

## Adsorción de metales pesados en andisoles, vertisoles y ácidos húmicos

### Adsorption of heavy metals in andisols, vertisols and humic acids

Luis Enrique Cortés Páez<sup>1\*</sup>, Isabel del Socorro Bravo Realpe<sup>2</sup>, Francisco José Martín Peinado<sup>3</sup>, y Juan Carlos Menjivar Flores<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ciencias Básicas. Palmira, Colombia. <sup>2</sup>Universidad del Cauca, Departamento de Química. Popayán, Colombia. <sup>3</sup>Universidad de Granada, Departamento de Edafología y Química Agrícola. Granada, España. <sup>4</sup>Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias Agropecuarias. Palmira, Colombia. \*Autor para correspondencia: lecortesp@unal.edu.co

Rec.: 26.05.2014 Acep.: 02.08.2014

### Resumen

Se estudió la adsorción de los metales pesados cadmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn) en Andisoles (Typic Melanudand) y Vertisoles (Epiaquert ústico arcilloso fino isohipertérmico 1%) de Colombia y en ácidos húmicos (AH) extraídos de muestras de leonardita tomadas en España. En todos los casos se determinaron las propiedades químicas y físicas: pH, capacidad de intercambio catiónico (CIC), carbono orgánico (%CO), bases intercambiables y contenido total de metales. La composición química de los AH se determinó empleando técnicas espectrométricas como ICP\_MS, FTIR, UV-Vis, CPMAS <sup>13</sup>C NMR y Py-GC/MS-THMA. Los resultados de adsorción de los metales ajustados al modelo de Freundlich mostraron un comportamiento diferente de los adsorbentes en relación con los metales estudiados, siendo la máxima capacidad de adsorción ( $K$ ) y la fuerza de retención ( $n$ ) de los metales diferente ( $P < 0.05$ ). Según estos parámetros, las secuencias de selectividad de adsorción de los metales presenta el siguiente orden de preferencia, para  $K$  en ácidos húmicos: Cd > Pb > Cu > Ni > Zn; en Andisol: Pb > Cu > Cd > Zn > Ni; y en Vertisol: Cd > Pb > Cu > Ni > Z. Para  $n$  en ácidos húmicos: Pb > Zn > Cd > Cu > Ni; en Andisol: Cu > Ni > Zn > Pb > Cd, y en Vertisol: Zn > Ni > Cu > Pb > Cd.

**Palabras clave:** Suelos, ácidos húmicos, adsorción, isotermas de adsorción, metales pesados.

### Abstract

This research studied the adsorption of five heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) in three adsorbents, two Colombian agricultural soils (Typic Melanudand and *fine clay 1%* isohyperthermic-Ustic Epiaquert) and humic acids (HA) extracted from leonardite, of Spain. In both, HA and soils, the chemical properties determined were: pH, cation exchange capacity (CEC), organic carbon (% OC), exchangeable bases and total content of metals. The chemical composition of HA was determined using spectrometric techniques as ICP\_MS, FTIR, UV-Vis, and CPMAS <sup>13</sup>C NMR and Py-GC/MS-THMA. The results from the adsorption of metals in the three adsorbents were adjusted to Freundlich model, and these show a different behavior of the absorbers relative to the metals studied, in the same way the maximum adsorption capacity ( $K$ ) and the retention force ( $n$ ) of metals is significantly different ( $p < 0.05$ ). According to  $K$

and  $n$  of each adsorbent, the adsorption selectivity sequences of the metals has the following order of preference for  $K$ : In Humic Acids:  $Cd > Pb > Cu > Ni > Zn$ , Andisol:  $Pb > Cu > Cd > Zn > Ni$ , and Vertisol:  $Cd > Pb > Cu > Ni > Zn$ . For  $n$ , Humic Acids:  $Pb > Zn > Cd > Cu > Ni$ , Andisol:  $Cu > Ni > Zn > Pb > Cd$ , and Vertisol:  $Zn > Ni > Cu > Pb > Cd$

**Key words:** Soils, humic acids, adsorption, sorption isotherms, heavy metals

## Introducción

La presencia de metales pesados en el suelo es debida a causas naturales y antropogénicas. Para el estudio de la adsorción edáfica de estos metales se utilizan algunos modelos, entre los que se destacan las isothermas de adsorción (Langmuir, Scatchard y Freundlich). La utilidad de estas isothermas para la predicción de la movilidad de metales pesados en los diferentes ambientes se basa en el hecho que tienen en cuenta las fuerzas iónicas y de enlace, el pH, el potencial redox, la capacidad de intercambio catiónico, la materia orgánica, el contenido de arcillas y los mecanismos de las reacciones en las esferas interna y externa de los coloides del suelo (Bradl, 2004; Calace *et al.*, 2009; Cerqueira *et al.*, 2011).

Los estudios de Calace *et al.* (2009) para adsorción de Ni y Cd por adición de ácidos húmicos a un suelo franco-arcillo-arenoso, pobre en materia orgánica, mostraron que el Ni se ajusta al modelo de Freundlich, mientras que el Cd se ajusta al modelo de Langmuir. Cerqueira *et al.* (2011), estudiaron la adsorción de Cu y Cd en Humic Umbrisol, Umbric Cambisol, Endoleptic Luvisol y Humic Cambisol y no encontraron ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir; por el contrario, Fontes y Gomes (2003) observaron que la adsorción de los metales Cr, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb en Oxisol, Ultisol y Alfisol se ajustaba al modelo de Langmuir. En Colombia los estudios sobre adsorción y contaminación de metales pesados en suelos agrícolas es escasa (Bonilla *et al.*, 1991; Insuasty *et al.*, 2006; Arboleda, 2013); por esta razón en el presente estudio se evaluaron la adsorción y la retención de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn en ácidos húmicos (AH) y en andisoles y vertisoles, los cuales actúan como adsorbentes de estos metales.

