

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

**Caracterización del fenómeno de sorción de los elementos
As, Cr, Hg y Pb por la turba del manglar del Refugio de Fauna
Silvestre de Cuare, localidad Boca del Zorro, estado Falcón**



Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela por el Br. Edwin
Romero para optar al Título
de Licenciado en
Geoquímica

Caracas, julio de 2009

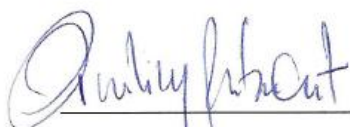
ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“Caracterización del fenómeno de sorción de los elementos As, Cr, Hg y Pb por la turba del manglar del Refugio de Fauna Silvestre de Cuare, localidad Boca del Zorro, estado Falcón”** presentado por el Br. Edwin Enrique Romero Briceño, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.



Prof. Manuel Martínez

Tutor



Prof. Paulino Betancourt

Jurado



Prof. Grony Garbán

Jurado

*Dedicado al silencio y a la melodía, por ser mis mejores consejeros,
al pensamiento, por ser mi fiel acompañante,
a la vida, por trazar esta historia real,
a la ciencia, por ser causa y efecto,
a Dios y los Santos, por existir.*

AGRADECIMIENTOS

Comienzo estas líneas para agradecer a una esencia, una presencia, una potencia, una luz, un algo que sé que existe y que ha estado siempre de la mano conmigo, ese ser se llama Dios Padre Todopoderoso. También, a ese santo que desde pequeño me ha cuidado y ha estado presente en cada uno de mis pasos, y donde mi fe es mi mejor acto de agradecimiento hacia él, a ti Santa Barbara.

Agradezco, a un espacio que se dejó ocupar por mí, en el cual crecí de la mejor forma, viviendo los mejores momentos de mi vida, en cuyo lugar conocí las personas que han sabido llenar un vacío que en algún momento tuve, a esa casa que vence las sombras, la Universidad Central de Venezuela.

A mis padres, Miroslava y Orangel, por haberme sembrado y cultivado esa semilla de perfección e imperfección, que me llevó a ser lo que soy. Ustedes son el reflejo de este pequeño paso en este instante de vida, ustedes son el motivo de mis acciones, son ese ejemplo del cual aprendo, y son mi razón de ser. Gracias por ser como son. Los amo.

A mis hermanos David, Orangel y Erik. De cada uno he aprendido cosas buenas y malas. David me has enseñado lo difícil que puede ser la vida y he visto como te superas a pesar de tus obstáculos, eres un ejemplo a seguir. Orangel, somos como el Ying y Yang, totalmente opuestos, pero de alguna forma nos complementamos, eso te hace especial y es lo que me da fortaleza en mis acciones, por eso te agradezco ser como eres. Erik, eres ese pequeño ángel que llegó a nuestro hogar una noche especial para quedarse junto a nosotros. Has llenado nuestro hogar de alegría, inocencia y travesuras, lo que me hace recordar que la vida también está llena de colores.

A mí abuelo Apolonio, que a pesar de estar en el cielo, me aconsejaste una vez. A mis abuelas, Eulogia y María, ambas son unas bendiciones que caminan en la tierra. A mis tíos, Orlando, Rafael, Benigno, David, Italo, y a mis tías, Belkis, Nereida, Marbella, Yolanda y Margarita. A mis familiares políticos, como lo son mi compadre Acosta, Tío Nelson, Ilen y Oswaldo. Cada uno de ustedes han sido esa base que levanta un edificio, el bloque que forma una muralla, la experiencia que enseña al novato y el amor que genera una vida.

A mis primas y primos, sanguíneos y políticos jejeje, que son un montón, y que cada uno de sus nombres están detrás de estas líneas. No los nombro a todos porque son muchos y es injusto nombrar solo algunos, y no debo extenderme jejeje. Pero quería agradecerles por estar siempre a mi lado y por ser ese aditamento en mi vida.

A cada uno de los profesores que fueron parte de mi formación académica, como lo son, los profesores Garban, Gutiérrez, Piñero, Reategui, Meléndez, Marrero, López, Tosiani, Ramírez, Lugo, Gann, Lo Monaco, Montero, y Tapia, entre otros. De cada uno aprendí algo diferente, no solo en términos académicos. Quisiera agradecer de igual modo a cada uno de los muchachos de los laboratorios, que estuvieron presente aportando ideas y ayudándome siempre, gracias Luis, Fernanda, Angel y Franco.

En este párrafo, hago agradecimiento a una persona que me dio la oportunidad de realizar un sueño. Esta persona que estuvo presente a diario en un gran paso de mi vida. Fue mi guía y mi consejero. Me daba ánimos cuando perdía la esperanza, me alumbraba el camino cuando todo se me oscurecía, me soportaba cuando no me portaba bien jejeje. Me hacía reír con cada unas de sus ocurrencias. A usted

profesor Manuel Martínez, por ser especial, por ser ese gran tutor y ese modelo de persona. Usted me enseñó muchas cosas que no olvidaré. Gracias!!!

Quisiera agradecer a todos los muchachos de esta promoción, con los cuales, a lo largo de todo mis estudios universitarios viví momentos muy especiales y únicos, con sus ocurrencias me divertí bastante, gracias a todos, de verdad se les quiere mucho! (No los nombro a todos porque no me dan las líneas pero uds saben quienes son jejeje).

En este sendero, al cual denominamos vida, tuve la gran dicha de conocer personas especiales que marcaron mi vida, y ocuparon ese espacio que estaba en constante soledad. Formamos un grupo muy unido, y le dimos un nombre. Salimos, compartimos, disfrutamos y nos confiamos los unos a los otros. Fuimos compañeros, luego amigos y terminamos siendo una familia. De cada uno aprendí, y sé que siempre estaremos agarrados de la mano y caminaremos juntos. Gracias CEBECUGEO!!!, espero que esta amistad perdure por siempre, los quiero mucho!.

Hago un especial agradecimiento a quienes de este hermoso grupo, estuvieron más cerca de mí: Mi Roma (Romina) y su peluche Paul, gracias por mostrar esa sonrisa ante cualquier situación, lo que me hacía sentir mejor en cualquier momento. Mi katirusa (Indra), sin querer me has enseñado a disfrutar la vida de un modo distinto. Mi veci veci (Joselyn) eres esa niña chiquitica que siempre ha sabido darme un buen consejo en el momento más adecuado. Bella bella (Angie), eres ese hermoso ángel que cada vez que aparece llena de felicidad cada segundo compartido. Mi cary (Caribay), gracias por ser esa odiosa que estuvo presente en cada momento y que me soportó en cada una de mis peas. Jos (Josluissette), estuvimos juntos en cada segundo de este proyecto, nos complementamos a nivel académico y emocional, vi cosas de ti que termine comprendiendo, lo que te hace especial, gracias por todo. La mía (Virginia) gracias por darme refugio emocional, por compartir conmigo, por estar siempre a mi lado y darme los consejos que muchas veces te pedí.

BJ (Bernardo), mi conclañero y hermano, eres el responsable de que estemos juntos y cuando apareces haces que cualquiera disfrute el momento, espero seguir celebrando nuestro cumpleaños juntos jajaja!. Mopito (Enmanuel) y Luigi, ambos son seres únicos, que nos enseñaron que cualquier cosa es posible, gracias por compartir cada momento conmigo. Carlitos Barrio, mi querido profesor, siempre te preocupaste de mí y de lo que me sucedía, siempre estuviste presente y me diste palabras de aliento cuando lo necesité, gracias por ser ese hermano mayor. Carlos JEJE, eres ese hermano, concañero, con el que hablé mucho y aprendí demasiado, eres especial, gracias por estar siempre pendiente de mí. Leo (Leonardo), eres mi hermanito, eres un ejemplo, eres ese amigo con el cual hablé, disfruté, tomé, compartí y me divertí, gracias por cada momento vivido y por hacerte cargo de mí en cada pea jajaja. Moreno (Ronald) fuiste la primera persona que conocí en la uní, eres un amigo y un hermano, me distes muchos consejos, compartimos, disfrutamos y vivimos momentos que nunca olvidaré, gracias por estar siempre a mi lado.

Gracias a todos uds!

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo principal evaluar la capacidad de adsorción y desorción de la turba del manglar de Morrocoy, estado Falcón hacia las especies As^{3+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} . Para tal fin se efectuó una caracterización composicional gruesa a la turba, determinando que se encuentra conformada por aproximadamente 20% humedad, 44% de materia orgánica y 36% de material inorgánico (arcillas).

Para los ensayos de adsorción, se prepararon soluciones de concentración conocida de cada uno de los adsorbatos y se colocaron en agitación con la turba. Se mantuvo un pH entre 6 y 7 y una temperatura promedio de 25 °C. Cada ensayo se realizó por triplicado. Los resultados obtenidos mostraron que las cuatro especies químicas bajo estudio se adsorbieron sobre la turba en una gran extensión, ajustándose satisfactoriamente al modelo de Langmuir. Las concentraciones máximas de adsorción calculadas (X_{max}) para cada especie fueron: para el As^{3+} , 9655 ± 2845 mg/Kg; Cr^{3+} , 6130 ± 1665 mg/Kg; Pb^{2+} , 27382 ± 9047 mg/Kg; y Hg^{2+} , 53134 ± 7178 mg/Kg. El orden de afinidad de los cationes hacia el sustrato fue $\text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{As}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$.

El ajuste satisfactorio observado hacia el modelo de Langmuir sugiere adsorción en monocapa, y por tanto un fenómeno de quimisorción. Este comportamiento se asocia principalmente a la naturaleza química de cada especie y a la estabilidad que tienen de formar complejos estables con la materia orgánica.

Los resultados de los ensayos de desorción de los cationes para la turba revelaron que este sustrato no libera las especies adsorbidas con facilidad. Los porcentajes de desorción promedio fueron menores al 1%, siendo el orden de desorción observado $\text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$. El comportamiento del As^{3+} en las pruebas de desorción fue errático y no reproducible, pero sugiere que se desorbe en mayor proporción que los restantes elementos ensayados.

Los resultados de adsorción y desorción obtenidos son de gran importancia, pues revelan que la turba adsorbe gran cantidad de iones y no los libera, lo que implica que este sustrato puede estar jugando un papel primordial en el control químico y disponibilidad de especies tóxicas en los ambientes naturales en los que se forma.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Contenido	Página
Introducción.....	1
Objetivo general.....	4
Objetivos específicos.....	4
Marco teórico.....	5
Contaminación ambiental.....	5
La turba y su composición. Formación y preservación.....	7
Acumulación de materia orgánica y turba en diferentes ambientes de sedimentación.....	13
Química de los elementos As, Cr, Hg y Pb.....	14
Arsénico (As).....	14
Cromo (Cr).....	16
Mercurio (Hg).....	17
Plomo (Pb).....	18
Fenómenos de sorción.....	20
Isoterma de adsorción.....	22
Isoterma de adsorción de Langmuir.....	24
Isoterma de adsorción de Freundlich.....	25
Isoterma de adsorción de B.E.T.....	26
Antecedentes relacionados al proyecto de investigación.....	28
Zona de estudio.....	32
Metodología experimental.....	35
Etapa de oficina.....	35
Etapa de campo.....	35
Etapa experimental.....	36
Determinación de humedad.....	38
Determinación de carbono orgánico fácilmente oxidable mediante la técnica colorimétrica de Walkley-Black.....	38
Determinación de carbono inorgánico.....	39
Determinación de carbono total.....	39
Ensayo para la realización del blanco de la turba.....	40
Ensayos de adsorción de metales sobre la turba.....	40
Ensayos de desorción de metales sobre la turba.....	41
Resultados y discusión.....	42
Resultados de humedad.....	42

Resultados de carbono total.....	43
Resultados de la determinación del blanco de la turba.....	45
Resultado de los ensayos de adsorción de As^{3+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} y Pb^{2+}	46
Resultado de los ensayos de adsorción de As^{3+}	48
Resultado de los ensayos de adsorción de Cr^{3+}	50
Resultado de los ensayos de adsorción de Hg^{2+}	53
Resultado de los ensayos de adsorción de Pb^{2+}	56
Comparación de resultados de los ensayos de adsorción para las especies en estudio.....	59
Resultado de los ensayos de desorción.....	60
Implicación de los resultados.....	61
Conclusiones.....	62
Recomendaciones.....	64
Bibliografía.....	65
Apéndice.....	71
<i>Apéndice 1.</i> Peso de la turba hasta alcanzar peso constante.....	71
<i>Apéndice 2.</i> Curva de calibración del LECO.....	71

