

Determinación del coeficiente de partición de Zn y Pb en suelos limosos de la formación loésica de Córdoba

N. C. Venchiarutti, G. M. Aiassa y P. A. Arrúa.

ncvenchiarutti@hotmail.com, gaiassa@scdt.frc.utn.edu.ar, parrua@cbasicas.frc.utn.edu.ar.

GIGEF, Grupo de Investigación y Transferencia en Geotecnia, Estructuras y Fundaciones. Laboratorio de Geotecnia, Departamento de Ingeniería Civil. Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional.

RESUMEN: La contaminación del ambiente por metales pesados ha despertado la preocupación pública desde hace tiempo. La acumulación de cantidades excesivas de elementos traza en suelo y agua puede provocar graves efectos tóxicos en humanos y ecosistemas. El Zn y el Pb son metales ampliamente usados en materiales comunes como las pilas, aleaciones y recubrimientos de piezas metales, herbicidas, fertilizantes, pinturas, armamento entre otras aplicaciones, tanto industriales como domésticas. El suelo posee la propiedad de vincular a su superficie, a su matriz y/o a través de sus constituyentes, diferentes compuestos químicos como metales pesados, que por diferentes fuerzas las mantienen unidos a las partículas del suelo. El presente trabajo evalúa la capacidad de adsorción de Zn y Pb sin interferencia entre ellos por parte de suelos limosos de la formación loésica de Córdoba. La retención de los metales pesados depende de las características del suelo y la naturaleza del metal, la composición de la solución del suelo, el pH y el potencial redox del sistema. En este trabajo se verifica que los suelos con textura fina, carbonatados y pH alcalinos presentan una importante capacidad de adsorción de cationes metálicos. Estas características se encuentran presentes en el suelo loésico en estudio. Para el análisis de los datos se verificó el ajuste de los mismos a las isotermas de adsorción de Freundlich y Langmuir con el objetivo de obtener parámetros en modelos de predicción.

Palabras clave: METALES PESADOS – ADSORCIÓN – LOESS - ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

ABSTRACT: Environmental pollution by heavy metals has aroused public concern in a while around the world. The accumulation of excessive amounts of trace elements in soil and water can cause serious toxic effects on humans and ecosystems. The Zn and Pb are metals widely used in common materials such as batteries, alloys and metal parts coatings, herbicides, fertilizers, paints, firearms and other industrial and domestic applications. The soil has the property of binding pollutant such as heavy metals to its surface, to its parent and/or through their constituent chemical compounds by different forces that hold together the soil particles. This paper evaluates the Zn and Pb adsorption capacity without interference between them on loess soils of loamy loess formation in the Center of the Country. The retention of heavy metals depends on soil characteristics and the nature of the metal, the composition of the soil solution pH and the system redox potential. This paper shows that the soils with fine texture, carbonate and alkaline have a significant capacity for adsorption of metal cations. These features are present in the soil loess under study. For data analysis verified the adjustment thereof to the Freundlich isotherms and Langmuir adsorption to know the parameters for modeling and prediction of the behavior in different concentrations under the same environmental condition.

KEY WORDS: HEAVY METALS – ADSORPTION – LOESS - ADSORPTION ISOTHERMS

1 INSTRUCCIÓN

La detección de problemas de contaminación ambiental, producto del mal funcionamiento de barreras de suelo compactado en depósitos sanitarios, ha generado numerosas líneas de investigación en diferentes países con el objetivo de generar regulaciones de diseño y construcción que procuren disminuir los riesgos de contaminación del suelo y agua subterránea [1;2; 3].

Los mecanismos físicos como la advección, difusión y dispersión, y las características físicas del suelo controlan la dinámica del transporte de contaminantes desde la superficie de la tierra a las napas de agua. Además, los contaminantes están sujetos a interacciones químicas con otras especies químicas disueltas presentes en el subsuelo, coloides y la propia matriz del suelo. Estas reacciones incluyen disolución, volatilización, las interacciones y transporte de coloides, así como la adsorción, que contempla varios tipos de uniones e interacciones fisicoquímicas como formación de complejos y coloides insolubles, precipitación, unión a la matriz de la partícula entre otras [4]. La consideración de estos aspectos, reviste especial importancia en la evaluación y predicción del impacto sobre el medio ambiente, generado por la disposición de residuos en depósitos, y en el establecimiento de criterios de diseño y remediación [5; 6].

En el presente trabajo se evalúa la capacidad de adsorción de Zn y Pb que presenta el suelo loésico de Córdoba, y se determinan los parámetros de modelización de acuerdo a los modelos de isothermas de Freundlich y Langmuir.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Características del suelo

La región en estudio se encuentra ubicada en el ambiente geomorfológico de la Pampa loésica alta. La misma se sitúa entre la Pampa loésica plana por el Este y la Depresión periférica oriental al Oeste. Se trata de un plano alto con pendiente regional hacia el Este bastante uniforme y que disminuye en el mismo sentido. Sobre el límite occidental los valores de las pendientes varían entre 2 a 0,5% siendo este último valor el dominante de la porción oriental [7].