## Materiales y métodos

La investigación se realizó en el Laboratorio de Edafología y Química Agrícola y en el Centro de Instrumentación Científica de la

Universidad de Granada, España, utilizando andisoles y vertisoles de zonas agrícolas de Colombia y ácidos húmicos extraídos de leonardita. Las muestras de suelos fueron tomadas hasta 20 cm de profundidad, secadas al aire y tamizadas por malla No.10 para determinar: textura por el método de Pipeta de Robinson (Loveland y Whalley, 1991), mineralogía de arcillas (Martín, 2004), pH (USDA, 1999), carbono orgánico (IGAC, 2006), bases intercambiables y CIC (acetato de amonio 1N a pH 7) y contenido total de Ni, Cu, Zn, Cd y Pb (EPA, 1999).

**Caracterización de ácidos húmicos.** Los ácidos húmicos (AH) fueron extraídos a partir de 200 g de leonardita recolectada en España, siguiendo la metodología de Mosquera *et al.* (2007) utilizando soluciones extractoras de  $Na_2B_4O_7$  0.1 N pH 9.3,  $Na_4P_2O_7$  0.1 N pH 10.2 y NaOH 0.1 N pH 12.1, hasta la obtención de un sobrenadante claro. Los ácidos húmicos se separaron de los fúlvicos mediante precipitación con  $H_2SO_4$  hasta pH < 2; posteriormente se purificaron con HCl-HF al 1% y ultra centrifugación seguida de diálisis en membrana de 12000 Da; posteriormente se liofilizaron en un equipo FLEXI-DRY- $\mu$ P y se caracterizaron mediante la determinación de pH (1:2.5), la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y las bases intercambiables con acetato de amonio 1N a pH 7, determinadas por espectrofotometría de absorción atómica en equipo Varian Spectraa-220Z, carbono orgánico (%CO) por Walkley y Black (IGAC, 2006). La composición química de los AH se determinó empleando diferentes técnicas espectroscópicas como espectrometría ICP-MS, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, FTIR, UV-Vis, espectrometría CPMAS  $^{13}C$  NMR, Py-GC/MS-THMA.

**Evaluación del proceso de adsorción de metales en ácidos húmicos y en suelos.** Para esta evaluación se utilizó un diseño completamente al azar, con 60 tratamientos y tres

repeticiones para cada uno, los tratamientos resultan de la combinación de tres adsorbentes (AH, Andisol y Vertisol), cinco metales (Ni, Cu, Zn, Cd y Pb), y cuatro concentraciones por cada metal seleccionadas según la Consejería del Medio Ambiente de Andalucía (CMAJA, 1999).

Se tomaron muestras de cada adsorbente y se suspendieron en soluciones de NaCl 0.03 M, relación 1:10, con cuatro concentraciones (mg/l) por cada metal (Ni<sup>+2</sup>: 40, 100, 300, 400; Cu<sup>+2</sup>: 50, 100, 300, 700; Zn<sup>+2</sup>: 200, 500, 1000, 1300; Cd<sup>+2</sup>: 2, 5, 10, 30; Pb<sup>+2</sup>: 100, 200, 400, 700), las cuales fueron sometidas a agitación constante durante 6 h a 160 r.p.m. en un equipo shaker lineal J.P. Selecta rotaterm, hasta alcanzar el punto de equilibrio; posteriormente se cuantificó la concentración de cada metal en un ICP-MS NEXION 300D. La adsorción se cuantificó por diferencia entre la cantidad de metal suministrado (mg/kg) y el presente en la solución de equilibrio. En esta última se estableció la desorción mediante la determinación de cada metal por ICP-MS, la cual se obtuvo con extracción del residuo con ácido cítrico 0.5M, seco a 60°C x 24h y mediante agitación recíproca durante 2h. La adsorción neta (real) corresponde a la diferencia entre las cantidades de metal adsorbido y desorbido.

Los resultados de la adsorción de metales en los tres adsorbentes fueron sometidos a

análisis de isotermas de adsorción, Freundlich, Scatchard y Langmuir, encontrando el mejor ajuste al modelo de Freundlich, de cuyas regresiones lineales se obtienen la máxima capacidad de adsorción (*K*) y la fuerza de retención (*n*).

## Resultados y discusión

### Caracterización de los adsorbentes

Los suelos presentaron propiedades contrastantes en contenido de materia orgánica (M.O.), textura, mineralogía de arcillas, densidad aparente, pH y CIC. El Andisol es rico en alófanos o complejos Al-humus, su clasificación taxonómica corresponde a Typic Melanudand (IGAC, 2009) con textura franco limosa, presenta un pH moderadamente ácido como resultado del manejo con cal dolomita, altos niveles de CO, K y CIC, medios de Ca y Mg, normal en Na. El Vertisol (Epiaquert ústico arcilloso fino isohipertérmico 1%) (Roveiro *et al.*, 1997), presenta una textura franco arcillosa y se caracteriza por la presencia de arcillas expandibles (tipo 2:1), un pH neutro y una CIC baja y altos niveles de Ca y Mg, y normal en Na. Los ácidos húmicos muestran un pH extremadamente ácido, elevada CIC y alto nivel de CO, y bajos niveles de bases, excepto Na (Cuadro 1).

