

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA
INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA**

**Estudio de la capacidad de adsorción de los elementos U,
Sb, Co y Ni sobre las turbas del Golfete de Cuare, estado
Falcón**



**Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Josluisette Vanessa
Rodríguez Jiménez para optar al
título de Licenciada en
Geoquímica.**

Caracas, julio de 2009

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios todopoderoso y a la Virgencita por ser mi luz, mi fuerza, mi todo y no abandonarme nunca, especialmente en los momentos difíciles.

A la ilustre Universidad Central de Venezuela, por abrirme sus puertas y darme la oportunidad de cumplir el sueño de hacerme profesional en sus aulas. Por siempre UUUCV!!!

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) por el financiamiento otorgado al proyecto número 03005887-2007, al cual pertenece este trabajo. Gracias también a la Facultad de Ciencias y al Instituto de Ciencias de la Tierra por ser el recinto que se convirtió en mi segunda casa a lo largo de estos 6 años. Al Laboratorio de Geoquímica Orgánica (201) por brindarme el espacio físico necesario para la realización del trabajo experimental y a los Laboratorios de ICP-OES y de Absorción Atómica por el análisis de las muestras.

A mi mami Luisa, por ser todo para mí, sin tu esfuerzo no sería lo que soy ni estaría donde estoy hoy. Te tocó una fuerte labor, ser madre y padre a la vez con muy poco en los bolsillos, muchos sueños y grandes deseos de superación. Eres un ejemplo de mujer luchadora y si algo he aprendido de ti es que todo lo que uno se proponga en la vida lo puede lograr. Te amo mamá, que Dios te bendiga siempre.

A mi tíos Milagros y Miguel por apoyarme siempre, por quererme tanto y tratarme como a una hija. Tía Mily eres mi segunda mamá, has hecho mucho por mí y por eso te adoro.

A mi tutor, el Profesor Manuel Martínez por aceptarme en su laboratorio. Fue un honor para mi trabajar e irme de campo con usted, aprendí muchísimo a su lado y le agradezco de todo corazón su paciencia, su buen sentido del humor y todos los conocimientos compartidos.

A la Profesora Katya Reátegui por su ayuda y orientación en este trabajo. Además por demostrar una excelente calidad humana y por la amistad brindada.

A Virginia Martínez por ser mi mejor amiga desde el colegio; siempre con tus sabias palabras y consejos has sabido llegar al fondo de mi corazón. Gracias por haber estado y seguir estando en tantos momentos importantes en mi vida. Te quiero muchísimo.

A Indra González, Romina Alfonzo, Angelyreth Peraza, Caribay Escorcía, Joselyn Jiménez y Ayris Rivera por ser tan buenas amigas y escuchar siempre mis cuentos. Por

aconsejarme, ser mis compañeras de rumba y por brindarme no solo un hombro sino los dos, cada vez que necesité desahogarme. Tontas... las quiero un mundo.

A Edwin Romero, mi amigo, mi hermano y compañero de tesis. Gordito sin ti el laboratorio no habría sido el mismo; así que gracias por existir, por ser tan ocurrente y por oirme en mis momentos de desesperación. A Ronald Moreno, gracias por todo amigo. No sabes las cosas que has hecho cambiar dentro de mí. No hay límites para los sueños. Siempre a la orden cuando me necesite "jefe". Muchachos los quiero mucho a los dos.

A Jesús Romero, Enmanuel Rodríguez, Leonardo Sánchez y Luiyin Berbesí, por ser los mejores amigos del mundo. Cada uno de ustedes ha dejado una huella imborrable en mi corazón. Nunca olvidaré tanta amistad brindada; se les quiere mucho. Enmanuel y Luiyin, éxito en su nuevo reto profesional y espero nos veamos de nuevo muy pronto.

A Carlitos Barrios por haberte convertido en alguien tan especial para mí y estar siempre dispuesto a ayudarme las 24h del día y los 365 días del año. No tengo palabras para describir la profunda admiración que siento por ti y estas líneas no bastarían para agradecer tanto cariño y amistad brindada durante estos años. Por ello y mucho más, simplemente te quiero mucho...

Al resto de la familia que tuve la oportunidad de escoger, mis amigos de CEBECUGEO y asociados (Carlos, BJ, Paúl, Carluvy, Kris, Kimberly, Tere, Doraly, Mayling). Todos ustedes son un ejemplo de verdadera amistad, sin intereses ocultos, sin hipocresías. Todos los días agradezco a Dios por ponerlos en mi camino.

A mis compañeros de laboratorio César Gámez, Luis Castillo, Kizzy De Freitas y en especial a María Emilia Rodríguez. Mari definitivamente el cafecito de las tardes era endulzado con el suero de la verdad y no con azúcar. Gracias por la confianza otorgada y por todos los bellos momentos que compartimos. Éxito para todos chicos.

A los profesores del ICT Raiza Fernández, Williams Meléndez, Liliana López y Armando Ramírez por el conocimiento brindado y, particularmente a los Profesores Anna Gann y José V. Gutiérrez, por su colaboración y recomendaciones como jurados de esta investigación.

A Rosa y Joha por el día a día en casa. Y, finalmente a todos mis compañeros de Proyecto Geoquímico.

A todos, mil gracias!!!!!!

***"Cuando quieres realmente una cosa, todo el Universo conspira para ayudarte a conseguirla".
Paulo Coelho***

RESUMEN

El presente estudio tiene como objetivo fundamental la determinación de la capacidad de adsorción de los elementos U, Sb, Co y Ni por las turbas de manglar del Golfete de Cuare, Estado Falcón. Para ello, se realizaron ensayos de adsorción en sistemas simples, por contacto y agitación con soluciones de diferente concentración de cada una de las especies químicas en un período de 24h, a una temperatura de 25 °C y bajo condiciones de pH cercanas a la neutralidad. De igual manera, una vez culminadas las adsorciones de las especies químicas en estudio, la turba fue sometida a ensayos de desorción en sistemas simples agitando en esta ocasión las turbas impregnadas de cationes con agua destilada y manteniendo las mismas condiciones de tiempo, temperatura y pH aplicadas en los ensayos de adsorción.

Los datos experimentales de adsorción obtenidos para cada uno de los iones se ajustaron exitosamente al modelo de isoterma de Langmuir y de Freundlich, teniendo una mejor correlación con el primero. El orden de adsorción para los cationes ensayados fue $UO_2^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Sb^{3+}$, el cual está determinado por el grado de afinidad de cada uno de los cationes por la materia orgánica, por las propiedades químicas propias de cada elemento y por la compatibilidad con los sitios activos encontrados en la turba.

Los mecanismos de adsorción predominantes en la mayoría de los casos fueron la quelatación y el intercambio iónico, proponiendo los grupos funcionales carboxílicos como los sitios activos preferidos para la adsorción de las especies químicas en estudio.

En los ensayos de desorción el orden obtenido muestra un comportamiento inverso al de adsorción, $Sb^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > UO_2^{2+}$. Dicho orden se encuentra relacionado con el grado de afinidad de cada catión por la materia orgánica y con la estabilidad de los complejos formados con ella. Se propone que la interacción de los cationes con la turba está dominada por procesos de quimisorción más que por adsorción física; por tanto, los enlaces formados son bastante fuertes como para sugerir que el proceso de adsorción es prácticamente irreversible, bajo las condiciones de pH trabajadas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se confirma el importante rol que cumplen las turbas en los ecosistemas naturales como barreras para la retención de especies metálicas.

Palabras clave: *Turba, adsorción, desorción, isotermas de adsorción, quelatación, intercambio iónico*

ÍNDICE DE TEMAS

	Página
INTRODUCCIÓN	1
Objetivo General	3
Objetivos Específicos	4
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
CARBÓN	5
Variedades de carbón	5
Clasificación del carbón	6
Evolución de la materia orgánica en la formación de carbón	7
Etapa bioquímica	7
Etapa geoquímica	8
TURBA	8
Composición de la turba	9
Factores que controlan la formación y preservación de la turba	10
Ambientes sedimentarios en los cuales se acumula la turba	11
FENÓMENOS DE ADSORCIÓN	12
Sorción	12
Absorción	13
Adsorción	13
Tipos de adsorción	13
Adsorción física o fisorción	13
Quimisorción	14
Isotermas de adsorción	15
Isotermas tipo I	15
Isotermas tipo II	16
Isotermas tipo III	16
Isotermas tipo IV y V	16
Isoterma de adsorción de Freundlich	17
Isoterma de adsorción de Langmuir	18

Isoterma de adsorción de Brunauer, Emmett y Teller (BET)	19
COMPORTAMIENTO DE LOS ELEMENTOS ESTUDIADOS	20
COBALTO	21
Compuestos de cobalto	21
Compuestos de cobalto(II)	21
Compuestos de cobalto(III)	22
Aspectos geoquímicos	23
Comportamiento y movilidad en el ambiente	23
Aspectos biológicos	25
NÍQUEL	26
Compuestos de níquel(II)	26
Aspectos geoquímicos	28
Aspectos biológicos	30
ANTIMONIO	30
Compuestos de antimonio	31
Aspectos geoquímicos	33
Aspectos biológicos	34
URANIO	35
Compuestos de uranio	35
Aspectos geoquímicos	35
ANTECEDENTES RELACIONADOS CON EL TRABAJO DE	
INVESTIGACIÓN	37
Investigaciones internacionales	38
Investigaciones nacionales	43
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	45
Etapa de oficina	45
Etapa de campo	45
Etapa experimental	49
Determinación de humedad	49
Determinación de carbono orgánico fácilmente oxidable mediante la	
técnica colorimétrica de Walkley-Black	50

Determinación de carbono total	50
Ensayos de adsorción de metales sobre la turba	51
Ensayos de desorción de metales sobre la turba	52
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	53
Determinación de humedad	53
Determinación de carbono orgánico mediante la técnica colorimétrica del método Walkley-Black	54
Determinación de carbono total	56
Adsorción y desorción de las especies UO_2^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Sb^{3+}	59
Mecanismos de adsorción de las especies UO_2^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Sb^{3+}	62
Adsorción de níquel y cobalto	64
Adsorción de uranio	68
Adsorción de antimonio	72
Posible participación de los minerales de arcilla en el proceso de adsorción	75
Comparación con otros modelos de isothermas	76
Desorción de los cationes en estudio	77
Importancia geoquímica de los resultados obtenidos	78
CONCLUSIONES	80
RECOMENDACIONES	82
BIBLIOGRAFÍA	83
APÉNDICES	88
Apéndice 1: Pesos de la turba hasta alcanzar peso constante	88
Apéndice 2: Transmitancia medida en los patrones de sacarosa para elaborar la curva de calibración	88
Apéndice 3: Curva de calibración elaborada a partir de la absorbancia calculada de los patrones de sacarosa, luego de reaccionar con la solución sulfocrómica	89
Apéndice 4: Curva de calibración elaborada a partir del porcentaje de carbono de los patrones medidos en el LECO	89
Apéndice 5: Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de	

Isoterma de Freudlich para UO_2^{2+}	90
 Apéndice 6: Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de	
Isoterma de Freudlich para Co^{2+}	90
 Apéndice 7: Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de	
Isoterma de Freudlich para Ni^{2+}	91
 Apéndice 8: Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de	
Isoterma de Freudlich para Sb^{3+}	91

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Curvas de energía potencial para la adsorción física y quimisorción (Shaw, 1970)	15
Figura 2: Tipos de isotermas de acuerdo a la clasificación de Brunauer (Shaw, 1970)	17
Figura 3: Diagrama de Eh/pH mostrando las especies acuosas dominantes de Co y sus fases sólidas (Gál <i>et al.</i> , 2008)	25
Figura 4: a) Estructura química de la dimetilglioxima; b) Estructura del complejo formado entre la dimetilglioxima y el Ni(II): bis(dimetilglioximato)níquel(II)	27
Figura 5: Diagrama de Eh/pH para el sistema Ni-O-H, mostrando la movilidad de las especies de níquel (Brookins, 1988)	29
Figura 6: (a) Estructura del ión $[\text{Sb}_2\text{F}_2]^-$ (b) Estructura del anión $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]^{4-}$ en el KSbF_4 (Cotton y Wilkinson, 1999)	31
Figura 7: Diagrama de Eh/pH para el sistema Sb-S-H ₂ O, mostrando la movilidad de las especies de antimonio (Filella <i>et al.</i> , 2002 ^b)	34
Figura 8: Diagrama de Eh/pH para el sistema U-O-H, mostrando la movilidad de las especies de uranio (Brookins, 1988)	36
Figura 9: Ubicación de la zona de muestreo en Boca del Zorro, Parque Nacional Morrocoy (E581827; N1204612). Estado Falcón, Venezuela	46
Figura 10: Recolección de las muestras de turba	46
Figura 11: Muestras de turba colocadas en bañeras plásticas para facilitar su secado al aire	47
Figura 12: Manglares presentes en la zona de muestreo: <i>Rizophora mangle</i> y <i>Avicennia nitida</i>	47
Figura 13: Diagrama de flujo que representa la etapa experimental de la propuesta	48
Figura 14: Equipo Analizador de Carbono, marca LECO, modelo C-144	51
Figura 15: Isotermas de adsorción resumidas para Co^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} y	

Sb³⁺	60
Figura 16: (a) Isoterma de adsorción de Ni²⁺ (b) Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de isoterma de Langmuir	65
Figura 17: (a) Isoterma de adsorción de Co²⁺ (b) Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de isoterma de Langmuir	66
Figura 18: (a) Isoterma de adsorción de UO₂²⁺ (b) Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de isoterma de Langmuir	70
Figura 19: Acomplejamiento de las especies de U(VI) sobre minerales de arcilla y oxihidróxidos de hierro (Modificado de Longmire <i>et al.</i>, 2004)	71
Figura 20: (a) Isoterma de adsorción de Sb³⁺ (b) Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de isoterma de Langmuir	73

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Clasificación del carbón según su rango: norma ASTM D 388 (Modificado de Martínez, 1999)	6
Tabla 2: Porcentaje de humedad obtenido para las muestras de turba, una vez alcanzado peso constante	53
Tabla 3: Determinación de carbono orgánico mediante la técnica colorimétrica del método Walkley-Black	55
Tabla 4: Determinación de carbono total mediante el método de combustión seca en el equipo LECO	57
Tabla 5: Adsorción máxima calculada a partir del modelo de isoterma de Langmuir para cada catión estudiado	61
Tabla 6: Características químicas de los iones U^{6+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Sb^{3+} (Tomado de Huheey <i>et al.</i> , 1997 y Rayner-Canham, 2000)	63
Tabla 7: Coeficientes de regresión lineal de los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich para cada uno de los cationes ensayados	76
Tabla 8: Porcentaje de desorción promedio de los iones UO_2^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Sb^{3+}	78

ÍNDICE DE ECUACIONES

	Página
Ecuación 1 (a y b): Ecuación de representación lineal de la isoterma de Freundlich (Shaw, 1970)	18
Ecuación 2: Ecuación de representación lineal de la isoterma de Langmuir (Shaw, 1970)	19
Ecuación 3: Ecuación de representación lineal de la isoterma de BET para gases (Shaw, 1970)	20
Ecuación 4: Fórmula para la determinación de humedad	50
Ecuación 5: Reacción química que representa la oxidación experimentada por la materia orgánica en presencia de la solución sulfocrómica	54
Ecuación 6: Fórmula empleada para calcular el porcentaje de carbono orgánico en la muestra, reportado sobre base seca (b.s.)	56
Ecuación 7 (a y b): Fórmulas empleadas para calcular indirectamente el COT de una muestra a partir del C_{total} y el $C_{inorgánico}$	57
Ecuación 8: (a) Reacción del equilibrio de remoción de iones metálicos (M^{+2}) a valores de pH alrededor de 5, mediante el mecanismo de intercambio iónico (b) Reacción de precipitación de hidróxidos de los metales ($M(OH)_n$), a valores de pH mayores que 6 (Modificado de Pehlivan y Aíslan, 2007)	64
Ecuación 9: Reacción de remoción de iones UO_2^{2+} mediante el mecanismo de acomplejamiento por intercambio iónico (Modificado de Nakashima, 1992)	71

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental con metales pesados representa una amenaza potencial para humanos, animales y plantas, ya que estos metales no experimentan biodegradación, son altamente tóxicos y probablemente tienen un efecto carcinogénico. Muchos de ellos son solubles en agua, por lo tanto se encuentran más disponibles para sistemas vivos pudiendo acumularse en el ambiente (Havelcová *et al.*, 2008).

El tratamiento de aguas residuales de una industria puede ser muy complejo en presencia de compuestos tóxicos, por lo que antes de la descarga deben ser sometidos a un pre-tratamiento para reducir la concentración de estos contaminantes, este hecho constituye un problema especial en la remoción de metales (Solisio *et al.*, 2000).

En investigaciones previas en nuestro país ha sido estudiada la adsorción de una serie de metales sobre materiales naturales. Benzo (2005) estudió los procesos de sorción-desorción de compuestos orgánicos y metales de origen antrópico con ácidos húmicos de muestras provenientes del horizonte superficial del perfil de meteorización del yacimiento de bauxita Los Pijiguaos. Martínez (2008) comparó el efecto de la maduración de las turbas, provenientes de los manglares de Morrocoy, sobre su capacidad de adsorción de los metales pesados Cd, Zn y Cu, demostrando que las turbas actuaban como biofiltros.

En este trabajo se plantea el estudio de otros metales tomando en consideración su carácter tóxico o nocivo para el desarrollo de especies y para la salud humana. Uno de ellos es el cobalto, el cual constituye un nutriente esencial. Sin embargo en altas concentraciones es tóxico para humanos, plantas y animales tanto terrestres como acuáticos (Gál *et al.*, 2007).

Por otro lado, las actividades de explotación de uranio usualmente generan elevadas concentraciones de elementos traza como As, Mo, Ni, Se y U, los cuales pueden entrar en los sistemas acuáticos cercanos (Muscatello *et al.*, 2008). En sistemas acuáticos naturales, el uranio es estable como U(IV) o U(VI) dependiendo de las condiciones de pH y Eh del mismo y, de igual forma que el Se, representa un peligro para el ambiente y la salud humana (Schöner *et al.*, 2007).

La presencia de antimonio en el ambiente es resultado tanto de procesos naturales como de actividades humanas entre las que se encuentra la fabricación de baterías, pigmentos, plásticos, adhesivos y dispositivos hechos con aleaciones de antimonio y plomo usados en tratamientos retardantes de fuego. Este uso no permite el reciclado del elemento y ha generado pequeñas cantidades de antimonio secundario que son de preocupación ambiental por su conocida toxicidad (Filella *et al.*, 2002^a).

La remoción de éstos y otros metales de aguas residuales emplea varias tecnologías. El uso de sorbentes naturales como zeolitas, óxidos metálicos, arcillas, carbones, turbas y quitosán han sido considerados como alternativas prometedoras para lograr este propósito (Havelcová *et al.*, 2008). En particular, la incorporación de turbas y carbones de bajo rango, como lignito, en el tratamiento de aguas residuales llama cada vez más la atención y en la actualidad ofrece un método muy atractivo de remediación de contaminación. Además de ser abundantes, económicos y disponibles en muchos países, ambos materiales poseen varias características que los hacen un medio efectivo para los procesos de adsorción, entre éstas, el alto contenido de grupos funcionales presentes en su mayoría en las sustancias húmicas que constituyen a dichos materiales (Havelcová *et al.*, 2008).

En este sentido, resulta de gran relevancia el estudio de la capacidad de adsorción de elementos como U, Sb, Co y Ni en turbas, específicamente del Parque Nacional Morrocroy, el cual se encuentra muy próximo al Refugio de Fauna Silvestre de Cuare. Este refugio incluye dos ambientes: uno continental y otro insular. Desde el punto de

vista fisiográfico, el área está integrada por cuatro sectores bien definidos: el Golfete de Cuare, el cerro de Chichiriviche, las albuferas y los cayos. El Golfete es una bahía costera que se extiende a lo largo de la vertiente norte del cerro de Chichiriviche y está bordeada de manglares y cuevas naturales. Se comunica con el mar por una boca de 560 m de ancho. En las áreas de manglar se observan *Rhizophora mangle*, *Avicennia nitida* y *Laguncularia racemosa* (MARN-FUNDENA, 1989). Estos manglares pueden propiciar la formación de las turberas.

Esta área protegida constituye una zona de recuperación de especies en peligro de extinción, como el caimán de la costa, la tortuga verde y la tortuga Carey. En sus aguas y manglares crece la ostra mangle, que es un recurso de valor económico para los pobladores cercanos. Este refugio constituye uno de los más amenazados por la expansión turística y urbanística, provocando su degradación biológica y ambiental (*Quijada, 2003* en *De Freitas, 2008*). La degradación biológica puede evidenciarse en algunas zonas de manglares que están en los bordes del Golfete de Cuare, los cuales presentan alto nivel de degradación (*Barreto, 1997* en *De Freitas, 2008*). Esto podría estar asociado al aporte de metales pesados producto de la actividad antrópica desarrollada en el área.

Por esta razón, además de conocer la capacidad de adsorción de las turbas para los metales antes mencionados como una vía para la remoción de los mismos de las aguas, también se desea conocer cómo puede afectar la acumulación de éstos a los manglares de la zona. Para ello se plantean los siguientes objetivos:

Objetivo General:

- Estudiar la capacidad de adsorción de los elementos U, Sb, Co y Ni por las turbas de los manglares del Golfete de Cuare, Estado Falcón.

Objetivos Específicos:

- Elaborar las isothermas de adsorción de los elementos U, Sb, Co y Ni sobre las turbas de los manglares del Golfete de Cuare, mediante ensayos de adsorción con soluciones preparadas de cada uno de los elementos mencionados.
- Establecer la forma en que los elementos U, Sb, Co y Ni se adsorben sobre las turbas de los manglares del Golfete de Cuare.
- Comparar los resultados de adsorción experimentales con isothermas teóricas basadas en modelos de adsorción.

Una vez expuestos los objetivos de la propuesta, se procederá a puntualizar una serie de conceptos esenciales para la comprensión de la misma.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En esta sección se desarrollan brevemente los aspectos teóricos necesarios para comprender la propuesta presentada, por lo que para lograr este objetivo fue dividida en cuatro tópicos principales: carbón, turba, fenómenos de adsorción y comportamiento geoquímico de los metales pesados. De igual manera, son mencionados algunos antecedentes internacionales y nacionales relacionados con el presente trabajo de investigación.

CARBÓN

Una definición operacional del carbón muy utilizada en la actualidad es la de Schopf (1956), la cual establece que el carbón es una roca sedimentaria fácilmente combustible, formada por más de 50% en peso y más de 70% en volumen de material carbonáceo.

Variedades de carbón

Existen dos grandes variedades de carbón de acuerdo a la materia orgánica parental que les dio origen (Killops y Killops, 1993), lo cual se traduce en una apariencia externa contrastante que permite diferenciarlos a simple vista. Estos son:

- Carbones húmicos: usualmente se refiere a productos de formación de turba, principalmente constituídas por material derivado de plantas terrestres (raíces, hojas, troncos, tallos) depositado en zonas pantanosas (Hunt *et al.*, 2002). Tienen una coloración negra brillante, brillo vítreo y fractura cúbica preferencial.
- Carbones sapropélicos: son aquellos producto de la descomposición y polimerización de materiales orgánicos ricos en lípidos tales como esporas, algas planctónicas, resinas y cutículas, depositados en ambientes subacuáticos (marinos o lacustrinos) bajo condiciones de oxígeno restringidas (Hunt *et al.*, 2002). Presentan una coloración negro mate, brillo ceroso y fractura concoidea.

Clasificación del Carbón

Los cambios físicos y químicos que experimentan los restos de materia vegetal dan origen al carbón. Dicho proceso ocurre gradualmente y se intensifica en la medida en que aumentan la presión y la temperatura, generando así transformaciones en el aspecto y propiedades de los carbones. Una clasificación frecuentemente utilizada, sobre la base del grado evolutivo de los carbones es la clasificación ASTM, mostrada en la Tabla N°1:

Tabla 1. Clasificación del carbón según su rango: norma ASTM D 388. (modificado de Martínez,1999).