En el caso del loess Tipo Pampeano, predominan partículas de origen volcánico originadas en los Andes Centrales y en la Patagonia. Ellas fueron transportadas por agentes erosivos como glaciaciones y fluviales hacia el norte de la Patagonia. De allí las partículas fueron transportadas por acción de los vientos del S-SW hacia el centro del país [8].

Con respecto a la composición de los loess en las cercanías de la ciudad de Córdoba, predomina el cuarzo y el feldespato en el caso de la fracción arenosa, mientras que la calcita, moscovita y hornoblenda aparecen en su gran mayoría como trazas. Para el caso de la fracción arcillosa, predomina la illita con presencia de trazas de motmorillonita; también se puede verificar trazas de caolinita, cuarzo y feldespato. La clorita también se encuentra presente en trazas, probablemente como resultado de la degradación in situ de la biotita, hornoblenda y otros minerales ferromagnésicos. Estos minerales podrían haber sido el resultado de la degradación de materiales de origen metamórfico, dando origen a los sedimentos transportados [9].

En general, el suelo en estudio presenta una distribución granulométrica que comprende arena (8% a 20%), limo (60% a 80%), y arcilla (7% a 19%) [10; 11; 12]. La composición se completa con carbonato de calcio, variable entre 2% y 10%, que se presenta en forma de nódulos, comúnmente denominado toasca, o precipitado en el contacto entre partículas. Se distinguen por ser suelos naturalmente alcalinos, con valores de $\text{pH} > 8$ [13;14]. La superficie específica está controlada por la fracción arcillosa y puede variar entre 1 a más de $10\text{m}^2/\text{gr}$ [15].

Con respecto a los óxidos constitutivos, la bibliografía presenta una amplia gama de estudios y presentaciones que mencionan los constituyentes mayoritarios de loess en Argentina, a saber: SiO_2 entre 57,2 y 66,0; Al_2O_3 entre 13,6 y 17,4; TiO_3 entre 0,88 y 0,8; Fe_2O_2 entre 6,0 y 4,3; CaO entre 6,5 y 0,09;

MgO entre 1,1 y 2,55; K₂O entre 3,68 y 1,56; Na₂O entre 8,35 y 1,38 y H₂O entre 6,04 y 3,14. [16, 17, 18, 19 y 20]

El suelo utilizado en el ensayo experimental, fue extraído del sector sur de la Ciudad de Córdoba, entre 5 y 10 metros de profundidad desde la superficie. La determinación del pH [21] en pasta para dicho suelo arrojó un resultado de 7,48 y la determinación del pH en agua fue de 8,35.

Los resultados de los análisis realizados para la determinación de la composición química de elementos mayoritarios se detallan en la Tabla 1. La Fig. 1 muestra dichos resultados obtenidos a través del Microanálisis por Dispersión de Rayos X utilizando la tecnología del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis de la Universidad de San Luis a partir de las muestras de suelo suministradas.

Tabla 1. Composición química del suelo en estudio

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₃	Fe ₂ O ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O
SiO ₂	67,22	14,35	--	6,81	5,16	2,13	2,93	1,41	--

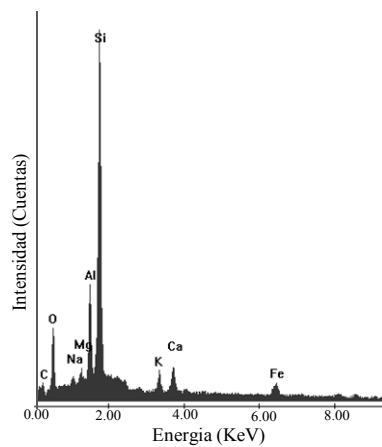


Figura 1. Microanálisis del suelo de referencia por Dispersión de Rayos X.

2.2 Soluciones de ensayo

Los líquidos lixiviados presentes en los rellenos sanitarios se forman mediante el percolado de líquidos provenientes de la lluvia y sustancias en descomposición. Estos líquidos arrastran partículas de residuos y disuelven materiales tanto orgánicos como inorgánicos, tal es el caso de los metales pesados, transportándolos hacia los sistemas de recolección que pueden fallar y terminan vertidos directamente hacia el suelo. De esta manera las aguas superficiales o subterráneas terminan contaminadas.

Diversos estudios muestran que, dentro de los metales pesados presentes en el lixiviado, los de mayor concentración son el Zn y Pb [22]. Por tal motivo, éstos fueron tomados como elementos de estudio para efectuar ensayos de adsorción en batch, con el fin evaluar la capacidad que presenta el suelo para adsorber estos metales en estado de cationes divalentes.

Para preparar las soluciones de ensayo se utilizaron patrones de ambos metales, denominadas comercialmente titrisoles que se comercializan en ampollas plásticas de 1000 mg Zn en solución (ZnCl₂ en 0.06% HCl) y 1000 mg Pb en solución (Pb(NO₃)₂ en H₂O).