**Cuadro 1.** Caracterización de los adsorbentes (andisol, vertisol y ácidos húmicos) para metales pesados.

Adsorbente	pH	CO (%)	CIC	Ca	Mg	Na	K	Ar		
								L	A	
Andisol	5.56	9.76	54.98	5.36	1.53	0.05	0.36	13.74	50.06	36.20
Vertisol	7.15	0.71	21.20	11.16	6.59	0.25	0.29	32.02	31.20	36.77
AH	3.42	57.18	326.09	0.63	1.04	30	Bdl	n.a	n.a	n.a

CO: carbono orgánico; CIC: capacidad de intercambio catiónico; Ca: calcio; Mg: Magnesio; Na: Sodio; K: potasio; Ar: arcilla; L: limo; A: arena; bdl: menor al límite de detección; n.a: no aplica

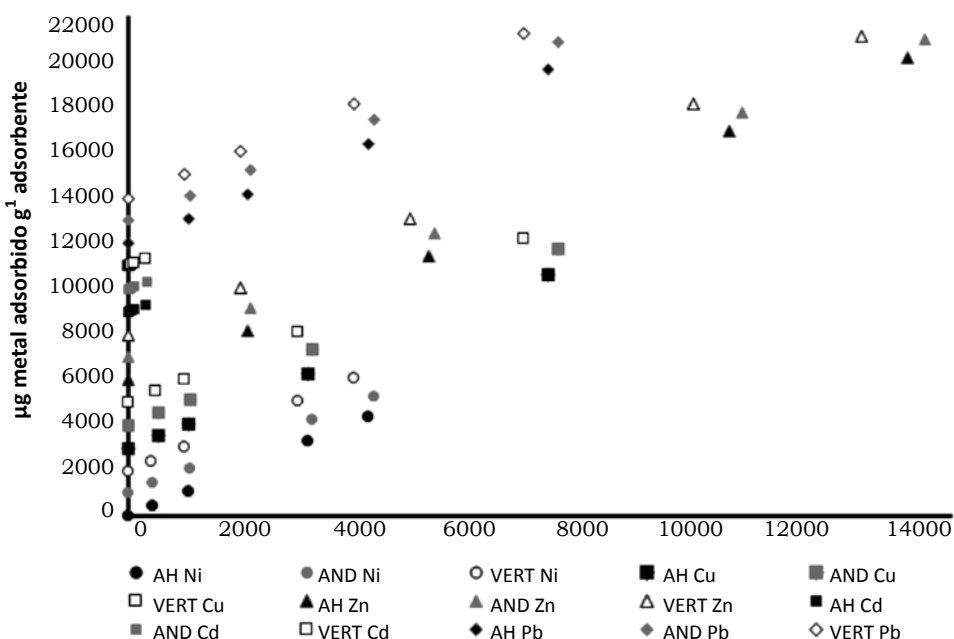
En los AH prevalece el carbono (C) (57.74%), seguido del oxígeno (O) (36.81%), con bajo contenido de nitrógeno (N) (1.44%) y azufre (S) (0.01%) y predominio de compuestos aromáticos de estructuras altamente condensadas, cadenas laterales con bajo grado de oxidación, alta estabilidad y madurez reflejado en los valores de las relaciones C/O (2.10), C/H (1.20) y E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> (4.88), índices OR

(R<sub>1</sub> = 0.69 y R<sub>2</sub> = 0.57), factor de aromaticidad (72.27%) e índice de hidrofobicidad (3.22). En relación con la composición molecular, la mayor fracción corresponde a ácidos grasos (62.6%), seguida de compuestos aromáticos (23.7%), compuestos de N y S (11.6%) y compuestos terpénicos (2.1%), sin presencia de polisacáridos, por lo que se asocian a moléculas principalmente de origen vegetal.

### Adsorción de metales

La adsorción de los metales presentó un comportamiento lineal en función de las dosis suministradas (Figura 1 y Cuadro 2). El análisis de varianza mostró que no existen diferencias ( $P > 0.05$ ) para la adsorción por efecto de los adsorbentes (Cuadro 3). No obstante, sí se encontraron diferencias ( $P$

$< 0.05$ ) por efecto de las dosis suministradas y por la interacción adsorbente x dosis (Cuadro 4). La prueba de comparación de medias de Tukey ( $P < 0.05$ ) (Cuadro 5) mostró un incremento significativo en la retención de cada metal con el incremento en la dosis suministrada, un comportamiento similar al reportado por Fontes y Gomes (2003) en suelos de Brasil.



**Figura 1.** Tendencia de adsorción de metales en ácidos húmicos y en andisoles y vertisoles. Los valores del eje Y fueron desplazados del origen de coordenadas con el fin de mostrar las tendencias de adsorción de los metales: AND Ni (+1000), VERT Ni (+2000), AH Cu (+3000), AND Cu (+4000), VERT Cu (+5000), AH Zn (+6000), AND Zn (+7000), VERT Zn (+8000), AH Cd (+9000), AND Cd (+10000), VERT Cd (+11000), AH Pb (+12000), AND Pb (+13000), VERT Pb (+14000).

**Cuadro 2.** Tendencia de adsorción de metales pesados en ácidos húmicos y en suelos.

Adsorbente	Metal	Ecuación	R <sup>2</sup>
AH (ácido húmico)	Ni	$Y = 0.9983x - 0.1801$	R <sup>2</sup> = 1
	Cu	$Y = 0.9986x - 0.0704$	R <sup>2</sup> = 1
	Zn	$Y = 0.9976x + 0.3254$	R <sup>2</sup> = 1
	Cd	$Y = 0.9992x - 0.0149$	R <sup>2</sup> = 1
	Pb	$Y = 0.9992x + 0.2521$	R <sup>2</sup> = 1
Andisol	Ni	$Y = 0.9605x + 14.587$	R <sup>2</sup> = 1
	Cu	$Y = 0.9907x + 8.7211$	R <sup>2</sup> = 1
	Zn	$Y = 0.9591x + 34.545$	R <sup>2</sup> = 1
	Cd	$Y = 0.9977x - 0.1973$	R <sup>2</sup> = 1
	Pb	$Y = 0.9996x + 0.0416$	R <sup>2</sup> = 1
Vertisol	Ni	$Y = 0.9921x + 1.748$	R <sup>2</sup> = 1
	Cu	$Y = 0.9994x + 0.2273$	R <sup>2</sup> = 1
	Zn	$Y = 0.9821x + 16.77$	R <sup>2</sup> = 1
	Cd	$Y = 0.9905x + 0.0344$	R <sup>2</sup> = 1
	Pb	$Y = 0.9997x + 0.0494$	R <sup>2</sup> = 1

**Cuadro 3.** Pruebas de Kruskal Wallis para adsorción de metales ( $P < 0.05$ ) en función de los adsorbentes (ácido húmico, andisoles, vertisoles).