Rango	Grupo	Carbono fijo (%)	Humedad (%)	Material volátil (%)	Poder calorífico (BTU / lb)	Carácter aglomerante
Turba	--	--	75	--	< 6300	No aglomerante
Lignito	Lignito A	--	30	--	6300-8300	No aglomerante
Carbón subbituminoso	Subbituminoso C	--	10	--	8300-9500	No aglomerante
	Subbituminoso B				9500-10500	
	Subbituminoso A				10500-11500	
Carbón bituminoso	Bitum. Alto volátil C	--	--	--	11500-13000	Aglomerante
	Bitum. Alto volátil B	--	--	--	13000-14000	
	Bitum. Alto volátil A	< 69	--	> 31	> 14000	
	Bitum. Medio volátil	69-78	--	22-31	--	
	Bitum. Bajo volátil	78-86	--	14-22	--	
Antracita	Semi-antracita	86-92	--	8-14	--	No aglomerante
	Antracita	92-98	--	2-8	--	
	Meta-antracita	> 98	--	> 2	--	

Evolución de la materia orgánica en la formación de carbón

La transformación de la materia orgánica por la actividad de los microorganismos es esencial, ya que es la responsable de la destrucción de las biomoléculas o biopolímeros y de la generación de nuevos constituyentes denominados geopolímeros, los cuales son los precursores de la turba.

La evolución térmica de la turba promueve grandes cambios químicos, inducidos principalmente por el incremento de la temperatura producto del soterramiento, ocurriendo así la carbonificación del material. Todo este proceso puede dividirse en dos etapas, una bioquímica y otra geoquímica.

Etapa bioquímica: ocurre normalmente en los primeros metros de la superficie y toma alrededor de unos 10.000 años en completarse (Brown *et al.*, 2000). Durante esta etapa (diagénesis de la materia orgánica), los cambios de los biopolímeros a los geopolímeros ocurren a través de tres tipos de procesos (Tissot y Welte, 1984):

- **Degradación bacteriana**: el proceso comienza con la descomposición de las especies de plantas acumuladas en la cuenca, donde preservadas por el agua, son ligeramente oxidadas por los microorganismos para utilizarlos como fuente de energía o en la síntesis de los constituyentes de sus células. Las bacterias aeróbicas usan el oxígeno molecular para oxidar los compuestos orgánicos a CO₂ y H₂O, lo cual trae como consecuencia el agotamiento del oxígeno allí confinado, logrando establecerse condiciones anaeróbicas, comenzando la reducción de los sulfatos a sulfuro por las bacterias sulfato-reductoras. (Tissot y Welte, 1984). Las proteínas y carbohidratos son los primeros en degradarse, posteriormente lo hacen los aminoácidos, mientras que los lípidos y la lignina son casi totalmente preservados.
- **Policondensación**: los residuos orgánicos de los procesos de la degradación bacteriana comienzan a recombinarse y polimerizarse al azar, y junto con el material que experimenta pocas transformaciones bioquímicas (lípidos y lignina), forman una

mezcla compleja de compuestos orgánicos denominados sustancias húmicas. (Tissot y Welte, 1984). Dichas sustancias húmicas son los constituyentes esenciales de la turba.

- Insolubilización: con el incremento de la profundidad de soterramiento, las sustancias húmicas se convierten en un material cada vez más insoluble que recibe el nombre de huminas. Esta insolubilización ocurre como consecuencia de la pérdida de grupos funcionales hidrofílicos, aumento en el peso molecular y el incremento de la complejidad de la estructura (López, 2006). El material orgánico se vuelve más condensado, y muestra un oscurecimiento general y un incremento en la absorción de luz visible (Tissot y Welte, 1984).

Etapa geoquímica: según Brown *et al.* (2000) esta etapa ocurre cuando la turba formada sigue siendo soterrada y es sometida a altas presiones y temperaturas en un período de tiempo largo de aproximadamente unos 40 millones de años. Hay pérdida de gran cantidad de agua por efecto de la compactación, se da un incremento en la densidad, pérdida de volátiles inorgánicos y un descenso en la porosidad. Los cambios químicos incluyen pérdida de grupos funcionales que contienen O, S y N, reacciones de condensación, polimerización y aromatización (Tissot y Welte, 1984).

TURBA

La turba es un material complejo, polar y altamente poroso, que está constituido principalmente por lignina y celulosa (Sen Gupta *et al.*, 2008). Estos constituyentes, especialmente la lignina y los ácidos húmicos, que incluyen grupos funcionales polares tales como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, hidróxidos fenólicos y éteres, pueden estar involucrados en su enlace con diversos iones metálicos (Chaney y Hundemann, 1979 en Brown *et al.*, 2000). Vista bajo el

microscopio, la turba presenta una estructura celular (Coupal y Lalancette, 1976 en Brown *et al.*, 2000).

Han sido propuestos varios mecanismos para explicar el enlace entre iones metálicos y la turba, entre los cuales pueden mencionarse: intercambio iónico, acomplejamiento y adsorción superficial. Los modelos que han tratado de describir las interacciones fisicoquímicas con iones incluyen isothermas de adsorción como las de Freundlich y Langmuir (Sen Gupta *et al.*, 2008).

Debido al carácter polar de la turba, el potencial de adsorción específico para sólidos disueltos, tales como metales y moléculas orgánicas polares, es bastante alto. Estas propiedades han llevado a evaluar el potencial de la turba como un sorbente comercial para la purificación de aguas residuales contaminadas con metales tóxicos (Lalancette, 1974 y Malterer *et al.*, 1996 en Brown *et al.*, 2000).

Composición de la turba

La turba está conformada por restos gelificados y parcialmente degradados de restos de vegetales que aún pueden ser reconocidos y asociados con materiales precursores como ramas, polen, hojas, raíces, entre otros (Martínez, 1999). La composición precisa de la turba depende de varios factores, como la naturaleza de la vegetación, el clima, la acidez del agua y el grado de humificación (Brown *et al.*, 2000). Tiene un alto contenido de grupos funcionales intercambiables, presentes en su mayoría en las sustancias húmicas que las constituyen. Estas contienen heteroátomos, principalmente oxígeno enlazado en grupos carboxílicos y fenólicos, con nitrógeno y azufre en cantidades menos importantes (Havelcová *et al.*, 2008). Puede contener cantidades menores de metales como Fe, Al, Ca, Cu, V, Mg, Mn, Zn, y muchos otros (Schnitzer y Khan 1978, en López y Mogollón, 1990).

Factores que controlan la formación y preservación de la turba

Existe gran cantidad de factores que influyen en la formación y preservación de la turba, entre los cuales pueden mencionarse el clima, la temperatura, el tipo de materia vegetal, la humedad relativa, el ambiente sedimentario, la tectónica, la tasa de subsidencia de la cuenca, el relieve y la productividad primaria.

Las condiciones de temperatura y humedad reinantes en el ecosistema determinan el clima del mismo. Dichas condiciones son decisivas en la producción y preservación de la turba ya que, dependiendo de cuáles sean, pueden favorecerla o desfavorecerla. En primer lugar, debe tenerse una elevada productividad primaria, lo cual implica el desarrollo de plantas superiores que constituyan una fuente permanente de materia orgánica. Al mismo tiempo, la cantidad de agua presente es fundamental tanto para el crecimiento de las plantas, ya que permite la toma de nutrientes del suelo, como para la preservación de la materia orgánica, ya que al contarse con una cantidad suficiente de agua que cubra la cuenca se evita la oxidación de dicha materia orgánica (Estévez y Martínez, 1997).

De igual manera, la temperatura juega un rol muy importante debido a que deben existir condiciones intermedias (ni muy cálidas ni muy gélidas) que permitan el desarrollo de vegetación y a su vez la preservación de la materia orgánica. A altas temperaturas la actividad bacteriana se ve favorecida, hecho que acelera la descomposición de la materia orgánica; además, la transpiración aumenta, lo cual compromete el crecimiento de las plantas por la pérdida de agua experimentada. Por el contrario, a bajas temperaturas el desarrollo de microorganismos se ve inhibido, lo cual favorece la preservación de la materia orgánica acumulada; sin embargo, a estas mismas condiciones de temperatura, las plantas retardan sus procesos vitales, afectando de esta forma su normal crecimiento (Estévez y Martínez, 1997).

El relieve y la tectónica también son fundamentales en la formación y preservación de turbas, ya que para que ocurran acumulaciones importantes de materia orgánica

debe existir un equilibrio entre la tasa de subsidencia de la cuenca y la velocidad de depositación. Este es el escenario común en cuencas restringidas con cuerpos de agua estancados, donde el aporte de vegetación suele ser alto, la cantidad de oxígeno es muy baja y, por lo tanto, la velocidad de descomposición de los restos orgánicos es bastante lenta debido a las condiciones reductoras establecidas.

De modo general, puede decirse que, para que una turba se forme y preserve se requieren depresiones que hagan posible la acumulación de materia orgánica, ya sea en montañas (de baja altura) o en cualquier otra zona que presente estas características, sin importar su magnitud (aun cuando el tamaño está relacionado con la cantidad que se puede preservar) (Killops y Killops, 1993). Además, el aporte de sedimentos clásticos a la cuenca debe ser mínimo o inexistente porque los carbones están constituidos por materia orgánica pura y al tener clásticos en el sistema se formarían, en su lugar, lutitas carbonosas.

Ambientes sedimentarios en los cuales se acumula la turba

Los ambientes sedimentarios se pueden considerar como unidades de depósitos de sedimentos enmarcadas en un área geográfica definida, la cual está limitada y controlada por una serie de parámetros que la caracterizan. Estos parámetros se pueden derivar de las características morfológicas del área, de la tectónica, factores ambientales como el clima, parámetros físico-químicos, biológicos, etc. (Méndez, 2006).

Los ambientes sedimentarios en los que la turba puede formarse requieren de la conjunción de una serie de características, como por ejemplo, baja energía del medio (lo cual minimiza la circulación de oxígeno disuelto) y así alcanzar condiciones reductoras, aporte mínimo de clásticos, amplio desarrollo de material vegetal, cantidad de agua suficiente para cubrir los sedimentos en la cuenca (es decir, el nivel freático debe estar por encima o muy próximo a la superficie) y además, el agua no

debe circular para garantizar que el pH del medio se mantenga superior a 5 (Estévez y Martínez, 1997).

De acuerdo a la clasificación dada por Estévez y Martínez (1997), los ambientes sedimentarios propicios para la formación de turberas se dividen en continentales y transicionales. Los ambientes continentales o límnicos comprenden todos aquellos ambientes tranquilos (sin conexión con el mar), como pantanos y humedales, cercanos a un sistema fluvial, ciénagas y meandros abandonados. Por su parte, los ambientes transicionales o parálidos están vinculados de alguna forma con el mar. Entre estos se encuentran las llanuras de marea, estuarios, marismas y lagunas costeras. Es muy común en estos ambientes la formación de minerales como pirita, derivados de la acción de bacterias sulfato-reductoras (Méndez, 2006).

FENÓMENOS DE ADSORCIÓN

Una vez expuestos los aspectos concernientes a la formación de turbas y carbones, se procederá a puntualizar los conceptos fundamentales relacionados con los fenómenos de adsorción experimentados por dichos materiales.

Sorción

La sorción es un término genérico que incluye la adsorción y la absorción, utilizado para describir el fenómeno general de la toma de gases por sólidos, en casos en los que no es posible distinguir experimentalmente cuál de los dos procesos mencionados es el que ha ocurrido (Shaw, 1970). Involucra una interacción entre un sorbente y un sorbato que pueden encontrarse en diferentes estados físicos (Martínez, 2008).

Absorción

La absorción se refiere a la penetración más o menos uniforme de un componente en el interior de otro (Glasstone, 1972). Es preciso destacar que es un fenómeno esencialmente mecánico, sin ocurrencia de procesos químicos (Martínez, 2008).

Adsorción

Es un fenómeno que se refiere estrictamente a la existencia de una concentración más elevada de cualquier componente en la superficie de una fase líquida o sólida que la que hay en el interior de la misma (Glasstone, 1972). Las sustancias involucradas en la adsorción reciben el nombre de adsorbente y adsorbato, siendo la última la sustancia que se concentra en la superficie del sólido o adsorbente.

La cantidad de material adsorbido por una cantidad determinada de adsorbente dependerá de la presión o de la concentración de la sustancia que está siendo adsorbida. Mientras mayor sea la presión o la concentración, mayor será la cantidad adsorbida. Cuando se coloca un adsorbente en contacto con un gas o una solución, aumenta la cantidad adsorbida y disminuye la concentración de las moléculas cercanas hasta que la velocidad de desorción es igual a la de adsorción y, en consecuencia, se establece un equilibrio (Martínez, 2008).

Tipos de adsorción

Las fuerzas que intervienen en la adsorción de gases o soluciones por sólidos pueden ser no específicas, del tipo Van der Waals, o específicas y mucho más fuertes, tales como las que forman los enlaces químicos. Las primeras son las responsables de la adsorción física o fisorción, y las segundas, de la quimisorción.

Adsorción física o fisorción: como se mencionó anteriormente, la fisorción es un proceso no específico, ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una

selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente. En este tipo de adsorción, las moléculas del adsorbato se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). El equilibrio de adsorción física se alcanza rápidamente, requiere de una baja energía de activación y el proceso es fácilmente reversible (Shaw, 1970).

Es un proceso exotérmico en el que los calores liberados, ΔH_{ads} (aprox. 20-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace, aunque su geometría puede estar distorsionada.

La fisisorción se produce en multicapas, ya que sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra.

Quimisorción: es un proceso específico que requiere una alta energía de activación, y por lo tanto, puede ser relativamente lenta y no fácilmente reversible. En este caso las moléculas de adsorbato se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte (Shaw, 1970). Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida, puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.

En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que tenía inicialmente.

La diferencia entre la adsorción física y la quimisorción se encuentra ilustrada por las curvas de energía potencial que se muestran en la figura 1; donde la curva **P** representa la interacción de Van der Waals entre la superficie del adsorbente y la molécula adsorbida. A distancias pequeñas dicha atracción se convierte en repulsión debido a un solapamiento de las nubes electrónicas. La curva **C** representa la

formación de un enlace químico entre la superficie adsorbente y la molécula adsorbida. El punto en que se cortan las curvas **P** y **C** determina la energía de activación de la quimisorción (Shaw, 1970).

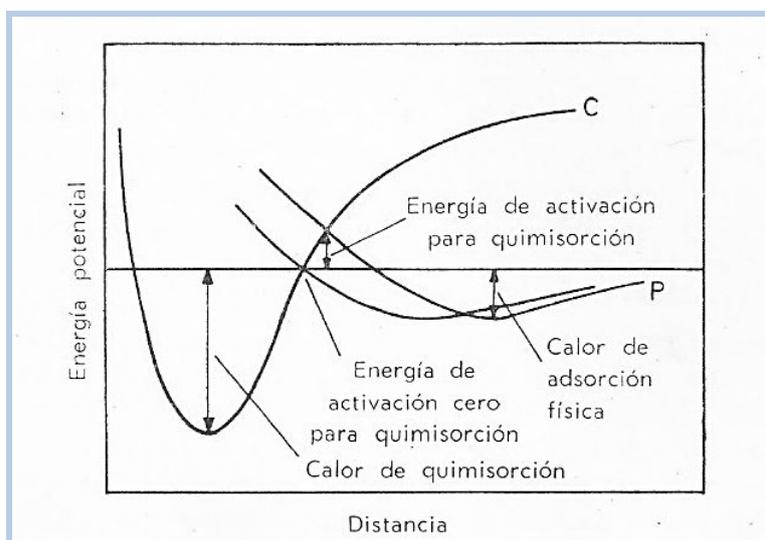


Figura 1: Curvas de energía potencial para la adsorción física y quimisorción (Shaw, 1970).

C= curva que representa la formación de un enlace químico; P= curva que representa la interacción de Van der Waals entre la superficie del adsorbente y la molécula adsorbida.

Isotermas de Adsorción

Las isotermas de adsorción se usan para representar las cantidades adsorbidas por unidad de adsorbente a temperatura constante, generalmente referidas a un gramo (Tibor, 1979 en Martínez, 2008). La interpretación de los estudios de adsorción y la comparación entre las isotermas obtenidas puede ser muy complicada. Brunauer (1940) clasificó las isotermas de adsorción según los cinco tipos característicos que se muestran en la figura 2 (Shaw, 1970). Estas son:

Isotermas tipo I: muestran un aumento bastante rápido de cantidad adsorbida al aumentar la presión, hasta que alcanzan un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Se conocen con el nombre de isotermas de Langmuir y son las que se obtienen cuando la adsorción está

restringida a una monocapa. Por este motivo, las isothermas de quimisorción tienen una forma muy similar a esta, aunque también son muy útiles para adsorción física de gases sobre sólidos.

Isotermas tipo II: se obtienen con mucha frecuencia y representan una adsorción física en multicapas sobre sólidos no porosos. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más. El punto **B** representa la formación de una monocapa adsorbida y el resto de la curva representa la adsorción de multicapas. La adsorción física en sólidos porosos también pueden dar isothermas de este tipo. En esos casos, el punto **B** representa la adsorción de una monocapa en la superficie y la condensación en los poros pequeños.

Isotermas tipo III: corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes. No muestran una adsorción inicial rápida ya que las fuerzas de adsorción en la primera monocapa son relativamente pequeñas. A medida que aumenta el área ocupada aumenta la adsorción en multicapas. Son poco frecuentes.

Isotermas tipo IV y V: corresponden a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Reflejan la posibilidad de que los poros capilares de la superficie se llenen como resultado de condensación a presiones apreciablemente por debajo del valor de saturación. Difieren del tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación generada por la forma irregular de los capilares. El proceso de desorción no es de equilibrio mientras que el de adsorción sí, de ahí la histéresis observada.

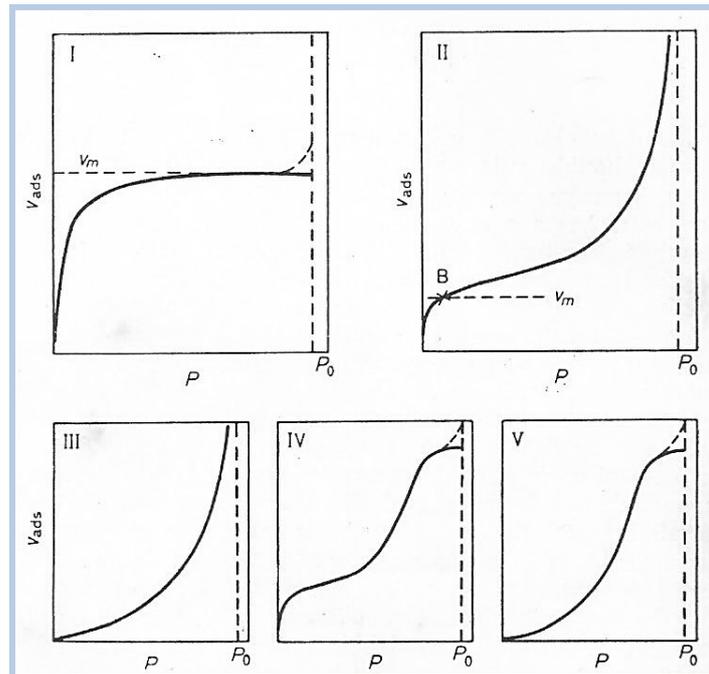


Figura 2: Tipos de isothermas de acuerdo a la clasificación de Brunauer. V_{ads} = cantidad adsorbida; P = presión de vapor; P_0 = presión de vapor de saturación; V_m = volumen máximo adsorbido (Shaw, 1970).

A partir de mecanismos de adsorción supuestos, se ha intentado desarrollar expresiones matemáticas que se ajusten a las distintas curvas isothermas experimentales. Las ecuaciones de isothermas utilizadas más comúnmente son las propuestas por Freundlich, Langmuir y por Brunauer, Emmett y Teller (BET).

Isoterma de adsorción de Freundlich

La isoterma de Freundlich intentó representar las pequeñas variaciones de la adsorción con la presión del gas. Se encuentra con frecuencia isothermas de este tipo en la adsorción de disoluciones a concentraciones relativamente bajas o a presiones moderadamente bajas, ajustándose muy bien a los datos experimentales obtenidos (Shaw, 1970).

La ecuación 1a corresponde a la isoterma de Freundlich, mientras que la 1b es la representación lineal de la ecuación lograda al realizar su transformación a logaritmos.

$$\frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}}$$

(a)

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

(b)

Ecuación 1 (a y b): Ecuación de representación lineal de la isoterma de Freundlich. (Shaw, 1970).

C= concentración en el equilibrio; X= masa del material adsorbido; m= masa del adsorbente;

K= constante; x/m=cantidad adsorbida respecto a la masa de adsorbato

Isoterma de adsorción de Langmuir

Langmuir (1916) en Shaw (1970), basándose en la rapidez con que las fuerzas intermoleculares disminuyen al aumentar la distancia, supuso que las capas adsorbidas no deben tener un espesor mayor que el de una sola molécula. Esta idea se acepta en la actualidad ampliamente para la adsorción a presiones bajas y a temperaturas moderadamente elevadas. Sin embargo, las moléculas adsorbidas pueden retener otras moléculas por fuerzas de Van der Waals, así que son posibles las capas multimoleculares, comportamiento que se observa únicamente a temperaturas relativamente bajas y a presiones que se aproximan al valor de saturación (Glasstone, 1972).

La isoterma de adsorción de Langmuir está basada en los siguientes supuestos (Shaw, 1970):

- Únicamente se da una adsorción monomolecular.
- La adsorción es localizada.
- El calor de adsorción es independiente del recubrimiento de la superficie.

La representación lineal de la isoterma de Langmuir se presenta en la siguiente ecuación:

$$\frac{C}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{k \frac{x}{m} \max} + \frac{C}{\frac{x}{m} \max}$$

Ecuación 2: Ecuación de representación lineal de la isoterma de Langmuir. (Shaw, 1970).

C= concentración en el equilibrio; X= masa del material adsorbido; m= masa del adsorbente;

K= constante; x/m=cantidad adsorbida respecto a la masa de adsorbato.

Una limitación importante de la ecuación de adsorción de Langmuir viene dada por la simplificación hecha al suponer que el calor de adsorción es independiente del recubrimiento de la superficie, ya que las superficies sólidas tienden a ser no uniformes, con sitios más activos y menos activos. Por lo tanto, la adsorción ocurrirá primero en los puntos más activos y se hará un poco menos exotérmica en la medida que el recubrimiento aumente. A pesar de ello, muchas isotermas de adsorción experimentales se ajustan bastante bien a la ecuación de Langmuir (Shaw, 1970).

Isoterma de adsorción de Brunauer, Emmett y Teller (BET)

La teoría de Brunauer, Emmett y Teller es una extensión de la ecuación de Langmuir para explicar la adsorción en multicapa sobre superficies de sólidos no porosos. Debido a que las fuerzas que actúan en la adsorción física son del tipo Van der Waals, dicha adsorción no está limitada a una monocapa, sino que puede continuar hasta que la superficie del adsorbente quede cubierta por una capa multimolecular de líquido (Shaw, 1970).

La ecuación de BET se obtiene igualando las velocidades de evaporación y condensación para las distintas capas moleculares adsorbidas y se basa en la simplificación hecha al suponer que el calor de adsorción (ΔH) del vapor sirve para la primera monocapa, mientras que el calor de licuefacción (ΔH_L) del vapor es válido

para las monocapas siguientes. Además parte del principio de que todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes y que la capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos (Shaw, 1970).

La ecuación de BET se ajusta muy bien a isothermas experimentales del tipo II y es aplicable en sólidos porosos. La ecuación 3 muestra la representación lineal de la isoterma de BET aplicada a gases.

$$\frac{P}{v(P_o - P)} = \frac{1}{vmC} + \frac{(c - 1)}{vmC} \frac{P}{P_o}$$

Ecuación 3: Ecuación de representación lineal de la isoterma de BET para gases. P_o = presión de vapor de saturación; vm = capacidad de la monocapa; $C \approx \exp [-(\Delta H \text{ licuefacción} - \Delta H \text{ vapor})/RT]$ (Shaw, 1970).

COMPORTAMIENTO DE LOS ELEMENTOS ESTUDIADOS

El comportamiento de los metales traza en sistemas naturales es muy complejo, debido a la gran cantidad de posibles interacciones con partículas, y a su alta dependencia de parámetros fisicoquímicos como el pH, Eh, conductividad y la temperatura, que determinan los procesos de movilización de las especies químicas como cationes libres o iones complejos, así como de las especies sorbidas, transportadas por oxihidróxidos de Fe y Mn, minerales del grupo de las arcillas y materia orgánica (Siegel, 2002 en De Freitas, 2008). Debido a la importancia de este aspecto se hará una revisión acerca de la química de cada uno de los elementos a estudiar: Co, Ni, Sb y U.