ÍNDICE DE ECUACIONES

Contenido	Página
<i>Ecuación 1.</i> Posible mecanismo de oxidación del Pb.....	19
<i>Ecuación 2.</i> Ecuación de la isoterma de Langmuir.....	24
<i>Ecuación 3.</i> Ecuación de la isoterma de Freundlich.....	25
<i>Ecuación 4.</i> Representación lineal de la ecuación de la isoterma de Freundlich.....	25
<i>Ecuación 5.</i> Ecuación que representa la isoterma de B.E.T.....	27
<i>Ecuación 6.</i> Fórmula para la determinación de humedad.....	38
<i>Ecuación 7.</i> Ecuación para determinar el porcentaje de desorción de la turba.....	41
<i>Ecuación 8.</i> Ecuación para la determinación de carbono total en material húmico).....	43
<i>Ecuación 9.</i> Ecuación simplificada de la ecuación 8.....	44
<i>Ecuación 10.</i> Reacción del Cr ³⁺ en un medio acuoso.....	51
<i>Ecuación 11.</i> Hidrolisis del Hg ²⁺ en un medio acuoso.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Contenido	Página
<i>Figura 1.</i> Moléculas hipotéticas de los ácidos fúlvicos y ácidos húmicos.....	10
<i>Figura 2.</i> Tipos de isotermas.....	24
<i>FIGURA 3.</i> Ubicación geográfica de la zona de estudio.....	34
<i>Figura 4.</i> Esquema de la parte experimental.....	37
<i>Figura 5.</i> Isotermas de adsorción de Cr^{3+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} de los ensayos de adsorción con las turbas Morrocoy.....	47
<i>Figura 6.</i> Isotherma de adsorción del As^{3+} por la turba del manglar de Morrocoy.....	49
<i>Figura 7.</i> Representación gráfica para confirmar la isoterma de Langmuir para los ensayos de As^{3+}	50
<i>Figura 8.</i> Complejo de esfera externa.....	50
<i>Figura 9.</i> Complejos polinucleares del Cr(III)	51
<i>Figura 10.</i> Isotherma de adsorción de Cr^{3+} por la turba del manglar de Morrocoy.....	52
<i>Figura 11.</i> Representación gráfica para confirmar la isoterma de Langmuir para los ensayos de Cr^{3+}	53
<i>Figura 12.</i> Isotherma de adsorción del Hg^{2+} por las turbas de Morrocoy.....	54
<i>Figura 13.</i> Representación gráfica para confirmar la isoterma de Langmuir para los ensayos de Hg^{2+}	55
<i>Figura 14.</i> Complejo organometálico entre grupos cetónicos y el Hg^{2+}	55
<i>Figura 15.</i> Mecanismos de adsorción propuestos por Kerndorff y	

Schnitzer para un metal divalente.....	56
<i>Figura 16.</i> Isoterma de adsorción del Pb^{2+}	57
<i>Figura 17.</i> Representación gráfica para confirmar la isoterma de Langmuir para los ensayos de Pb^{2+}	58

ÍNDICE DE TABLAS

Contenido	Página
<i>Tabla 1.</i> Promedio de la composición elemental(%) y contenido de grupos funcionales (meq/g) en los ácidos fúlvicos y ácidos húmicos de los suelos.....	9
<i>Tabla 2.</i> Acumulación de materia orgánica en algunos ambientes sedimentarios.....	14
<i>Tabla 3.</i> Resultados obtenidos en los ensayos realizados para la determinación de la humedad de la turba.....	42
Tabla 4. Determinación de carbono total mediante el método de combustión seca en el equipo LECO.....	44
<i>Tabla 5.</i> Constantes de adsorción de Langmuir para cada ensayo..	48
<i>Tabla 6.</i> Fracción porcentual de desorción de las diferentes especies en agua destilada.....	60

INTRODUCCIÓN

A medida que incrementa la población, paralelamente la industria sigue avanzando. De forma directa, el aumento incontrolado de la población y de las zonas industriales contribuye con la alteración de ciclos naturales a través de especies contaminantes. Según Lozada *et al.* (1984), los efluentes contaminantes asociados a la actividad humana, pueden clasificarse como domésticos, agropecuarios, de drenaje de minas e industriales. Estos efluentes contaminan el suelo, la atmósfera y el agua, generando daños que pueden repercutir sobre la salud de las especies vivas en los medios naturales.

Uno de los medios naturales más importantes para los seres vivos es el agua. La calidad de las aguas ha sido un factor determinante en el bienestar humano. La presencia de agentes naturales y antropogénicos, como orgánicos, inorgánicos, y metales pesados, en la naturaleza, son de interés para los investigadores, ya que a altas concentraciones de los mismos se les considera contaminantes químicos potenciales (Manahan, 2005).

Los agentes químicos son capaces de producir numerosos efectos. En primer lugar tenemos los efectos medio ambientales, secundarios al vertido de residuos domésticos e industriales (humos, gases y vapores, residuos sólidos o líquidos, etc.), capaces de contaminar la atmósfera, el suelo y el agua. Posteriormente, mediante los procesos de toxicocinética ambiental, estos podrán incorporarse a los organismos integrantes del ecosistema provocando incluso fenómenos de bioconcentración y biomagnificación. Estos aspectos pertenecen mayoritariamente al campo de la toxicología ambiental, aunque no cabe duda que están relacionados estrechamente con la toxicología industrial (Gil, 2007).

Frecuentemente, los daños químicos que ocurren en el ambiente son originados a partir de una combinación del aporte natural y la contribución antropogénica. Principalmente, los organismos tienen acceso a los agentes contaminantes por medio de la comida, el agua y la atmósfera. De alguna manera, las especies marinas pueden adsorber

cantidades tóxicas de elementos, asociados a estos desechos contaminantes, que pueden ser nocivos para la salud, lo cual, permite que estas cantidades, de forma directa, puedan ser consumidas por los seres humanos al momento de ingerir dichos organismos. Asimismo, los agentes químicos producirán efectos irritantes, asfixiantes, cutáneos, sistémicos, tóxicos, mutagénicos, teratogénicos y cancerígenos (Gil, 2007).

En Venezuela, el crecimiento demográfico e industrial ha tenido una evolución ininterrumpida, y como consecuencia de dicha progresión, el incremento de la contaminación es relevante. Particularmente, el Refugio de Fauna Silvestre de Cuare, presenta un deterioro ambiental debido al incremento de la población en las adyacencias y a posibles residuos provenientes de industrias aledañas.

El Refugio de Fauna Silvestre de Cuare se encuentra ubicado al sureste del estado Falcón, y colinda con el Parque Nacional Morrocoy. 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 de Cuare es una bahía costera de 1982 hectáreas localizada al norte del Cerro Chichiriviche, ubicado en la costa oriental del estado Falcón.

Dicho sistema presenta comunicación permanente con el Mar Caribe mediante una boca de 560 metros de ancho, permitiendo la estabilidad de sus condiciones fisicoquímicas. En este lugar, es posible observar aves migratorias y residentes durante todo el año. Por otra parte, 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. También, se encuentra bordeada por cuevas naturales y manglares (Modificado de Quijada, 2003). Estos manglares pueden propiciar la formación de las turberas, el cual es un ambiente donde yacen las turbas.

Quijada (2003) señala que la riqueza biológica que caracteriza el golfete es producto principalmente de la compleja dinámica hídrica de la región, combinada con la gran diversidad de factores físico-naturales presentes. Sin embargo, dicho autor también considera que este refugio constituye uno de los más amenazados por la expansión

turística y urbanística, provocando su degradación biológica y ambiental. Ramos (2006) atribuye dicho efecto a cambios fisicoquímicos del agua, así como también a la composición química y mineralógica de los sedimentos del golfete (De Freitas, 2008)

La degradación biológica puede evidenciarse en algunas zonas de manglares que están en los bordes del golfete, los cuales presentan alto nivel de degradación (Barreto, 1997). Ghinaglia (2004) afirma que para poder conocer mejor las posibles causas de mortandad de los manglares, es necesario obtener mayor información sobre la actividad antrópica que puede estar afectando al sistema. Una de las consecuencias de las actividades antrópicas, es el aporte de metales pesados en un sistema vivo. Los metales pesados liberados durante la oxidación pueden ser sorbidos en los sedimentos finos, hidróxidos de hierro y manganeso, minerales de arcillas y en la materia orgánica (Siegel, 2002).

Martínez (2008) determinó a través de ensayos de adsorción, la capacidad que tienen las turbas originales de los manglares del Golfete de Cuare, y su producto de maduración, de adsorber metales pesados como Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} , y observó que los metales tenían más afinidad hacia las turbas originales. Las turbas se generan a partir de la acumulación y descomposición de la materia orgánica terrestre. Debido a la cantidad de grupos funcionales que presenta su estructura puede sorber ciertas especies químicas. Se han propuesto varios mecanismos que actúan en las turbas relacionados a su capacidad de remover especies químicas del agua, como lo son:

1. Intercambio iónico
2. Acomplejamiento de especies químicas
3. Adsorción superficial.

Paralelamente, De Freitas (2008) presentó una distribución de algunas especies metálicas en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, entre las cuales se hallaban Pb y Hg, encontrando altas concentraciones de ambos y asociando directamente las concentraciones de Hg a las zonas de los manglares.

Como lo determinó Martínez (2008), en los sistemas naturales las turberas actúan como biofiltros o barreras contra la contaminación, es decir, actúan como potenciales “esponjas” que adsorben y remueven las especies que se estudiaron, disminuyendo la biodisponibilidad de esos cationes en el medio ambiente. De igual modo, De Freitas (2008) deja abierta la posibilidad de plantear como hipótesis que las turberas pudieran acumular el Hg, ya que las mayores concentraciones de este elemento se encuentran en esta zona. Las consideraciones anteriores permiten plantear la posibilidad de que la concentración de esta especie química (Hg) junto a otros elementos potencialmente tóxicos, estén siendo controlados por las turberas.

Tomando en cuenta ambos estudios, se plantea el siguiente objetivo general:

- ***Caracterizar la sorción de los elementos As, Cr, Hg y Pb por la turba del manglar del Golfete de Cuare, estado Falcón.***

Contribuyendo a la realización de este objetivo, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- ***Evaluar la capacidad de adsorción de las turbas del Golfete de Cuare hacia los elementos As, Cr, Hg y Pb.***
- ***Evaluar la capacidad de desorción de las turbas del Golfete de Cuare hacia los elementos As, Cr, Hg y Pb.***

La importancia de este trabajo se concentra en indagar el comportamiento de la turba en ambientes naturales hacia algunas especies químicas, con el fin de poner a disposición información que pueda ser de ayuda para estudios posteriores relacionados al tema. Sin embargo, para el apoyo de esta propuesta se requiere información pertinente que sustente y guíe dicho proyecto. Para ello, a continuación se presentará, de forma general, algunos conceptos que pueden ser de utilidad para la comprensión de este manuscrito.

MARCO TEÓRICO

En la siguiente sección se muestran conceptos y definiciones que hacen referencia al objeto de estudio, así como también ideas y conclusiones de algunos autores especialistas en el área de estudio, lo que sirve de base para el presente trabajo, y de algún modo orienta al lector en el tema. A continuación se desarrollaran de modo general temas como la contaminación ambiental, la turba y su composición; se hará una descripción geoquímica de las especies de estudio y se explicaran los fenómenos de sorción. También, se ubicará y describirá la zona de estudio.

Contaminación ambiental

La contaminación del medio ambiente es un problema que se presenta en la actualidad, debido a que ésta, de forma directa, está generando cambios bruscos en los ciclos naturales. La **contaminación ambiental** es una modificación que ocurre en un sistema natural, al colocar en contacto agentes biológicos, químicos y físicos a un medio al cual no pertenecen, lo que genera un desequilibrio ecológico. La contaminación se puede observar en las distintas geósferas de la tierra, afectando de este modo la flora y la fauna que se encuentra en estas.

Las industrias generan emisiones de gases a la atmósfera, promoviendo de este modo, el daño a un ecosistema y sus habitantes, tanto en zonas secas como húmedas, a causa de la depositación atmosférica, ya que gases como sulfuros y óxidos reaccionan con el agua en la atmósfera para formar sus respectivos ácidos con metales como Pb, As y Hg (Siegel, 2002).

