720 (64%)

Finalmente, también se pudo observar que de acuerdo a la masa encontrada en los lixiviados y en los suelos contaminados, la afinidad del metal con el AH del suelo decrece en el siguiente orden: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Co(II)}$, siendo la interacción mas fuerte y casi de igual magnitud de la materia orgánica con plomo y cobre.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico parcial otorgado por PROMEP (No. de Folio UAEHGO-PTC-202). A la Q. Araceli Castañeda Ovando y al Q. Luis Felipe Juárez Santillán por su ayuda durante la realización de algunos experimentos.

Referencias

- [1] G. Davies, E.A. Ghabbour. *Chemistry & Industry*. **7**, 426-430 (1999).
- [2] F.J. Stevenson. *Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reactions*. Willey Interscience, New York, (1982).
- [3] R. Lapasin, E. Lucchini. *Informazione*. **17**, 468 (1982).
- [4] E.F. Majakova, V.A. Proskurjakov. *Proceedings of 4th International Peat Congress*. Ontaniemi, Finland. p. 235 (1972).

- [5] P. McCarthy. Aquatic Humic Substances, American Chemical Society. (1989).
- [6] V. Samanidou, I. Papadoyannis, G.J. Vasilikiotis. Environ. Sci. Health. A26, 1055 (1991).
- [7] E. Yamada, T. Ozaki, M. Kimura. Analytical Sciences. **14**, 327 (1998).
- [8] W. Pflug, W. Ziechman. Soil Biol. Biochem. **14**, 165 (1982).
- [9] D. Augustyn, H. Martyniuk, H. Dzik, H. Urbaniak. Chemical Abstracts. 95 (1980).
- [10] Z. Sladký, V. Tichý. Biologia Plantarum. **1**, 9 (1959).
- [11] EPA Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludge, soils and oils in Test Methods for Evaluating Solid Waste, 3rd edition. 3rd update; U.S. EPA: Washington, DC. (1995).