COBALTO (Período 4, Grupo 9)

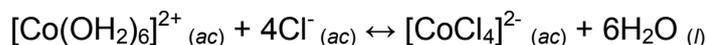
El cobalto siempre se encuentra asociado en la naturaleza con el níquel y generalmente también con el arsénico. Los minerales más importantes del cobalto son la *esmalcita* (CoAs_2) y la *cobaltita* (CoAsS). El cobalto es un metal duro, de color blanco azulado y es ferromagnético. Se disuelve lentamente en ácidos diluidos y es relativamente poco reactivo. No se combina directamente ni con el hidrógeno ni con el nitrógeno; al calentar el metal, se combina con el carbono, fósforo y azufre (Cotton, 1999).

Compuestos de cobalto

El cobalto puede presentarse en varias clases de compuestos como óxidos, halogenuros, sulfuros y en sales simples. La formación de iones complejos es un método general empleado para estabilizar estados de oxidación de elementos que de otra forma serían inestables.

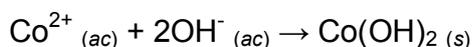
Compuestos de cobalto(II)

En su estado de oxidación +2, el cobalto forma un extenso grupo de sales simples e hidratadas. Los numerosos complejos que forma son en su mayoría octaédricos o tetraédricos, aunque también se conocen especies pentacoordinadas y cuadradas. Todas las sales hidratadas son de color rojo o rosado y el color se debe a la presencia del ion hexaacuocobalto(II), $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Cuando una solución de una sal de cobalto(II) se trata con ácido clorhídrico concentrado, el color cambia a un azul profundo. Este color es el resultado de la formación del ión tetraédrico $[\text{CoCl}_4]^{2-}$:

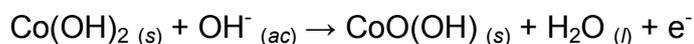


Este cambio de color es característico del ión cobalto(II).

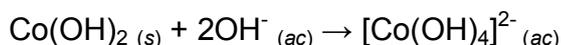
La adición del ión hidróxido al ión cobalto(II) acuoso tiene como resultado la formación de hidróxido de cobalto(II), que primero precipita en una forma azul y luego de reposar se convierte en una forma rosada:



El oxígeno del aire oxida lentamente el hidróxido de cobalto(II) a un oxi-hidróxido de cobalto(III), CoO(OH) :



El cobalto(II) es un metal anfótero. Cuando se añade ión hidróxido concentrado al hidróxido de cobalto(II), se forma una solución color azul intenso del ión tetrahidroxocobalto(II), $[\text{Co(OH)}_4]^{2-}$ (Cotton, 1999; Rayner-Canham, 2000):



Compuestos de cobalto(III)

El cobalto(III) forma pocas sales simples, pero el fluoruro hidratado, $\text{CoF}_3 \cdot 3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, de color verde y el sulfato hidratado, $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, de color azul se separan por oxidación electrolítica del Co^{2+} en HF al 40% y H_2SO_4 8M, respectivamente (Cotton, 1999).

Todos los complejos de cobalto(III) tienen forma octaédrica; son muy inertes cinéticamente, lo que implica que es posible separar diferentes isómeros ópticos en el caso de que existan. Muestra una especial afinidad por los donadores de nitrógeno y la mayoría de sus complejos contienen amoníaco, aminas como la etilendiamina, grupos nitro o grupos SCN con enlaces de nitrógeno, así como iones halogenuro y moléculas de agua. Ejemplos típicos de complejos de cobalto(III) son el ion hexaaminocobalto(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y el ion hexacianocobalto, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. Un ion complejo peculiar es el ion hexanitrocobalto(III), $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, que por lo general se sintetiza como la sal de sodio, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ y es un compuesto soluble en agua (Cotton, 1999; Rayner-Canham, 2000).

Al comparar las configuraciones electrónicas en un campo octaédrico, se evidencia claramente por qué los ligantes que causan una mayor separación del campo cristalino facilitan la oxidación del cobalto(II). En el caso del cobalto(II), casi todos los complejos son de alto espín, mientras que el cobalto(III), con su carga más alta, casi

siempre es de bajo espín. Por ello, la oxidación produce una energía de estabilización del campo cristalino mucho mayor (Rayner-Canham, 2000).

Aspectos geoquímicos

El cobalto es un elemento de ocurrencia natural el cual está ampliamente distribuido en rocas y suelos, donde es usualmente encontrado en su forma Co^{2+} . El Co total contenido en los suelos puede variar dependiendo del material parental; se encuentran diferencias con la profundidad en el perfil de suelo y entre los diversos tipos de suelo derivados de un material parental común, debido a procesos pedológicos naturales (Gál *et al.*, 2008). Es típicamente encontrado en altas concentraciones en rocas ultrabásicas, donde está asociado con minerales de olivino, y por lo tanto, el suelo desarrollado a partir de rocas de este tipo está usualmente enriquecido en Co. Se encuentra en bajas concentraciones en suelos derivados de areniscas, calizas, algunos tipos de lutitas y de rocas ígneas félsicas (Hamilton, 1994; Nagpal, 2004 en Gál *et al.*, 2008).

El cobalto frecuentemente ocurre en asociación con Ni, Ag, Pb, Cu y Fe, de los cuales es comúnmente obtenido como un subproducto. Los suelos cercanos a depósitos de mena, rocas fosfáticas, servicios de fundiciones de menas y suelos contaminados por tráfico aéreo, terrestre o por industrias, pueden contener concentraciones relativamente altas de cobalto. La mayoría del cobalto contenido en suelos (>79% en promedio) está asociado con Mn en varias formas minerales (ATSDR, 2004; Nagpal, 2004 en Gál *et al.*, 2008).

Comportamiento y movilidad en el ambiente

El comportamiento del cobalto en suelos y sistemas de plantas es similar al del hierro y manganeso, depende de la presencia de materia orgánica, del contenido de arcillas y de óxidos de hierro y manganeso. La presencia de Fe y Mn ejerce gran influencia en la biodisponibilidad del cobalto, ya que puede co-precipitar o ser adsorbido con estos elementos afectando así su movilidad. En suelos ricos en arcillas, la adsorción

puede deberse a intercambio iónico en los sitios de los cationes en las arcillas, como un ion simple de cobalto o como especies iónicas hidrolizadas tales como CoOH^+ (Gál *et al.*, 2008). El cobalto adsorbido en suelos ricos en óxidos no es fácilmente desorbido y no se intercambia, mientras que el Co sorbido en sustancias húmicas es rápidamente intercambiable (McLaren *et al.*, 1986 en Gál *et al.*, 2008).

La mayoría del cobalto(II) es oxidado a cobalto(III), el cual puede aparecer estructuralmente incorporado en minerales de Mn. Además puede sustituir a otros metales traza como Cu, Pb, Zn y Cd en gran variedad de minerales debido a sus propiedades geoquímicas similares.

Como se mencionó anteriormente, parámetros tales como materia orgánica, contenido de minerales de arcilla, presencia de iones acomplejantes, adsorción, condiciones de Eh/pH, juegan un rol definitivo en la biodisponibilidad del cobalto. Sin embargo, el parámetro dominante en el ambiente terrestre es el pH. La forma divalente simple Co^{2+} predomina a valores bajos de pH en muchas situaciones. La figura 3 muestra el efecto del pH (junto con las condiciones de Eh del sistema natural) en la solubilidad de especies de cobalto.

Tanto en suelos como en sedimentos, la cantidad de Co que es móvil puede incrementarse bajo condiciones más ácidas (Watmough *et al.*, 2005 en Gál *et al.*, 2008).

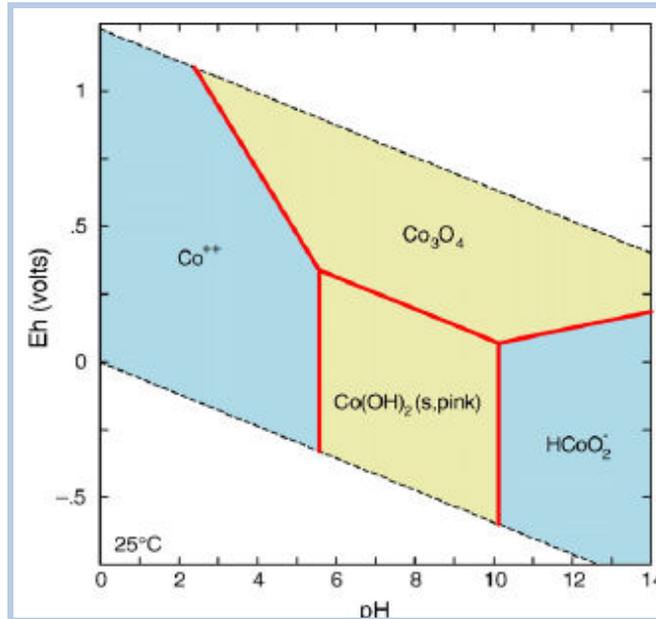


Figura 3: Diagrama de Eh/pH mostrando las especies acuosas dominantes de Co y sus fases sólidas. T= 25 °C; P= 1,013 bar; C= $10^{-14,8}$ mol.dm⁻³ de Co total disuelto (Gál *et al.*, 2008).

Aspectos biológicos

El cobalto es un elemento indispensable, en cantidades traza, para humanos y animales, siendo este un componente integral de la vitamina B₁₂ (Gál *et al.*, 2008). La vitamina B₁₂ tiene cobalto(III) en el centro de la molécula, rodeado por una estructura anular similar al anillo de porfirina. Ciertas bacterias anaeróbicas usan una molécula similar, metilcobalamina, en un ciclo biológico que produce metano. El cobalto también interviene en el funcionamiento de algunas enzimas (Rayner-Canham, 2000).

Se ha reportado que el cobalto es un elemento esencial para el crecimiento de muchas especies de algas marinas, incluyendo diatomeas, crisofitas y dinoflagelados. En dosis excesivas, resulta en una gran variedad de efectos adversos, es decir, en altas concentraciones se vuelve tóxico tanto para humanos como para animales y plantas acuáticas y terrestres (Nagpal, 2004 en Gál *et al.*, 2008).

Los efectos tóxicos del cobalto sobre la salud humana que han sido mejor caracterizados, están relacionados con el aumento de los glóbulos rojos en la sangre (policitemia), cardiomiopatías, efectos en el sistema reproductivo masculino, así como también puede causar asma, neumonía y otras dificultades respiratorias (Haga *et al.*, 1996; USEPA, 2005 en Gál *et al.*, 2008).

NÍQUEL (Período 4, Grupo 10)

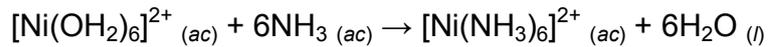
El níquel se encuentra en la naturaleza principalmente en combinación con arsénico, antimonio y azufre, en minerales como *millerita* (NiS) y en depósitos que consisten principalmente de NiSb, NiAs₂, NiAsS o NiSbS. Comercialmente, los depósitos más importantes están formados por *garnierita*, un silicato de magnesio y níquel de composición variable y ciertas variedades del mineral de hierro *pirrotita* que contienen del 3 al 5% de Ni (Cotton y Wilkinson, 1999).

El níquel presenta una coloración blanco plata, con alta conductividad térmica y eléctrica; se puede laminar, forjar y pulir. Es muy resistente al ataque por aire o agua a temperaturas comunes cuando se encuentra en forma compacta. Es también ferromagnético, pero no tanto como el hierro. El metal finamente dividido reacciona con el aire; es moderadamente electropositivo y se disuelve fácilmente en ácidos minerales diluidos. No se disuelve en ácido nítrico concentrado, ya que este reactivo produce en el níquel un estado pasivo (Cotton y Wilkinson, 1999).

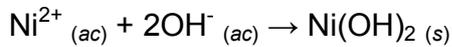
El único número de oxidación común es 2+. Casi todos los complejos de níquel tienen una geometría octaédrica, pero se conocen algunos complejos tetraédricos y cuadrados (Rayner-Canham, 2000).

Compuestos de níquel(II)

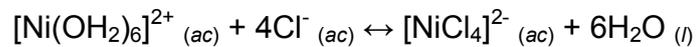
El ión hexaacuoníquel(II) tiene un color verde pálido. La adición de amoníaco produce el ión azul hexaaminoníquel(II):



El hidróxido de níquel(II) se puede precipitar como un sólido verde gelatinoso añadiendo una solución de hidróxido de sodio a una solución de una sal de níquel:



De igual forma que para el cobalto(II), los únicos complejos comunes que tienen una geometría tetraédrica son los halogenuros, como el ión azul tetracloroníquelato(II). Este complejo se forma por la adición de ácido clorhídrico concentrado al ión níquel acuoso:



Además de complejos octaédricos y tetraédricos, el níquel forma unos cuantos complejos cuadrados. Uno de ellos es el ión amarillo tetracianoníquelato(II), $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ y otro es bis(dimetilgloximato)níquel(II), $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_7)_2]$, que precipita como un sólido rojo cuando se añade dimetilgloxima a una solución de una sal de níquel, apenas alcalina por la adición de amoníaco (figura 4). La formación de este complejo rojo característico se usa como prueba para los iones níquel(II). Abreviando la dimetilgloxima ($\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_8$), un ligante bidentado, como DMGH, la ecuación de su formación sería la siguiente (Rayner-Canham, 2000):

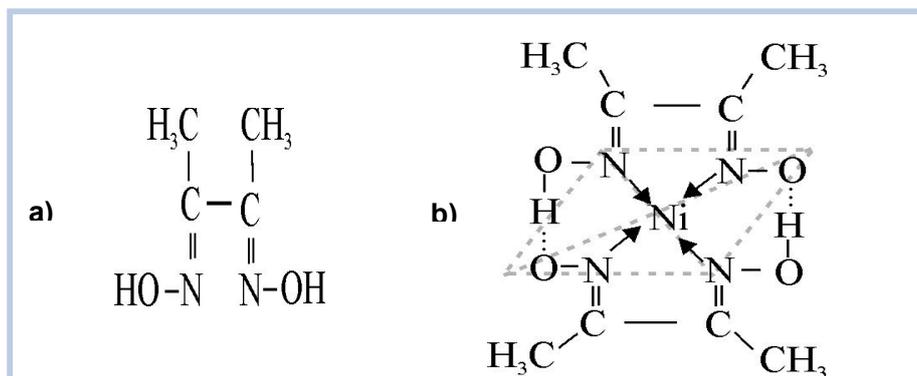
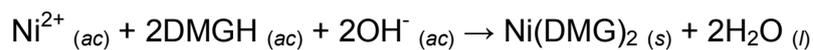


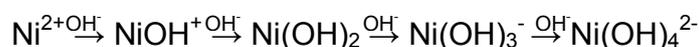
Figura 4: a) Estructura química de la dimetilgloxima; b) Estructura del complejo formado entre la dimetilgloxima y el Ni(II): bis(dimetilgloximato)níquel(II).

Aspectos geoquímicos

El níquel se encuentra en todos los suelos y puede ser liberado por emisiones volcánicas. De igual manera que el Co, frecuentemente se halla en altas concentraciones en rocas ultrabásicas, asociado con minerales de olivino, y por consiguiente, el suelo derivado de este tipo de rocas está usualmente enriquecido en el elemento. Esta condición puede variar dependiendo de la profundidad a la que se encuentre en el perfil de suelo y a los procesos pedológicos experimentados por el material parental (Gál *et al.*, 2008).

En la naturaleza, la turba es generalmente ácida debido a la presencia de varios grupos funcionales que incluyen alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos, hidróxidos fenólicos y otros. Iones níquel pueden formar complejos con los grupos funcionales superficiales de la turba tales como carboxilatos aromáticos (-COOH), e hidroxilos fenólicos (-OH) a través de reacciones de intercambio iónico. A pH alto, los grupos antes mencionados comienzan a neutralizar el medio. Aunque el H⁺ liberado por estas reacciones de intercambio podría reducir el pH final de la solución, se ha evidenciado que los protones liberados interactúan con la superficie, y de esta forma, son removidos de la solución incrementándose así el pH de la misma (Sen Gupta *et al.*, 2008).

Como sabemos, el pH del medio afecta la especiación de níquel. El Ni²⁺ forma complejos con OH⁻ de acuerdo a la siguiente secuencia:



Sin embargo, las especies hidroxiladas de níquel son formadas en cantidades apreciables sólo a valores de pH por encima de 9,5. En consecuencia, la disminución de la toxicidad del níquel con el incremento del pH no puede ser atribuido a estas especies. Es posible que este comportamiento pueda estar relacionado a la competencia existente entre Ni²⁺ y H⁺ por sitios de enlace de nitrógenos orgánicos en

el medio, entonces, a valores de pH relativamente altos (baja concentración de H^+), el níquel se acompleja con nitrógenos orgánicos solubles para formar compuestos menos tóxicos comparados con Ni^{2+} libre (Vogel, 1987; Babich *et al.*, 1983 en Gikas, 2008).

En la figura 5 podemos observar el diagrama de Eh/pH para el níquel, en el cual se muestra la movilidad de sus especies en un sistema Ni-O-H. En dicho diagrama, un campo bastante estrecho para el $Ni(OH)_2$ (pH 8-12 o 9-11 dependiendo de la actividad), separa un amplio campo de Ni^{2+} del correspondiente a la especie $HNiO_2^-$.

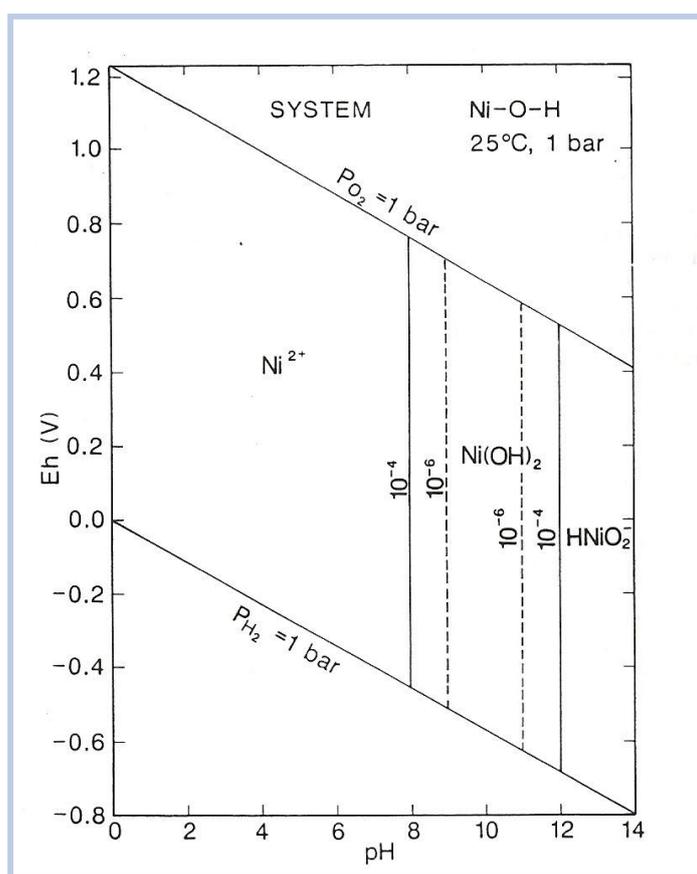


Figura 5: Diagrama de Eh/pH para el sistema Ni-O-H, mostrando la movilidad de las especies de níquel. T= 25 °C; P= 1 bar; $a_{Ni} = 10^{-4}, 10^{-6}$ (Brookins, 1988).

Aspectos biológicos

El níquel es un elemento esencial. Ha sido identificado como un componente en un número de enzimas considerable, en forma de complejos tipo porfirina, participando en importantes reacciones metabólicas tales como: ureolisis, metabolismo de hidrógeno, biogénesis de metano y acitogénesis (Hausinger, 1987 en Gikas, 2008). Numerosos estudios han hallado al níquel como un elemento traza en varios sistemas biológicos, siendo indispensable para el crecimiento de gran cantidad de microorganismos, como las cianobacterias *Oscillatoria* y las *Pseudomonas flava* (Van Baalen *et al.*, 1981; Mulrooney *et al.*, 2003 en Gikas, 2008).

Como el resto de los elementos esenciales, estimula el crecimiento bacteriano a concentraciones relativamente bajas, mientras que a concentraciones relativamente altas tiene efectos tóxicos sobre los organismos (Gikas, 2008). También, ciertos árboles tropicales concentran níquel pudiendo llegar a constituir hasta el 15% de su masa seca (Rayner-Canham, 2000).

ANTIMONIO (Período 5, Grupo 15)

El antimonio es un elemento de ocurrencia natural. Este metaloide se encuentra presente naturalmente como *estibnita* (Sb_2S_3) y *valentinita* (Sb_2O_3). El antimonio puede obtenerse por condensación rápida de los vapores alótropos amarillos que probablemente contienen moléculas tetraédricas de Sb_4 . Estas formas pueden ser transformadas en otras mucho más estables, las cuales son brillantes y tienen un aspecto metálico (Cotton y Wilkinson, 1999).

Puede existir en una variedad de estados de oxidación como -3, 0, +3 y +5. Sin embargo, en muestras geoquímicas, biológicas y de interés ambiental, se encuentra principalmente en dos estados de oxidación (III y V) (Steely *et al.*, 2007).

Compuestos de antimonio

Puede reaccionar por calentamiento al aire formando óxidos, reaccionan en forma directa con los halógenos y algunos de los no metales como el azufre. Los ácidos no oxidantes no generan ningún efecto sobre el antimonio; por el contrario, en presencia de HNO_3 se forma el trióxido de antimonio (Cotton y Wilkinson, 1999).

Todos los tricloruros y trifluoruros de antimonio reaccionan con iones haluro para formar aniones complejos tales como $[\text{SbF}_5]^{2-}$, $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ y $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$. Los poliedros que conforman estas moléculas son irregulares, ya que en todos los casos los átomos “metálicos” poseen pares de electrones solitarios en sus capas de valencia. El ión $[\text{SbF}_5]^{2-}$ es Ψ -octaédrico, mientras que el ión $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ posee una estructura formada por dos pirámides trigonales que comparten un vértice axial y con una posición ecuatorial vacante en cada uno de ellos (figura 6a).

En ninguno de los compuestos con estequiometría MSbF_4 (donde $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{TI}$) existe el ión SbF_4^- como tal. En el caso del KSbF_4 se ha demostrado que existe el ión polinuclear $\text{Sb}_4\text{F}_{16}^{4-}$, formalmente constituido por unidades SbF_5 Ψ -octaédricas (figura 6b) (Cotton y Wilkinson, 1999). El símbolo Ψ indica que el átomo central posee además de los enlaces un par de electrones solitarios.

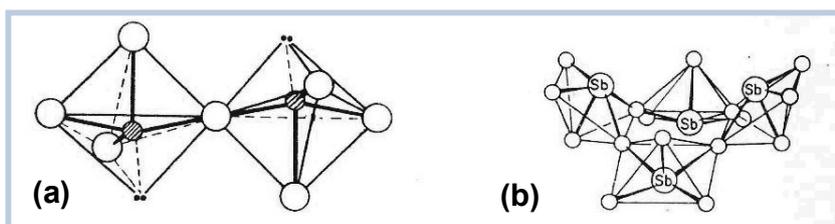
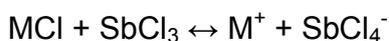


Figura 6: (a) Estructura del ión $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$; (b) Estructura del anión $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]^{4-}$ en el KSbF_4 (Cotton y Wilkinson, 1999)

El SbCl_3 se comporta como un aceptor de Cl^- muy efectivo. El SbCl_3 fundido disuelve numerosos cloruros, dando lugar a la formación de soluciones conductoras:



El tricloruro de antimonio es algo soluble en agua, formando soluciones límpidas, de las cuales precipitan por dilución oxicluros tales como SbOCl y $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Sin embargo, no existen pruebas concretas acerca de la existencia de iones simples Sb^{3+} en solución. En el pentafluoruro de antimonio, cada Sb se encuentra rodeado octaédricamente por seis átomos de flúor, dos de los cuales se encuentran compartidos por dos octaedros adyacentes (Cotton y Wilkinson, 1999).

El trióxido de antimonio se obtiene por interacción directa entre el metal y el oxígeno. La forma sólida involucra un reticulado molecular constituido por moléculas de Sb_4O_6 , que poseen estructuras tetraédricas. Es insoluble en agua, en HNO_3 diluido y en H_2SO_4 diluido, disolviéndose en cambio en HCl y en ciertos ácidos orgánicos. El Sb forma los sulfuros Sb_2S_3 y Sb_2S_5 , que pueden obtenerse por combinación directa de los elementos o tras pasar H_2S por soluciones de Sb(III) o Sb(V). El Sb_2S_3 posee una estructura polimérica del tipo "cinta" en la cual cada átomo de Sb y cada átomo de S se encuentra unido a tres átomos del tipo opuesto, conformando pirámides SbS_3 y SSb_3 interconectadas entre sí (Cotton y Wilkinson, 1999).