De igual modo, la contaminación afecta el ciclo hidrológico sedimentario, ya que las aguas residuales poseen altas concentraciones de algunos metales potencialmente tóxicos, que pueden ser movilizados en soluciones como cationes libres o como iones acomplejados, cuya movilidad va a depender de la relación entre la carga de su ión y su

radio iónico (Goldschmidt, 1937). También, algunos metales pesados pueden ser movilizados bajo condiciones ácidas y otros bajo condiciones básicas, eso quiere decir que el pH afecta la disponibilidad de las especies en el medio. De forma similar, el potencial redox (Eh) en un ecosistema puede afectar la movilidad independientemente del sistema ambiental, pero es más comúnmente asociarlo al pH.

Es bien sabido que tanto el aporte natural combinado con el aporte por parte de la actividad humana, contribuye a la degradación progresiva del medio ambiente. Mendiguchía (2005) divide los factores naturales y antropogénicos que afectan la composición de las aguas: los factores naturales controlados por el aporte atmosférico, la geología y la actividad biológica; y los factores antropogénicos gobernados por fuentes puntuales, como las aguas residuales, industriales, de minas, y por fuentes difusas, como las agrícolas y geológicas.

Siegel (2002) estudió las emisiones de los metales pesados, asociándolos principalmente a fuentes antropogénicas, como procesos industriales y la combustión de fósiles y de madera. Las altas concentraciones de la mayoría de los metales potencialmente tóxicos, se pueden encontrar en materiales depositados y mantenidos bajo condiciones reductoras y con concentraciones significante de sulfuro y materia orgánica. Sin embargo, debido a la dinámica del medio ambiente, todas las especies químicas se encuentran dispersas en los sistemas naturales, pudiendo de este modo, estar en contacto con la biosfera.

Seoáñez(2000) explica en dos etapas los efectos generales de los contaminante sobre los seres vivos, donde, en una primera etapa cuando penetra un contaminante a un organismo actúa o se fija en sus componentes, para luego, en una segunda etapa concentrarse en los tejidos, o bien, dirigirse a los diferentes mecanismos metabólicos.

La capacidad que tienen los organismos vivos de tomar los metales se debe a la gran capacidad que tienen ciertos elementos para formar especies estables. Las reacciones microbianas en los sedimentos son responsables de la metilación de una gran variedad de metales, algunos de los cuales son tóxicos para los organismos y se asimilan más rápidamente en forma metilada (Craig, 1980). Sin embargo, la degradación biológica

por intervención de determinados microorganismos es importante en el suelo, siendo el principal mecanismo de degradación de los compuestos metálicos metilados en este medio (Doménech *et al.*, 2006).

Los elementos capaces de formar especies metiladas con suficiente estabilidad como para ser detectados en el medio ambiente, son aquellos cercanos a la frontera de separación entre metales y no metales, como por ejemplo Hg, Pb, y As. En los sistemas terrestres, los compuestos permetilados (totalmente metilados), dada a su elevada hidrofobicidad, se concentran en las fases orgánicas, en las fases húmicas de los suelos, en los sedimentos, o son sorbidos en las partículas en suspensión de los sistemas hidrológicos. La máxima toxicidad corresponde a los compuestos que han perdido un metilo (CH_3Hg^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{As}^+$, $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$, entre otros), puesto que combinan una elevada hidrofobicidad, con cierta solubilidad en el agua, por lo que son relativamente asimilables por los organismos vivos (Doménech *et al.*, 2006).

Como muchos autores sugieren, la disponibilidad de muchas especies metálicas en los medios naturales se debe en muchos casos a la interacción con compuestos orgánicos, dado a la gran afinidad que puede existir entre ambos. Por ello, los ambientes que se encuentran enriquecidos en materia orgánica pueden presentar altas concentraciones de elementos metálicos. Las turberas son ambientes donde yacen las turbas, las cuales son producto de la descomposición de plantas terrestre, es decir, son ambientes donde se produce y se preserva la materia orgánica, por tanto, pueden tener alta biodisponibilidad de especies metálicas.

La turba y su composición. Formación y preservación

Los diferentes compuestos orgánicos de origen biológico (biomoléculas) que constituyen los organismos vivos, al morir, pasan a formar parte de los sedimentos. Esta materia orgánica puede ser preservada o destruida, dependiendo de las condiciones del ambiente de sedimentación (López, 2006).

Según Schnitzer y Khan (1978) la materia orgánica en suelos, sedimentos y aguas, corresponde a una mezcla de residuos de plantas y animales en varios estados de descomposición. De este modo, la materia orgánica puede dividirse en sustancias no húmicas y sustancias húmicas. Las sustancias no húmicas incluyen el material orgánico cuyas características químicas se reconocen, tales como carbohidratos, proteínas, aminoácidos, ácidos nucleicos, purinas, pirimidinas, ácidos grasos, ceras, resinas, pigmentos y sustancias orgánicas de bajo peso molecular.

En tanto, simultáneamente, mientras avanza el proceso de humificación de la materia orgánica, se generan las sustancias húmicas. Las sustancias húmicas representan los principales constituyentes de la materia orgánica presente en aguas, suelos y sedimentos, y no es más que el producto de la degradación química y enzimática de residuos de plantas y animales y de la actividad sintética de microorganismos (Whitby y Schnitzer, 1978). Estas corresponden a moléculas multifuncionales constituidas principalmente por cadenas alifáticas, anillos aromáticos sustituidos y grupos funcionales que contienen oxígeno, como por ejemplo: carbonilo (C=O), carboxilo (C(OH)=O) e hidroxilo de alcoholes y fenoles (-OH) (López, 2006)

Entonces, las sustancias húmicas consisten en una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos, con una fórmula estructural múltiple, y cuya configuración molecular es virtualmente imposible de describir, ya sea para los ácidos fulvicos como para los ácidos húmicos formadores de ésta (Domy, 1992). Esto, les confiere a las turbas la gran capacidad que tienen de sorber muchas especies inorgánicas y orgánicas. En la *tabla 1* se puede observar la proporción elemental y de los grupos funcionales formadores de las sustancias húmicas en los suelos.

Se han propuesto varios modelos que explican la distribución espacial de los ácidos húmicos y ácidos fulvicos, y en base a ello, se describen las posibles reacciones que tienen las sustancias húmicas con los metales. Schnitzer y Khan (1978), proponen un tipo de estructura para los ácidos húmicos y los ácidos fulvicos (*figura 1*), en el cual se observan las diferencias existentes entre ambas moléculas, lo que le atribuye la mayor capacidad que tiene una con respecto a la otra de formar complejos con otras especies.

Tabla 1. Promedio de la composición elemental (%) y contenido de grupos funcionales (meq/g) en los ácidos fulvicos y ácidos húmicos de los suelos (modificado de Domy (1992))

Parámetro	Ácido Húmico	Ácidos fulvicos
C	53,8-58,7	40,7-53,1
O	32,7-38,7	39,7-49,8
H	3,2-6,2	3,2-7,0
N	0,8-5,5	0,9-3,3
S	0,1-1,5	0,1-3,6
Acidez total	5,6-7,7	6,4-14,2
-COOH	1,5-5,7	6,1-11,2
-OH fenólico	2,1-5,7	0,3-5,7
-OH Alcohólico	0,2-4,9	2,6-9,5
-C=O quinónico	1,4-2,6	0,3-2,0
-C=O cetónico	0,3-1,7	1,6-2,7
-OCH ₃	0,3-0,8	0,3-1,2

Si se observa la *figura 1*, se puede detallar la gran cantidad de puntos activos que pueden interaccionar con otras especies orgánicas e inorgánicas. Las principales características moleculares que influyen con la habilidad que tienen las sustancias húmicas de formar complejos son su polifuncionalidad, carácter electrolítico, hidrofiliidad y la capacidad que tiene de formar compuestos intermoleculares (Domy, 1992). Los mejores ligandos en las sustancias húmicas son aquellos que contienen grupos funcionales que contienen oxígeno. También se cree que forman complejos los grupos funcionales que contienen nitrógeno, azufre y fósforo. Se ha demostrado que los complejos más estables son aquellos que se envuelven más fuertemente con grupos carboxilos y alcoholes fenólicos (Domy, 1992).

Sin embargo, la abundancia relativa de cualquier grupo funcional en las sustancias húmicas va a depender del origen de la materia orgánica. En los ecosistemas terrestres existe predominio de plantas superiores, las cuales, al decaer generan materia orgánica que puede favorecer la formación de turba. La turba es un material producto de la humificación de la materia orgánica (etapa bioquímica), formado principalmente por restos de plantas superiores en ambientes ligeramente cubiertos con agua (Spedding 1988, en Brown *et al.*, 2000). Está constituido principalmente por lignina, celulosa y sustancias húmicas (Yonebayashi *et al.*, 1994).

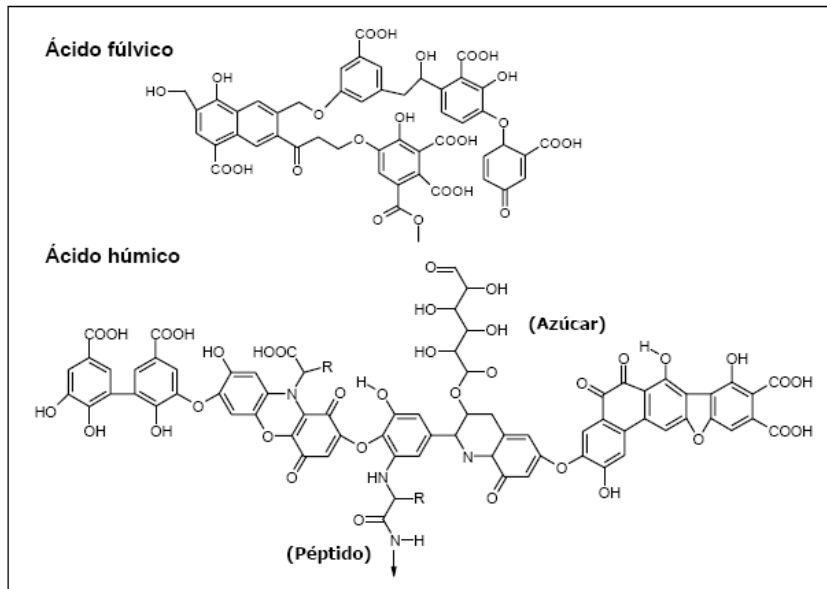


Figura 1. Moléculas hipotéticas de los ácidos fulvicos y ácidos húmicos

Entre los grupos funcionales de la lignina están incluidos los alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos, fenoles y éteres, lo que incrementa su capacidad de adsorber elementos metálicos. En tanto, las sustancias húmicas tienen la capacidad de formar complejos solubles e insolubles en agua con iones metálicos y oxihidróxidos, nutrientes, halógenos, compuestos orgánicos, inclusive interactúan con las arcillas, lo que confiere la capacidad de disminuir la concentración de especies que pueden ser perjudiciales para el medio ambiente (Schnitzer y Kan, 1978; Conte *et al.*, 2001; Perminova *et al.*, 2001; Nam y Kim, 2002; Nardo *et al.*, 2002; Arias *et al.*, 2002; Saada *et al.*, 2003, en Benzo, 2005). Posee una estructura celular y un elevado carácter polar debido a la presencia de estos grupos funcionales (Schnitzer y Kan, 1978). El contenido de grupos funcionales está determinado por la presencia de lignina, celulosa y sustancias húmicas que constituyen la turba.

Entonces, la composición de la turba depende principalmente del tipo de plantas que le dan origen y de las condiciones bioquímicas a las que fue sometida durante la humificación (Brown *et al.*, 2000). Por lo tanto, la presencia de lignina en algunas turbas va a estar determinado por el tipo de plantas precursoras.

Los elementos mayoritarios que conforman a la turba son el C, H, O, N y S (Kerndorff y Schnitzer, 1980). También, las turbas contienen elementos minoritarios y trazas muy variables, que van a depender principalmente del tipo de planta y de la función biológica que desempeña el elemento. Estos elementos minoritarios son Fe, Al, Ca, Cu, V, Mg, Mn, Zn, entre otros (Schnitzer y Khan 1978).

Los metales presentes en las sustancias húmicas y en la turba están relacionados a la génesis de la materia orgánica, alguno de ellos provienen de la estructura celular de los organismos, mientras que otros son de origen no biológico y se asocian a la materia orgánica durante los procesos de humificación, formando quelatos o por sorción (López y Mogollón, 1990).