Estadístico	Metales				
	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Chi-cuadrado	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95
Gl.	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Sig. asintótica	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38

**Cuadro 4.** Pruebas de efectos inter-sujetos para adsorción ( $P < 0.05$ ) de metales pesados en ácidos húmicos, andisoles y vertisoles.

Metal	Origen	Suma de cuadrados tipo III	Gl.	Media cuadrática	F	Sig.
Níquel	Modelo	249726347.60 <sup>b</sup>	12	20810528.97	231699.945	0.00
	dosissum	80850054.29	3	26950018.10	300055.69	0.00
	adsorbente x dosissum	180824.68	6	30137.45	335.54	0.00
	Error	2155.60	24	89.82		
Cobre	Modelo	572407781.06 <sup>b</sup>	12	47700648.42	41546.53	0.00
	dosissum	249731837.16	3	83243945.72	72504.20	0.00
	adsorbente x dosissum	812389.64	6	135398.27	117.93	0.00
	Error	27555.02	24	1148.13		
Zinc	Modelo	2730719252.53 <sup>b</sup>	12	227559937.71	63695.72	0.00
	dosissum	665586850.86	3	221862283.62	62100.90	0.00
	adsorbente x dosissum	1820647.26	6	303441.21	84.94	0.00
	Error	85742.63	24	3572.61		
Cadmio	Modelo	976178.14 <sup>b</sup>	12	81348.18	173907.60	0.00
	dosissum	450391.08	3	150130.36	320951.38	0.00
	adsorbente x dosissum	1141.77	6	190.30	406.82	0.00
	Error	11.23	24	0.47		
Plomo	Modelo	695436210.33 <sup>b</sup>	12	57953017.53	461654.05	0.00
	dosissum	206767142.68	3	68922380.89	549036.05	0.00
	adsorbente x dosissum	497564.57	6	82927.43	660.60	0.00
	Error	3012.80	24	125.53		

**Cuadro 5.** Adsorción de metales pesados en función del tipo y dosis de adsorbente.

Adsorbente	Dosis (mg/lt)	Cantidad retenida (metal adsorbido (µg/g de suelo))				
		Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Ácido húmico	1	435.40 <sup>a</sup>	546.05 <sup>a</sup>	2168.94 <sup>a</sup>	21.76 <sup>a</sup>	1093.85 <sup>a</sup>
	2	1090.28 <sup>b</sup>	1091.24 <sup>b</sup>	5387.37 <sup>b</sup>	54.53 <sup>b</sup>	2185.45 <sup>b</sup>
	3	3269.81 <sup>c</sup>	3280.12 <sup>c</sup>	10756.52 <sup>c</sup>	109.07 <sup>c</sup>	4374.00 <sup>c</sup>
	4	4351.18 <sup>d</sup>	7647.41 <sup>d</sup>	13956.34 <sup>d</sup>	327.00 <sup>d</sup>	7633.60 <sup>d</sup>
Andisol	1	418.17 <sup>a</sup>	540.75 <sup>a</sup>	2010.31 <sup>a</sup>	20.56 <sup>a</sup>	1085.70 <sup>a</sup>
	2	1044.42 <sup>b</sup>	1076.66 <sup>b</sup>	4991.76 <sup>b</sup>	51.72 <sup>b</sup>	2157.27 <sup>b</sup>
	3	3098.84 <sup>c</sup>	3193.69 <sup>c</sup>	10021.22 <sup>c</sup>	102.91 <sup>c</sup>	4307.63 <sup>c</sup>
	4	4096.10 <sup>d</sup>	7328.80 <sup>d</sup>	13055.06 <sup>d</sup>	306.34 <sup>d</sup>	7526.41 <sup>d</sup>
Vertisol	1	387.29 <sup>a</sup>	494.64 <sup>a</sup>	1904.67 <sup>a</sup>	19.02 <sup>a</sup>	996.28 <sup>a</sup>
	2	971.97 <sup>b</sup>	978.91 <sup>b</sup>	4743.83 <sup>b</sup>	48.08 <sup>b</sup>	1984.49 <sup>b</sup>
	3	2898.70 <sup>c</sup>	2974.99 <sup>c</sup>	9433.73 <sup>c</sup>	96.78 <sup>c</sup>	3957.83 <sup>c</sup>
	4	3885.32 <sup>d</sup>	6682.47 <sup>d</sup>	12291.63 <sup>d</sup>	289.04 <sup>d</sup>	6841.44 <sup>d</sup>

\* Valores en una misma columna seguidos de letras diferentes difieren en forma significativa ( $P < 0.05$ ), según la prueba de Tukey.

En el Cuadro 6 se observa que existe una alta correlación positiva entre CIC y los diferentes metales, y entre estos y CO. Los valores negativos entre la adsorción de metales y el contenido de calcio (Ca), potasio (K) y sodio (Na) indican que en la medida que disminuye la concentración de las bases de cambio ocurre con mayor facilidad la libera-

ción de sitios de intercambio en la CIC, los cuales son ocupados por los metales al desplazar estos elementos. Los mayores valores de  $K^+$  muestran la débil fuerza de retención de este elemento al ser monovalente (Okada *et al.*, 2005); no ocurre lo mismo con  $Ca^{2+}$ , que es divalente (Bradl, 2004; Komy *et al.*, 2014; Sparks, 2003).