Las sales de antimonio forman fácilmente complejos con numerosos ácidos. En estos compuestos, el Sb constituye el núcleo de un anión, como por ejemplo $[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]^-$, $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ y $[\text{Sb}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5]^-$. El tartrato de antimonio y potasio es una de las sales de Sb más común soluble en agua. La estructura del tartrato involucra tres átomos de oxígeno del anión orgánico (que queda con un grupo COOH libre) y un par de electrones solitarios ocupando cada una de las cuatro posiciones restantes de la esfera de coordinación (Cotton y Wilkinson, 1999).

Basados en su gran radio iónico y su baja densidad de carga, el antimonio podría estar octaédricamente coordinado con el oxígeno en sus compuestos más que tetraédricamente (Filella *et al.*, 2002^b).

Aspectos geoquímicos

Altas concentraciones de antimonio son generalmente asociadas con altas concentraciones de arsénico en menas de sulfuros, por lo que ha sido propuesto para utilizarlo como trazador o “pathfinder” para oro, confirmando así la naturaleza calcófila de este elemento.

El antimonio se presenta en dos estados de oxidación en las aguas naturales, por lo que su comportamiento se ve afectado por los cambios en las condiciones redox de dicho ambiente. Sb(V) es la especie predominante en sistemas oxigenados y el Sb(III) es común en sistemas anóxicos. Se ha encontrado Sb(III) en aguas óxicas, por lo que se ha asociado su presencia a la actividad biológica. Sin embargo, el Sb(III) puede persistir en estos ambientes por cortos períodos de tiempo ya que es completamente oxidado en presencia de oxihidróxidos amorfos de hierro y de manganeso (Filella *et al.*, 2002^a ; Filella *et al.*, 2002^b).

En las aguas naturales, la materia orgánica presente probablemente juega un rol estabilizante. El antimonio forma complejos con ligandos de bajo peso molecular, los cuales tienen grupos funcionales oxigenados; a su vez estos grupos son los principales sitios de acomplejamiento presentes en las sustancias húmicas (Filella *et al.*, 2002^a ; Filella *et al.*, 2002^b).

En el diagrama de Eh-pH (figura 7) se observa que el antimonio se encuentra bajo la forma de las especies solubles Sb(OH)_6^- en sistemas óxicos y Sb(OH)_3 en zonas anóxicas y a valores de pH similares a las halladas en los sistemas naturales. Bajo condiciones reductoras, y en la presencia de sulfuros, se forma la estibnita ($\text{Sb}_2\text{S}_{3(s)}$) a valores de pH de bajos a intermedios. A valores elevados de pH, la especie SbS_2^- reemplaza a la estibnita.

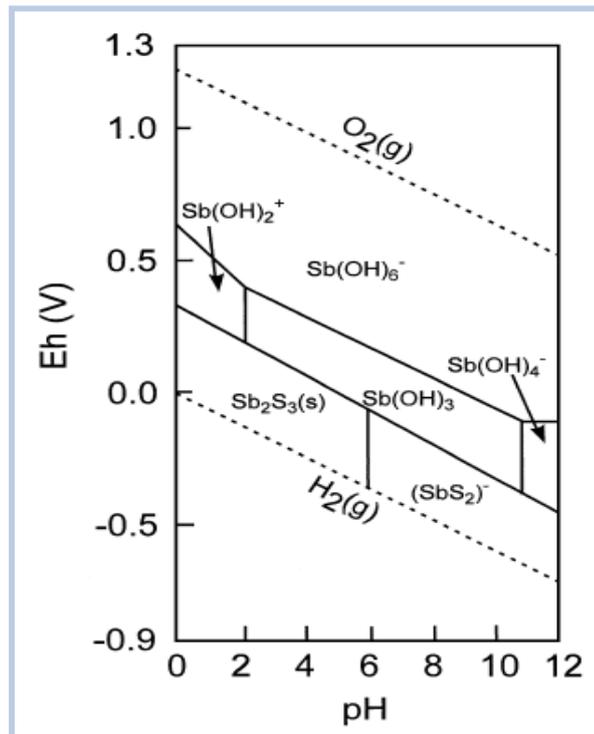


Figura 7: Diagrama de Eh/pH para el sistema Sb-S-H₂O, mostrando la movilidad de las especies de antimonio. T= 25 °C; P= 1 bar; [Sb]= 10⁻⁸ mol/L; [S]= 10⁻³ mol/L (Filella *et al.*, 2002^b).

El SbO₂⁺ es la especie existente en solución bajo condiciones muy ácidas, mientras que el [Sb(OH)₆]⁻ es la principal especie presente en condiciones medianamente ácidas, neutras y alcalinas.

Aspectos biológicos

El antimonio usualmente está presente a niveles menores que 1,0 µg/g en los tejidos humanos. No tiene una función biológica conocida y, de manera similar al arsénico, es tóxico. Las especies trivalentes se han reportado como las más tóxicas respecto a las formas pentavalentes (Filella *et al.*, 2002^a).

URANIO (Serie Actínidos, Período 7, Grupo 6)

El uranio es un elemento radiactivo presente en forma natural. Forma parte de las rocas, tierra, aire y el agua y se halla en la naturaleza en forma de minerales, pero nunca como metal. El uranio metálico es de color plateado con superficie gris. El uranio natural es una mezcla de tres isótopos llamados U-234 (^{234}U), U-235 (^{235}U) y U-238 (^{238}U).

Compuestos de uranio

El uranio es uno de los elementos más densos y presenta tres modificaciones cristalinas. Es químicamente reactivo y se combina directamente con la mayoría de los elementos. Al aire, la superficie de este elemento se convierte rápidamente en una película de color amarillo y luego pasa a color negro (Cotton y Wilkinson, 1999).

El uranio en polvo es pirofóbico. La reacción con el agua es compleja. El uranio se disuelve rápidamente en ácido clorhídrico y en ácido nítrico, pero lentamente en los ácidos sulfúrico, fosfórico o fluorhídrico. No es afectado por los álcalis y con el hidrógeno forma el hidruro correspondiente (Cotton y Wilkinson, 1999).

Los principales estados de oxidación del U son +4 y +6. El U(IV) es razonablemente estable en solución. La química más importante del estado +6 en sólidos y soluciones es la de los dioxi iones (MO_2^{2+}). Los iones dioxi son bastante estables con respecto a la fuerza de los enlaces M-O. A diferencia de otros oxi iones, pueden mantenerse a través de una diversidad de cambios químicos, y se comportan como cationes.

Aspectos geoquímicos

En el suelo, el uranio se encuentra en concentraciones típicas de unas pocas partes por millón (ppm). El uranio entra al agua al disolverse, por erosión de suelo y rocas, o

en liberaciones de plantas que lo procesan. Las partículas más grandes se depositan en el fondo de lagos, ríos y lagunas y se juntan con el uranio que ocurre ahí en forma natural. En sistemas acuáticos naturales el uranio es estable como U(IV) o U(VI), dependiendo de las condiciones redox, estando presente disuelto, particulado o como especies orgánicas e iorgánicas. Las especies oxidadas hexavalentes son altamente solubles y transportadas como el ión uranilo (UO_2^{2+}), usualmente acompañado con los aniones mayoritarios. Por lo tanto, el uranio es un elemento presente en todas partes particularmente en aguas superficialmente oxigenadas (Schöner, 2007).

En la figura 8, se observa la predominancia de la especie UO_2^{2+} bajo condiciones oxidantes y para valores de pH bajos a intermedios.

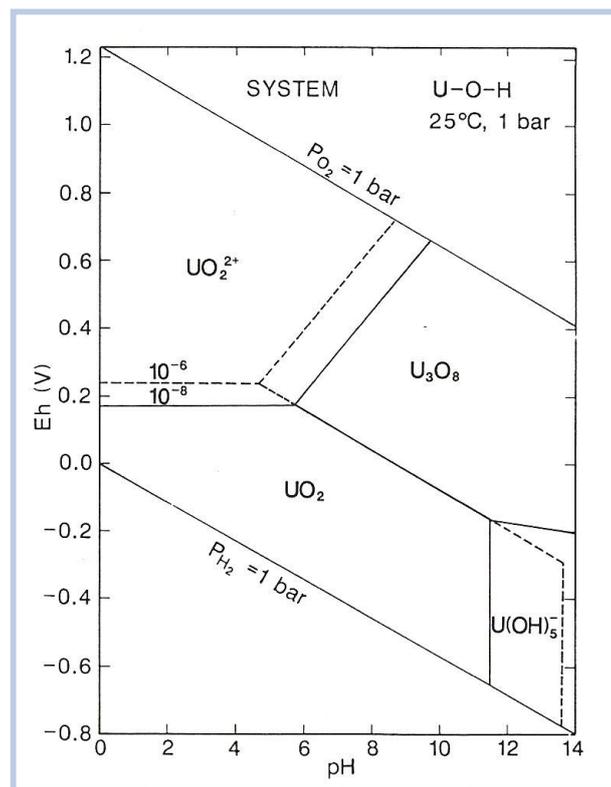


Figura 8: Diagrama de Eh/pH para el sistema U-O-H, mostrando la movilidad de las especies de uranio. T= 25 °C; P= 1 bar; $a_{\text{U}}= 10^{-6}$, 10^{-8} (Brookins, 1988).

También llama la atención el amplio campo de ocurrencia del U_3O_8 , lo cual podría explicar los grandes depósitos de uranio de origen aparentemente sedimentario, asociados con hematita y pitchblenda cogenéticas (Brookins, 1988).

La movilidad del uranio está controlada en gran parte por la composición de las aguas subterráneas, las cuales pueden contener ligandos acomplejantes de U(VI); naturales o contaminantes, tales como carbonatos, iones fosfato y sulfato y quelatantes orgánicos. Minerales de U(IV) conocidos son apenas solubles bajo condiciones reductoras. Por tanto, la precipitación reductiva de minerales de uranio es considerada el mecanismo más viable (Schöner, 2007).

Sin embargo, la adsorción por plantas o sustratos orgánicos también se cree importante. Básicamente, la fijación inicial puede deberse a fenómenos de adsorción más que a precipitación reductiva. Considerando la fijación de uranio en sólidos, la adsorción más efectiva del catión uranilo ocurre a condiciones de pH ligeramente ácidas a neutras (Langmuir, 1978; Duff y Amrhein, 1996 en Schöner, 2007).

Óxidos de hierro, tales como goethita y ferrihidrita, son considerados como las fases adsorbente inorgánicas más importantes para la adsorción de U(VI) debido a su ubicuidad en las aguas y sedimentos. Sin embargo, el carbono orgánico es el mejor aliado en el enlace con uranio tanto en suelos como en sedimentos y especialmente en turberas. Aunque la adsorción de uranio en turberas puede ser bastante alta, este es un proceso normalmente irreversible (Duff y Amrhein, 1996 en Schöner, 2007).

ANTECEDENTES RELACIONADOS CON EL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

En la presente sección se hará un breve recorrido a través de las investigaciones previas más importantes que se encuentran vinculadas con estudios de adsorción de metales pesados sobre material carbonáceo y sobre sustancias húmicas. Para

facilitar su lectura y entendimiento dichas investigaciones serán divididas en internacionales y nacionales.

Investigaciones internacionales

Ong y Swanson (1966) estudiaron la adsorción de cobre sobre la turba, lignito y un carbón bituminoso, con soluciones diluidas y concentradas de cobre en un rango de 0-1500 ppm y haciendo variaciones en el pH de las soluciones. De esta forma, pudieron concluir que el pH es un factor importante ya que controla la movilidad de las especies iónicas, ya sea porque a valores bajos se inhibe la adsorción debido a la competencia entre los cationes y protones por los sitios activos, o porque a valores altos de pH puede ocurrir la precipitación de las especies. El proceso de carbonificación disminuye la capacidad de adsorción por la pérdida de grupos funcionales.

Nakashima (1992) estudió experimentalmente las interacciones entre soluciones ácidas de iones uranilo y dos muestras de lignito (uno terciario y otro cretácico), a temperaturas entre 20 y 250 °C, con la finalidad de elucidar la evolución diagenética en sistemas uranio-lignito. A temperatura ambiente, el lignito terciario (rico en grupos carboxílicos) acomplejó rápidamente al uranilo con liberación de protones. Consideró que dicho acomplejamiento se debió principalmente a intercambio catiónico. Por su parte, el lignito cretácico es pobre en grupos carboxílicos y no mostró formación de complejos a temperatura ambiente pero si a altas temperaturas (45-250 °C), por lo que sugiere que el mecanismo de acomplejamiento en este caso es diferente a intercambio catiónico y está más relacionado a reducción de uranio (primero por deshidrogenación y luego por descarboxilación de complejos uranilo-carboxilo). Concluyó que estos materiales exhiben eficiencias variadas en la extracción de uranio de soluciones acuosas, de acuerdo a su grado de evolución diagenética natural

Ho *et al.* (1995) realizaron experimentos de remoción de níquel (en forma de sulfato) de soluciones acuosas utilizando la turba como adsorbente y en un rango de pH entre 2 y 7. Encontraron que a mayor concentración de metal adsorbido disminuía el pH, lo cual se debe al intercambio iónico experimentado, en donde el níquel desplaza al hidrógeno en la superficie de la turba, aumentando así la cantidad de protones libres en el medio. El intervalo de pH óptimo estuvo entre 4 y 7. Los resultados se ajustaron a las isothermas de Langmuir y Freundlich.

Allen *et al.* (1996) probaron y evaluaron adsorbentes seleccionados que incluyeron turbas, lignito turbas carbonizadas y carbones activados, para remover metales contaminantes. Los metales escogidos para la investigación en sistemas de componente simple fueron Cd y Cu. Encontraron bajas capacidades de adsorción en las turbas y lignitos carbonizados, considerando que estos resultados se deben a que la mayoría de los grupos funcionales asociados con enlaces a iones metálicos son “quemados” durante el proceso de carbonizado. Los datos de adsorción obtenidos se ajustaron bien a la isoterma de Langmuir.

Brown *et al.* (2000) realizaron una revisión de estudios realizados en diferentes partes del mundo a través del tiempo, en los cuales se usaron turbas para remover metales de aguas residuales. Basándose en los resultados de dichos estudios señalan que la utilización de estos materiales en la remoción de metales pesados constituye un método bastante simple, efectivo y económico; además, resumen los principales mecanismos propuestos para explicar el enlace entre los metales y las turbas con teorías que incluyen intercambio iónico, adsorción superficial, quimisorción, acomplejamiento. Establecen que el pH juega un papel fundamental en la adsorción de iones y que, de manera general, para la mayoría de los iones divalentes el rango óptimo de pH es entre 3,5 y 6,5.

Filella *et al.* (2002^b) en la segunda parte de una serie de artículos publicados, discuten las principales características de la química del antimonio en solución y las relacionan con su comportamiento en las aguas naturales. En su revisión, los autores

combinan datos obtenidos en estudios de equilibrio en solución tradicionales, con la información acerca de las interacciones del antimonio con la materia orgánica natural y las partículas inorgánicas, de estudios con una orientación más ambiental.

Prado y Airoidi (2003) estudiaron la adsorción de cationes divalentes (Cu, Ni, Co y Zn) sobre dos ácidos húmicos distintos, uno extraído de una turba en un suelo y el otro de origen comercial. Los ácidos húmicos extraídos de la turba presentaron una adsorción de cationes mucho mayor que la observada para el ácido comercial. El proceso de adsorción para ambos ácidos fue espontáneo y entrópicamente favorecido. Señalan que el aumento en la entropía puede deberse a la liberación de protones durante el proceso de interacción. El orden de adsorción que determinaron es el siguiente: Cu>Ni>Co>Zn para los ácidos húmicos provenientes de la turba, y Ni>Cu>Zn>Co para el ácido húmico comercial. Los datos experimentales se ajustaron bastante bien a la isoterma de Langmuir.

Pehlivan y Arslan (2006) compararon la capacidad de adsorción de lignitos, sustancias húmicas naturales y comerciales para Zn^{2+} y Cd^{2+} . La sorción depende fuertemente del pH, del origen del lignito y de la naturaleza del metal. Señala que el proceso de adsorción con sorbentes naturales es muy efectivo especialmente en el caso de contaminantes en bajas concentraciones en el agua. De los dos iones estudiados, encontraron que el Cd^{2+} es el que forma el complejo más estable con las sustancias húmicas, seguido del Zn^{2+} . Demostraron que la remoción efectiva de los metales ocurre a valores de pH entre 5 y 5,7. La dependencia de la adsorción a las condiciones de pH es indicativa del importante rol que cumplen los grupos carboxilos en las muestras de lignito, pero no para las sustancias húmicas.

Mizera *et al.* (2007) investigaron la sorción de Cs, Co y Eu en mezclas de sorbentes (carbones de bajo rango con quitosán). Los resultados obtenidos en el estudio señalan que el uso del quitosán como un sorbente auxiliar mejoró el desempeño de los carbones para la inmovilización de los metales solubles. Sin embargo, en los casos en los que la interacción del quitosán con los sitios de enlace del carbón fue

más fuerte que la de las especies metálicas, la presencia del quitosán deterioró la capacidad de adsorción del carbón de bajo rango utilizado (lignito).

Schöner *et al.* (2007) evaluaron la eficiencia de ambientes de turberas para el atrapamiento y acumulación de uranio. En los sustratos investigados, el uranio se encontró predominantemente distribuido en fracciones lábiles a moderadamente móviles (adsorción, sorción, acomplejamiento), y es removilizado en más del 80% en promedio. La variación de los resultados de este estudio indicó que el uranio se enlaza a múltiples sitios y que algunos cambios en el ambiente que se traducen en cambios en el pH o Eh pueden causar la liberación de uranio. El enriquecimiento elevado de uranio en turberas naturales sugiere que las turberas construidas pueden ser utilizadas exitosamente en la purificación de aguas.

Steely *et al.* (2007) investigaron la distribución de las especies Sb(III) y Sb(V), en un huerto de manzanas expuesto a pesticidas que contenían arsenato de plomo, al tiempo que identificaron al antimonio acomplejado por los ácidos húmicos presentes en esos suelos contaminados. En su estudio, encontraron que los pesticidas utilizados son una forma de introducción de Sb a los suelos y que los ácidos húmicos tienen una gran capacidad para acomplejar fuertemente al antimonio. Concluyen que los ácidos húmicos son muy importantes en los suelos, ya que podrían facilitar la remediación de suelos contaminados con Sb al removerlo por completo o al oxidarlo llevándolo a una forma química menos tóxica (de Sb(III) a Sb(V)).

Gál *et al.* (2008) revisaron varios aspectos de la química ambiental, relacionados al transporte y destino del cobalto a través de las diversas interfases en el ambiente y discutieron su toxicología y potencial para su biomagnificación y acumulación en la cadena alimentaria. Establecen que parámetros como la presencia de materia orgánica, de minerales de arcilla, de iones acomplejantes, la adsorción, las condiciones de Eh y pH del medio, son fundamentales en la biodisponibilidad del cobalto; y que de todos ellos, el más importante en el ambiente terrestre es el pH.

Havelcová *et al.* (2008) llevaron a cabo experimentos de sorción de Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} y Cd^{2+} en lignito y sustancias húmicas sólidas (huminas y ácidos húmicos). Encontraron que los cationes y protones compiten por sitios de enlace en el lignito. En regiones más básicas (pH cerca de 4 para Cu^{2+} , 5 para Cd^{2+} y Pb^{2+} , y 7 para Zn^{2+}), el pH comienza a disminuir luego del equilibrio con el metal debido a que los protones liberados fueron intercambiados con cationes metálicos. A pH altos (cerca de la región neutra), los cationes en solución acuosa están sujetos a hidrólisis y a concentraciones suficientes de metal pueden precipitar sus hidróxidos. Como era de esperarse, la eficiencia general de la adsorción para todos los metales mencionados aumentó con el incremento del pH. De acuerdo a su afinidad para la adsorción en el lignito, el orden máximo de adsorción fue $\text{Pb} \gg \text{Cu} \geq \text{Cd} > \text{Zn}$.

Koivula *et al.* (2008) estudiaron la capacidad de adsorción Pb, Cr, Cu y As en turbas, con el pH ajustado a condiciones ácidas, con la finalidad de evaluar la posibilidad de usar turbas como capas barrera en el fondo de estructuras de rellenos de residuos industriales. Los estudios de adsorción se hicieron por dos métodos (test tipo batch y test de columna). Los resultados del test batch estuvieron influenciados por el hecho de que los 4 metales se hallaban en la misma solución, por lo que se evidenció una fuerte competencia entre los metales por los sitios de adsorción en la muestra. En el test de columna, los metales fueron fuertemente adsorbidos a la superficie de la muestra y comenzaron a migrar más profundo sólo cuando todos los sitios de adsorción superficiales estuvieron llenos. Señalan que el test tipo batch no describe muy bien la adsorción en turbas compactadas y que el test de columna debería ser usado en su lugar, porque este representa mejor las condiciones reales.

Sen Gupta *et al.* (2008) caracterizaron turbas irlandesas en términos de su área superficial, porosidad y volumen de poro. Además, evaluaron su adsorción para Cu^{2+} y Ni^{2+} bajo condiciones dinámicas y de equilibrio, tanto en soluciones de soluto simple como en mezclas binarias. También estudiaron la regeneración de las turbas usando HCl y EDTA. La adsorción de los metales se encontró dependiente del pH del sistema; en ambos sistemas, la adsorción aumentó en la medida que se

incrementaba el pH de la solución, lo cual puede ser explicado por la competencia entre los metales y los protones liberados. La máxima adsorción para los dos cationes ocurrió a un pH de 4,5. En su estudio indican que en la turba existen sitios de adsorción fuerte y débil. En el sistema de soluto simple y en la mezcla binaria, los resultados mostraron que la adsorción de cobre es mayor que la de níquel ya que el cobre se adsorbe tanto en los sitios fuertes como débiles, mientras que el níquel sólo lo hace en los sitios de adsorción fuertes. Los datos experimentales se ajustaron bien al modelo de Langmuir.

Investigaciones nacionales

Benzo (2005) realizó experimentos de sorción y desorción en ácidos húmicos para los elementos Fe, Cr, Pb, Cu, Zn y Ni, a distintos valores de pH (4, 5 y 6). Los resultados mostraron que el orden de sorción de los metales a pH 4 y 5 fue: Fe>Cr>Pb>Cu>Zn>Ni; y para pH 6 fue: Fe=Cr=Pb=Cu>Zn>Ni. Dicho orden fue relacionado con la fuerza del enlace químico entre los metales y los ácidos húmicos y fue explicado mediante interacciones electrostáticas, considerando el potencial iónico de cada catión. A medida que se aumentó el pH de 4 a 6, la concentración del metal disminuyó por la formación de especies hidrolizadas y al cambio en la estructura del ácido húmico.

Martínez (2008) comparó el efecto de la maduración de las turbas, provenientes de los manglares de Morrocroy, sobre su capacidad de adsorción de los metales pesados Cd, Zn y Cu. El orden máximo de adsorción obtenido tanto para la turba original como para el producto madurado, fue: $Cu^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}$. En su estudio estableció que las turbas más superficiales, con alto contenido de grupos funcionales y con una gran área superficial, presentan una mayor capacidad de adsorción que las turbas más profundas que han empezado a sufrir un proceso de carbonificación, en el cual la compactación y la pérdida de grupos funcionales conducen a una disminución de la capacidad de adsorción. Demostró que las turberas constituyen filtros naturales que retienen metales, actuando como barreras contra la

contaminación y previniendo la movilización de estos elementos en los sistemas naturales bajo condiciones de pH cercanas a la neutralidad.

Una vez expuesta la revisión bibliográfica y los principales antecedentes que sustentan el trabajo, se procede a describir la metodología experimental para llevar a cabo el proyecto de investigación propuesto.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con la finalidad de cumplir con los objetivos propuestos en el presente proyecto de investigación, la metodología experimental constó principalmente de tres etapas: una etapa de oficina que consistió en la revisión bibliográfica y en la planificación de una salida de campo; una segunda etapa relacionada al trabajo de campo, en la cual se recolectaron las muestras de turba; y una tercera etapa que consistió en el trabajo de laboratorio y por consiguiente, el tratamiento físico y experimentos realizados sobre las muestras de turba del Golfete de Cuare.