La capacidad que tienen los metales de acomplejarse con la materia orgánica y de ser sorbidos por las turbas puede ser explicado por sus propiedades químicas, tales como:

1. Su tamaño o radio iónico (r) y su carga (z), y cuya relación puede ser expresada como potencial iónico ($lp: z/r$)
2. La electronegatividad del elemento
3. Una clasificación basada en:
 - a) La configuración electrónica de los cationes
 - b) La dureza o suavidad de los ácidos y bases característico de los cationes y aniones
4. El efecto del campo de energía de estabilización del ligando en la formación del complejo metal-turba

Mientras que la presencia de especies metálicas en la turba va a depender del material precursor, de su disposición en el sistema natural o por la alta afinidad metal-turba, para la formación del sustrato humificado, debe haber aporte de materia orgánica en un ambiente de sedimentación adecuado, es decir, un equilibrio entre productividad y preservación.

Se conoce como productividad la cantidad de materia orgánica que pueden producir los organismos en un ambiente, dependiendo de la cantidad de nutrientes, luz y temperatura que exista, para favorecer la actividad microbiana y por tanto a la productividad. Por otra parte, la preservación es el compromiso que existe entre la velocidad de sedimentación y las condiciones del ambiente de sedimentación, es decir, la conservación de condiciones cumínicas en aguas tranquilas. Por lo tanto, existen ciertos factores que condicionan la formación de la turba en medios naturales. Esteves y Martínez (1997) sugieren que los factores que controlan y preservan la turba son: clima, relieve y tectónica.

El clima es el tiempo local observado en un largo periodo de tiempo, es decir, el comportamiento a largo plazo del tiempo. El clima varía de región en región, y depende de las condiciones de humedad y temperatura. Por lo tanto, el desarrollo de un ecosistema terrestre requiere de un equilibrio de estos dos agentes meteorológicos, aunado a la presencia de nutrientes, para que haya un incremento en la productividad primaria y posteriormente se generen ambientes turbíferos. A modo general, las turberas se forman en ambientes tropicales húmedos, y en ambientes costeros con suelos anegados de agua.

Gorham (1991) define las turberas como áreas con acumulación de materia orgánica mayor de 30 cm de profundidad, aunque los depósitos son a menudo de varios metros de profundidad. El aporte de agua suministrado a estos ambientes sedimentarios está controlado por algún flujo superficial o por aporte de aguas subterráneas. La elevación de la capa freática afecta la saturación del suelo, por lo tanto, tiene un fuerte efecto sobre la composición de las especies y la tasa de crecimiento de la vegetación en los humedales (Mitsch y Gosselink, 1993; en Watters, 2006). Esto lleva a deducir que, las turberas se forman en relieves planos o bajos, sin embargo, se han encontrado ambientes turbíferos en zonas altas y terrenos montañosos, asociándose directamente a diversas comunidades de plantas.

Puesto que las turberas están formadas en su mayoría por materia orgánica terrestre, los ambientes tectónicos que promueven su formación se caracterizan por poseer un aporte de clásticos mínimo, y zonas de baja energía. Análogamente, debe de haber un

equilibrio entre la producción primaria y la subsidencia, ya que si es muy alta, la materia orgánica se diluirá, mientras que si es escasa, la materia orgánica estará más expuesta al ambiente exógeno. A continuación, para la comprensión de los ambientes de sedimentación, se presentará una breve descripción de los mismos.

Acumulación de materia orgánica y turba en diferentes ambientes de sedimentación

Los ambientes sedimentarios se pueden considerar como unidades de depósito de sedimentos enmarcados en un área geográfica definida, la cual está limitada y controlada por las características morfológicas del área, la tectónica, el clima, parámetros fisicoquímicos, biológicos, entre otros (Méndez, 2006). Los ambientes sedimentarios propicios para la formación de turba son los ambientes terrestres y los ambientes transicionales (Esteves y Martínez, 1997).

Los **ambientes terrestres** son aquellos que se desarrollan en los continentes. Aún cuando la mayor parte de sus depósitos son continentales, algunos transportan los sedimentos hasta los ambientes marinos como los ríos, algunos abanicos aluviales y ciertos ambientes paludales que interactúan en un medio continental y un medio transicional.

Los **ambientes transicionales** son aquellos formados en la línea de costa y que poseen influencia marina y continental (Méndez, 2006). La *tabla 2* muestra de forma resumida la acumulación de la materia orgánica en algunos ambientes de sedimentación (López, 2006):

Según lo mostrado en la *tabla 2*, la cantidad de materia orgánica en un ambiente va estar controlado por el tipo de ambiente y las características que se encuentren asociados a este. De igual modo, el tipo de materia orgánica está controlado por el las características de los organismos vivos que le dan origen.

Tabla 2. Acumulación de materia orgánica en algunos ambientes sedimentarios (López, 2006)

Ambientes	Materia	Características
Desiertos	<0,05 %	La Materia Orgánica es oxidada
Zonas Abisales	<0,1 %	Productividad primaria baja
Zonas de costa (alta energía)	0,2 a 0,5 %	Productividad adecuada, aporte de sedimentos abundante oxígeno
Zona de costa (baja energía)	0,5 a 5 %	Alta productividad, la preservación depende de la destrucción de M.O.
Cuencas restringidas	< 2 a >10 %	Alta productividad, aporte de sedimentos
Pantanos	10 – 100%	Alta cantidad de vegetación. Producción de turba

La presencia de los elementos químicos varía en los distintos ambientes de sedimentación, y esto, pueden estar asociados tanto al producto de la meteorización de las rocas, como también, a fuentes antrópicas. Sin embargo, su tiempo de residencia está controlado por la interacción de dichas especies con el medio que los rodea. Para ello, se debe conocer la química de los elementos y su comportamiento ante ciertas condiciones.

Química de los elementos As, Cr, Hg y Pb

➤ *Arsénico (As)*

El arsénico se encuentra ubicado en el grupo VA y periodo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos. Su número atómico es el 33, y posee una unidad de masa atómica de 74,92 *uma*. No se considera un metal, es un metaloide, debido a sus propiedades intermedias entre los metales y los no metales. El arsénico posee una configuración electrónica s^2p^3 en sus capas de valencia. Cuando ocurre la pérdida de los 3 electrones de la capa *p*, se forma el arsénico trivalente, As (III). Del mismo modo, la pérdida de los 5 electrones de las capas de valencia forman el ión 5+, designándose

como As (V). Debido a sus propiedades similares, el arsénico puede coexistir con el fósforo (Baird y Cann, 2005).

El arsénico elemental, y especialmente el As_2O_3 , son potencialmente tóxicos. El arsénico es cancerígeno y mutagénico, y conlleva a peligrosas enfermedades dermatológicas, respiratorias y digestivas (Yudovich, 2005). El As (III) es más tóxico que el As (V), aunque el segundo es convertido, por reducción, a As (III) en el cuerpo humano. Por ello, se debe la gran toxicidad del As (III), ya que este tiene la habilidad de ser retenido por largos periodos de tiempo en el cuerpo, favoreciendo la unión a grupos sulfhidrilos en un número diferente de enzimas (Baird y Cann, 2005).

El arsénico ocurre más comúnmente en agua, como As (V) en H_3AsO_4 , o en sus formas desprotonadas. En los organismos marinos, las formas comunes del arsénico son el $(\text{CH}_3)_2\text{As}^+$ ó ese mismo ión con un grupo metal remplazado por $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ó $-\text{CH}_2\text{COOH}$. En contraste, compuestos con As (III) como la arsina (AsH_3), y la trimetilarsina ($\text{As}(\text{CH}_3)_3$), no son las formas más tóxicas del arsénico (Baird y Cann, 2005).

En aguas oxigenadas, el arsénico se encuentra como arsenito (AsO_3^{3-}) o arsenato (AsO_4^{3-}) (Yudovich, 2005). La principal barrera geoquímica para disolver arsénico en los ambientes es el hidróxido de Fe, el cual es un efectivo sorbente de las formas disueltas del As inorgánico, especialmente el arsenato. Por esta razón, el As es acumulado en los sedimentos de estuarios frecuentemente enriquecidos con hidróxidos de hierro (Vinogradov, 1967; en Yudovich, 2005).

Las fuentes antropogénicas de arsénico en los ambientes son (Baird y Cann, 2005):

- Uso continuo de sus compuestos y pesticidas.
- Su imprevista liberación durante la minería y fundición de oro, plomo, cobre y níquel, en sus mineralizaciones.
- La producción de hierro y acero.
- La combustión de carbón.

Cromo (Cr)

El Cromo se encuentra ubicado en la Tabla Periódica de los Elementos Químicos en el grupo VIB, periodo 4. Posee un número atómico 24 y su masa molar es 51,99 *uma*. Normalmente se encuentra como ión inorgánico. Comúnmente se halla en los estados de oxidación 3+ (Cr (III)) y 6+ (Cr (VI)).

El Cr(VI) ocurre bajo condiciones fuertemente óxicas, en la forma de dicromato (Cr_2O_7^-) y cromato ácido (HCrO_4^-) encontrándose en soluciones a $\text{pH} < 5,8$, y el cromato ($\text{CrO}_4^{=}$) en condiciones alcalinas o neutras, exhibiendo una conducta relativamente simple de hidrólisis (Remoundaki *et al.*, 2007). Bajo condiciones reductoras y anaeróbica, predomina el Cr (III). Sin embargo, la solubilidad de este ión es baja, debido a que este precipita como su hidróxido, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, bajo condiciones alcalinas, neutras ó hasta incluso condiciones ligeramente ácidas (Baird y Cann, 2005).

La especie hexavalente es mucho más móvil que la trivalente y posee una solubilidad mínima a un pH alrededor de 5,5 (Remoundaki *et al.*, 2007). De este modo si el cromo se encuentra disuelto en agua o como precipitado, dependerá de las condiciones acidez o basicidad. La principal importancia radica en que el Cr (VI) es tóxico y carcinógeno, en tanto, la especie Cr (III) es mucho menos tóxica y hasta actúa como un micronutriente (Baird y Cann, 2005).

El cromo es de vital importancia para el teñido del acero o súper-aleaciones. Estos materiales son de gran importancia para las sociedades industrializadas, debido a que se aplica en motores, plantas nucleares, válvulas de resistencia química, y otras aplicaciones en la cual el material puede resistir calor y ataque químico (Manahan, 2005). Otra importante fuente de cromo en los ambientes es su presencia en el cromato cobre arsenato (CCA), un preservativo usado en la madera. Esta sustancia se usa como protector en las estructuras de madera, como muelles residenciales, destinados al uso en ambientes acuáticos (Baird y Cann, 2005).

El tratamiento que reciben los efluentes industriales que contienen cromo son (Remoundaki *et al.*, 2007):

- La reducción de la especie tóxica, Cr(VI), a la menos tóxica, Cr(III), y
- La recolecta del Cr (III) de las corrientes de agua.

Mercurio (Hg)

El mercurio se encuentra ubicado en La Tabla Periódica de los Elementos Químicos en el grupo IIB, periodo 6, su número atómico es 80, y posee una unidad de masa atómica de 200,59 *uma*. Como sus compañeros, Zn y Cd en el mismo subgrupo de la tabla periódica, el ion común del mercurio es el $2+$, Hg^{2+} . El otro ión inorgánico de mercurio es el Hg_2^{2+} , no es muy tóxico, debido a que se combina con el Cl^- en el estómago, y produce la sal insoluble, Hg_2Cl_2 . (Baird y Cann, 2007).

El mercurio es encontrado como elemento traza en muchos minerales, las rocas continentales contienen un promedio de 80 ppb, o mucho menos. El cinabrio, sulfuro de mercurio, es el principal mineral comercial de mercurio. El carbón fósil combustible y el lignito contiene mercurio, a menudo a niveles de 100 ppb, o un poco más (Manahan, 2005).

El mercurio puede entrar en los ambientes por un gran número de fuentes relacionadas a la actividad humana, como descargas en laboratorios químicos, baterías, termómetros rotos, amalgamas dentales, minería y productos fungicidas y farmacéuticos (Manahan, 2005).

Debido a su toxicidad, a su movilización como forma metilada por bacterias anaeróbicas, y otros factores de contaminación, el mercurio es de gran importancia como una especie potencialmente tóxica (Manahan, 2005). La contaminación por mercurio ha sido ampliamente reconocida como un problema ambiental global debido a su volatilidad y toxicidad. En aguas naturales, el mercurio es atacado por partículas que se encuentran suspendidas, depositándolas eventualmente en los sedimentos (Baird y Cann, 2005).

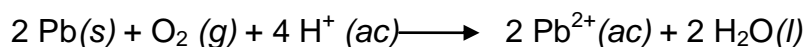
El Hg^{2+} se comporta como especie iónica ó puede formar enlaces covalentes, sin embargo este comportamiento está condicionado por las características químicas de la otra especie, tal es el caso del HgCl_2 , el cual es un compuesto molecular. De igual modo ocurre con el anión metil, CH_3^- , para generar $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$. Este proceso ocurre en sedimentos lodosos de ríos y lago, especialmente bajo condiciones anaeróbicas (Baird y Cann, 2005). El metilmercurio es conocido como la especie más tóxica de mercurio y afecta la salud de los seres humanos principalmente al ingerir algún organismo que se encuentre contaminado por dicho compuesto.