2.3 Ensayos de adsorción

El coeficiente de partición (K_d) de un elemento expresa la relación existente entre la concentración del mismo adsorbida en la superficie sólida y la concentración que permanece en solución. Para determinar los parámetros de adsorción se estudió el comportamiento del suelo frente a los contaminantes seleccionados por separado y en forma conjunta. El coeficiente de partición (K_d) se obtuvo a partir de los

resultados de ensayos de adsorción en batch en un tiempo establecido de 24hs, tiempo en el que se estima haber alcanzado el equilibrio dinámico de reacción entre la fase de la solución y el suelo [23].

Se utilizó una balanza portátil con capacidad de pesado de 200gr y una sensibilidad de pesado de 0,01gr para pesar el suelo. El agitador utilizado para mantener en contacto la solución y el suelo durante las 24hs del ensayo se construyó en el laboratorio a partir de una jaula de caño accionada por un motor eléctrico de 1500 rpm. Posee, además un sistema de reducción de velocidad por correas y poleas que permite reducir la velocidad a 40 rpm aproximadamente (Fig. 2); el principio de agitación de este equipo es rotacional. Los envases utilizados fueron frascos de polietileno lavados previamente con una solución acuosa de ácido nítrico al 10% y enjuagados con agua destilada 3 veces. El diseño del equipo se basó en la publicación de Urquiza Moreno [24], quien realizó una evaluación de métodos para determinar coeficientes de adsorción de metales (cadmio) en suelos.

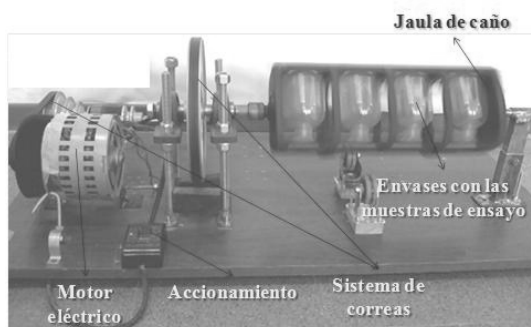


Figura 2. Equipo de agitación fabricado en el laboratorio para realizar el ensayo de adsorción.

Para los ensayos de adsorción se trabajó con cuatro tipos de soluciones, tres de ellas fueron realizadas con las soluciones de metales por separado para determinar el coeficiente de partición de cada uno de ellos y como afecta el pH en la adsorción; y una cuarta solución para determinar los coeficientes de partición de cada metal en situación de competencia por los sitios de adsorción.

Las concentraciones de las soluciones utilizadas para los ensayos independientes fueron de 0, 50, 100, 150 y 200mg/l de Zn y 0, 50, 100, 150 y 200mg/l de Pb. La concentración de la solución combinada Zn-Pb fue de 0, 25, 50, 75 y 100mg/l para cada uno de los metales presentes.

El peso de suelo utilizado en cada ensayos fue de 0,5g de suelo seco y el volumen de solución fue de 50ml con el fin de mantener una relación de volumen:suelo de 100:1.

A partir de la hipótesis de que la adsorción depende de la interacción entre el suelo y el contaminante, y esta interacción depende de las características del suelo y la superficie de las partículas constitutivas, las proporciones de los reactivos fueron seleccionados a partir de estudios realizados por Mascioli [25] a sedimentos loésicos típicos del Pampeano.

Al realizar los ensayos la solución fue neutralizada antes de incorporarla al suelo con el fin de que el pH no influya en los resultados del ensayo de adsorción. Para determinar el efecto del pH en los parámetros de adsorción se realizó el mismo ensayo con concentraciones de 0, 50, 100, 150 y 200mg/l de Zn a pH 5,5.

Una vez finalizado cada ensayo, se retiraron las muestras del equipo y se centrifugaron a 3000rpm durante 10 minutos, separando así el sólido del líquido. Se retiró el sobrenadante para su posterior análisis de metales. La determinación de la concentración de soluto (contaminante) que quedó adsorbido por el suelo se calcula a partir de la concentración de la solución inicial y la concentración en la solución posterior a la reacción con el suelo. Para la determinación de la concentración de metales se utilizó un equipo ICP - OES (método analítico de plasma acoplado inductivamente – espectroscopia de emisión) cuyo rango de lectura abarca de 0,01 a 5µg/l, el cual presenta la capacidad de leer entre los 175 a 777nm de longitud de onda.

Para el análisis de los resultados se utilizaron los modelos de Freundlich y Langmuir determinándose la curva que mejor se ajusta a las condiciones reales dentro del rango de concentración.