Etapas de oficina

En esta etapa fue realizada una revisión bibliográfica referente a las turbas y carbones (composición, formación y preservación), a los fenómenos de adsorción que experimentan dichos materiales y al comportamiento de los metales pesados en el ambiente. También se llevó a cabo la planificación de la salida de campo a Chichiriviche, Estado Falcón, para establecer la metodología de captación y preservación de las muestras colectadas.

Etapas de campo

Las muestras de turba se tomaron en el Parque Nacional Morrocoy (estado Falcón), específicamente en la localidad de Boca del Zorro (coordenadas E581799, N1204600) (figura 9) en una depresión de alrededor de 2m², con abundante acumulación de materia orgánica y cerca de 1,50 m de profundidad. El área se encontraba bastante inundada (con una profundidad de 4 - 5 cm por encima del material carbonáceo) y en sus aguas se observó una capa aceitosa flotando, correspondiente a los compuestos grasos de la materia orgánica en descomposición.

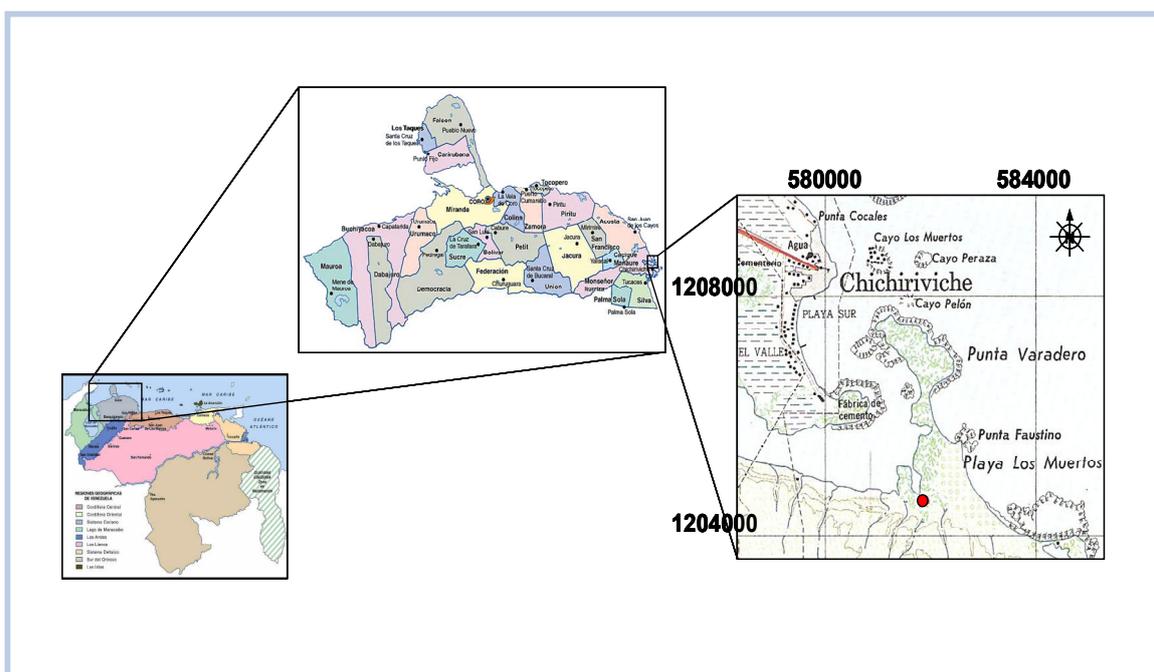


Figura 9: Ubicación de la zona de muestreo en Boca del Zorro, Parque Nacional Morrocoy (E581799, N1204600). Estado Falcón, Venezuela.

Los parámetros fisicoquímicos medidos mostraron una temperatura ~ 38 °C, un pH igual a 5,8 y un potencial redox de alrededor de -400 mV. En dicha depresión se recolectaron, con la ayuda de una pala, aproximadamente 15 Kg. de turba (en húmedo) (figura 10). El material colectado se almacenó en bolsas plásticas transparentes de 50 x 70 cm con una capacidad estimada de 5 Kg c/u. Dichas bolsas fueron debidamente identificadas y mantenidas refrigeradas hasta su llegada al laboratorio donde fueron secadas al aire durante alrededor de 3 semanas, en bañeras plásticas grandes (figura 11).

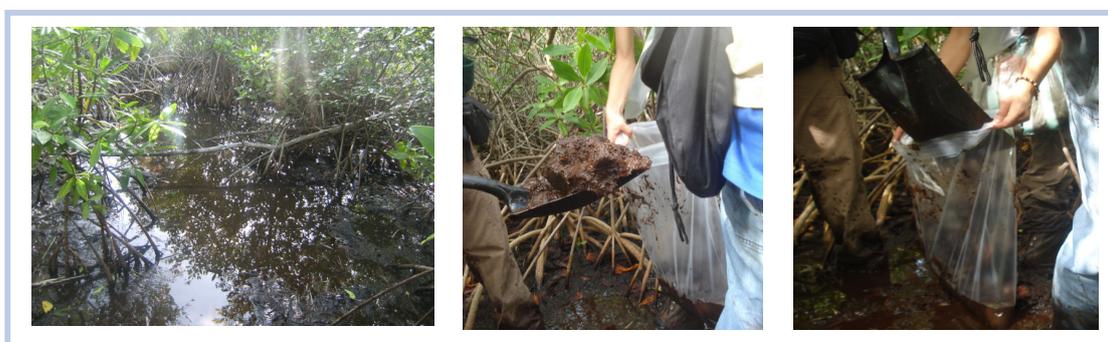


Figura 10: Recolección de las muestras de turba.



Figura 11: Muestras de turba colocadas en bañeras plásticas para facilitar su secado al aire.

La principal fuente de materia orgánica en la depresión es la vegetación de manglar presente en la zona, la cual está constituida principalmente por una especie de mangle rojo denominado *Rizophora mangle* y también por *Avicennia nitida* (figura 12). El muestreo no fue probabilístico ya que la selección de las muestras no fue realizada al azar. El criterio empleado para dicha selección estuvo basado en el grado de humificación de la turba y en la accesibilidad a la zona de muestreo.



Figura 12: Manglares presentes en la zona de muestreo: *Rizophora mangle* y *Avicennia nitida*.

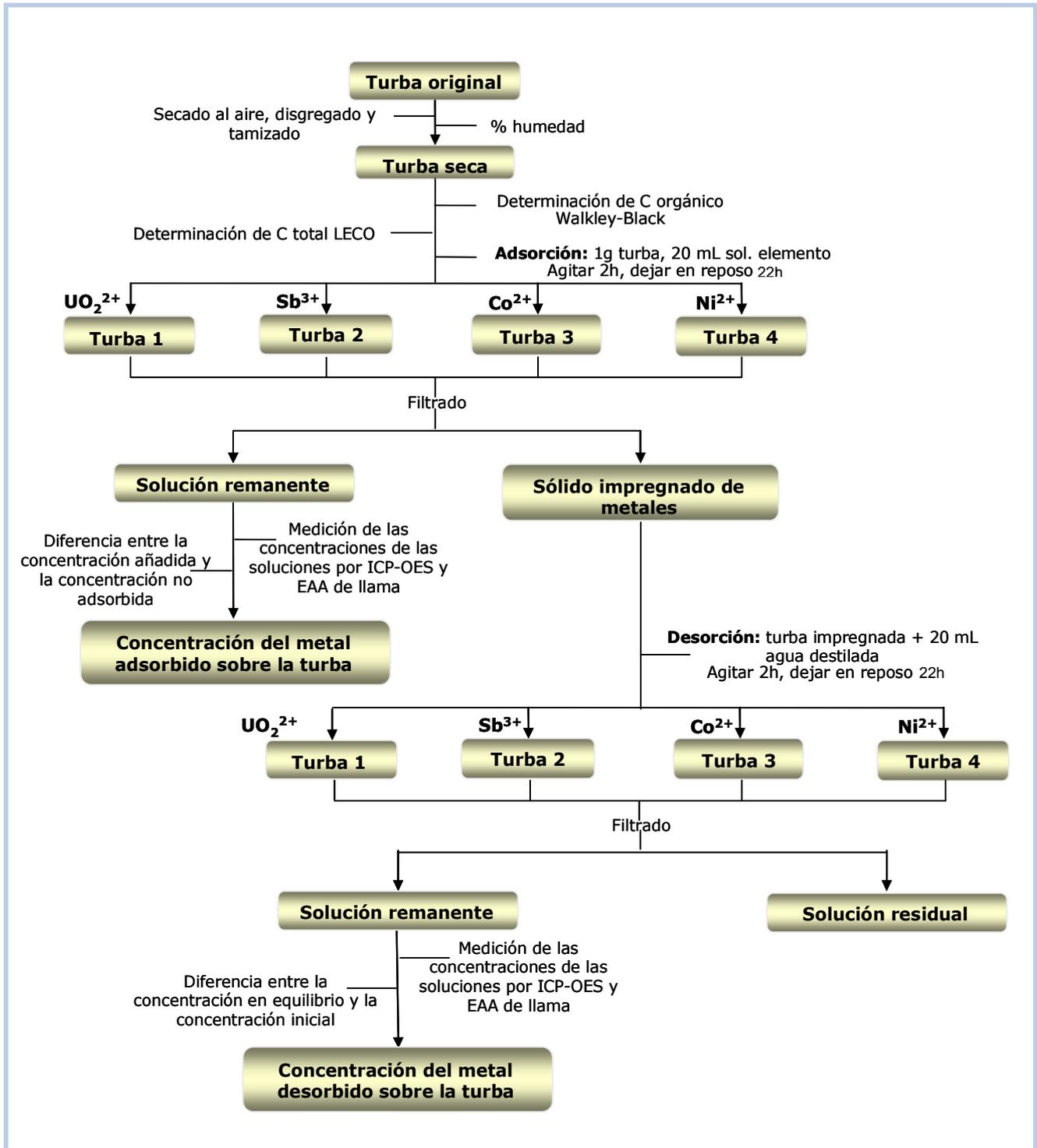


Figura 13: Diagrama de flujo que representa la etapa experimental de la propuesta.

Etapa experimental

La etapa experimental comprendió una fase de tratamiento físico de las muestras, continuando con la determinación de carbono orgánico mediante la técnica colorimétrica de Walkley-Black, la determinación de carbono total con un equipo LECO modelo C-144, seguido de una fase de ensayos de adsorción de U, Sb, Co y Ni sobre las turbas y finalmente una fase de ensayos de desorción de los mismos elementos (figura 13).

El tratamiento físico de las muestras consistió en el secado de las mismas al aire durante 3 semanas, su disgregado a mano retirando cuidadosamente todos aquellos restos vegetales que se encontraban poco alterados y reconocibles a simple vista (troncos, raíces grandes, tallos, hojas) y por último el tamizado a través de tamices de 18, 60 y 120 mallas (1 mm, 125 µm y 250 µm respectivamente) con la finalidad de separar la mayor cantidad de raíces posible. Luego de ello se homogeneizó muy bien y una vez realizado esto, se procedió a determinar el porcentaje de humedad en la muestra.

Determinación de humedad: se colocó 1,0 g de muestra dentro de un crisol previamente pesado; posteriormente el material fue llevado a la estufa a una temperatura de 105 °C, durante 120 min, período luego del cual se enfrió dentro de un desecador para su posterior pesada. Luego de ello, el crisol fue introducido nuevamente en la estufa por 10 min. Culminado dicho tiempo, se sacó de la estufa, se enfrió en el desecador y se pesó de nuevo; procedimiento que fue realizado hasta que se alcanzó peso constante.

La determinación del contenido de humedad se realizó por cuadruplicado y se obtuvo a partir de la siguiente fórmula:

$$\%H = \frac{(P_o - P_f)}{P_o} \times 100$$

Ecuación 4: Fórmula para la determinación de humedad. %H= porcentaje de humedad; Po= peso inicial de la muestra; Pf= peso final de la muestra después de alcanzar peso constante.

Determinación de carbono orgánico fácilmente oxidable mediante la técnica colorimétrica de Walkley-Black: para la determinación del carbono orgánico contenido en el material carbonáceo recolectado en la campaña de muestreo realizada, se tomaron 0,30 g de turba seca en una fiola de 250 mL a los cuales les fue añadido 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,17 M y 10 mL de H_2SO_4 concentrado, agitando vigorosamente por alrededor de 1 min. Se dejó en reposo hasta que alcanzara temperatura ambiente (aproximadamente 30 min) y luego de este tiempo se completó con agua destilada hasta un volumen de 150 mL. Habiendo dejado la solución en reposo de un día para otro, se trasvasó el sobrenadante a una celda de cuarzo y se procedió a medir el porcentaje de transmitancia a una longitud de onda de 585 nm, correspondiente al Cr^{3+} , en el equipo Spectronic 20 (García y Ballesteros, 2005).

La curva de calibración fue realizada a partir de patrones de sacarosa preparados con alícuotas de 5, 10, 15, 20, 25 y 50 mL de una solución de sacarosa al 5% m/v, en balones de 100 mL. De cada una de las soluciones preparadas se tomaron 2 mL y se siguió el mismo procedimiento llevado a cabo para la muestra de turba. Todo el proceso fue realizado por cuadruplicado para el tratamiento estadístico de los datos.

Determinación de carbono total: para la determinación de la concentración de carbono total (C_{total}) en la muestra de turba, fue utilizado un analizador de carbono elemental marca LECO, modelo C-144 (figura 14), mediante el método de combustión seca. Para ello fueron pesados 0,10 g de turba más el reactivo catalizador en una celda de porcelana, la cual fue introducida en el horno del equipo a una temperatura de 1200 °C. La combustión total de la muestra ocurre al circular

una corriente de oxígeno en dicho horno el cual genera CO_2 , quien es medido cuantitativamente mediante un detector infrarrojo (se mide la absorción de vibración de estiramiento del doble enlace $\text{C}=\text{O}$) y posteriormente es digitalizada por un procesador el cual registra el porcentaje de carbono de la muestra observándose en la pantalla del equipo. La calibración fue realizada usando 3 patrones estándar.



Figura 14: Equipo Analizador de Carbono, marca LECO, modelo C-144.

Ensayos de adsorción de metales sobre la turba: se realizaron ensayos de adsorción de U, Sb, Co y Ni, sobre la turba para sistemas de soluto simple, que consistió en la agitación del sólido con la solución del elemento. Para ello se pesó 1g de turba en un tubo de polipropileno, que fue mezclado con 20 mL de una solución del metal de interés preparada en agua destilada, con concentraciones que varían entre 0 y 500 ppm.

El sólido se agitó con la solución del metal durante un período de dos horas, dejándolo luego en reposo hasta completar un ciclo de 24 horas. Después de este lapso se filtraron las muestras a través de un papel de filtro Advantec N°2 de 8 micras de tamaño de poro, y la solución remanente fue almacenada en recipientes plásticos

limpios y rotulados. La diferencia entre la concentración añadida y la concentración en equilibrio medida con el equipo ICP-OES (U y Sb) o por EAA de llama (Co y Ni), corresponde a la concentración adsorbida por la turba. Las soluciones se prepararon por triplicado para el tratamiento estadístico de los datos.

Ensayos de desorción de metales sobre la turba: se realizaron ensayos de desorción sobre los residuos sólidos de las turbas impregnadas en el experimento anterior con las soluciones de los metales. De igual forma, el sólido se agitó con agua destilada durante un periodo de dos horas, dejándolo luego en reposo hasta completar un ciclo de 24 horas.

Luego de transcurrido este tiempo se filtraron las muestras a través de un papel de filtro Advantec N°2 de 8 micras de tamaño de poro, y la solución remanente se guardó en envases plásticos limpios y debidamente identificados. Las soluciones se prepararon por triplicado para el tratamiento estadístico de los datos.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos durante el desarrollo de la investigación junto con la discusión de los mismos de acuerdo a los objetivos planteados. Para una mayor comprensión, están divididos en seis secciones: la primera haciendo referencia al porcentaje de humedad obtenido; la segunda enfocada en la determinación del carbono orgánico mediante la técnica colorimétrica de Walkley-Black; la tercera dirigida a la determinación del carbono total presente en la muestra haciendo uso del analizador de carbono elemental LECO; la cuarta y quinta sección en las cuales se explicará todo lo relacionado a los ensayos de adsorción y desorción; y por último una sexta sección donde se integrará toda la información presentada.

Determinación de humedad

Para la determinación de la humedad de la turba, se introdujeron las muestras en la estufa a 105 °C hasta alcanzar peso constante. De este modo, se calculó el porcentaje de humedad con la fórmula mostrada en la ecuación 4 (pág 55) y cuyos resultados se presentan en la tabla 2.

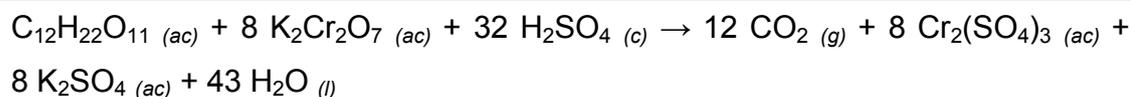
Tabla 2. Porcentaje de humedad obtenido para las muestras de turba, alcanzado el peso constante.

Muestra	Peso inicial (± 0,0001 g)	Peso final (± 0,0001 g)	% Humedad
A	1,0468	0,8372	20,0
B	1,0016	0,8028	19,9
C	1,0025	0,8050	19,7
D	1,0097	0,8128	19,5
		Promedio	19,8
		Desv. estándar	0,2

La humedad promedio que posee la turba es del $19,8 \pm 0,2\%$, la cual es casi dos veces mayor que la reportada por Martínez (2008). Dicha diferencia puede estar relacionada a que las turbas de la presente investigación fueron recolectadas a principios del año en curso y fueron secadas al aire mientras que las muestras usadas por Martínez (2008) ya tenían un año en el laboratorio y fueron secadas en una estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo que es posible tener un mayor porcentaje de humedad. Además, tal como se describió en la etapa de campo, la zona de muestreo se encontraba bastante anegada en comparación con la cubeta en la cual se realizó el muestreo anterior a éste.

Determinación de carbono orgánico mediante la técnica colorimétrica de Walkley-Black

La determinación por combustión húmeda de Walkley-Black consiste en la oxidación tanto del carbono orgánico como de otras especies oxidables por una mezcla oxidante de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) y ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), acelerada por el calor de dilución del H_2SO_4 en agua. El carbono orgánico reduce los iones Cr^{6+} amarillo - naranja del dicromato inicial a iones Cr^{3+} de color verde. Walkley y Black (1934), en Arrieche y Pacheco (1992), encontraron que por este método sólo el 75% del carbono orgánico es oxidado. El método se fundamenta en la siguiente ecuación de óxido-reducción:



Ecuación 5: Reacción química que representa la oxidación experimentada por la materia orgánica en presencia de la solución sulfocrómica. La sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) se emplea en la reacción como sustancia modelo.

El procedimiento colorimétrico, por ser espectrofotométrico, proporciona precisión, exactitud, comodidad y rapidez (Soon *et. al.*, 1991 en Arrieche y Pacheco, 1992). En éste se mide la intensidad del color verde de los iones Cr^{+3} reducido como una medida directa de la cantidad de carbono oxidado, empleando para ello curvas de calibración, donde se requiere soluciones patrones de concentración conocida, preparadas a partir de patrones primarios de sacarosa o glucosa, siendo el primero el utilizado para la determinación (García y Ballesteros, 2005). Dicho método presenta una notable ventaja respecto a la técnica volumétrica (por titulación) debido a las dificultades que se presentan en ella al momento de determinar el punto final de la valoración, teniendo como consecuencia menos errores operacionales al utilizar la colorimetría arrojando así, resultados más confiables y reproducibles.

En la tabla 3 puede observarse la absorbancia calculada a partir del porcentaje de transmitancia obtenido luego de pasar los patrones y muestras (en orden aleatorio) por el Spectronic 20. Asimismo, se presenta el porcentaje de carbono orgánico determinado en cada una de las muestras por la ecuación de regresión de la curva de calibración, elaborada previamente (apéndice 1) a partir de los patrones primarios de sacarosa preparados en un rango de concentración de 0,25-2,51%, sometidos al mismo tratamiento que las muestras y leídos a la misma longitud de onda que éstas.

Tabla 3. Determinación de carbono orgánico mediante la técnica colorimétrica del método Walkley-Black.

Ensayo	% Transmitancia	Absorbancia	% C orgánico en la muestra
M1D	63	0,201	9,1
M2D	63	0,201	9,1
M3D	59	0,229	10,5
M4D	60,5	0,218	10,0
Promedio			9,7
Desv. estándar			0,7

MnD = Muestras de turba

Tomando en consideración el porcentaje de humedad que tenía la muestra original, una vez obtenido el % *Corg* de la ecuación de regresión de la curva y habiendo corregido con el factor de dilución, se introdujo en la ecuación 6 para así reportar el % de carbono orgánico deseado sobre base seca.

$$\% Corg (b.s.) = \frac{\% CO \times 100}{100 - \% H}$$

Ecuación 6: Fórmula empleada para calcular el porcentaje de carbono orgánico en la muestra reportado sobre base seca (*b.s.*). % *H* = % humedad

De acuerdo con esto, el porcentaje de carbono orgánico obtenido para las muestras de turba recolectadas corresponde en promedio a un $9,7 \pm 0,7$ % (tabla 4). Es preciso recordar que mediante el método de combustión húmeda de Walkley y Black sólo es oxidada una fracción de todo el carbono orgánico total, es decir, aquel carbono orgánico que se encuentra menos condensado y por lo tanto es relativamente más fácil de oxidar a CO₂. En este sentido, es muy probable que el % de carbono orgánico presente en dicho material carbonáceo sea mayor que el obtenido por este método.

Determinación de carbono total

El carbono total fue determinado mediante el método de combustión seca en el equipo analizador de carbono elemental LECO, modelo C-144. El carbono total corresponde a la sumatoria del carbono orgánico y el carbono inorgánico que se encuentra en la muestra (ecuación 7a). En un ensayo preliminar, se agregó una pequeña cantidad de HCl 1M a 1,00 g de turba en un vidrio de reloj dando como resultado la ausencia de efervescencia, lo cual indica que la muestra no posee concentraciones significativas de carbonatos pudiendo así asumir que el aporte de carbono inorgánico a la sumatoria es despreciable. Por consiguiente, el carbono total

(C_{total}) medido con el equipo LECO corresponde al carbono orgánico total (COT) de la muestra (ecuación 7b).

(a) $C_{total} = COT + C_{inorgánico}$

(b) $C_{total} = COT$

Ecuación 7 (a y b): Fórmulas empleadas para calcular indirectamente el COT de una muestra a partir del C_{total} y el $C_{inorgánico}$.

Los resultados arrojados por el equipo analizador de carbono se presentan en la tabla 4. El porcentaje de carbono orgánico total fue determinado a través de la ecuación de regresión de la curva de calibración (apéndice 2), realizada con los tres patrones de concentración de carbono conocida.

Tabla 4. Determinación de carbono total mediante el método de combustión seca en el equipo LECO.

Ensayo	Peso ($\pm 0,0001$ g)	% Carbono
MT1	0,1000	22,2
MT2	0,0990	23,0
MT3	0,0999	20,6
MT4	0,1000	22,9
MT5	0,1000	20,5
	Promedio	22
	Desv. estándar	1

MTn = muestra de turba

En dicha tabla se observa que el contenido de carbono total promedio es de $22 \pm 1\%$, valor que como se mencionó anteriormente, corresponde al carbono orgánico total (o carbono total) presente en la muestra de turba recolectada.

Por otra parte, considerando que se asumió que el carbono total medido en el LECO es equivalente al carbono orgánico total de la muestra, podría decirse además, que dicho carbono orgánico total a su vez está conformado por la sumatoria del carbono orgánico menos condensado o fácilmente oxidable y por el carbono orgánico más condensado. Partiendo de este hecho, se hace posible un mejor entendimiento del resultado obtenido por la técnica colorimétrica de Walkley-Black, ya que pudo comprobarse que en efecto, únicamente una parte del carbono orgánico total contenido en la turba reaccionó con la solución sulfocrómica para producir dióxido de carbono mientras que el resto del carbono se encontraba en alguna forma mucho más compleja que no permitió su fácil oxidación.

El porcentaje típico de carbono (promedio) en una turba oscila entre 50 y 60 %, calculado sobre base seca y libre de cenizas (Martínez, 1999). Esto quiere decir que por cada 100 g de materia orgánica, 50 g corresponden a carbono. Por lo tanto, si la muestra de turba posee aproximadamente 22 % de C (tabla 4), significa que al menos tiene 44 % de materia orgánica. Este valor es muy importante ya que la materia orgánica, por ser tan reactiva y rica en grupos funcionales, es la principal responsable de las interacciones con especies metálicas que se encuentren en solución.