Como muchas especies químicas, el tiempo de residencia del mercurio en los distintos ambientes va a estar altamente controlado por las reacciones de adsorción y desorción en los distintos sorbentes. La disponibilidad del mercurio en los organismos va a estar determinada por la actividad de los suelos, la cual está, en cierto modo, controlada por el suelo y las soluciones características del mismo. Como resultado, la disponibilidad del mercurio en los organismos en un ambiente puede variar considerablemente, dependiendo de la capacidad de adsorción y desorción de los suelos.

Plomo (Pb)

El Plomo se encuentra ubicado en la Tabla Periódica de los Elementos Químicos en el grupo IVA, periodo 7, su número atómico es 82 y posee una unidad de masa atómica de 207,19 *uma*. Su estado de valencia puede ser 2+, pero también se puede encontrar con un estado de valencia 4+ en presencia de compuestos orgánicos.

El ión estable de plomo es la especie 2+, Pb (II) como Pb^{2+} . Tales son los ejemplos de la galena (PbS) y la cerusita (PbCO_3). El plomo no reacciona con ácido diluido. Sin embargo, el plomo en las soldaduras, que fue empleado comúnmente en el pasado para sellar latas, se disolvía en las disoluciones ácidas de los jugos de frutas y otros ácidos de comida si estaba el aire presente, de este modo, el plomo, en presencia de oxígeno y ambientes ácidos, se oxidaba y pasaba a solución, como es observado en la *ecuación 1* (Baird y Cann, 2005).



Ecuación 1. Posible mecanismo de oxidación del Pb (Baird y Cann, 2005)

En ambientes altamente óxicos, el plomo puede formar el ión 4+, en su forma Pb (IV). De este modo el PbO₂, se escribe, en su forma iónica como, Pb⁴⁺(O²⁻)₂, subsistiendo como una mezcla de óxidos Pb₂O₃ y Pb₃O₄, los cuales se encuentran combinados con Pb(II) como PbO y Pb(IV) como PbO₂. Sin embargo, los compuestos de Pb (II) son más iónicos, en tanto, los compuestos de Pb (IV) son moléculas más covalentes. Comercialmente y ambientalmente, los más importantes compuestos covalentes del Pb (IV) son los compuestos tetraalquilados, PbR₄, especialmente cuando R pertenece a grupos metil (CH₃), y los grupos etil (CH₂CH₃), denominados, tetrametilplomo (Pb (CH₃)₄), y tetraetilplomo (Pb (CH₂)₅) (Baird y Cann, 2005).

En el pasado, ambos compuestos fueron ampliamente usados como aditivos en la gasolina. La habilidad que tiene la gasolina de producir energía sin generar daños en el motor es medida por su octanaje. Sin embargo, cuando se añade a la gasolina pequeñas cantidades de tetrametilplomo, y su equivalente tetraetilplomo, el motor sufre menos daño, por ello se aumenta el octanaje en la gasolina. Cuando estos aditivos son usados en la gasolina, los átomos de plomo son liberados por la combustión de sus compuestos alquilados (Baird y Cann, 2005).

El plomo usado en la gasolina, es la mayor fuente de plomo en la atmósfera y la tierra, mucho más del que eventualmente entra en la naturaleza por los sistemas de agua. El envenenamiento agudo por plomo en los seres humanos causa severos problemas en los riñones, en el sistema reproductivo, en el hígado, y en el cerebro y el sistema nervioso central (Manahan, 2005).

La atenuación y el retardo del transporte de un elemento químico en un sistema natural va depender de los fenómenos de sorción que ocurren en el medio, ya sea por adhesión superficial, por la penetración de una especie química disuelta sobre una especie sólida, ó incluso, por la precipitación de especies químicas por parte de los óxidos. Todos estos fenómenos permiten de algún modo que una especie pase a ser

potencialmente tóxica en un ambiente determinado debido al incremento de su concentración en el mismo. Por ello, es importante tener en cuenta los conceptos y mecanismos que ocurren en el entorno de las distintas especies para la interpretación cualitativa y cuantitativa de las isotermas de adsorción.

Fenómenos de sorción

Existe una gran variedad de tamaño de granos en los sistemas naturales, que va desde gravas hasta partículas coloidales. El tamaño de los granos limita en cierto modo el comportamiento de las especies, ya que partículas menores a $1\mu\text{m}$ (10^{-4} cm es el equivalente a partículas coloidales) de diámetro tienen un porcentaje significativo de átomos en la superficie, lo que le da importancia a sus propiedades superficiales. Tales propiedades superficiales tienen tres consecuencias relevantes (Langmuir, 1997):

1. Causan un importante incremento en la solubilidad de pequeñas partículas.
2. Partículas del tamaño coloidal pueden continuar en suspensión estable y ser transportadas por aguas naturales, incluyendo aguas superficiales.
3. Tales partículas tienen usualmente un significado en su carga superficial que es relacionado con su conducta coloidal, pero también hace que su potencial de sorción disuelva especies en agua.

Tanto el tamaño de estas partículas como sus propiedades superficiales gobiernan la capacidad que tiene una especie de ser sorbida. La sorción es un término general que explica un fenómeno de acumulación de una sustancia sobre otra especie. Por ello, McBain (1909, en Glasstone, 1972) interpreta la **sorción** como un término no comprometedor, ya que es prácticamente imposible separar los efectos de *adsorción* de los de *absorción*, particularmente en sistemas de gases y sólidos.

El término **adsorción** se refiere estrictamente a la existencia de una concentración más elevada de cualquier componente en la superficie de una fase líquida o sólida, de la que hay en el interior de la misma, es decir, es la fijación de un soluto en las adyacencias de una interfase sólido-solución; en teoría, debe distinguirse claramente de la **absorción** cuando se aplica a sólidos, ya que esta se refiere a una penetración más o menos uniforme. El aumento de la presión y la disminución de la temperatura aumentan la magnitud de la adsorción (Drever, 1997; Glasstone, 1972).

Existen varios tipos de adsorción, y van a depender netamente del comportamiento físico y químico de la especie que se sorbe. El primer tipo es conocido como **adsorción de Van der Waals**, el cual se caracteriza por poseer calores de adsorción relativamente pequeños, baja energía de activación, y además es un proceso reversible que alcanza el equilibrio rápidamente cuando se varían las condiciones de presión y temperatura (Glasstone, 1972; Tibor, 1979). Otro tipo de adsorción ocurre cuando un ión en solución es atraído por una superficie que posee una carga eléctrica opuesta, denominándose **adsorción electrostática** (Drever, 1997)

El otro tipo de adsorción que existe es la **quimisorción**, y ésta implica fuerzas de naturaleza química, especialmente a temperaturas elevadas. Los enlaces formados entre el material de la superficie y la especie adsorbida serán casi tan fuertes como los compuestos estequiométricos estables. En algunos casos la velocidad de quimisorción es considerable, incluso a temperaturas bajas, de manera que la energía de activación para el proceso de adsorción es muy pequeña, pero en otros casos, se requiere energía de activación de 5 a 20 Kcal, o inclusive más, denominándose al proceso adsorción activada (Glasstone, 1972).

De este modo, los tipos de adsorción pueden diferenciarse de acuerdo al tipo de enlace o atracción que pueda existir entre la superficie del sorbente y el sorbato. Sin embargo, si las fuerzas que intervienen en dicho proceso, son lo suficientemente débil como para romper los enlaces, el sorbato pasa a solución nuevamente y ocurre un proceso de desorción. Para que ocurra el proceso de desorción, el sorbato, o la molécula que se encuentra sorbida sobre el sorbente, debe sufrir un proceso químico, térmico o cinético,

que contrarreste ó sea mayor, a cualquiera de los tipos de adsorción anteriormente explicado. Gupta *et al.* (2008) describe el proceso de desorción en tres pasos:

1. La desorción del ión de los sitios activos del adsorbente.
2. La difusión de los iones que van desde el interior del complejo hasta la superficie del adsorbente.
3. La difusión de los iones a través de una capa líquida estacionaria que envuelve al adsorbente.

Este proceso está controlado por la cinética de la desorción de las especies, y su resistencia al pasar por la película del líquido, es proporcional al espesor de esta capa, la cual es controlada por la agitación en solución. Entonces, una constante agitación en el sistema promueve la disminución del espesor de la capa líquida, y de este modo, garantiza el efecto de desorción de la especie adsorbida (Gupta *et al.*, 2008)

Isoterma de adsorción

Una determinación que describe la cantidad de una especie sorbida (el sorbato) como función de su concentración en solución, medido a temperatura constante, es llamado isoterma de adsorción (Langmuir, 1997). A presiones relativamente bajas, y especialmente a temperaturas moderadamente elevadas, es probable que las moléculas adsorbidas por fuerzas de Van der Waals formen una capa molecular única. Sin embargo, a temperaturas bajas, y más especialmente al aproximarse las condiciones a la presión de vapor de saturación del líquido a la temperatura del experimento, se han observado distintos tipos de comportamiento con diferentes sistemas (Glasstone, 1972). La clasificación de isotermas de Brunauer, vista gráficamente en la *figura 2*, permite dividir las en los siguientes tipos (Glasstone, 1972; Tibor, 1979):

- La **ISOTERMA I** es de la forma de Langmuir, y está caracterizada por un aumento rápido de la cantidad adsorbida a medida que aumenta la presión del gas. A cierto valor de presión se alcanza un valor límite de adsorción que se conoce como monocapa completa. Es característica de sólidos microporosos.

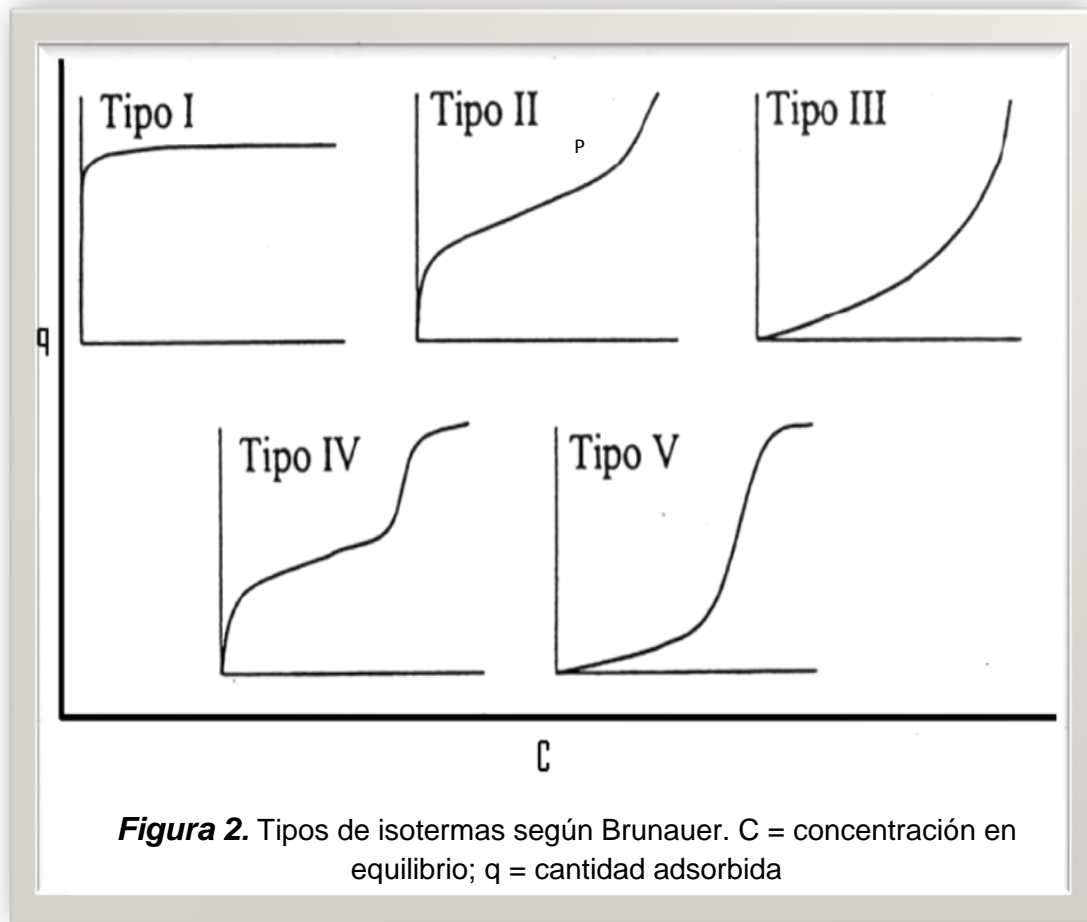
- La **ISOTERMA II**, también conocida como la isoterma de BET, muestra un punto **P** que corresponde a la formación de una monocapa, para que posteriormente se generen capas múltiples. En los casos de sólidos, el punto **P** corresponde a la formación de la monocapa y puede incluir también una condensación capilar. Es característica de sólidos macroporosos o no porosos.