La ecuación de Freundlich, es un modelo de adsorción empírico que ha sido ampliamente usado en estudios ambientales de la química del suelo y puede ser expresada como:

$$C^* = K_d C^N \quad (1)$$

Donde C^* = concentración de soluto adsorbido en el suelo (mg/Kg), C = concentración de soluto en la solución en equilibrio con el suelo (mg/L), K_d = coeficiente de partición y N = factor de corrección. La ecuación de Langmuir fue utilizada para describir la adsorción de coloides en el suelo [41].

$$\frac{C}{C^*} = \frac{1}{\alpha\beta} + \frac{C}{\beta} \quad (2)$$

Donde α = constante de adsorción relacionado con la energía de unión (l/mg) y β = máxima cantidad de soluto que puede ser adsorbida por el suelo (mg/g).

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Ensayo 1

En el ensayo 1 se realizó el procedimiento descrito en el apartado 2.3 con el fin de determinar la capacidad de adsorción del catión Pb^{+2} por parte del suelo en estudio. Se utilizaron 50ml de soluciones acuosas de dicho catión cuyas concentraciones (C_0) fueron de 0, 50, 100, 150 y 200mg/l previamente neutralizadas a pH 7,5 para coincidir con el pH en pasta del suelo, del cual se utilizó 0,5gr para cada uno de los ensayos. Las muestras se agitaron por un período de 24hs y se analizó la concentración del catión en estudio (C) en el líquido sobrenadante el cual contenía el Pb^{+2} en equilibrio con el suelo.

La Fig. 3 muestra los resultados obtenidos a través de una gráfica de concentración de Pb^{+2} adsorbido en el suelo (C^*) en función de la concentración de éste catión en la solución en equilibrio con el suelo (C).

La curva representada posee la forma de una isoterma tipo C, la cual describe una alta afinidad de adsorción entre el adsorbente y el adsorbato, este tipo de curvas se obtienen a partir de ensayos entre compuestos orgánicos (ej pesticidas en materia orgánica) [4].

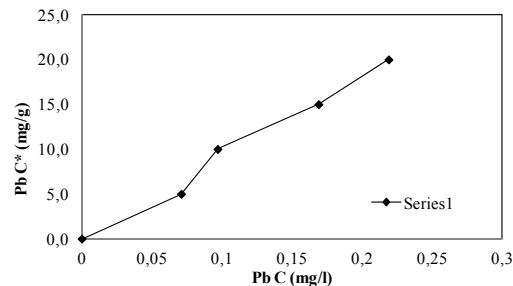


Figura 3. Resultados de las concentración adsorbidas (C^*) y en equilibrio con el suelo (C) obtenidos del ensayo de adsorción para el Pb^{+2} .

Sin embargo, numerosos estudios mencionan que la adsorción del Pb en el suelo presenta una curva de adsorción del tipo L [26; 27; 28]. Esta curva muestra que la cantidad de analito adsorbido por el suelo se incrementa a medida que la concentración de éste utilizada en el ensayo aumenta, principalmente a bajas concentraciones [27]. Las curvas de adsorción tipo L presentan una relación no lineal entre la cantidad de adsorbente adsorbido por el suelo y la cantidad de ión en la solución del suelo en equilibrio, la curva de la Fig. 3 presenta aún una relación lineal entre estos dos parámetros por lo que estaríamos trabajando dentro del rango de bajas concentraciones para la capacidad de adsorción de Pb^{+2} que presenta el suelo en estudio.

3.2 Ensayo 2

En el ensayo 2 se realizó el procedimiento descrito en el apartado 2.3 con el fin de determinar la capacidad de adsorción por parte del catión Zn^{+2} por parte del suelo en estudio. Se utilizaron 50ml de

soluciones acuosas de dicho catión cuyas concentraciones (C_0) fueron de 0, 50, 100, 150 y 200mg/l previamente neutralizadas a pH 7,5 para coincidir con el pH del suelo, del cual se utilizó 0,5gr para cada uno de los ensayos. Las muestras se agitaron por un período de 24hs y se analizó la concentración del catión en estudio (C) en el líquido sobrenadante que contenía el Zn^{+2} en equilibrio con el suelo.

La Fig. 4 muestra los resultados obtenidos a través de una gráfica de concentración de Zn^{+2} adsorbido en el suelo (C^*) en función de la concentración de éste catión en la solución en equilibrio con el suelo (C).

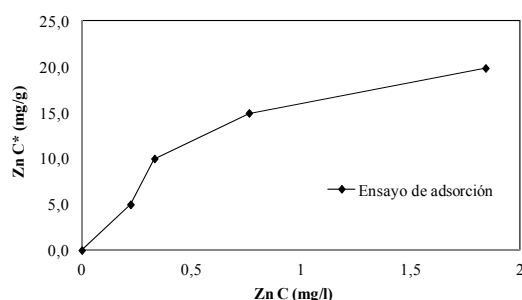


Figura 4. Resultados de las concentración adsorbidas (C^*) y en equilibrio con el suelo (C) obtenidos del ensayo de adsorción para el Zn^{+2} .