La turba se encuentra químicamente compuesta por agua, materiales orgánicos (lignina inalterada, huminas y sustancias húmicas) e impurezas inorgánicas (arcillas, principalmente y en algunos casos carbonatos) (Martínez, 1999). De acuerdo a esta composición gruesa y luego de haber realizado las determinaciones de humedad y carbono total en la muestra, puede decirse que la turba de Boca del Zorro presenta la siguiente composición aproximada:

{ 20 % H₂O
44 % Materia orgánica
36 % Materia mineral

Adsorción y desorción de las especies UO_2^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Sb^{3+}

Con la finalidad de estudiar la adsorción de los iones UO_2^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Sb^{3+} se llevaron a cabo ensayos mediante la agitación del sólido (turba) con una solución preparada a partir de una sal soluble del elemento, o bien mediante ataque químico y disolución del elemento metálico (en el caso específico del níquel), durante un tiempo de 24 horas de contacto entre el sólido y la solución. Se fijó dicho tiempo con el propósito de garantizar que el equilibrio del sistema sea alcanzado (Sen Gupta *et al.*, 2008). Para la desorción de los cationes se realizaron ensayos en los cuales se agitó el sólido que quedó impregnado en los ensayos de adsorción con agua destilada en el mismo lapso de tiempo.

Una vez medida la concentración en equilibrio de las soluciones obtenidas luego de los ensayos de adsorción y desorción, pudo calcularse la concentración adsorbida o desorbida de cada uno de los cationes objeto de estudio, por la diferencia entre la concentración inicial y la concentración en equilibrio. Los ensayos, en su totalidad, fueron realizados a temperatura ambiente y bajo condiciones de pH cercanas a la neutralidad para los de adsorción. Al finalizar los ensayos mencionados anteriormente, se midió el pH para verificar si ha ocurrido algún cambio en el sistema.

Partiendo de los datos experimentales obtenidos se construyeron las isothermas de adsorción promedio para cada elemento y las tablas de porcentaje de desorción, permitiendo evaluar así la capacidad de adsorción y desorción de la turba recolectada en Boca del Zorro. Una vista general de las isothermas de todos los elementos estudiados se presenta en la figura 15.

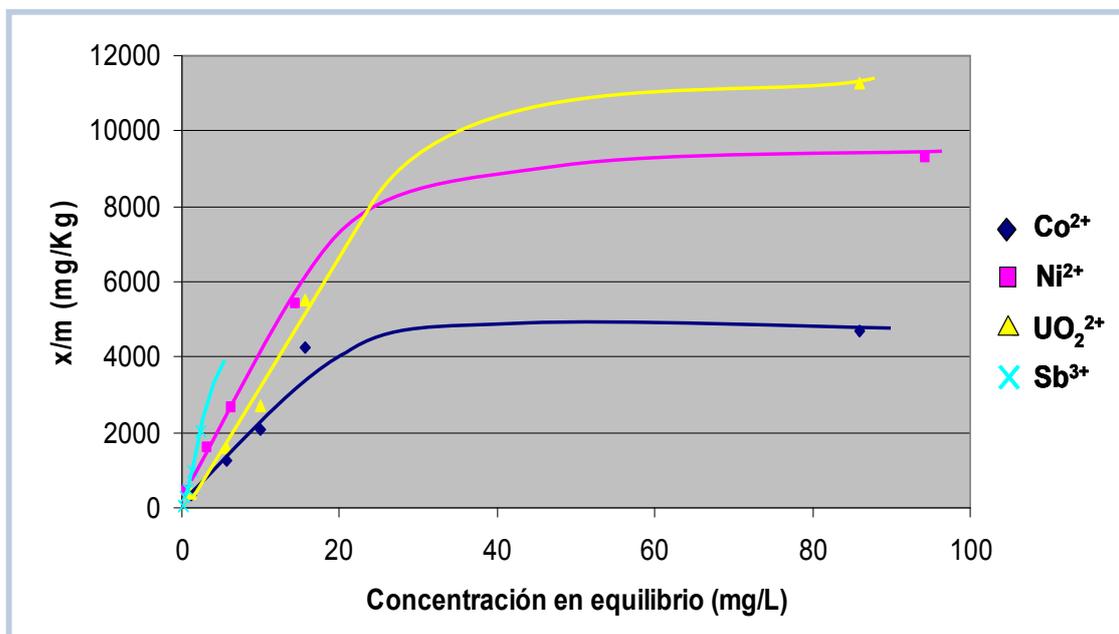


Figura 15: Isothermas de adsorción resumidas para Co^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} y Sb^{3+} . x/m = cantidad adsorbida por unidad de adsorbente.

Como se observa en la figura anterior, las distintas especies ensayadas se adsorben sobre la turba acorde, en primera aproximación, al modelo de Langmuir. En el caso de los cationes Co^{2+} y Ni^{2+} , parecen haber alcanzado la saturación ya que se observa el “plateau”; para UO_2^{2+} no se ha alcanzado aún, sin embargo, es posible que se encuentre próximo a la saturación del sistema, mientras que el Sb^{3+} presenta un comportamiento un tanto diferente, aparentemente el sistema no se ha saturado todavía. Que no se haya alcanzado la saturación, significa que la turba puede continuar adsorbiendo a concentraciones superiores a la máxima utilizada en este estudio que fue de 500 ppm. Las formas que presentan las isothermas de Co^{2+} , Ni^{2+} y UO_2^{2+} se asemejan a las isothermas del tipo I según la clasificación de Brunauer (Shaw, 1970). La forma de la de Sb^{3+} podría corresponder a la parte ascendente inicial de la isoterma tipo I.

Los datos de adsorción obtenidos fueron evaluados empleando el modelo de Langmuir (Figuras 16, 17, 18 y 20; páginas 65, 66, 70 y 73 respectivamente), notándose para todos los casos un buen ajuste a la isoterma (tabla 5). Puede decirse

que dicho modelo describe adecuadamente el proceso de adsorción ya que se observan coeficientes de regresión de la recta muy cercanos a la unidad. Además, esto sugiere una adsorción en monocapa sobre la superficie de la turba (Sen Gupta *et al.*, 2008).

Tabla 5. Adsorción máxima calculada a partir del modelo de isoterma de Langmuir para cada catión estudiado.

Catión	X máx (mg/Kg)	R ²
UO ₂ ²⁺	26000 ± 8000	0,999
Sb ³⁺	5100 ± 900	0,999
Co ²⁺	8000 ± 2000	0,996
Ni ²⁺	7800 ± 400	0,998

X máx= cantidad máxima adsorbida de catión sobre la turba; R²= coeficiente de regresión de la recta;

La isoterma de Langmuir es un modelo bastante sencillo y aplicable en gran cantidad de casos; por ello, constituye una herramienta muy valiosa que hace posible el cálculo de las cantidades máximas adsorbidas por el material carbonáceo utilizado en este trabajo. Estos máximos se ven reflejados en la tabla 5, observándose una alta capacidad de adsorción para el uranio, seguido de níquel y cobalto, y en último lugar el antimonio: UO₂²⁺>>Ni²⁺>Co²⁺>Sb³⁺ lo cual, para el caso de Co y Ni, corresponde con los resultados obtenidos en otras investigaciones relacionadas (Kerndorff y Schnitzer, 1980 en Benzo, 2005; Prado y Airoldi, 2003; Benzo, 2005). A modo general, el orden presentado es el esperado tomando en cuenta las propiedades químicas de cada especie.

El antimonio fue la especie ensayada que presentó el máximo de adsorción más bajo, lo cual parece contradictorio al observar la forma de la isoterma obtenida (figura 15, pág 60). Esto conduce a pensar que si bien el Sb³⁺ fue removido de la solución en un 97% (prácticamente no quedó nada en solución), es probable que la

quimisorción como tal no sea el mecanismo predominante; existe la posibilidad de que haya formado alguna de sus especies hidrolizadas, o incluso, que haya ocurrido precipitación u oxidación a las condiciones de pH trabajadas en este estudio.

Mecanismos de adsorción de las especies UO_2^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Sb^{3+}

Los mecanismos para la adsorción de iones metálicos sobre turba sugeridos en la literatura incluyen adsorción física y química, intercambio iónico, quelatación y reacciones químicas con hidroxilos fenólicos. Un factor importante lo constituye el área superficial. De hecho, Liu *et al.*, (2008) plantean que la turba contiene moléculas de ácidos húmicos en forma de partículas esféricas, las cuales pueden formar agregados porosos que le confieren un área superficial específica muy grande favoreciéndose así la interacción con las especies metálicas.

Los ácidos fúlvicos y húmicos son considerados como los principales ligandos de enlaces con metales. Los complejos metálicos que involucran grupos carboxílicos, generalmente se deben a la formación de complejos de esfera interna (Kalmykova *et al.*, 2008). Los complejos de esfera interna son quelatos donde los grupos funcionales del ión humato donan un par de electrones al ión metálico, desplazando las moléculas de agua las cuales se encuentran fuertemente coordinadas, favoreciendo así un enlace más fuerte con el ácido húmico (Benzo, 2005).

La mayor capacidad de adsorción de un ión respecto a otro podría estar relacionada, por una parte, con la interacción de los iones con los distintos sitios activos de la turba (por ejemplo, grupos carboxílicos y OH fenólicos presentes en las sustancias húmicas); por otra, podría ser consecuencia de las características químicas propias de cada catión en estudio (tabla 6), de su naturaleza geoquímica, así como también del grado de afinidad que estos presenten por la materia orgánica.

La fuerte afinidad entre un catión y la materia orgánica puede ser considerada como una atracción entre un ión positivo y una superficie negativa. La atracción entre los

cationes y dicha carga negativa en la superficie de las sustancias húmicas disminuye en la medida que se incrementa la distancia entre ellos; en otras palabras, si el catión tiene un radio iónico grande menor será la atracción. La adsorción de iones metálicos por la materia orgánica puede ser relacionada directamente con el potencial iónico (relación carga/radio). Esto significa que a mayores potenciales iónicos, la atracción entre el ión y la materia orgánica es mayor resultando en un incremento en la capacidad de adsorción. La carga negativa en la superficie de las sustancias húmicas aumenta conforme se incrementa el área superficial, lo que también se traduce en un aumento de la capacidad de adsorción.

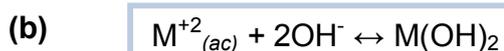
Tabla 6. Características químicas de los iones U^{6+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Sb^{3+} (tomado de Huheey *et al.*, 1997 y Rayner-Canham, 2000)

Característica	U^{6+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Sb^{3+}
Configuración electrónica	$[Rn] 7s^0 5f^0 6d^0$	$[Ar] 3d^7 4s^0$	$[Ar] 3d^8 4s^0$	$[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^0$
Radio iónico (pm)	66 ^a	72 ^a	69 ^a	90 ^a
Potencial iónico (Z/r)	9,09	2,78	2,89	3,33
Energía de estabilización de campo cristalino	--	-0,8 Δ_{oct} Complejos de alto espín	-1,2 Δ_{oct} Complejos de alto espín	--
Electronegatividad (escala de Pauling)	1,38	1,88	1,91	2,05
Clasificación geoquímica	Litófilo	Siderófilo, litófilo, calcófilo	Siderófilo, litófilo, calcófilo	Calcófilo

Δ_{oct} = diferencia de energía entre los dos conjuntos de orbitales *d* en el campo octaédrico;
a=radio iónico correspondiente al n° coordinación 4

Uno de los principales mecanismos involucrados en la remoción de iones metálicos bajo condiciones de pH comprendidas entre 5 y 6, es el intercambio iónico, ya que a valores de pH cercanos a 5 los grupos carboxílicos se encuentran desprotonados, favoreciéndose la captura de metales (ecuación 8a).

Asimismo, a valores de pH superiores a 6 y más próximos a la neutralidad (ecuación 8b), los productos de hidrólisis se encuentran presentes y la precipitación del hidróxido del metal puede ser significativa (Pehlivan y Arslan, 2007).



Ecuación 8: (a) Reacción del equilibrio de remoción de iones metálicos (M^{+2}) a valores de pH alrededor de 5 mediante el mecanismo de intercambio iónico. (b) Reacción de precipitación de hidróxidos de los metales ($M(OH)_n$) a valores de pH mayores que 6. (Modificado de Pehlivan y Arslan, 2007)

Las condiciones de trabajo para los ensayos de adsorción incluyeron un rango de pH alrededor de 6, razón por la cual debe tenerse en cuenta la posible formación de especies hidrolizadas de los cationes en estudio. La quelatación de los metales por parte de los grupos hidroxilos fenólicos, en donde se forman enlaces de coordinación entre el ión y dichos grupos funcionales, es el mecanismo menos probable ya que ocurre a valores de pH mayores que los utilizados (pH ~ 9).

A continuación se explicarán los posibles mecanismos que intervienen en la adsorción de cada catión.

Adsorción de níquel y cobalto

Las isotermas de adsorción detalladas y las curvas de linealidad para el modelo de Langmuir, se presentan en las figuras 16 y 17 para níquel y cobalto, respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, las formas de las isotermas corresponden a las del tipo I y las curvas de linealidad presentan coeficientes de regresión de la recta muy próximos a uno (tabla 5, pág 61). Esto significa que los datos experimentales se

ajustan satisfactoriamente al modelo de isoterma de Langmuir, indicando que se está formando una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente.

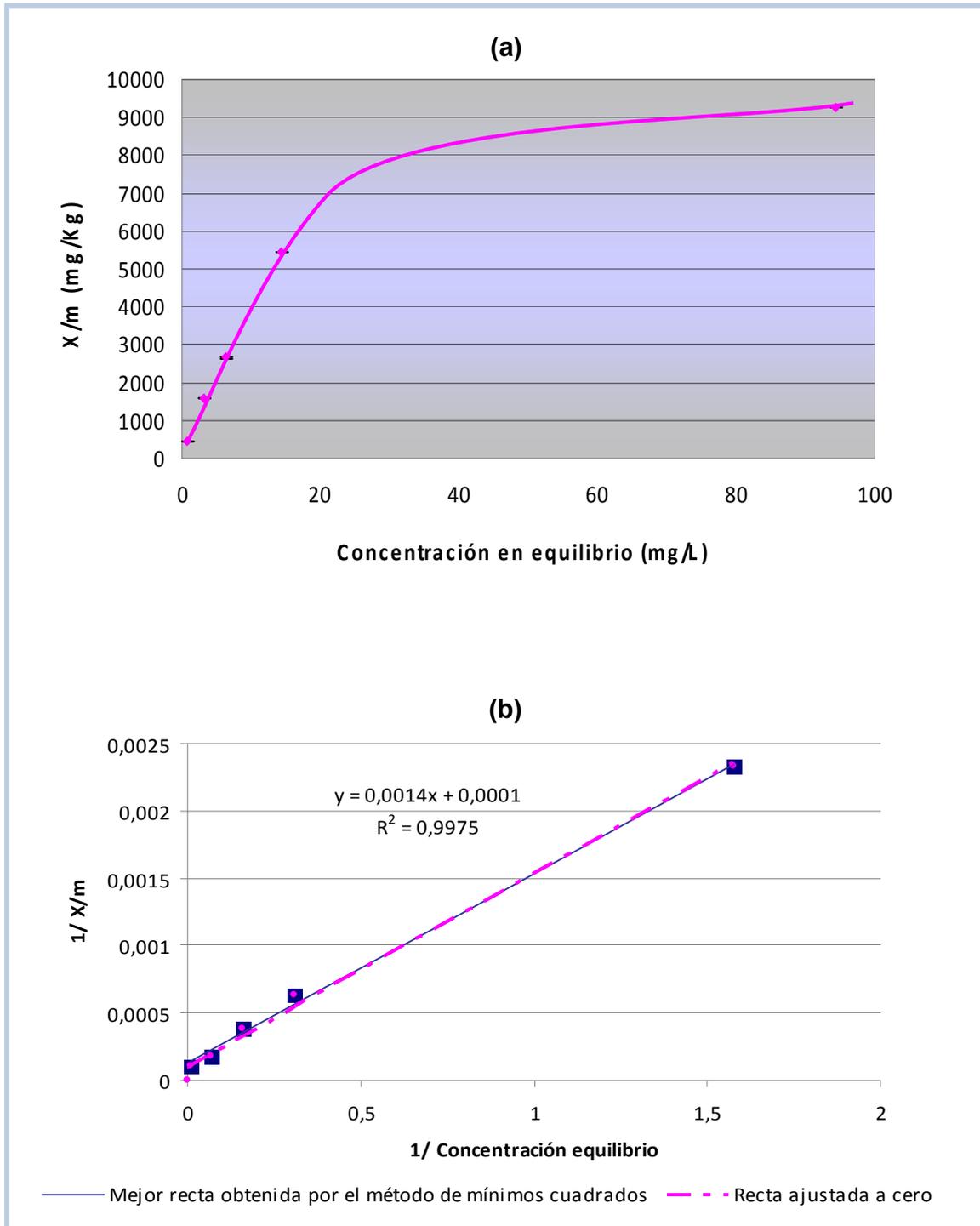


Figura 16: (a) Isotherma de adsorción de Ni^{2+} . x/m = cantidad adsorbida por unidad de adsorbente. (b) Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Isotherma de Langmuir.

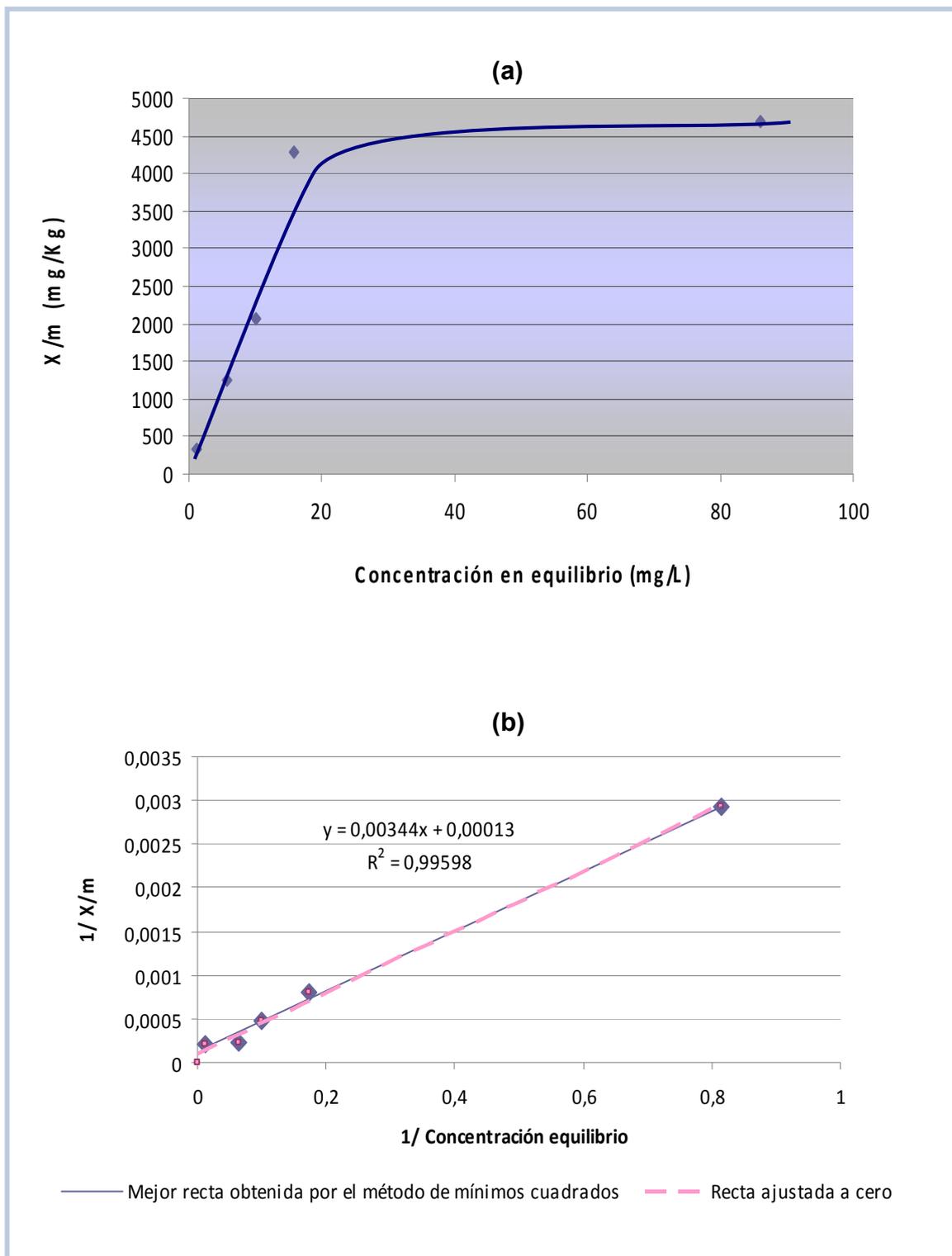


Figura 17: (a) Isotherma de adsorción de Co^{2+} . x/m = cantidad adsorbida por unidad de adsorbente. (b) Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Isotherma de Langmuir.

Tanto el níquel(II) como el cobalto(II) son metales de transición con orbitales *d* parcialmente ocupados (tabla 6, pág 63) los cuales le confieren una gran reactividad. Esto es porque son orbitales externos, es decir, se proyectan hasta la periferia de los átomos y de los iones de manera que los electrones que los ocupan están fuertemente influidos por el medio ambiente que rodea al ión y a su vez son capaces de ejercer su influencia sobre los alrededores en forma muy significativa. En general, los iones de la serie de transición 3*d*, son “pequeños” y están dotados de cargas elevadas, por lo cual son mucho mejores formadores de complejos. Así, dentro de una serie de complejos que posean iones metálicos muy parecidos entre sí, la variación de la estabilidad se corresponde frecuentemente con la de los potenciales iónicos (Kleinberg, 1963).

La estabilidad de los complejos se ve influenciada por la quelatación, por el número, tamaño y naturaleza de los anillos quelatados formados y por los efectos estéricos que puedan surgir a consecuencia de las características estructurales de los ligandos (Kleinberg, 1963; Rayner-Canham, 2000). El cobalto(II) forma fácilmente complejos tetraédricos mientras que los de níquel(II) suelen ser octaédricos. Además, presentan una configuración de alto espín que proporciona una importante estabilidad a los complejos que pueden formar con la turba, siendo mayor la energía de estabilización de campo cristalino para el Ni²⁺ que para el Co²⁺ (tabla 6, pág 63). De acuerdo con la serie de estabilidad de Irving-Williams (1948), en Schnitzer y Khan, 1978; el Ni²⁺ forma complejos más estables con las sustancias húmicas respecto al Co²⁺.

El potencial iónico, como fenómeno electrostático, es una medida de la intensidad de la carga positiva sobre la superficie del ión. En la medida en que dicho potencial aumenta, también lo hace la intensidad de su carga, trayendo como consecuencia una mayor atracción de densidades de carga negativas como las que se encuentran en los grupos funcionales de las sustancias húmicas presentes en la turba (Benzo, 2005). El potencial iónico del Ni²⁺ es superior al del Co²⁺, lo cual puede estar condicionando su mayor afinidad por la turba. Los resultados obtenidos correlacionan muy bien con estas propiedades químicas, ya que se encontró que el níquel(II) se

adsorbe en mayor proporción sobre la turba que el cobalto(II). Este resultado también es coherente con la energía de estabilización de campo cristalino mencionada anteriormente.

En general, la tendencia de los cationes para formar complejos de esfera interna con un ligando determinado incrementa con el aumento del potencial iónico. Así pues, para un grupo de iones metálicos divalentes, como Ni^{2+} y Co^{2+} , mientras más pequeño es el radio del ión más probable es que se encuentre formando complejos de esfera interna con los sitios activos de la turba (Kalmykova *et al.*, 2008). De acuerdo a esto, es factible que tanto en la adsorción del níquel como del cobalto esté ocurriendo este mecanismo.

En la investigación realizada por Kalmykova *et al.* (2008) establecen que la mayoría del níquel que se encuentra enlazado a la turba muestra mayor preferencia por los sitios activos carboxílicos de la misma que por los sitios correspondientes a los hidroxilos fenólicos.