- La **ISOTERMA III**, es muy poco frecuente, ésta ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. La adsorción inicial es lenta debido a fuerzas poco intensas. A medida que aumenta el área ocupada aumenta la adsorción en multicapas.

- La **ISOTERMA IV** ocurre en casos de condensación capilar. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importantes a presiones relativas intermedias. La formación de multicapas es ilimitada hasta que se alcanza la saturación.

- La **ISOTERMA V**, al igual que la isoterma III, se caracteriza por interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. Al inicio la adsorción es lenta. También puede ocurrir condensación capilar.

En general, los modelos de isothermas más usados son los de Langmuir, BET y Freundlich, debido a que los experimentos de adsorción suelen ajustarse muy bien a estos tres tipos de modelo (Martínez, 2008).



➤ *Isoterma de adsorción de Langmuir*

Langmuir trató la adsorción en una capa unimolecular desde el punto de vista del equilibrio entre moléculas gaseosas que percuten la superficie, y las que se evaporan después de transcurrir un tiempo (Glasstone, 1972). La ecuación de la isoterma de adsorción de Langmuir puede ser escrita de dos formas (Langmuir, 1997):

$$\frac{x}{m} = \frac{aC}{1 + bC} = \frac{bCN_{max}}{1 + bC}$$

(Ecuación 2. Ecuación de la isoterma de Langmuir)

donde a y b son constantes, C es la concentración acuosa del sorbato, y $a = bN_{max}$. N_{max} es la máxima sorción posible por el sólido, usualmente supone una superficie de

monocapa y el valor de x/m es donde la curva de la isoterma se aplana. La existencia del valor de N_{\max} indica la presencia de un suministro finito de los sitios de sorción.

Isoterma de adsorción de Freundlich

La isoterma de Freundlich fue uno de los primeros modelos propuestos de isotermas, que intentó representar las pequeñas variaciones de la adsorción con la presión del gas, pero también puede ser usada en soluciones cambiando esta propiedad por concentración. Esta isoterma se ajusta muy bien a los datos experimentales obtenidos para disoluciones diluidas (no adsorbe disolvente) o bien a presiones moderadamente bajas (Shaw, 1970).

La ecuación matemática que representa esta isoterma se muestra a continuación (Shaw, 1970):

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

(Ecuación 3. Ecuación de la isoterma de Freundlich)

donde x es la masa del material sorbido, m es la masa del sorbente, k es una constante, y c es la concentración en el equilibrio.

Para decidir si la conducta de la sorción experimental de una sustancia obedece la isoterma de Freundlich, la aproximación generalmente usada es la representación lineal de la ecuación de la isoterma tomada de la expresión logarítmica que sigue a continuación (modificado de Langmuir, 1997):

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

(Ecuación 4. Representación lineal de la ecuación de la isoterma de Freundlich)

donde x es la masa del material sorbido, m es la masa del sorbente, k es una constante, y c es la concentración en el equilibrio.

➤ *Isoterma de adsorción de B.E.T.*

La teoría de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T) de 1938 constituye el modelo básico de la adsorción de Van der Waals. El modelo se basa en las siguientes hipótesis (Martínez *et al.*, 1998):

1. La superficie del adsorbente es uniforme, no porosa y no hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.
2. Las moléculas del gas o del soluto se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, completas o no, en equilibrio dinámico entre sí y con las moléculas de gas.
3. La velocidad de condensación sobre la primera capa es igual a la velocidad de evaporación de la segunda capa.
4. Se asume que la energía de interacción adsorbente-adsorbato de todas las moléculas de la primera capa es idéntica y que la energía de interacción en las otras capas es igual a la que se da entre las moléculas del compuesto puro en fase líquida (calor de condensación).

Entre las limitaciones de estas hipótesis se encuentran (Martínez *et al.*, 1998):

1. Las superficies nunca son homogéneas, existen puntos más activos que otros en la adsorción. No obstante, en la fisisorción las interacciones en general son suficientemente pequeñas para suponer que las diferencias entre puntos activos son despreciables.

2. Respecto a la formación de multicapas podría pensarse que la adsorción se limita sólo a una monocapa. Sin embargo, las fuerzas de Van der Waals que actúan pueden ser lo suficientemente fuertes para llegar a formar una segunda, tercera, y otras capas más. Por otro lado, puede empezar a formarse la multicapa antes de completarse la monocapa, ya que las fuerzas de interacción adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato pueden no ser muy diferentes entre sí. Esto se refleja en que los calores de adsorción son del mismo orden de magnitud que los calores de condensación, es decir, el calor de adsorción sirve para la primera monocapa, mientras que el calor de condensación del vapor es válido para las capas subsiguientes.

La siguiente ecuación representa la isoterma de BET aplicada a los gases, la cual puede ser vista gráficamente en forma de una recta (Shaw, 1970):

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

(**Ecuación 5.** Ecuación que representa la isoterma de B.E.T.)

donde P_o representa la presión de vapor de saturación, vm representa la capacidad de monocapa, C equivale a $\exp[-(\Delta H \text{ condensación} - \Delta H \text{ vapor})/RT]$.

Entonces, las especies químicas presentan un comportamiento característico ante diferentes situaciones, y a su vez, un modo de interpretación cualitativa de su conducta química, queda reflejada en las gráficas de adsorción. Debido a la diversidad de especies, se pueden observar varios resultados, y por ende, varias conclusiones. Seguidamente, se presentaran una serie de documentos que involucraron el concepto de sorción en su contexto bajo diferentes condiciones, especies y metodologías.

Antecedentes relacionados al proyecto de investigación

Los trabajos e investigaciones que se presentan a continuación, se encuentran relacionados con contaminación en ambientes naturales, fenómenos de adsorción y la actividad de la materia orgánica como agente adsorbente.

Ho y McKay (1998) estudiaron la sorción del Pb (II) en soluciones acuosas sobre las turbas. Para ello, realizaron mezclas de turba con los iones de Pb(II) en solución acuosa, tomando en cuenta parámetros como: la concentración inicial del plomo disuelto, el tamaño de las partículas turba, la temperatura y la agitación de la mezcla. Los datos fueron analizados usando la ecuación de de primer orden de Lagergren correlacionándolos con el mecanismo de reacción de segundo orden, concluyendo que los mecanismos de sorción se encuentran controlados por difusión de las especies y por quimisorción.

Ho Suh y Seog Kim (2000), en un intento por evaluar lo apropiado que es la actividad del lodo para remover Pb(II), hicieron una comparación de diferentes sorbentes (inorgánicos y orgánicos) para remover dicho ión de soluciones acuosas. Se pudo determinar que el orden para la remoción de Pb(II) con los adsorbentes fue: por un lado, resina>zeolita>carbón activado granulado>carbón activado en polvo, mientras que por otro lado, los componentes orgánicos presentaron la siguiente relación, *Aureobasidium pullulans*>*Saccharomyces cerevisiae*>lodo activado.

Ma y Tobin (2003) desarrollaron un modelo de enlace multimetal y la aplicación de la biosorción en una solución binaria de metales sobre la biomasa de la turba. Las investigaciones fueron realizadas sobre los metales Cr(III), Cu(II) y Cd(II) a un pH constante igual a 4. El orden máximo de adsorción fue $Cr \geq Cu > Cd$. Mientras los máximos niveles de adsorción eran de 0,4 mmol/g sobre Cr y Cu, sobre Cd se observó que su máximo nivel de adsorción fue de 0,2 mmol/g. Concluyeron que la turba posee un alto potencial de adsorción, pero no determinaron con certeza el mecanismo que actúa para enlazar los metales. También, concluyeron que la presencia de otros iones inhibe la adsorción individual en un 70 %.

Benzo (2005) estudió los procesos de sorción y desorción de los compuestos orgánicos y metales de origen antrópico con ácidos húmicos extraídos de suelos. Realizó sistemas de sorción para sistemas multicomponentes, usando los metales Fe, Cu, Cr, Zn, Ni, y Pb y variando el pH del medio. Los resultados de los experimentos mostraron que las variaciones del pH de 4 a 6 mostraban la tendencia general de adsorción siguiente: $Fe \geq Cr \geq Pb \geq Cu > Zn > Ni$, explicando que el mecanismo de sorción de las especies hacia las sustancias húmicas se puede relacionar a fuerzas electrostáticas. También, observó que a esas condiciones de pH, ciertos metales se hidrolizaban, formando sus respectivos hidróxidos y/o carbonatos.

Rincón et al. (2005) estudiaron la biosorción de metales pesados por la actividad química del alga *Fucus Vesiculosus*. Investigaron la capacidad de adsorción de esta alga marrón hacia cobre, cadmio, plomo y níquel. La adsorción de los metales fue modificada utilizando diferentes tipos de re-agentes pre-tratados: HCl, CaCl₂, formaldehidos, NaCO₃ y NaOH. El modelo se adaptó a la Isoterma de Langmuir. El cloruro de calcio fue la única especie que incrementó la máxima capacidad de adsorción de la biomasa.

Arslan y Pehlivan (2006) hicieron ensayos para remover Cr(IV) de soluciones acuosas en carbones ligníticos de Turquía. El estudio fue hecho en función del tiempo de contacto, pH, temperatura, concentración de metales en solución y cantidad de adsorbente. Las propiedades de adsorción fueron comparadas con un carbón activado. Los valores de pH en que se alcanzó el equilibrio estaban en el rango de 2,0 a 3,2. El proceso de adsorción se adaptó a la isoterma de Freundlich, alcanzando el equilibrio a los 80 minutos. El incremento de la temperatura ocasionó un leve decrecimiento en los valores de la constante de equilibrio del ión Cr(IV).

Zaccone et al. (2007) determinaron la distribución de As, Cr, Ni, Rb, Ti y Zr entre la turba y sus fracciones húmicas separadas. En principio, las muestras fueron secadas y refrigeradas, y posteriormente a una porción de cada muestra se le extrajeron las sustancias húmicas. A modo general, el Ni y el Cr mostraron cierta afinidad por las sustancias húmicas. Por otro lado, Ti, Zr y Rb mostraron ciertas variaciones similares tanto para la turba como para su extracto. Mientras que el arsénico, contenido en

ambos materiales, reflejó las condiciones del ambiente donde tomaron las muestras, caracterizando la zona.

Guo (2007) determinó la capacidad de adsorción de los elementos Pb, Cu, Cd, Zn y Ni en la lignina. La lignina presentó cierta afinidad hacia los iones en el siguiente orden: Pb(II)>Cu(II)>Cd(II)>Zn(II)>Ni(II). La isoterma de adsorción se adapta al modelo de Langmuir. Las propiedades de adsorción dependieron fuertemente del pH.

Meena et al. (2007) estudiaron la adsorción de metales pesados en soluciones acuosas con aserrín. En el estudio se trataron variables como la concentración de las especies en solución (Cr(IV), Pb(II), Hg(II) y Cu(II)), el pH, el tiempo de contacto, la cantidad de adsorbente y la temperatura. Los parámetros de adsorción fueron determinados usando los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich. La máxima capacidad de ser sorbido fue la del Cr(IV) seguido del Pb(II), Hg(II) y Cu(II). Concluyeron que el acomplejamiento y el intercambio iónico fueron los mecanismos que actuaron para la remoción de las especies.

Koivula et al. (2008) determinaron la capacidad de adsorción de Pb(II), Cr(III), Cu(II) y As(III) hacia las turbas. La adsorción de esas especies fue determinada de dos formas: por el contacto de la turba con las especies en una mezcla de ambas; y por columna, donde la turba es compactada. La turba presentó afinidad hacia todos los metales en el siguiente orden Pb>Cr>Cu. Para el arsénico, solo se hicieron ensayos en las soluciones con la turba, y se pudo observar que presentó poca capacidad de adsorberse sobre el material orgánico.