La curva representada describe la forma típica de una isoterma tipo L, la cual describe una alta afinidad de adsorción entre el adsorbente y el adsorbato, y generalmente indica quimiosorción [8]. Esta curva presenta una relación lineal a bajas concentraciones de analito demostrando la alta afinidad del suelo por el mismo, a medida que la concentración de Zn^{+2} aumenta, la afinidad disminuye. Este hecho fue afirmado por McLaren et al. [29], quién establece que a bajas concentraciones la adsorción de metales es esencialmente lineal. De acuerdo con Mohamed et al. [30] a bajas concentraciones las arcillas tienden a dispersarse debido al desarrollo completo de la doble capa difusa, por lo tanto la superficie de la partícula arcillosa en contacto con la solución es la máxima. Este fenómeno es debido a la mayor capacidad de adsorción del suelo bajas concentraciones, resultado así una mayor capacidad de adsorción de Zn^{+2} . Esto también indica que los sitios de adsorción todavía están disponibles a bajas concentraciones, a medida que los sitios se comienzan a saturar con Zn^{+2} , la adsorción decae con el aumento del Zn^{+2} en la solución.

3.3 Ensayo 3

En el ensayo 3 se evalúa la influencia en la capacidad de adsorción del suelo al combinar ambos metales en la solución inicial. Además, se determina cual de ambos cationes metálicos presenta mayor afinidad por el suelo.

De la misma forma que en el caso de los dos ensayos anteriores, este ensayo se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.3 para analizar la capacidad de adsorción de los cationes Zn^{+2} y Pb^{+2} por parte del suelo en estudio. Se utilizaron 50ml de soluciones acuosas de dicho catión cuyas concentraciones (C_0) fueron de 0, 25, 50, 75 y 100mg/l para cada metal, previamente neutralizadas a pH 7,5 para coincidir con el pH del suelo, el cual se utilizó 0,5gr para cada uno de los ensayos. Las muestras se agitaron por un período de 24hs y se analizó la concentración del catión en estudio (C) en el líquido sobrenadante que contenía el Zn^{+2} y el Pb^{+2} en equilibrio con el suelo. La Fig. 5 muestra los resultados obtenidos a través de una gráfica de concentración de Zn^{+2} y Pb^{+2} adsorbido en el suelo (C^*) en función de la concentración de éstos cationes en la solución en equilibrio con el suelo (C).

La curva representada para el Pb^{+2} presenta la forma típica de una isoterma de adsorción tipo H, la cual describe una fuerte interacción del tipo quimiosorción [4]. Esta curva es básicamente un caso extremo de la isoterma tipo L. La curva representada para el Zn^{+2} presenta la forma típica de una isoterma de adsorción tipo L, la cual presenta una alta afinidad de adsorción a bajas concentraciones y va decayendo con el incremento del adsorbato. Ambas curvas respetan la forma de las isotermas de adsorción de los cationes individuales analizados en los ensayos 1 y 2, así mismo existe una competencia clara por los sitios de adsorción la cual se refleja en las Fig. 6 a y b.

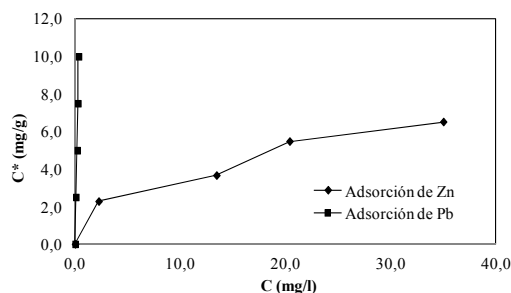


Figura 5. Resultados de las concentración adsorbidas (C^*) y en equilibrio con el suelo (C) obtenidos del ensayo de adsorción para el Zn^{+2} y Pb^{+2} conjuntamente.

En la Fig. 6b puede observarse como afecta a la adsorción del catión Pb^{+2} la presencia del Zn^{+2} , disminuyendo su adsorción principalmente al aumentar la concentración de ambos cationes. Para el Zn^{+2} la influencia del Pb^{+2} (Fig. 6a) afecta de la misma forma, pero puede verse claramente que la influencia del Pb^{+2} sobre el Zn^{+2} es mayor que la influencia del Zn^{+2} sobre la adsorción del Pb^{+2} . Este hecho coincide con numerosas publicaciones donde mencionan que los suelos, en general, presentan mayor afinidad por el Pb^{+2} que para el Zn^{+2} [27; 31; 28]. De esta forma, las isotermas de adsorción reflejan una mayor afinidad del suelo en estudio por el Pb^{+2} que por el Zn^{+2} .