La afinidad de los metales por ciertos ligandos en la superficie de la turba tiende a elevarse con el incremento de la electronegatividad (Kalmykova *et al.*, 2008). Dicha afirmación coincide con los resultados obtenidos en el presente estudio para cobalto(II) y níquel(II); la electronegatividad del Ni^{2+} es mayor que la del Co^{2+} y, en efecto, la adsorción de níquel sobre la turba fue mayor que la de cobalto. Sin embargo, el proceso de adsorción no puede evaluarse por una única propiedad química; los resultados en general asoman la posibilidad de que los mecanismos de adsorción sean diferentes para cada catión o incluso que un mismo catión se adsorba a través de varios mecanismos, lo cual viene dado por la naturaleza heterogénea y compleja de la turba.

Adsorción de uranio

Como ya se ha discutido, el modelo de Langmuir es probablemente el más conocido y ampliamente aplicado a isothermas de adsorción. Aunque las consideraciones

básicas de este modelo no contemplan la heterogeneidad de la superficie de los sorbentes, es bastante exitoso en la predicción de las capacidades de saturación de los mismos. En el caso del uranio, se observó que la forma de la isoterma corresponde a un comportamiento similar a las del tipo I (figura 18); además, la forma lineal de los datos de adsorción presenta un coeficiente de correlación satisfactorio (tabla 5, pág 61). Esto significa que los datos experimentales se ajustan muy bien al modelo de isoterma de Langmuir y sugiere una adsorción en monocapa del UO_2^{2+} en la superficie de la turba.

Las soluciones acuosas de las sales de uranio presentan una reacción ácida debido a la hidrólisis experimentada. Las especies más importantes formadas por hidrólisis del ión uranilo a 25°C son UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ y $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, sin embargo, éstas dependen de las condiciones del medio (Cotton y Wilkinson, 1999).

Aunque en teoría los orbitales *f* son internos y no participan en enlaces químicos, existe evidencia experimental que señala que los orbitales *5f* del uranio se encuentran más extendidos en el espacio y poseen energías similares a las de los orbitales *6d* y *7s*. Dichos orbitales tienen características ligantes por lo que la formación de enlaces del tipo covalentes puede involucrar el empleo de cualquiera de ellos (Cotton y Wilkinson, 1999).

La configuración electrónica del uranio, su capacidad para formar complejos, el elevado potencial iónico de su estado de oxidación 6+ y su gran afinidad por la materia orgánica son los factores principales que le confieren la enorme capacidad de adsorción encontrada en los resultados del presente estudio.

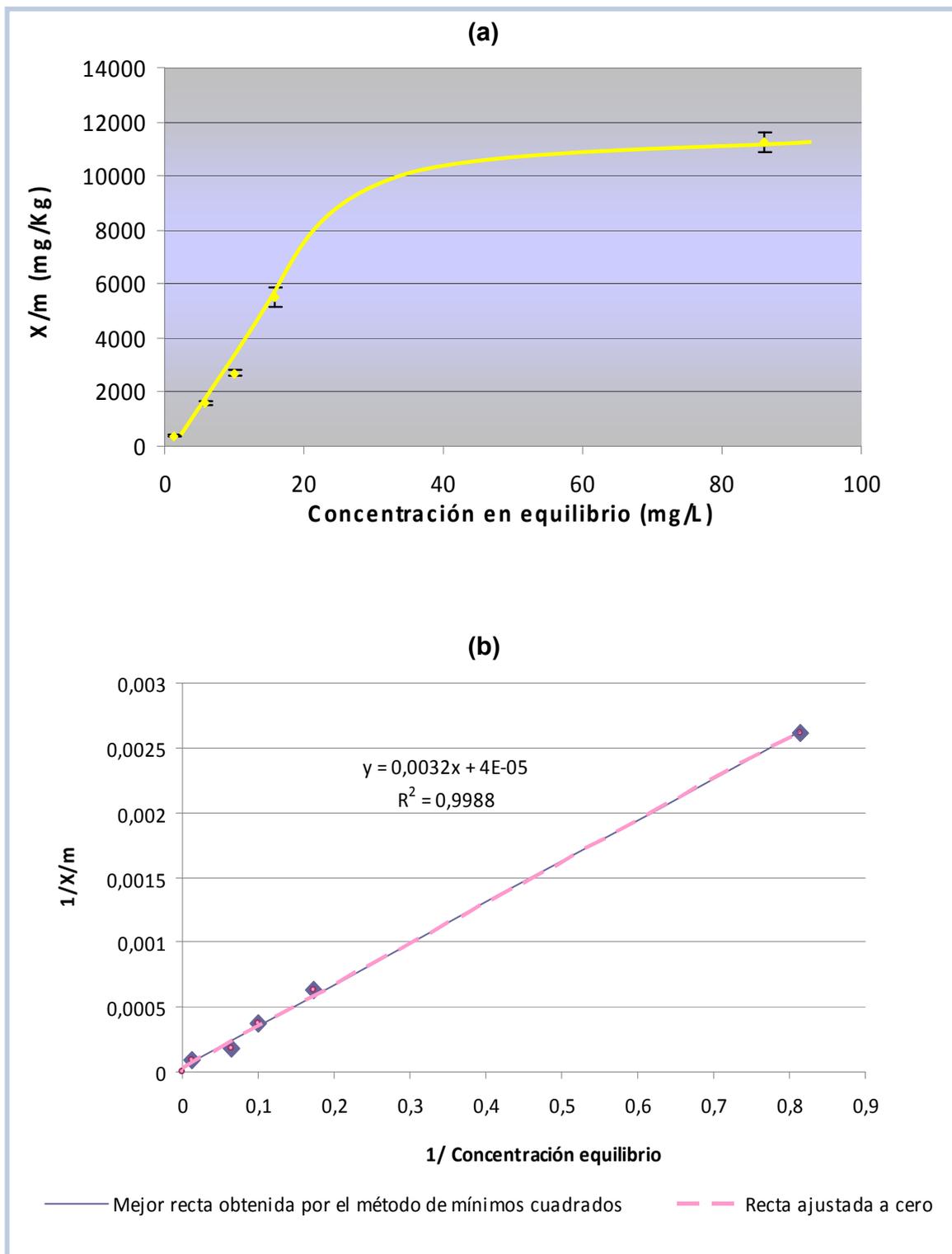


Figura 18: (a) Isotherma de adsorción de UO_2^{2+} . x/m = cantidad adsorbida por unidad de adsorbente. (b) Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Isotherma de Langmuir.

Los mecanismos principales para la sorción de uranio por sustancias húmicas propuestos en la literatura, incluyen adsorción física, intercambio catiónico y reacciones de acomplejamiento (Schöner *et al.*, 2008 y Nakashima, 1992). Estos últimos parecen ser los más importantes y pueden ser explicados por la formación de complejos de carboxi-uranilo con la materia orgánica, tal como se muestra en la ecuación 9.



Ecuación 9: Reacción de remoción de iones UO_2^{2+} mediante el mecanismo de acomplejamiento por intercambio iónico. R= alguna fracción orgánica de la turba (Modificado de Nakashima, 1992).

Los grupos carboxílicos de la turba rápidamente acomplejan los iones uranilo con liberación estequiométrica de protones, como consecuencia de un proceso de intercambio catiónico. Dichos complejos poseen una elevada estabilidad.

Además, el UO_2^{2+} interactúa fácilmente con los oxihidróxidos de hierro y con los minerales de arcilla, adsorbiéndose en 2 sitios preferenciales: uno fuerte (-OH) y otro débil (-O) (Longmire *et al.*, 2004) (figura 19). Si en la turba también estuvieran presentes dichos minerales de arcilla y los oxihidróxidos de hierro, estos podrían contribuir a la remoción del UO_2^{2+} de la solución.



Figura 19: Acomplejamiento de las especies de U(VI) sobre minerales de arcilla y oxihidróxidos de hierro. (Modificado de Longmire *et al.*, 2004)

Adsorción de antimonio

La isoterma de adsorción obtenida para el antimonio (figura 20) presenta una forma un tanto diferente respecto a las de los otros tres elementos que se han discutido hasta ahora. Se asemeja en gran medida a la parte inicial ascendente de una isoterma del tipo I, lo cual podría estar señalando que el sistema aún no ha alcanzado la saturación, y por lo tanto, podría continuar adsorbiendo si se trabajara en un rango de concentración mayor al empleado en este estudio. La sal de antimonio utilizada fue el tártaro emético o tartrato de antimonio y potasio, observándose que los datos experimentales se ajustaron adecuadamente al modelo de Langmuir, mostrando un coeficiente de regresión lineal cercano a uno (tabla 5, pág 61). Un ajuste satisfactorio significa que existe un mecanismo de adsorción (predominante) en forma de monocapa. Estos resultados se corresponden con los obtenidos por Pilarski *et al.*, 1995 (en Filella *et al.*, 2002^b), en donde encontraron que la adsorción de Sb^{3+} , a partir de soluciones preparadas de tartrato de antimonio y potasio, por ácidos húmicos siguieron el modelo de isoterma de Langmuir.

A pesar de que el Sb^{3+} (metaloide) tiene un alto potencial iónico, sus orbitales *d* se encuentran totalmente llenos, por lo que su reactividad es menor en comparación con la del Ni y Co (tabla 6, pág 63). Esta observación es concordante con el valor máximo de adsorción presentado en la tabla 5, ya que es menor que el obtenido para los metales de transición Ni y Co, quienes, como se explicó en párrafos anteriores, sí poseen orbitales *d* libres. Además, los iones Sb^{3+} se hidrolizan fácilmente haciendo difícil mantenerlos estables en solución excepto en un medio altamente ácido.

Por esta razón, la mayoría de los compuestos catiónicos del Sb^{3+} contienen al ión hipotético “antimonilo” SbO^+ . Se ha demostrado que en el tartrato de antimonio y potasio existen grupos SbOH y que su estructura involucra tres átomos de oxígeno del anión orgánico y un par de electrones solitarios ocupando cada una de las cuatro posiciones restantes de la esfera de coordinación (Cotton y Wilkinson, 1999).

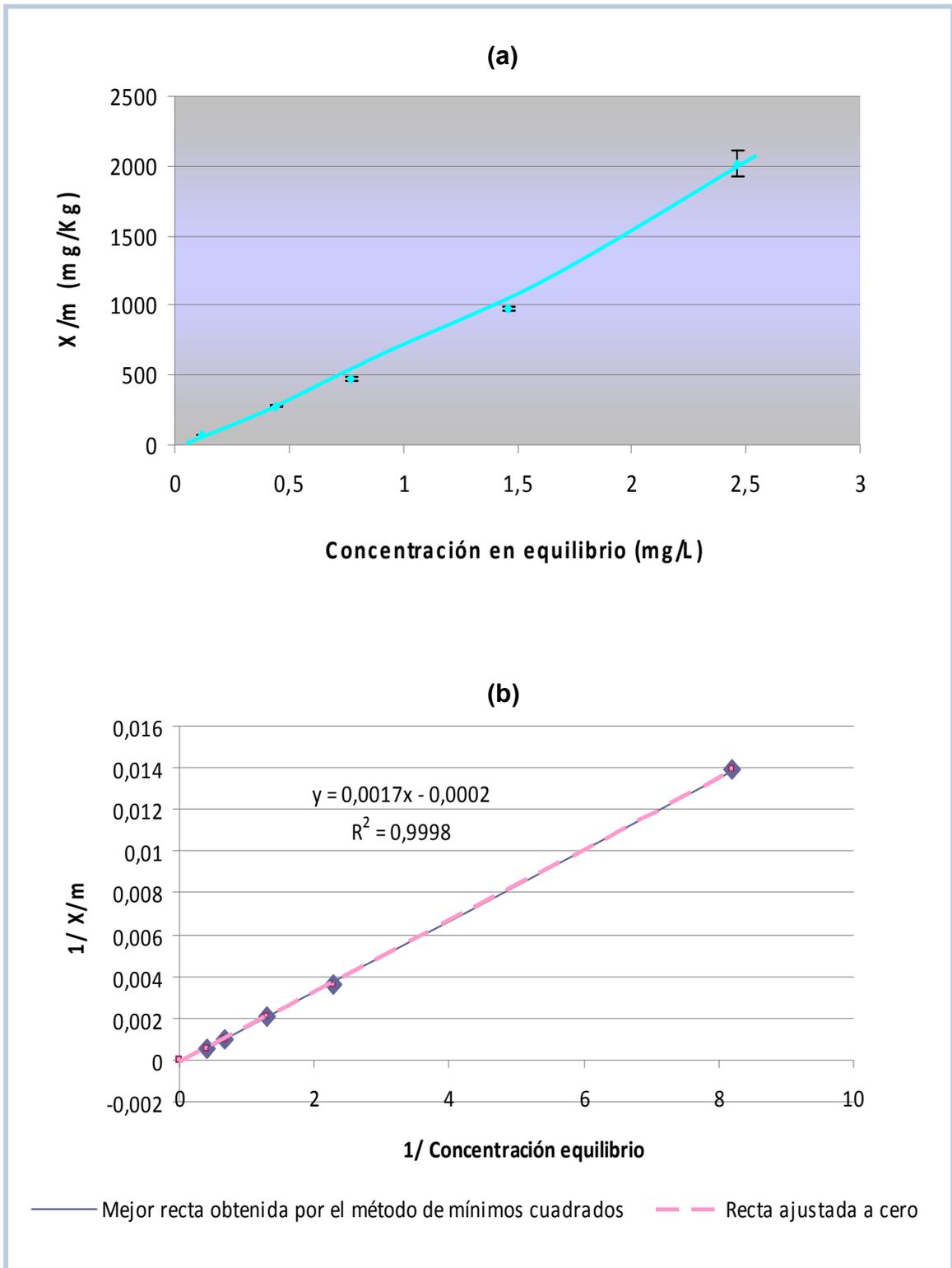


Figura 20: (a) Isotherma de adsorción de Sb^{3+} . x/m = cantidad adsorbida por unidad de adsorbente. (b) Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Isotherma de Langmuir.

Existe poca información experimental acerca de las interacciones entre el Sb^{3+} y la materia orgánica; sin embargo, se conoce su afinidad por los ligandos orgánicos de bajo peso molecular con oxígeno y azufre, tales como el $-\text{SH}$ y $-\text{COOH}$ (Filella *et al.*, 2002^b). Sabiendo entonces que los grupos $-\text{SH}$ y $-\text{COOH}$ son abundantes en las sustancias húmicas, es posible sugerir que el Sb^{3+} interacciona con la materia orgánica a través de estos grupos funcionales.

Estudios afirman que existen sitios activos específicos en los cuales puede adsorberse el antimonio(III) y otros en los que es posible adsorber tanto Sb(III) como Sb(V) , pero con cierta preferencia por el Sb(III) . Además, plantean que mientras que el Sb(III) es adsorbido y acomplejado por los ácidos húmicos, parte del Sb(III) puede estar experimentando un proceso de oxidación a Sb(V) muy rápidamente (Ceriotti y Amarasiriwardena, 2009; Ettler *et al.*, 2007).

Varios mecanismos de enlace han sido propuestos para explicar la remoción de Sb^{3+} en solución en presencia de sustancias húmicas, entre los cuales puede mencionarse el intercambio de ligando con el Sb central, usando grupos fenólicos y dando lugar a especies neutras. Otro mecanismo sería la formación de complejos de antimonio negativamente cargados con los grupos carboxílicos de los ácidos húmicos. Buschmann y Sigg (2004) sugieren que estos complejos Sb-Ácido húmico pueden ser estabilizados vía puentes de hidrógeno y por la quelatación con los grupos funcionales apropiados presentes en dichos ácidos. Aunque el Sb(V) presenta una débil afinidad por los ácidos húmicos, también puede llegar a formar complejos con ellos.

Los oxihidróxidos de Fe y Mn favorecen la oxidación de Sb(III) a Sb(V) , y este último tiene gran afinidad por los oxihidróxidos de Fe (Steely *et al.*, 2007). De manera que son varios los posibles procesos involucrados en la remoción de antimonio de la solución, ya que el Sb^{3+} es acomplejado por los ácidos húmicos; a su vez el Sb(III) es oxidado a Sb(V) por el efecto de las sustancias húmicas y también por el de los

oxihidróxidos mencionados anteriormente; y finalmente, el Sb(V) puede ser acomplejado por los ácidos húmicos (en menor proporción respecto a Sb(III)) al tiempo que puede sorberse en los oxihidróxidos de Fe. Todas estas observaciones pueden ser la explicación a la gran capacidad de adsorción mostrada por este metaloide, que si bien es elevada, no lo llega a ser tanto como los metales de transición Ni y Co.

Posible participación de los minerales de arcilla en el proceso de adsorción

Los minerales de arcilla juegan un rol fundamental en la remoción de iones de una solución acuosa, por lo que se dice que controlan la movilidad de gran cantidad de especies químicas, así como también sus ciclos geoquímicos en el ambiente. Recordando entonces que la turba caracterizada en este estudio posee una cantidad importante de fracción mineral (aproximadamente un 36%), es preciso tomar en consideración la participación de los minerales de arcilla que puedan encontrarse en dicha fracción.

La gran área superficial específica, su estabilidad química y mecánica, su estructura en forma de capas, la alta capacidad de intercambio catiónico (CEC) y sus propiedades de acidez de Brönsted y Lewis, hacen de los minerales de arcilla excelentes materiales para la adsorción (Bhattacharyya y Sen Gupta, 2008).

De manera similar que para las sustancias húmicas, la adsorción de iones metálicos se ve desfavorecida a valores bajos de pH debido a la existencia de competencia y repulsión entre los protones y los cationes. Bajo condiciones más básicas, la superficie de las arcillas se carga negativamente favoreciendo la captura de cationes. Cuando el pH incrementa, iones H^+ son liberados de la superficie dejando los sitios disponibles para las especies metálicas (Sen Gupta y Bhattacharyya, 2008).

Aunque son conocidas (y en efecto fueron mencionadas brevemente en párrafos anteriores) las excelentes propiedades de las arcillas para adsorber metales, no cabe

duda que la principal responsable de la remoción de éstos en cantidades relevantes es la materia orgánica. De hecho, la capacidad de adsorción total podría verse como la sumatoria de todos los procesos o mecanismos que la hacen posible. En este sentido, una turba que tenga alto contenido de materia orgánica y a su vez alto porcentaje de minerales de arcilla, tendrá una alta capacidad de intercambio catiónico y, por consiguiente, una elevada capacidad de adsorción.

Comparación con otros modelos de isotermas

Los datos experimentales de adsorción también fueron evaluados empleando el modelo de Freundlich. Puede decirse que el modelo de Langmuir es el que mejor describe el proceso de adsorción ya que se observan coeficientes de regresión de la recta más próximos a la unidad respecto a los obtenidos usando el modelo de Freundlich (tabla 7).

Tabla 7. Coeficientes de regresión lineal de los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich para cada uno de los cationes ensayados.

Cación	R ²	
	Modelo de Langmuir	Modelo de Freundlich
UO ₂ ²⁺	0,999	0,958
Sb ³⁺	0,999	0,997
Co ²⁺	0,996	0,862
Ni ²⁺	0,998	0,949

Además, dichos resultados sugieren que el proceso de adsorción está ocurriendo predominantemente en monocapas y, en menor grado, en multicapas (como lo propone el modelo de Freundlich). Es decir, prevalece la adsorción química de iones en los sitios activos de la turba, limitándose así la formación de una segunda capa ya

que quedan pocos sitios cargados que favorezcan el proceso. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que pueda formarse más de una capa de adsorbato sobre la superficie de adsorbente.

Desorción de los cationes en estudio

El proceso de desorción de iones metálicos de la turba, frecuentemente comprende tres pasos. El primero consiste en la desorción del ión de los sitios de enlace del adsorbente; el segundo, en la difusión de los iones desde el interior hasta la superficie del adsorbente; y por último, la difusión de los iones a través de una película de líquido estacionario alrededor de las partículas de sorbente y en la mayor parte de la solución (Sen Gupta *et al.*, 2008).

Generalmente, el proceso de transferencia de masa controla la cinética de la desorción de metales. La resistencia para transferir masa a través de la película de líquido es proporcional al espesor de la capa de líquido del sistema, la cual es controlada por la agitación de la solución. Por consiguiente, una constante agitación del sistema disminuye el espesor de la película de líquido, elimina el efecto de resistencia y afecta el proceso de desorción favoreciéndolo (Sen Gupta *et al.*, 2008).

Sin embargo, los experimentos de desorción muestran que después de poner en contacto a la turba impregnada de cationes con agua destilada, en iguales condiciones de agitación que las practicadas para los ensayos de adsorción, la turba difícilmente los desorbe. Esto significa que el proceso no es sencillamente físico, como lo describieron Sen Gupta *et al.* (2008) en los resultados de su investigación, sino más bien del tipo quimisorción.

A partir de los porcentajes de desorción promedio observados en la tabla 8, puede establecerse el siguiente orden de capacidad de desorción en forma decreciente: $Sb^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > UO_2^{2+}$.

Tabla 8. Porcentaje de desorción promedio de los iones UO_2^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Sb^{3+}

Catión	% desorción promedio
UO_2^{2+}	0,37
Sb^{3+}	1,81
Co^{2+}	0,81
Ni^{2+}	0,72

Estos resultados además confirman que la adsorción de UO_2^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Sb^{3+} sobre la turba es mayormente de naturaleza química, que en general los enlaces que forman cada uno de ellos son fuertes y que, en gran parte, puede decirse que el proceso es irreversible. También se demuestra que el intercambio iónico simple no es el único mecanismo posible (sí uno de los más importantes, pero no el único), ya que por la baja cantidad desorbida, otros mecanismos de adsorción y factores como la accesibilidad y disponibilidad de los sitios activos de la turba deben estar involucrados.

Importancia geoquímica de los resultados obtenidos

La turba efectivamente está actuando como un biofiltro ya que tiene una elevada capacidad para adsorber especies químicas con probable impacto ambiental y además, las inmoviliza prácticamente en forma permanente evitando que vuelvan a solución, bajo condiciones de pH cercanas a la neutralidad. En la actualidad, con el crecimiento de la industria y el incremento del número y usos de reactores nucleares, las turbas se convierten en barreras eficientes para algunos radionúclidos provenientes de aguas residuales nucleares como por ejemplo el uranio, el cual se demostró que es fuertemente retenido por la turba.

La afirmación anterior, sustentada en los resultados obtenidos en el presente trabajo, constituye un hallazgo fundamental. La altísima capacidad de adsorción de las turbas

de manglar por las especies metálicas ensayadas (UO_2^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sb^{3+} en este trabajo, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} por Martínez (2008), y Hg^{2+} , Cr^{3+} , As^{3+} y Pb^{2+} por Romero (2009) -en progreso-) revelan que este material orgánico natural, presente en los humedales y líneas de costa, juega un papel protagónico en la conservación de la calidad química de las aguas, impidiendo el aumento en la concentración de especies metálicas nocivas en los cuerpos de agua. Dichos metales no son química o biológicamente degradados, por lo que pueden encontrarse disponibles para los organismos vivos y a niveles altos, convertirse en tóxicos para ellos.

Además de la elevada capacidad de adsorción de las turbas de manglar por metales encontrada en los estudios mencionados anteriormente, Peters *et al.* (1997) en MacFarlane y Burchett (2002) afirman que los sistemas de manglar poseen una gran tolerancia a niveles altos de metales pesados; lo cual confirma su importancia como depurador biológico de aguas y en el mantenimiento del equilibrio del ecosistema, sin llegar a afectar significativamente el desarrollo y crecimiento de los manglares. En conclusión, las turbas de manglar constituyen barreras efectivas y confiables contra la contaminación.

CONCLUSIONES

- La turba caracterizada presenta una composición aproximada de 20% H₂O, 44% materia orgánica y 36% materia mineral. Tanto la materia orgánica como la materia mineral (minerales de arcilla fundamentalmente) están involucradas en la captura de iones metálicos en solución; sin embargo, la materia orgánica es la más importante por su gran reactividad y diversidad de formas de interacción con los cationes.
- Los datos experimentales de adsorción obtenidos para cada uno de los iones se ajustaron exitosamente al modelo de isoterma de Langmuir, lo cual indica que el mecanismo de adsorción es principalmente químico, encontrándose un orden de adsorción para los cationes ensayados (presentado en forma decreciente) como se muestra a continuación: $\text{UO}_2^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Sb}^{3+}$. Dicho orden viene determinado por el grado de afinidad de cada uno de los cationes por la materia orgánica, por las propiedades químicas propias de cada elemento y por la compatibilidad con los sitios activos encontrados en la turba.
- Los mecanismos de adsorción predominantes en la mayoría de los casos fueron la quelatación y el intercambio iónico, proponiendo los grupos funcionales carboxílicos como los sitios activos preferidos para la adsorción de las especies químicas en estudio.
- En los ensayos de desorción el orden obtenido se corresponde con los respectivos de adsorción, $\text{Sb}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{UO}_2^{2+}$, es decir, muestra exactamente el comportamiento inverso. Dicho orden se encuentra relacionado con el grado de afinidad de cada catión por la materia orgánica y con la estabilidad de los complejos formados con ella. Así, la interacción de la turba con el ión UO_2^{2+} es la más poderosa de todas, pues este oxocación es adsorbido en gran magnitud, pero no es prácticamente desorbido. Sobre la base de los resultados de desorción se propone que la interacción de los cationes con la turba está

dominada por procesos de quimisorción más que por adsorción física. Este hecho revela además, que los enlaces formados son considerablemente fuertes como para atreverse a plantear que el proceso de adsorción es prácticamente irreversible, bajo las condiciones de pH trabajadas.