**Cuadro 6.** Resumen de correlaciones entre adsorción de metales y propiedades de los adsorbentes.

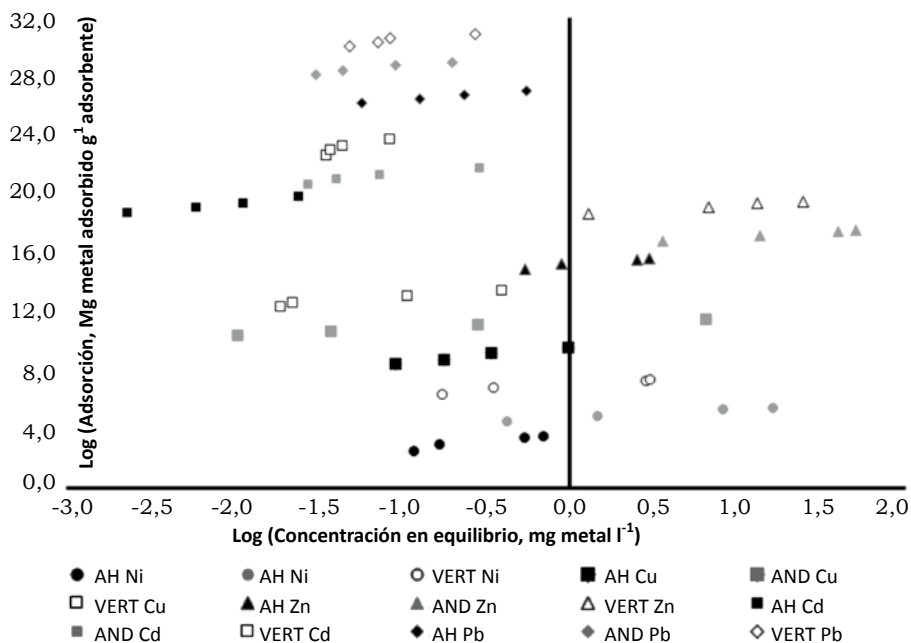
Propiedades	Adsorción (%)				
	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
CIC	0.938**	0.886**	0.926**	0.949**	0.964**
CO	0.921**	0.883**	0.907**	0.934**	0.963**
Ca	-0.688*	-0.763**	-0.651*	-0.709**	-0.855**
K	-0.987**	-0.886**	-0.960**	-0.974**	-0.958**
Na	0.994**	0.886**	0.960**	0.974**	0.958**

\*\* Altamente significativa al nivel 0.01 (bilateral). \* Significativa al nivel 0.05 (bilateral).

### Isotermas de adsorción

La adsorción de los metales se ajustó al modelo de Freundlich, con altos coeficientes de correlación (Figura 2 y Cuadro 7). Los AH presentaron una afinidad (*n*) superior por los metales en comparación con los otros dos adsorbentes (Cuadro 8) lo que se atribuye, tanto a su mayor contenido de CO como a su mayor

CIC (Mas y Azcue, 1993). Además, poseen en su estructura altos contenidos de grupos carboxílicos, fenólicos, alcohólicos y carbonilos, los cuales les permiten formar complejos más estables en su esfera exterior a través de interacciones electrostáticas y con su esfera interior para la retención e inmovilización de los metales (Bradl, 2004; Calace *et al.*, 2009).



**Figura 2.** Isotermas de Freundlich para cada metal en estudio.

En la Figura los valores del eje Y fueron desplazados con el fin de mostrar las isotermas de adsorción de los metales: AND Ni (+2), VERT Ni (+4), AH Cu (+6), AND Cu (+8), VERT Cu (+10), AH Zn (+12), AND Zn (+14), VERT Zn (+16), AH Cd (+18), AND Cd (+20), VERT Cd (+22), AH Pb (+24), AND Pb (+26), VERT Pb (+28).

**Cuadro 7.** Isotermas de Freundlich para los metales en estudio en ácido húmico, andisoles y vertisoles.

Adsorbente	Metal	Ecuación recta	R <sup>2</sup>
Ácido húmico	Ni	Y = 1.1921x + 3.839	0.9628
	Cu	Y = 1.1476x + 3.9407	0.9779
	Zn	Y = 1.001x + 3.6748	0.9540
	Cd	Y = 1.1408x + 4.3073	0.9900
	Pb	Y = 1.1992x + 2.8141	0.9991
Andisol	Ni	Y = 0.6285x + 2.904	0.9935
	Cu	Y = 0.4092x + 3.6237	0.9682
	Zn	Y = 0.6822x + 2.9624	0.9971
	Cd	Y = 1.0869x + 3.1696	0.9450
	Pb	Y = 1.3662x + 3.4836	0.9761
Vertisol	Ni	Y = 0.7126x + 3.2283	0.9646
	Cu	Y = 0.7982x + 4.2111	0.9584
	Zn	Y = 0.6513x + 3.2242	0.9821
	Cd	Y = 2.651x + 5.3865	0.8504
	Pb	Y = 1.0459x + 4.5169	0.8300

**Cuadro 8.** Parámetros de adsorción de las isotermas de Freundlich para metales pesados en ácidos húmicos (AH), andisoles y vertisoles.