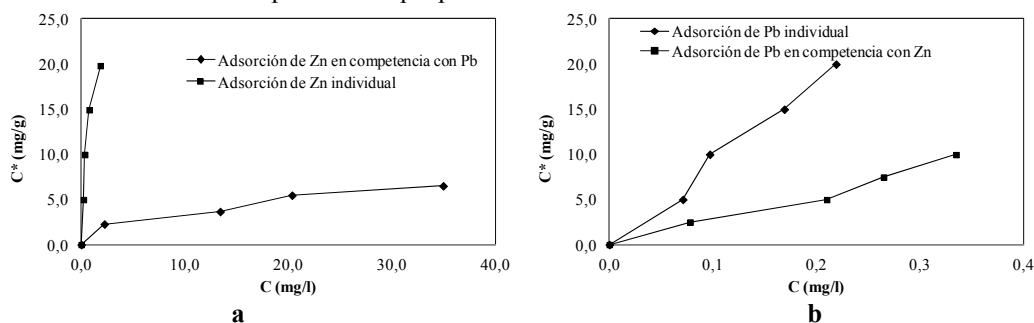


Figura 6. Comparación entre las curvas de adsorción para el Pb^{+2} en forma individual y bajo la competencia del Zn^{+2} .

3.4 Ensayo 4

En este ensayo se trabajó con solución a pH 5,5 con el objetivo de determinar la influencia del pH en la capacidad de adsorción del suelo. El analito estudiado para este ensayo fue el Zn^{+2} .

De la misma forma que en el caso de los tres ensayos anteriores, este ensayo se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.3 para analizar la capacidad de adsorción del suelo de los cationes Zn^{+2} a pH ácido. Se utilizaron 50ml de soluciones acuosas de dicho catión cuyas concentraciones (C_0) fueron de 0, 50, 100, 150 y 200mg/l del metal, previamente ajustado a pH 5,5 del cual se utilizó 0,5gr para cada uno de los ensayos. Se agitaron por un período de 24hs y se analizó la concentración del catión en estudio (C) en el líquido sobrenadante que contenía el Zn^{+2} en equilibrio con el suelo.

La Fig. 7 muestra los resultados obtenidos a través de una gráfica de concentración de Zn^{+2} adsorbido en el suelo (C^*) en función de la concentración de éste catión en la solución en equilibrio con el suelo (C).

La curva representada para el Zn^{+2} a pH 5,5 posee la forma típica de una isoterma de adsorción tipo L, la cual presenta una alta afinidad de adsorción a bajas concentraciones y va decayendo con el incremento del adsorbato. Así mismo, según los datos obtenidos en el ensayo 2, la adsorción de Zn^{+2} se ve afectada por la disminución del pH en el medio, dando como resultado una disminución de la adsorción de este catión en el suelo en estudio. Numerosos estudios afirman que a medida que el pH disminuye, la capacidad de adsorción de cationes por el suelo disminuye [32; 33].

En la Fig. 8 se representa la isoterma de adsorción del Zn^{+2} a pH 7,5 y a pH 5,5, en la cual se refleja la diferencia de afinidad por parte del suelo en ambas situaciones. La Fig. 8 muestra que la capacidad de

adsorción del suelo disminuye al disminuir el pH. Esto puede ser la consecuencia del aumento de la concentración de H^+ en el medio y consecuentemente el equilibrio de adsorción tiende hacia éste último catión disminuyendo la capacidad de adsorción del Zn^{+2} en el suelo [32]. Este hecho muestra que la unión de un catión metálico sobre una superficie ligante es fuertemente dependiente del pH ya que la formación del complejo es una reacción de competencia (entre el H^+ y otro catión metálico por ejemplo) [34], al aumentar la concentración de protones, éstos le quitan sitios de adsorción al Zn^{+2} en el suelo.

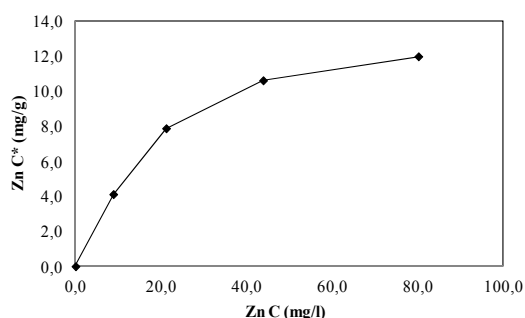


Figura 7. Resultados de las concentración adsorbidas (C^*) y en equilibrio con el suelo (C) obtenidos del ensayo de adsorción para el Zn^{+2} a pH 5,5.

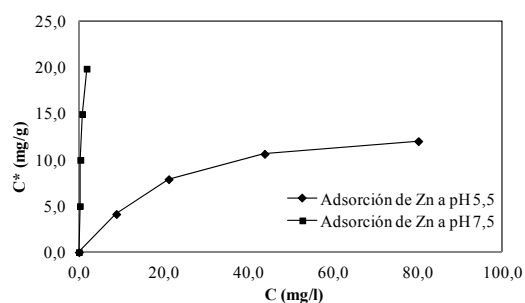


Figura 8. Comparación entre las curvas de adsorción para el Zn^{+2} en solución a pH 7,5 y a pH 5,5.

Con el fin de determinar los parámetros de modelización, aplicando los conceptos desarrollados en el apartado 2.3, la Tabla 2 muestra los valores de las constantes de modelización obtenidos al aplicar los modelos de Freundlich y Langmuir a los resultados de cada uno de los ensayos descritos en los apartados 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4.