De Freitas (2008) determinó la concentración de algunas especies metálicas en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare. Determinó que las mayores concentraciones de Pb se encontraban hacia la zona sur del golfete y en los primeros 5 cm de cada columna de sedimentos, asociando estas anomalías a actividades antrópicas. También, pudo observar la tendencia del Hg a localizarse hacia los bordes del golfete, en la zona de manglares, asociando su comportamiento a la estabilidad con la materia orgánica, y su presencia a fuentes antrópicas.

Gupta et al. (2008) determinaron las características de adsorción de Cu y Ni sobre las turbas de Irlanda. La adsorción de Cu y Ni fue estudiada en soluciones de los iones por separados y en mezclas mixtas de esos iones. También, hicieron estudios de adsorción a distintos pH. De igual modo, hicieron ensayos de desorción sobre las turbas. Determinando así, que el rango de pH favorable para la máxima adsorción de los metales hacia la turba fue de 4,0 a 4,5. Las isothermas de adsorción fueron adaptadas al modelo de Langmuir. Los valores muestran que la eficiencia de desorción del cobre fue mayor que la de níquel, utilizando agua desionizada, solución de EDTA y HCl.

Martínez (2008) determinó el efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción de metales pesados. Hizo comparaciones entre la turba original y su producto de maduración, con las especies metálicas Cu, Zn y Cd, a un rango de pH de 5 a 6, y una temperatura de 25°C. Los datos de adsorción se ajustaron a los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich. Determinó que el orden de afinidad fue Cu > Zn > Cd. También, concluyó que la turba posee mayor capacidad de adsorción que su producto de maduración, explicando que esto se debía mayormente a los grupos funcionales que la turba original poseía.

Rothwell et al. (2008) determinaron la retención y liberación del As en turberas ombrotópicas. Las concentraciones de As en las turbas sólidas excedían los 25 *mg/kg*. El resultado de este estudio sugiere que la materia orgánica juega un rol importante en la dinámica del As sobre las turberas ombrotópicas, sin embargo, no se determinó a ciencia cierta que mecanismo de enlace opera entre el As y la materia orgánica.

Como se pudo observar, los textos citados anteriormente contribuyen con información eficaz hacia el tema propuesto. Sin embargo, no se reportan documentos relacionados a ensayos de sorción sobre metales pesados hacia la turba, en soluciones de agua de mar, lo que genera cierta curiosidad, ya que la turba se encuentra en ambientes ligeramente anegados de agua, con una variedad de iones en solución que pueden alterar la capacidad de adsorción de ésta. Para este proyecto, la turba que se va a utilizar será tomada en un golfete, es decir, se encuentra en contacto directo con el agua de mar, lo cual puede arrojar información importante acerca de su capacidad

como sorbente sobre los iones propuestos. Es necesario conocer un poco acerca de la zona de estudio, ya que el tipo de manglar que le da origen a la turba, la litología, y la concentración de iones que se encuentra en el agua de mar, pueden ser variables tomadas en cuenta.

Zona de estudio

A continuación se mostrará a modo general algunas características relevantes de la zona de estudio, como lo son su ubicación geográfica y geología.

El Golfete de Cuare está ubicado dentro del Refugio de Fauna Silvestre de Cuare, en la región centro oeste de Venezuela, en el estado Falcón (ver *figura 3*). Su localización geográfica es de 10°48' y 11° 02' latitud norte y 68° 14' y 68° 22' longitud oeste. La zona de estudio se caracteriza por poseer una topografía homogénea con elevaciones menores a los 500 metros representadas por los cerros Misión, Sanare y Chichiriviche (MINAMB, 1999).

Sobre el golfete desembocan los ríos Tocuyo, Aroa y Yaracuy. La zona costera está conformada por manglares e islas, además de existir importantes planicies de desbordamiento y un sistema de islas y cayos de origen coralino (MINAMB, 1999). En las áreas de manglar se observan *Rhizophora mangle*, *Avicennia nitida* y *Laguncularia racemosa* (Lentino y Bruni, 1994).

La temperatura media anual oscila entre los 25 y 27 °C, mientras que la precipitación media anual es de 1100 mm en la región de Cuare. El periodo de máxima precipitación comprende los meses octubre y noviembre, y la precipitación mínima en el periodo de febrero marzo (MINAMB, 1999).

Al oriente de Falcón, entre el Oligoceno y el Mioceno Superior se desarrolló una cuenca marina abierta, producto del desplazamiento transcurrente de la Placa del Caribe hacia el este, depositándose sobre esta cuenca sedimentos tipo arcillas, arcillas margosas y

limosas, limos y arenas, provenientes del Grupo Agua Salada (González de Juana *et al.*, 1980).

En tanto, la Formación Capadare se encuentra ubicada en el cerro Chichiriviche, compuesta en su base por una secuencia de arenas limosas de color amarillo terroso, cuarzosas y micáceas, intercaladas con calizas marrones, delgadas y lenticulares. Continuamente se observan calizas dolomíticas de color blanquecino de grano muy fino, densas, y compactas, mal estratificadas. Seguidamente se encuentra un paquete de calizas arrecifales de color crema, haciéndose fosilíferas al tope y localmente se encuentran remplazamientos fosfáticos.

Por encima, se observan rocas fosfáticas, cuarzosas y conglomeráticas hacia la base y muy fosilíferas hacia el tope. El tope de la secuencia está constituido por una capa de caliza parecida a la anterior, pero más arenosa y de color marrón claro a pardo amarillento (Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1997). En las calizas se han localizado los principales yacimientos de fosfato de la región, en la parte media y superior de la formación, asociados al yacimiento Lizardo, ubicado en el Cerro Chichiriviche (González de Juana *et al.*, 1980).

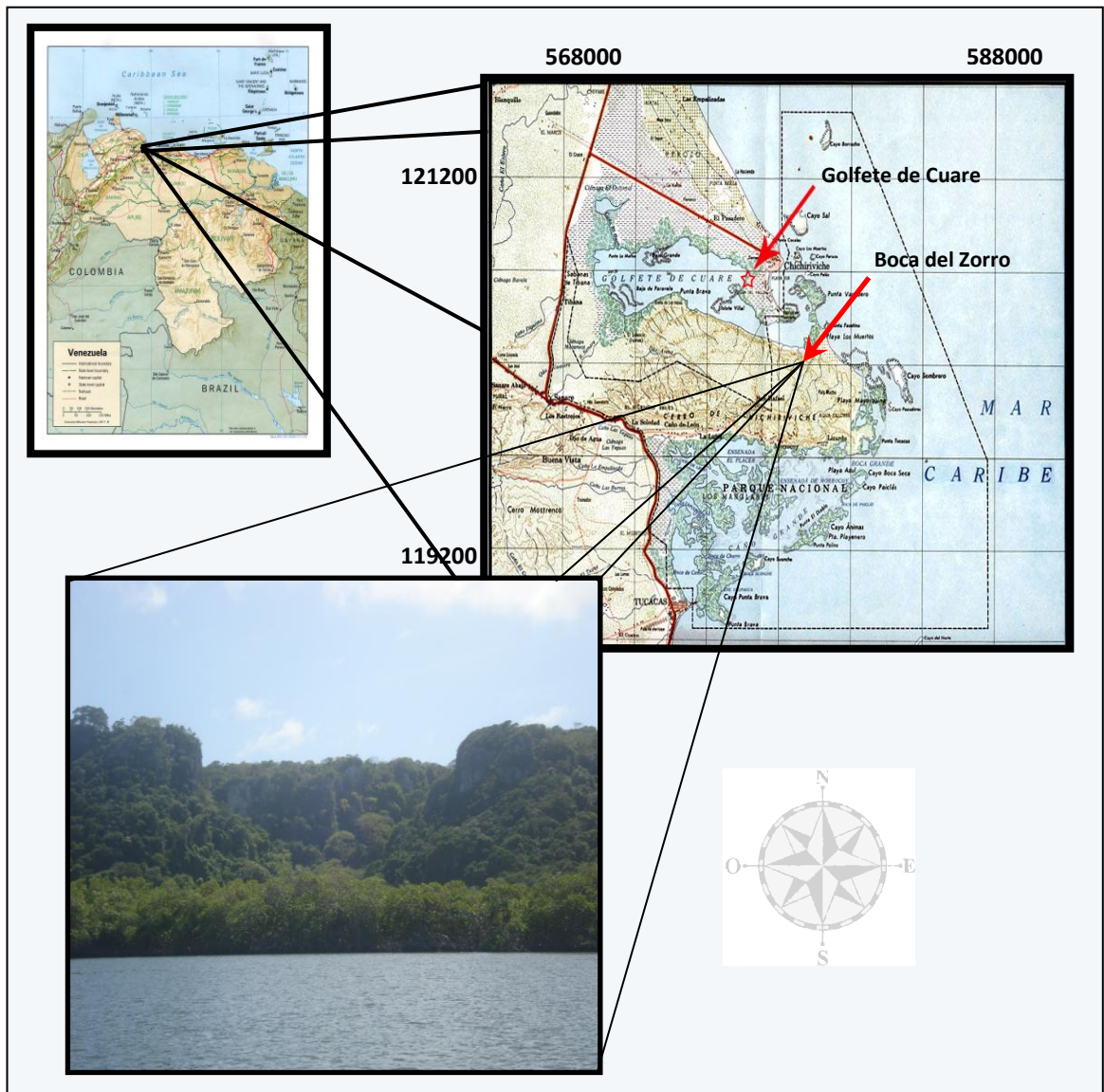


FIGURA 3. Ubicación geográfica de la zona de estudio

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A modo de poder cumplir con los objetivos propuestos por este trabajo de investigación, se planteó una propuesta experimental que se dividió en tres etapas. Una primera etapa, la cual se denominó "Etapa de oficina", la cual consistió en la búsqueda de material digital o impreso relacionado a este proyecto y la preparación de la salida de campo. Una segunda etapa, relacionada a la salida de campo efectuada para la obtención de las muestras. Y una tercera etapa, que involucra el tratamiento físico y químico aplicado a las muestras, y la obtención de datos a partir de ensayos elaborados con el instrumento de medición.

Etapa de oficina

Esta etapa consistió en obtener información bibliográfica referente al objeto de estudio. Se enfocó la búsqueda en temas relacionados a la composición de la turba y a su comportamiento en el medio ambiente. También, se buscaron temas que relacionan la turba con su capacidad que tienen de absorber ciertas especies químicas e información concerniente a los procesos de adsorción química. También, se hizo un cronograma de actividades a llevar a cabo en la salida de campo hacia la zona de muestreo, donde se tomó en cuenta la forma de obtener la muestra y el tratamiento químico o físico que se le pudiese aplicar a las muestras para la preservación de las mismas.

Etapa de campo

Las muestras de turba fueron recolectadas en el Parque Nacional Morrocoy (estado Falcón), localidad de Boca del Zorro (coordenadas E 581799, N1204600) en un área alrededor de 3m², con abundante vegetación y acumulación de materia orgánica y de una profundidad aproximada de 2 m de profundidad. El área se encontraba parcialmente inundada, con una capa de agua superficial de 4 a 5 cm por encima del sedimento carbonáceo. Se pudo observar que el agua superficial poseía una capa

aceitosa flotando, pudiendo asociar este hecho a los compuestos orgánicos producto de la descomposición de la materia orgánica. En el punto de muestreo se recolectó, con ayuda de una pala y un barreno, aproximadamente 15 Kg. de turba. Posteriormente, se colocó en bolsas de plástico, debidamente rotuladas y selladas. Las muestras de turba se mantuvieron en cestas de plástico hasta el momento ser llevadas al laboratorio. El muestreo que se llevo a cabo fue no probabilístico, y cuando se recolecto la muestra se decidió buscar un punto donde el proceso de humificación estuviese avanzado y fuese de fácil acceso. Se observó que la vegetación en el punto de muestro está constituida principalmente por *rizophora mangle* y *avicennia nitida*, y el olor emanado era característico del H₂S gaseoso producido por la descomposición de la materia orgánica. Los parámetros fisicoquímicos medidos mostraron una temperatura ~38 °C, un pH igual a 5,8 y un potencial redox de alrededor de -400 mV.