Metal	Fuerza (n)			Capacidad (k)		
	AH	Andisol	Vertisol	AH	Andisol	Vertisol
Ni	0.84 <sup>b</sup>	1.59 <sup>c</sup>	1.40 <sup>c</sup>	6902.40 <sup>c</sup>	801.31 <sup>b</sup>	1692.00 <sup>c</sup>
Cu	0.87 <sup>c</sup>	2.44 <sup>a</sup>	1.25 <sup>d</sup>	8723.69 <sup>d</sup>	4199.52 <sup>c</sup>	16356.86 <sup>d</sup>
Zn	1.00 <sup>e</sup>	1.47 <sup>d</sup>	1.54 <sup>a</sup>	4729.33 <sup>b</sup>	917.06 <sup>c</sup>	1676.10 <sup>b</sup>
Cd	0.88 <sup>d</sup>	0.91 <sup>b</sup>	0.38 <sup>b</sup>	20290.80 <sup>a</sup>	1492.79 <sup>d</sup>	246320.18 <sup>a</sup>
Pb	1.14 <sup>a</sup>	0.99 <sup>c</sup>	0.95 <sup>c</sup>	13835.66 <sup>e</sup>	43742.14 <sup>a</sup>	32885.16 <sup>e</sup>

\* valores en una misma hilera seguidos de letras diferentes difieren en forma significativa (P < 0.05), según la prueba de Tukey.

Los valores *K* en los adsorbentes (Cuadro 8) fueron superiores a los encontrados en los Andisoles altoandinos (Arboleda, 2013), indicando alta capacidad de retención e inmovilización de metales. Las diferencias estadísticas en los valores de *K* y *n* de los metales en cada adsorbente (Cuadro 9) probablemente se asocian con diferencias en las composiciones de las soluciones de los suelos, las cargas netas superficiales de los iones que forman complejos en la superficie de las esferas interna y externa, y la nube iónica de la doble capa difusa (Spósito, 2008). También se asocian con el contenido de grupos funcionales carboxílicos (ACOOH), hidroxílicos (AOH) y fenólicos (anillo aromático-OH) pre-

sentes en los ácidos húmicos (Pérez-Esteban *et al.*, 2014).

Aun cuando el Vertisol tiene un contenido inferior de CO y menor CIC, su máxima capacidad de adsorción (*K*) es superior (P < 0.05) a la de todos los metales en el Andisol y en los AH, entre los cuales no existen diferencias (P > 0.05) (Cuadro 9). Esto se debe, probablemente, a su alto contenido de arcillas tipo 2:1 que su gran superficie específica poseen alta CIC y como resultado las bases intercambiables son desplazadas por metales con radio iónico y valencia superior (Bradl, 2004) y, por tanto, dichos metales pueden ser absorbidos en las láminas de las arcillas e incrementa su capacidad de retención (Spósito, 2008).

**Cuadro 9.** Valores medios de máxima capacidad de adsorción ( $K$ ) y fuerza de retención por adsorbente ( $n$ ) por metales pesados en ácidos húmicos, Andisoles y Vertisoles.

Parámetros	Adsorbente			Metal				
	AH	Andisol	Vertisol	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
$K$	10896.38 <sup>b</sup>	10230.56 <sup>b</sup>	59786.06 <sup>a</sup>	3131.90 <sup>b</sup>	9760.02 <sup>b</sup>	2440.83 <sup>b</sup>	89367.92 <sup>a</sup>	30154.32 <sup>a</sup>
$n$	0.95 <sup>b</sup>	1.48 <sup>a</sup>	1.10 <sup>b</sup>	1.28 <sup>b</sup>	1.52 <sup>a</sup>	1.34 <sup>b</sup>	0.72 <sup>c</sup>	1.03 <sup>c</sup>

\* valores en una misma hilera seguidos de letras diferentes difieren en forma significativa ( $P < 0.05$ ), según la prueba de Tukey.

Por su parte, el andisol tiene una máxima capacidad de adsorción ( $K$ ), similar a la de los AH, y su fuerza de retención ( $n$ ) es significativamente superior a la de estos y a la del vertisol. Entre estos últimos no se encontraron diferencias ( $P > 0.05$ ), posiblemente por el tipo y la composición de MO, cuyas sustancias húmicas son más jóvenes y reactivas (Mosquera *et al.*, 2007; Martínez *et al.*, 2014).

La relación inversa entre la  $K$  y la  $n$  en los adsorbentes, se confirma por sus correlaciones negativas y altamente significativas (Cuadro 10). Esto indica que la retención de metales en

la esfera externa de la MO es fácil de desplazar hacia la solución del suelo, debido a que tiene menor fuerza de retención; a la vez que se impide la movilización de los metales adsorbidos en la esfera interna, por formación de enlaces fuertemente estables (Hizac y Apak, 2006a y 2006b). Los AH de la leonardita presentan baja capacidad y fuerza de retención, ya que en su composición molecular predominan compuestos aromáticos, estructuras altamente condensadas de alta estabilidad y madurez, pero con bajo grado de oxidación de sus cadenas laterales (Ding *et al.*, 2002).

**Cuadro 10.** Correlaciones entre capacidad de adsorción ( $K$ ), la fuerza de retención ( $n$ ) y las propiedades de los adsorbentes.

Propiedades de adsorbentes	Metales				
	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
	<b>Capacidad (<math>K</math>)</b>				
CIC	0.972**	-0.245	0.958**	-0.528	-0.892**
CO	0.960**	-0.292	0.943**	-0.568	-0.870**
pH	-0.840**	0.552	-0.809**	0.779**	0.693*
Ca	-0.753**	0.666*	-0.717**	0.861**	0.583*
Mg	-0.451	0.897**	-0.402	0.989**	0.234
Na	0.992**	-0.140	0.983**	-0.434	-0.936**
K	-0.999**	-0.038	-1.000**	0.267	0.983**
Fuerza	-0.994**	-0.618*	-0.953**	-1.000**	-0.843**
	<b>Fuerza (<math>n</math>)</b>				
CIC	-0.940**	-0.610*	-1.000**	0.543	0.995**
CO	-0.923**	-0.571	-1.000**	0.583*	0.999**
pH	0.775**	0.314	0.949**	-0.791**	-0.972**
Ca	0.676*	0.175	0.895**	-0.870**	-0.928**
Mg	0.350	-0.208	0.662*	-0.992**	-0.720**
Na	-0.971**	-0.691*	-0.992**	0.451	0.979**
K	0.998**	0.809**	0.954**	-0.285	-0.927**

\*\* La correlación es significativa al nivel 0.01 (bilateral). \* La correlación es significativa al nivel 0.05 (bilateral).