- Finalmente, las turberas constituyen filtros naturales contra la contaminación debido a su enorme eficiencia para adsorber iones metálicos que normalmente se encuentran solubles bajo condiciones de pH cercanas a la neutralidad. En este estudio se demostró que la turba tiene una gran capacidad de remover, casi permanentemente, los iones Ni^{2+} , Co^{2+} , UO_2^{2+} y Sb^{3+} los cuales muestran conocidos efectos adversos para animales y plantas. Estos resultados revisten gran significado ambiental, y el fenómeno presentado y descrito en este trabajo debe ser tomado en cuenta para cualquier estudio ambiental en zonas de hábitat de manglares, así como en posibles intervenciones humanas en tales zonas.

RECOMENDACIONES

- Realizar análisis de grupos funcionales (RMNH¹) para aproximarnos un poco más a la estructura real de las sustancias húmicas y así enriquecer la discusión en cuanto a los posibles mecanismos de adsorción.
- Separar las fracciones orgánica e inorgánica de la turba para realizar ensayos de adsorción y desorción a cada una de ellas, con la finalidad de establecer cuál tiene la mayor capacidad de adsorción de especies metálicas específicas y de evaluar con qué facilidad son liberadas o desorbidas de la turba dichas especies.
- De la fracción orgánica, medir experimentalmente la cantidad de ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas presentes, para así completar aún más el estudio realizado.
- Realizar ensayos de adsorción y desorción variando el tiempo de contacto del sólido con la solución para evaluar la cinética de las reacciones y ver su evolución en el tiempo. También sería interesante realizar los experimentos a diferentes valores de pH para evaluar la influencia del cambio en la estructura de las sustancias húmicas y así entender mejor el proceso de adsorción
- Realizar los experimentos de adsorción en sistemas binarios, ternarios y cuaternarios con la finalidad de comparar sus resultados con los obtenidos en el presente estudio y tener una idea del grado de competencia existente entre los cationes en un mismo sistema.
- Llevar a cabo los ensayos de adsorción y desorción para los cationes estudiados con el agua de la propia cubeta de muestreo, con el objetivo de asemejar lo más posible las condiciones de trabajo en el laboratorio a las condiciones encontradas en los sistemas de turberas naturales para obtener resultados aún más extrapolables a la realidad.

BIBLIOGRAFÍA

- Allen, S.; Whitten, L.; Murray, M.; Duggan, O. 1997. *The adsorption of pollutants by peat, lignite and activated chars*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 68, 442-452.
- Arrieche, I. Y Pacheco, Y. 1992. *Determinación de carbono orgánico en muestras de suelos mediante dos procedimientos analíticos*. Revista VENESUELOS 1 y 2, 9-13.
- Bhattacharyya, K. y Sen Gupta, S., 2008. *Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium*. Applied Clay Science 41, 1-9.
- Benzo, D., 2005. *Interacción entre ácidos húmicos con compuestos orgánicos y metales de origen antrópico*. Trabajo de Grado de Maestría. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 111 p.
- Brookins, D., 1988. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Springer-Verlag Berlín Heidelberg, 176 p.
- Brown, P.; Gill, S.; Allen, S., 2000. *Metal removal from wastewater using peat*. Water Research 34, 3907-3916.
- Buschmann, J., Sigg, L., 2004. *Antimony (III) binding to humic substances: influence of pH and type of humic acids*. Environmental Science Technology 38, 4535-4541.
- Cerioti, G. y Amarasiriwardena, D., 2009. *A study of antimony complexed to soil-derived humic acids and inorganic antimony species along a Massachusetts highway*. Microchemical Journal 91, 85-93.
- Cotton, F. y Wilkinson, G., 1999. *Química Inorgánica Avanzada*. 4ta. Edición. Noriega Editores. México, 1670 p.
- De Freitas, F., 2008. *Distribución de Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Zn y Hg en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, Chichiriviche, estado Falcón*. Trabajo Especial de Grado. Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 119 p.
- Estévez, I. y Martínez, M., 1997. *El origen del carbón. Consideraciones generales acerca del proceso de formación*. Revista de la Sociedad venezolana de Química 20, N° 2, 3-6.

- Ettler, V.; Mihaljevic, M.; Sebek, O.; Nechutný, Z., 2007. *Antimony availability in highly polluted soils and sediments – A comparison of single extractions*. Chemosphere 68, 455-463.
- Filella, M.; Belzile, N.; Chen, Y., 2002^a. *Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence*. Earth-Science Reviews 57, 125-176.
- Filella, M.; Belzile, N.; Chen, Y., 2002^b. *Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry*. Earth-Science Reviews 59, 265-285.
- Gál, J.; Hursthouse, A.; Tatner, P.; Stewart, F.; Welton, R., 2008. *Cobalt and secondary poisoning in the terrestrial food chain: Data review and research gaps to support risk assessment*. Environment International 34, 821-838.
- García, J. y Ballesteros, M., 2005. *Evaluación de parámetros de calidad para la determinación de carbono orgánico en suelos*. Revista Colombiana de Química 35, 201-209.
- Gikas, P., 2008. *Single and combined effects of nickel (Ni(II)) and cobalt (Co(II)) ions on activated sludge and other aerobic microorganisms: A review*. Journal of Hazardous Materials 159, 187-203.
- Glasstone, S., 1972. *Tratado de química física*. Edición Aguilar, 7ma. Edición. Madrid, 1180 p.
- Havelcová, M.; Mizera, J.; Sýkorová, I.; Pekar, M., 2008. *Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances*. Journal of Hazardous Materials 161, 559-564.
- Ho, Y.; Wase, J.; Forster C., 1995. *Batch nickel removal from aqueous solutions by sphagnum moss peat*. Water Research 29, 1327-1332.
- Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R., 1997. *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. Cuarta edición. Oxford University Press Harla, México, 1125p.
- Hunt, J.; Philp, R.; Kvenvolden, K., 2002. *Early developments in petroleum geochemistry*. Organic Geochemistry 33, 1025-1052.
- Kalmykova, Y.; Strömvall, A.; Steenari B., 2008. *Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on Sphagnum peat from solutions with low metal concentrations*. Journal of Hazardous Materials 152, 885-891.
- Kleinberg, J., Argersinger Jr., W.; Griswold, E., 1963. *Química inorgánica: un curso avanzado de química inorgánica para estudiantes de ingeniería*. Editorial Reverté. España, 713 p.

- Koivula, M.; Kujala, K.; Rönkkömäki, H.; Mäkelä, M., 2008. *Sorption of Pb(II), Cr(II), Cu(II), As(III) to peat, and utilization of the sorption properties in industrial waste landfill hydraulic barrier layers*. Journal of Hazardous Materials 164, 345-352.
- Killops, S. y Killops, V., 1993. *An introduction to organic geochemistry*. Longman Scientific and Technical, Essex, UK y John Wiley y Sons. New York, 393 p.
- Liu, Z.; Zhou, L.; Wei, P.; Zeng, K.; Wen, C.; Lan, H., 2008. *Competitive adsorption of heavy metal ions on peat*. Journal of China University of Mining & Technology 18, 255-260.
- Longmire, P.; Counce, D.; Keating, E.; Dale, M.; Granzow, K., 2004. *Aqueous geochemistry of uranium and arsenic: Los Alamos and surrounding areas, New Mexico*. Expedientes de la Conferencia: "Identifying Technologies to improve Regional Water Stewardship: North – Middle Rio Grande Corridor". Albuquerque, New México, USA, 189-194.
- López, L., 2006. *Guías del curso de Geoquímica Orgánica. (Sin publicar)*, Departamento de Geoquímica, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, 208 p.
- López, L. y Mogollón, J., 1990. *Metales en ácidos húmicos*. Revista de la Sociedad Venezolana de Química 13, N° 3, 25-28.
- MacFarlane, G. y Burchett, D., 2002. *Toxicity, growth and accumulations relationships of copper, lead and zinc in the grey mangrove Avicennia marina (Forsk.) Vierh.* Marine Environmental Research 54, 65-84.
- Martínez, M. 1999. *Geología y Geoquímica del carbón mineral*. Coordinación de Extensión, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 132 p.
- Martínez, V., 2008. *Efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción de metales pesados*. Trabajo Especial de Grado. Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 94 p.
- Méndez, J., 2006. *Petrología: Rocas Ígneas, Sedimentarias y Metamórficas*. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, PDVSA- INTEVEP, 353 p.
- Ministerio del Ambiente y Recursos Naturales – Fundación para la Defensa de la Naturaleza (MARN-FUNDENA), 1989. *Plan de Ordenamiento y manejo del Refugio de Fauna Silvestre de Cuare*. Caracas, 119p.
- Mizera, J.; Mizerová, G.; Machovic, V.; Borecká, L., 2007. *Sorption of cesium, cobalt and europium on low-rank coal and chitosan*. Water Research 41, 620-626.

- Muscatello, J. y Janz, D., 2008. *Selenium accumulation in aquatic biota downstream of a uranium mining and milling operation*. The Science of the Total Environment 407, 1318-1325.
- Nakashima, S., 1992. *Complexation and reduction of uranium by lignite*. The Science of the Total Environment 117/118, 425-437.
- Ong, H. y Swanson V., 1966. *Adsorption of copper by peat, lignite and bituminous coal*. Economic Geology 61, 1214-1231.
- Pehlivan, E. y Arslan G., 2006. *Comparison of adsorption capacity of young brown coals and humic acids prepared from different coal mines in Anatolia*. Journal of Hazardous Material 138, 401-408.
- Pehlivan, E. y Arslan G., 2007. *Removal of metal ions using lignite in aqueous solution – Low cost biosorbents*. Fuel Processing Technology 88, 99-106.
- Prado, A. y Airoidi, C., 2003. *Humic acid-divalent cation interactions*. Thermochemica acta 405, 287-292.
- Rayner-Canham, G., 2000. *Química inorgánica descriptiva*. 2da. Edición. Pearson Educación. México. 624 p.
- Sen Gupta, B.; Curran, M.; Hasan, S.; Ghosh, T., 2008. *Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss*. Journal of Environmental Management 90, 954-960.
- Sen Gupta, S. y Bhattacharyya, K., 2008. *Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium*. Journal of Environmental Management 87, 46–58.
- Schopf, J., 1956. *A definition of coal*. Economic Geology 51, 521-527.
- Schöner, A.; Noubactep, C.; Büchel, G.; Sauter, M., 2008. *Geochemistry of natural wetlands in former uranium milling sites (eastern Germany) and implications for uranium retention*. Chemie der Erde Geochemistry 69, Suplemento 2, 91-107.
- Schnitzer, M. y Khan, S., 1978. *Soil organic matter*. Developments in Soil Science 8. Elsevier scientific publishing company. Amsterdam, 315 p.
- Shaw, D., 1970. *Introducción a la química de superficies y coloides*. Editorial Alambra. 121-134.
- Solisio, C.; Lodi, A.; Converti, A.; Del Borghi, M., 2000. *The effect of acid pre-treatment on the biosorption of chromium(III) by Sphaerotilus natans from industrial wastewater*. Water Research 34, 3171-3178.

Steely, S.; Amarasiriwardena, D.; Xing, B., 2007. *An investigation of inorganic antimony species and antimony associated with soil humic acid molar mass fractions in contaminated soils*. Environmental Pollution 148, 590-598.

Tissot, B. y Welte, D., 1984. *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag Berlín Heidelberg, 229-253.

APÉNDICES

Apéndice 1: Pesos de la turba hasta alcanzar peso constante.

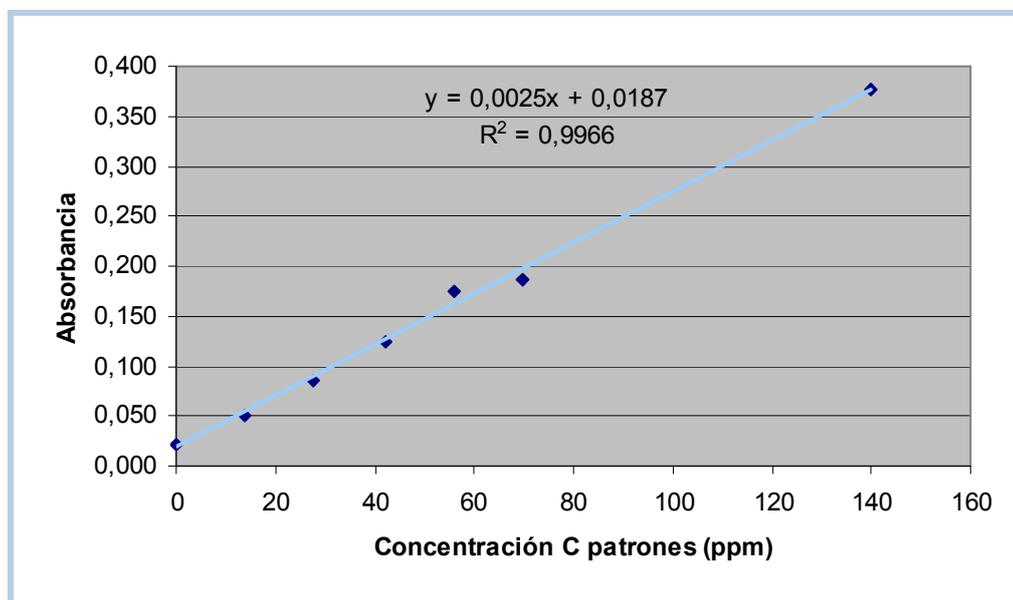
Muestra	PC (± 0,0001 g)	PCM (± 0,0001 g)	PCM1 (± 0,0001 g)	PCM2 (± 0,0001 g)	PCM3 (± 0,0001 g)	PCM4 (± 0,0001 g)
A	21,9119	22,9587	22,7492	22,7518	22,7512	22,7491
B	22,1878	23,1894	22,9887	22,9917	22,9919	22,9906
C	21,2734	22,2759	22,0760	22,0789	22,0799	22,0784
D	21,5653	22,5750	22,3760	22,3790	22,3789	22,3781

PC= peso crisol con tapa; PCM= peso crisol con tapa + muestra; PCM1= peso luego de 120 min
PCM2= peso luego de 140 min; PCM3= peso luego de 160 min; PCM4= peso luego de 180 min

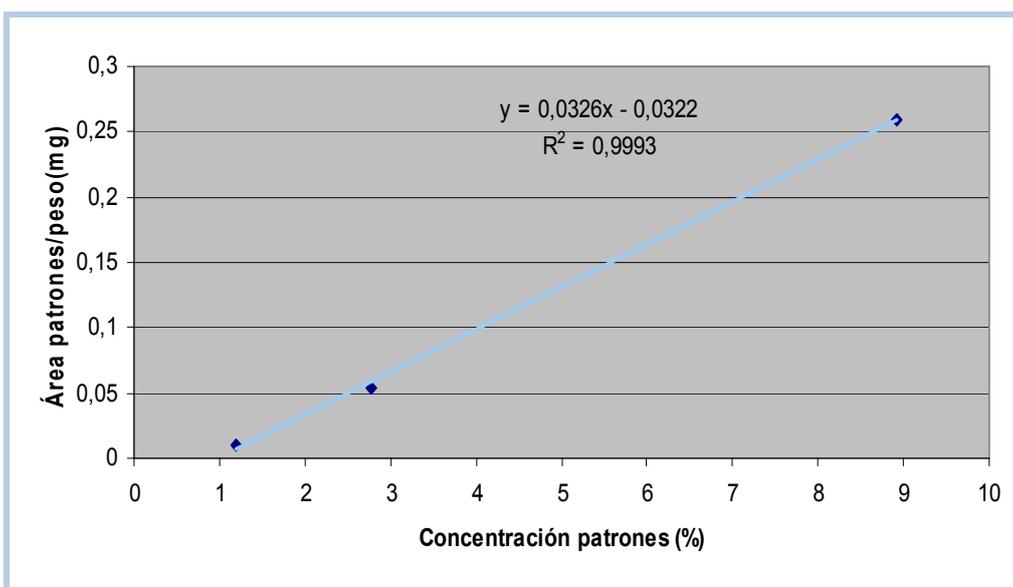
Apéndice 2: Transmitancia medida en los patrones de sacarosa para elaborar la curva de calibración.

Ensayo	% Transmitancia	Absorbancia
Blanco	95	0,022
P1 (0,25%)	89	0,051
P2 (0,50%)	82	0,086
P3 (0,75%)	75	0,125
P4 (1,0%)	67	0,174
P5 (1,25%)	65	0,187
P6 (2,51%)	42	0,377

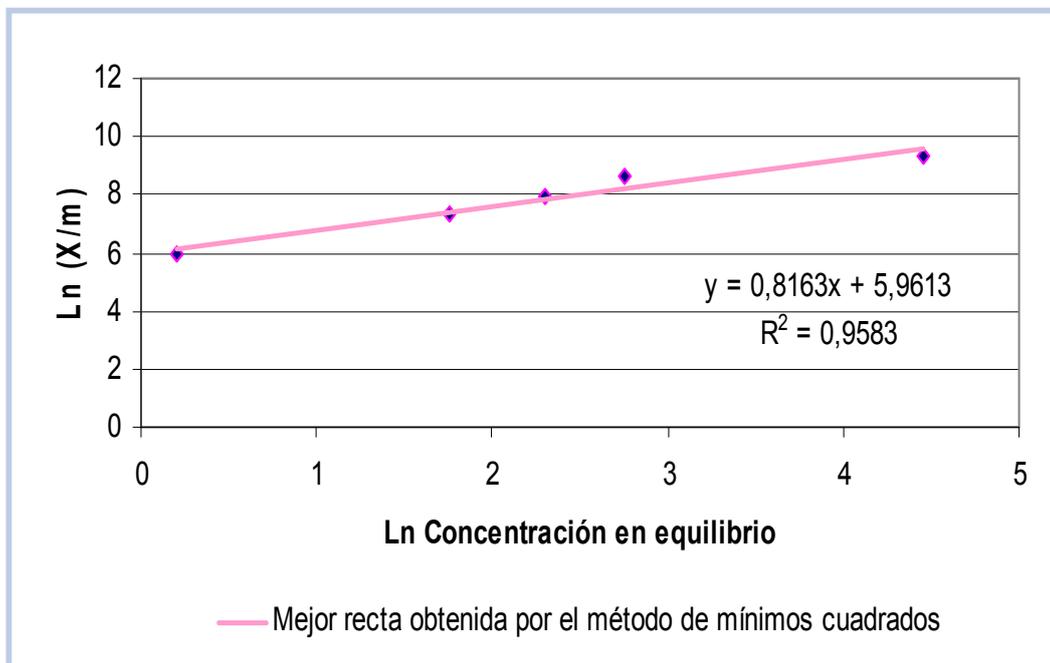
Apéndice 3: Curva de calibración elaborada a partir de la absorbancia calculada de los patrones de sacarosa, luego de reaccionar con la solución sulfocrómica.



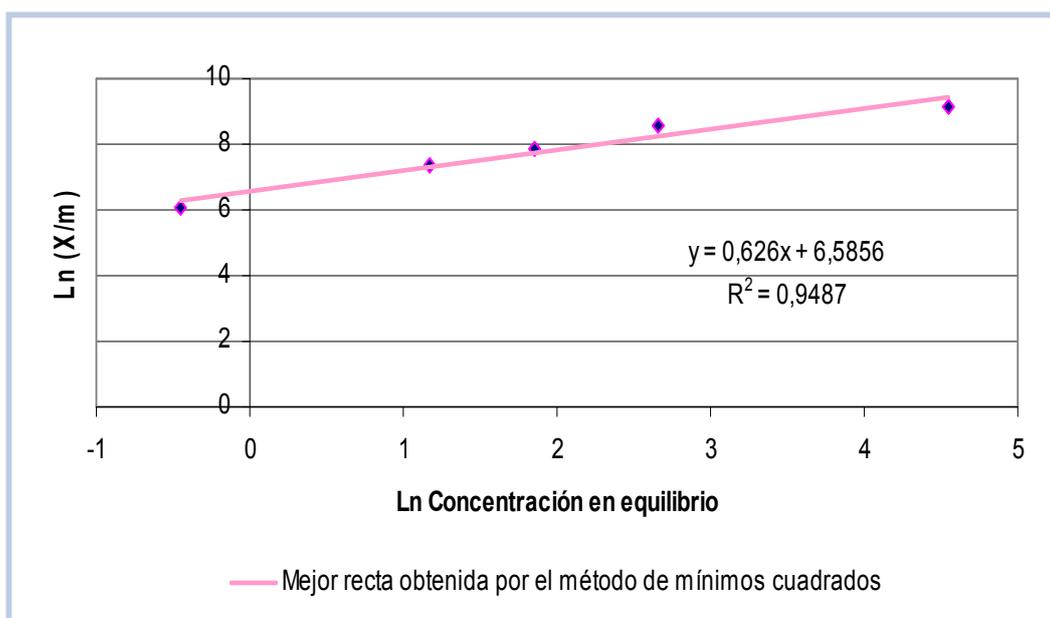
Apéndice 4: Curva de calibración elaborada a partir del porcentaje de carbono de los patrones medidos en el LECO.



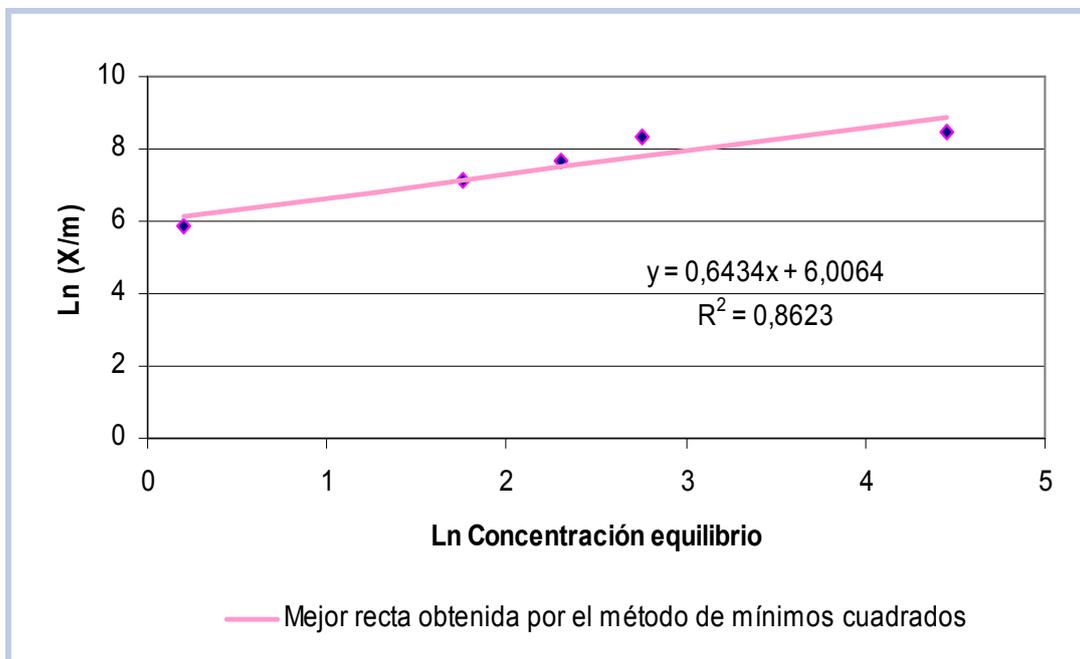
Apéndice 5: Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Isotherma de Freundlich para UO_2^{2+} .



Apéndice 6: Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Isotherma de Freundlich para Ni^{2+} .



Apéndice 7: Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Isoterma de Freundlich para Co^{2+} .



Apéndice 8: Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Isoterma de Freundlich para Sb^{3+} .