Tabla 2. Parámetros de modelización de las isothermas de adsorción de Freundlich y Lagmuir obtenidas a partir de los resultados de los ensayos de adsorción.

Ensayo	Freundlich			Langmuir		
	K_d (l/g)	N	R^2	β (mg/g)	α (l/mg)	R^2
1 (Pb)	116,600	1,139	0,944	-86,207	-0,879	0,308
2 (Zn)	15,460	0,598	0,876	29,326	1,192	0,936
3 (Pb)	24,786	0,920	0,962	114,942	0,258	0,041
3 (Zn)	1,608	0,380	0,943	7,899	0,106	0,908
4 (Zn)	1,570	0,487	0,940	15,456	0,046	0,996

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los ensayos de adsorción de metales dan como resultado que la afinidad del suelo por el Pb^{+2} es mucho mayor que la afinidad hacia el Zn^{+2} , así mismo para ambos metales la afinidad es considerable. Si se toma el modelo de Freundlich, el Pb^{+2} presenta un K_d de 116,600 l/g, mientras que para el Zn^{+2} el valor de K_d se determinó en 15,460 l/g. El ensayo 3 muestra que entre el Zn^{+2} y el Pb^{+2} existe una competencia por los

sitios de adsorción del suelo, reflejando una disminución en la adsorción de ambos cationes cuando el ensayo se realiza en forma conjunta, así mismo para el caso del Pb^{+2} el efecto de competencia es menor que para el Zn^{+2} ; demostrando que el suelo en estudio presenta una mayor afinidad por el Pb^{+2} .

El modelo de isoterma de adsorción de Langmuir y Freundlich se ajustan favorablemente en los ensayos de adsorción del Zn^{+2} en todos los casos estudiados. No así para el Pb^{+2} , siendo el modelo de isoterma de adsorción de Freundlich el modelo que se ajusta con mejores resultados a los valores obtenidos en los ensayos de adsorción tanto para el Pb^{+2} individual y el Pb^{+2} en competencia con el Zn^{+2} por los sitios de adsorción del suelo en estudio.

Para trabajos futuros, con el fin de mejorar la predicción del transporte de contaminantes en el suelo, se recomienda ampliar el rango de concentración en los ensayos de adsorción; determinar de los parámetros de adsorción entre el suelo y los metales contenidos en una matriz de lixiviado de relleno sanitario, con el fin de evaluar el comportamiento y la influencia del lixiviado en la adsorción de metales; así como determinar los parámetros de modelización para el transporte a través de ensayos en columna.

5 AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Tecnológica Nacional por la Beca Bicentenario otorgada para Maestría, y al Departamento de Ingeniería Civil, FRC, UTN, por facilitar las instalaciones para la ejecución del presente trabajo, así como las entidades públicas y privadas que facilitaron parte de la instrumentación de análisis.

6 REFERENCIAS

- [1] U.S.EPA, Environmental Protection Agency (1994). *Design, operation, and closure of municipal solid waste landfills*. EPA/625-R-94-008.
- [2] ACA, Agencia Córdoba Ambiente (2001). *Términos de referencia para instalaciones para el destino final de residuos domiciliarios o asimilables*. Res. 372/01. Gobierno de Córdoba, Argentina.
- [3] Bozbey, I. and Guler, E. (2006). *Laboratory and field testing for utilization of an excavated soil as landfill liner material*. Waste Management. Elsevier. 26: 1277-1286.
- [4] Evangelou V. P. (1998). *Environmental Soil and Water Chemistry - Principles and Applications*. Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [5] Hong, C.S.; Davis, M.M. and Shackelford, C.D. (2009). *Non-reactive solute diffusion in unconfined and confined specimens of a compacted soil*. Waste Management. Elsevier. 29: 404-417.
- [6] Xie, H.; Chen, Y.; Ke, H.; Tang, X. and Chen, R. (2009). *Analysis of diffusion-adsorption equivalency of landfill liner systems for organic contaminants*. Journal of Environmental Sciences. Elsevier. 21: 552-560.
- [7] Agencia Córdoba Ambiente – INTA EEA Manfredi (2003). *Los Suelos - Nivel de Reconocimiento*. Córdoba, Argentina.
- [8] Zárate M.A. (2003). *Loess of southern South America*. Quaternary Science Reviews, Vol. 22, pp. 1987-2006.
- [9] Argüello G.L. et al. (2010). *Genetic implications of a retransported loess profile near Córdoba, Argentina*. Journal of South American Earth Sciences 29 (2010) 642–649.
- [10] Aiassa, G., Terzariol, R y Zeballos, M. (2007). *Infiltración en limos arcillosos loésicos compactados*. Congreso panamericano de mecánica de suelos e ingeniería geotécnica. Isla Margarita, Venezuela.
- [11] Arrúa, P. (2009). *Comportamiento tenso-deformacional de limos loésicos en dirección horizontal*. Alejandría Editorial. ISBN 978-987-24861-1-0.
- [12] Arrúa, P. and Aiassa G. (2010). *Performance of compacted silty loess as landfill liner material*. Sixth International Congress on Environmental Geotechnics. Nueva Deli, India.
- [13] Rinaldi, V., Claria, J. y Santamarina, J. (2001). *The small-strain shear modulus (G_{max}) of Argentinean loess*. Proceedings of the Fifteenth International Conference of Soil Mechanics Conference of Soil Mechanics and Geotechnical Engineering. Istanbul, Turkey.