La afinidad ( $K$ ) inferior y la fuerza de retención ( $n$ ) superior de los adsorbentes se observa en Ni, Cu y Zn, posiblemente por sus menores radios iónicos ( $0.69^{\circ}\text{A}$ ,  $0.73^{\circ}\text{A}$  y  $0.74^{\circ}\text{A}$ , respectivamente). El mayor radio iónico del Pb y del Cd ( $0.95^{\circ}\text{A}$  y  $1.40^{\circ}\text{A}$ , respectivamente) les confiere mayor capacidad de adsorción ( $K$ ), pero menor fuerza de retención ( $n$ ); a pesar de ello, la menor capacidad de retención del Pb respecto al Cd y la ausencia de diferencias significativas (Cuadro 9) se atribuyen a las diferencias en las dosis utilizadas, la generación de un campo eléctrico más pequeño, una configuración electrónica lábil y una mayor tendencia a ser polarizados por los grupos funcionales de los coloides (materia orgánica y arcillas) (Spósito, 2008).

La  $K$  del Ni y del Zn se correlaciona positiva y significativamente con la CIC, el CO y el  $\text{Na}^+$ , debido a su mayor retención por fuerzas electrostáticas y por intercambio iónico con el  $\text{Na}^+$ . Su correlación negativa con pH,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{K}^+$  indica que el incremento en las bases puede sustituir el hidrógeno de las cargas dependientes del pH, generando un incremento en el intercambio catiónico. A su vez, el aumento de la acidez en los suelos puede disminuir la CIC por bloqueo de grupos activos con  $\text{H}^+$  y por la obstrucción de cargas permanentes y dependientes que realizan los polímeros de Al, Fe y Mn, lo cual reduce la máxima capacidad de adsorción ( $K$ ) y aumenta la fuerza de retención ( $n$ ) como lo confirma la correlación negativa y altamente significativa (Cuadro 10) (Juárez *et al.*, 2006).

La  $K$  del Cd y del Pb presentaron correlación positiva y altamente significativa con el pH y el  $\text{Ca}^{2+}$ , mientras que la  $n$  presentó correlación negativa con estos dos parámetros, revelando que la retención de estos metales puede ocurrir por intercambio catiónico con el  $\text{Ca}^{2+}$ ; mientras que su correlación positiva con el CO indica que los complejos formados con la MO son altamente estables, por lo que se dificulta su fácil desplazamiento hacia la solución del suelo (Tai *et al.*, 2013, Li *et al.*, 2013). La correlación negativa de la  $K$  del Pb con la CIC y el CO se debe a su baja capacidad de adsorción en los AH y a su mayor afinidad por enlaces electrostáticos de las arcillas, hidróxidos y óxidos de Fe y Al (Kabata-Pendias, 2011; Janoš *et al.*, 2010).

La correlación positiva y significativa de la  $K$  del Cu con las bases  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  indica que la CIC del primero se incrementa con el desplazamiento de dichas bases; no obstante, la correlación negativa y altamente significativa de la  $n$  del Cu con la CIC muestra que la retención de este metal ocurre principalmente por formación de complejos con la MO, así como con los óxidos de hierro, aluminio y manganeso (Vega *et al.*, 2008; Gomes *et al.*, 2001).

## Conclusiones

- La adsorción de Ni, Cu, Zn, Cd y Pb tanto en ácidos húmicos como en andisoles y vertisoles, presentó un comportamiento lineal en función de las dosis suministradas, mostrando un buen ajuste al modelo de isoterma de Freundlich.
- La selectividad de adsorción por los metales con base en valores de  $K$ , sigue este orden de preferencia: para ácidos húmicos =  $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$ ; para Andisoles =  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$ ; y para Vertisoles =  $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$ . La fuerza de retención ( $n$ ) en ácidos húmicos fue =  $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Ni}$ ; en Andisoles fue =  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$ ; y en Vertisoles fue =  $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ ; comportamientos que permiten determinar un posible uso potencial de cada adsorbente, para inmovilizar metales en suelos contaminados.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a Damián Blanco Salas e Ismael Vivas, por proporcionar las muestras de leonardita y de andisol. A la Comisión Europea por la Beca Erasmus Mundus International Coopen lot 21b, durante el periodo 2010 - 2012.

## Referencias

- Arboleda P, C. A. 2013. Valoración de potencial de contaminación por metales pesados en sistemas altoandinos de la subcuenca río las piedras y contribución de los ácidos húmicos a su posible mitigación. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas. Universidad del Cauca. Popayán, Colombia.
- Bonilla C. C.; García O. A.; y Castillo P. L. 1991. Adsorción de cadmio, cromo y mercurio en suelos del Valle del Cauca a varios valores de pH. Acta Agronómica 41(1-4):60 - 78.