- [14] Rinaldi, V.A.; Rocca, R.J. and Zeballos, M.E. (2006). *Geotechnical characterization and behavior of Argentinean collapsible loess*. Second International Workshop on Characterization and Engineering Properties of Natural Soils. Singapore.
- [15] Rocca, R.J.; Redolfi, E.R. y Terzariol, R.E. (2006). *Características geotécnicas de los loess de Argentina*. Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil. 6(2): 149-166.
- [16] Teruggi M. E. (1957). *The nature and origin of Argentine loess*. Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 27, pp. 322-332.
- [17] Arens P. (1969). *Algunos paisajes geoquímicos de la región pampeana*. Actas V Reunión Argentina de la Ciencia del Suelo, Santa Fe, Argentina.
- [18] Camino M. (1988). *Estratigrama y evolución paleoambiental durante el Cuaternario del valle de La Sala*. Unpublished Thesis, Facultad de C. Naturales, Tucumán University, Argentina.
- [19] Morras H., (1996). *Composición y evolución de la fracción limo grueso de suelos del Chaco meridional argentino*. Actas XIII Congreso Geológico Argentino, Vol. IV, pp. 263-265.
- [20] Ricci J.C. (1966). *El loess de Río Tercero y el probable origen de los mallines (Córdoba)*. Terceras Jornadas Geológicas Argentinas, Bahía Blanca.
- [21] INTA (2005). *Manual de Procedimientos Analíticos para suelos Naturales y Salinos del Laboratorio de Suelos y Aguas*. INTA Sáenz Peña, Chaco.
- [22] Kjeldsen, P. and Christophersen, M. (2002). Composition of leachate from old landfills in Denmark. Waste Manag. Res., 19, 249-256.
- [23] ASTM D 4646-03, *Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments*. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- [24] Urquiza Moreno G. et al. (1998). *Evaluación de métodos para determinar coeficientes de adsorción de metales (cadmio) en suelo*. Asociación Peruana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental; AIDIS. Gestión ambiental en el siglo XXI. Lima, APIS. p.1-10, Ilus, Tab.
- [25] Mascioli S. et al. (2005). *Determinación del coeficiente de partición de Zn en sedimentos loessicos y su utilización en la simulación de transporte reactivo*. IV Congreso Argentino de Hidrogeología; 2005. Río Cuarto, Córdoba.
- [26] Gharaie H. A. (2009). *Lead adsorption characteristics of selected calcareous soils of Iran and their relationship with soil properties*. American – Eurasian J. Agric. and Environ. Sci. 6 (6): 637-641.
- [27] Wan Zuhairi W.Y., Abdul Rahim S & Tan B.K. (2008). The Sorption Distribution of Lead and Copper on the Selected Soil Samples from Selangor. Bulletin of the Geological Society of Malaysia. 54: 21-26.
- [28] Echeverría J.C. et al. (1998). *Comparative sorption of heavy metals by soils. Isotherms and fractional factorial experiments*. Environmental Pollution. 101: 275-284.
- [29] McLaren, R.G., Swift, R.S. & Williams, J.G. (1981). *The adsorption of copper by soil materials at low equilibrium solution concentrations*. Journal of Soil Science, 32, 247-256.
- [30] Mohamed, A.M.O, Yong, R.N., Tan, B.K., Farkas, A., & Curtis, L.W. (1992). *Geo-environmental assessment of a micaceous soil for its potential use as an engineered clay barrier*. Geotechnical Testing Journal, ASTM, 17(3), 291-304.
- [31] Wan Zuhairi Wan Yaacob & Abdul Rahim Samsudin. (2005). *The effect of sorption competition between heavy metals in soils*. Proceeding of The 6th ITB-UKM Joint Seminar on Chemistry, Bali Indonesia. p. 976-981.
- [32] Tang Xiaowu, Li Zhenze, Chen Yunmin. (2009). *Adsorption behavior of Zn(II) on calcinated Chinese loess*. Journal of Hazardous Materials 161, pp. 824-834.
- [33] Wang Yan, Tang Xiaowu, He Xi (2009). *Adsorption of Nickel on Chinese Loess in Aqueous Solution*. Foundations. Chinese Universities Scientific Fund (No. 2009QNA4026); Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20090101110075).
- [34] Stumm, W. (1992). *Chemistry of the Solid–Water Interface*. Wiley, New York.