- Bradl, H. B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* 277:1 - 18.
- Calace, N.; Deriu, D.; Petronio, B. M.; y Pietroletti, M. 2009. Adsorption isotherms and breakthrough curves to study how humic acids influence heavy metal-soil interactions. *Water Air Soil Pollut* 204:373 - 383
- Cerqueira, B.; Covelo, F. E.; Andrade, L.; y Vega, F. A. 2011. The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd. *Geoderma* 162:20 - 26.
- CMAJA (Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía). 1999. Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. Fecha de consulta: 02 de abril de 2011. Disponible en: <http://www.ugr.es/~fjmartin/Criterios%20y%20estandares.pdf>.
- Ding, G.; Novak, J.; Amarasiriwardena, D.; Hunt, P.; y Xing, B. 2002. Soil organic matter characteristics as affected by tillage management. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:421 - 429.
- EPA (Environmental Protection Agency). 1999. Test methods for evaluating soil waste physical/chemical methods: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Method 3050B. Revisión 2.
- FAO; IUSS; WRB. 2007. Base referencial mundial de recurso suelo. Informes sobre recursos mundiales de suelos. No. 103. Primera actualización. Roma.
- Fontes M, O. y Gomes, P. C. 2003. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Appl. Geochem.* 18:795 - 804
- Gomes, P. C.; Fontes M, P.; Silva, A. G.; Mendonc, E. S.; y Netto, A. R. 2001. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:1115 - 1121.
- Hizac, J. y Apak, R. 2006a. Modeling of cadmium (II) adsorption on kaolinite-based clays in the absence and presence of humic acid. *Appl. Clay Sci.* 32:232 - 244.
- Hizac, J. y Apak, R. 2006b. Modeling of copper (II) and lead (II) adsorption on kaolinite based clay minerals individually and in the presence of humic acid. *J. Colloid Interface Sci.* 295:1 - 13.
- IBM. 2011. IBM SPSS Statistics v. 20.0
- IGAC (Instituto Geográfico Agustín Codazzi). 2006. Métodos analíticos del laboratorio de suelos. Imprenta Nacional de Colombia, Sexta Edición. Bogotá.
- IGAC (Instituto Geográfico Agustín Codazzi). 2009. Estudio general de suelos y zonificación de tierras, departamento del Cauca. Escala 1:100000. Imprenta Nacional de Colombia. Bogotá. p. 556.
- Insuasty B. L.; Burbano O. H.; y Menjivar F. J. 2006. Movilidad del cadmio en suelos cultivados con trigo en Tangua, Nariño, Colombia. *Acta agronómica* 55(2):29 - 32.
- Janoš, P.; Vávrová, J.; Herzogová, L.; y Pilařová, V. 2010. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study. *Geoderma* 159:335 - 341.
- Juárez S, M.; Sánchez A, J.; y Sánchez S, A. 2006. Química del suelo y medio ambiente. Universidad de Alicante, España.
- Kabata-Pendias A. 2011. Trace elements in soils and plants. 4a. Edition. CRC Press, Boca Raton, FL., EE.UU.
- Komy, Z. R.; Shaker, A. M.; Heggy, S. E.; y El-Sayed, M. E. 2014. Kinetic study for copper adsorption onto soil minerals in the absence and presence of humic acid. *Chemosphere* 99:117 - 124.
- Li, T.; Tao, Q.; Liang, C.; Shohag, M. J.; Yang, X.; y Sparks, D. L. 2013. Complexation with dissolved organic matter and mobility control of heavy metals in the rhizosphere of hyperaccumulator *Sedum alfredii*. *Environm. Pollution* 182:248 - 255
- Loveland, P. J. y Whalley, W. R. 1991. Particle size analysis. En: Smith, K. A. y Mullis, Ch. E. (eds.). *Soil analysis: physical methods*. Marcel Dekker, Nueva York. p. 271 - 328.
- Martín, J. D. 2004. Xpovder. A software package for powder X-ray diffraction analysis.
- Martínez V, C. X.; Bravo R, I.; y Martín P, F. 2014. Composición molecular de ácidos húmicos evaluada mediante pirolisis, cromatografía de gases, masas e hidrólisis térmica asistida y metilación, en suelos Altoandinos - Colombia. *Rev. Col. Quím.* 42(1).
- Mas, A. y Azcue, J. M. 1993. Metales en sistemas biológicos. Promociones y publicaciones universitarias S.A. Barcelona.
- Mosquera, C.; Bravo, I.; y Hansen, E. 2007. Comportamiento estructural de los ácidos húmicos obtenidos de un suelo Andisol del Departamento del Cauca. *Rev. Col. Quím.* 36(1):31 - 41.
- Okada, K.; Nishimuta, K.; Kameshima, Y.; y Nakajima, A. 2005. Effect on uptake of heavy metal ions by phosphate grafting of allophane. *J. Colloid Interface Sci.* 286:447 - 454.
- Pérez-Esteban, J.; Escolástico, C.; Masaguer, A.; Vargas, C.; y Moliner, A. 2014. Soluble organic carbon and pH of organic amendments affect metal mobility and chemical speciation in mine soils. *Chemosphere* 103:164 - 171.
- Roveiro, A. J.; Aragon, M. del C.; Llanos, Y.; y Madero, E. 1997. Cartografía ultradetallada de suelos y evaluación de tierras del centro experimental

- de la Universidad Nacional de Colombia (CEUNP) sede Palmira. *Acta Agronómica* 47(1).
- Sparks, D. L. 2003. *Environmental soil chemistry*. University of Delaware. Academic press second edition. P. ISBN: 0-12-656446-9.
- Sposito, G. 2008. *The chemistry of soils*. Oxford University Press. Second edition. p. 203 - 204.
- Tai, Y.; McBride, M. B.; y Li, Z. 2013. Evaluating specificity of sequential extraction for chemical forms of lead in artificially - contaminated and field-contaminated soils. *Talanta* 107:183 - 188.
- USDA. United States Department of Agriculture. 1999. *Soil quality test kit guide*. Washington, D.C., United States.
- Vega, F. A.; Covelo, E. F.; y Andrade, M. L. 2008. A versatile parameter for comparing the capacities of soils for sorption and retention of heavy metals dumped individually or together: Results for cadmium, copper and lead in twenty soil horizons. *J. Colloid Interface Sci.* 327:275 - 286.