Etapa experimental

La parte experimental consistió en un tratamiento físico realizado a la muestra previamente, antes de realizar todos los ensayos químicos concerniente. Posteriormente, se determinó el carbono orgánico total mediante la técnica de Walkley-Black, la determinación de carbono total por un equipo LECO (modelo C-144). Luego, se prepararon las soluciones de los metales de interés para la realización de los ensayos de adsorción y desorción. También, se realizó un ensayo para la determinación de las especies metálicas de interés sorbidos sobre la turba antes de los ensayos de adsorción. Finalmente, se determinó la concentración de las especies sorbidas sobre las turbas después de los ensayos de adsorción por un equipo DMA-80 (Hg), Absorción atómica (Cr) e ICP (As y Pb) (*figura 4*). Para el tratamiento físico inicial de las muestras, estas se colocaron en poncheras a secar, a temperatura ambiente, por tres semanas aproximadamente. En este periodo, se disgregaba la muestra con la mano constantemente para acelerar el proceso de secado y evitar la formación de agregados. Se retiró todo material vegetal que presentara poca alteración, como restos de plantas, troncos, raíces, entre otros. A fin de disminuir la cantidad de ese material poco humificado, se realizó un tamizado de las muestras a través de tamices de 18 (1 mm),

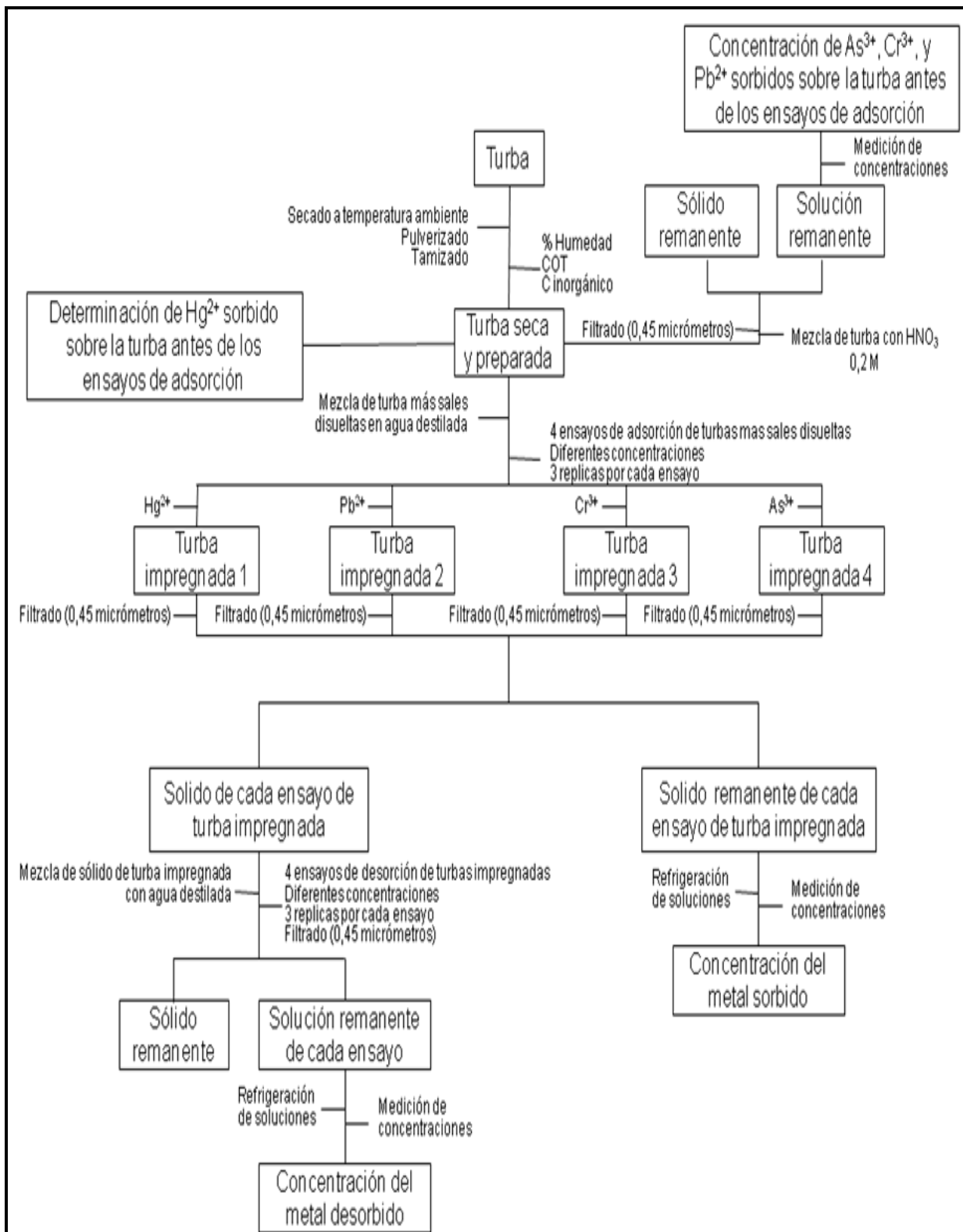


Figura 4. Esquema de la parte experimental

60 (250 μm) y 120 mallas (125 μm). Posteriormente, la muestra fue homogeneizada para, así, poder hacer todos los ensayos correspondientes a la caracterización parcial de la misma.

Para la caracterización de la muestra, se determinó el porcentaje de humedad, carbono inorgánico, carbono orgánico y carbono total.

- Determinación de humedad: se colocó aproximadamente 1,0 g de muestra dentro de un crisol previamente pesado; posteriormente el material fue llevado a la estufa previamente calentada a una temperatura de 105 °C, durante 120 min, período luego del cual se enfrió dentro de un desecador, generando vacío, 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. Este procedimiento se hizo tres veces hasta que se alcanzó peso constante. La determinación del contenido de humedad se realizó por cuadruplicado y se obtuvo a partir de la *ecuación 6*.

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

(Ecuación 6. 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 sedimento carbonáceo, se tomaron aproximadamente 0,30 g en una fiola de 250 mL. Posteriormente, se añadió 10 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,17 M y 10 mL de H_2SO_4 concentrado. La mezcla se agito vigorosamente alrededor de 1 minuto. Se dejó en reposo hasta que alcanzó la temperatura ambiente y luego se enrazó a un volumen de 150 mL. Se dejó en reposo de un día para el otro, y luego se pasó por un papel de filtro Advantage N° 5^a, recuperando la solución.

- Se tomó una alícuota de aproximadamente 10 mL y se colocó en tubos de ensayos de cuarzo y se procedió a medir la absorbancia en el equipo Spectronic 20. La longitud de onda utilizada fue 585 nm.

Para la curva de calibración, se preparó una solución madre al 5%. Luego se tomaron alícuotas de 5, 10, 15, 20, 25 y 50 mL y se colocaron en 6 balones aforados de 100 mL por separado y se enrazó. A continuación, se tomaron alícuotas de 2 mL de cada solución y se colocaron por separado en 6 frascos enlermeyer. Posteriormente, se agregó 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,17 M y 10 mL de H_2SO_4 concentrado, y se realizó el mismo protocolo que se aplicó a las muestras. El blanco a utilizar fue agua destilada.

- Determinación de carbono inorgánico: Para la determinación de carbono inorgánico se hizo un ensayo preliminar, en el cual, se tomó aproximadamente 1 g de turba y se agregó 1 ml de HCl 0,1 M. Se pudo observar que la muestra no presentó reacción alguna, lo que llevo a deducir que la misma contenía concentraciones despreciables de carbono inorgánico. Por ello, se decidió omitir la determinación de este parámetro.
- Determinación de carbono total: para la determinación de la concentración de carbono total en la muestra de turba, se hizo uso del analizador de carbono elemental LECO C-144. Para ello se pesó aproximadamente 0,1 g de turba y se colocaron en una celda de porcelana, previamente depurada en una mufla a 950 °C por 3 horas. Posteriormente, a la celda con la turba se agregó un aproximado de 0,15 g de catalizador (recomendado por el equipo), se mezcló para luego ser pasado por el equipo. La muestra es oxidada en un horno que se encuentra dentro del equipo a una temperatura de 1200 °C, en la cual ocurre una circulación continua de oxígeno. La señal emitida en el infrarrojo, es digitalizada y se registra como el porcentaje de carbono total en la muestra.

Para la curva de calibración, se usaron 3 patrones estándar de porcentaje de carbono conocido, los cuales fueron de 1,26 %, 2,77% y 8,92%. Para ello, se pesaron aproximadamente 0,25 g de patrón en una celda y se mezcló con 0,15 g de catalizador. Se aplicó el mismo procedimiento aplicado a las muestras. El blanco a utilizar fue el catalizador, pesando de este 0,10 g de este en una celda de porcelana.

- Ensayo para la realización del blanco de la turba: Para la determinación de los metales As, Cr y Pb sorbidos en la turba, antes de la realización de los ensayos de adsorción, se tomó una alícuota de 1 g de turba y se colocó en 20 mL de HNO₃ 0,2 M. Esta mezcla se agitó en el “Shaker” (agitador mecánico) por 2 horas aproximadamente, y se dejó en reposo por 22 horas. Luego, la solución se filtró por un papel Advantage N^o5^a, y la solución resultante se mantuvo refrigerada hasta el momento de su medición. Para la determinación de Hg sorbido sobre la turba, se tomó una alícuota de 1 g de turba y se llevó a combustión seca en el equipo DMA-80.
- Ensayos de adsorción de metales sobre la turba: Para los ensayos de adsorción se prepararon 5 soluciones, de cada elemento de interés (Hg, Pb, As y Cr), a diferentes concentraciones (20 ppm, 75 ppm, 125 ppm, 250 ppm y 500 ppm) en agua destilada. Posteriormente, se pesó un aproximado de 1 g de turba en un tubo de centrifuga (este procedimiento se hizo por triplicado para cada concentración). Se tomaron 3 alícuotas de 20 mL de cada solución y se agregaron a los tubos de centrifuga que contenían la turba, y se rotularon. Se llevó a agitación por dos horas en el “Shaker” (agitador mecánico), y luego se dejaron en reposo por 22 horas. Después del reposo, las muestras se pasaron por un papel de filtro Advantage N^o 5^a. La solución filtrada se recolectó en un envase de plástico, se tapó y se esperó hasta su medición. El sólido que quedó en el papel de filtro se recolectó nuevamente y se colocó en el tubo de centrifuga al cual correspondía.

- Ensayos de desorción de metales sobre la turba: Los ensayos de desorción se hicieron a partir del sólido recolectado en los ensayos de adsorción. Estos se colocaron en contacto con 20 mL de agua destilada y se aplicó el mismo procedimiento de agitación y reposo que se aplicó a la turba en los ensayos de adsorción. Posteriormente, se pasó por un papel de filtro Advantage N° 5ª. La solución filtrada se recolectó en un envase de plástico, se tapó y se esperó hasta su medición en el equipo. La eficiencia de desorción fue calculada a partir de la ecuación presentada por Gupta *et al.*(2008), la cual es:

$$E_{\text{desorción}} = (X_{\text{desorbida}} * 100) / X_{\text{adsorbida}}$$

(Ecuación 7. Ecuación para determinar el porcentaje de desorción de la turba)

donde, $E_{\text{desorción}}$ es la eficiencia de desorción, $X_{\text{desorbida}}$ es la masa del analito que se encuentra en equilibrio con la solución, y $X_{\text{adsorbida}}$ es la masa del analito que se encontraba sorbida ante de los ensayos de desorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentarán los resultados adquiridos en la parte experimental. Se discutirán los datos obtenidos en los ensayos realizados para la determinación de la humedad y carbono total en la turba. Se mostrarán los resultados que se obtuvieron en la realización del blanco de la turba. De igual modo, se analizarán los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción a través de las isothermas de adsorción para cada especie. También, se presentarán los resultados de los ensayos de desorción y sus respectivas discusiones para cada elemento.

Resultados de humedad

Para la determinación de la humedad se utilizó el procedimiento descrito anteriormente (*Metodología Experimental*), y se hizo uso de la *ecuación 6 (resultados en apéndice 1)*. El porcentaje de humedad de la turba fue de $19,8 \pm 0,2$ %. En la *tabla 3* se observan los valores obtenidos para cada réplica. En base al procedimiento empleado, la humedad se encuentra asociada al equilibrio que existe entre la turba y la humedad atmosférica, ya que el secado de la turba fue hecho al aire libre. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la zona de recolección de muestras se encontraba anegada, con una columna de agua de aproximadamente 5 centímetros por encima de la superficie del suelo. Este factor es importante, ya que puede ser una variable que controle el comportamiento de las especies hacia las turberas.

Tabla 3. Resultados obtenidos en los ensayos realizados para la determinación de la humedad de la turba

Muestra	Peso inicial (± 0.0001 g)	Peso final (± 0.0001 g)	% Humedad
R1	1,0468	0,8372	20,0
R2	1,0016	0,8028	19,9
R3	1,0025	0,8050	19,7
R4	1,0097	0,8128	19,5
		Promedio	19,8
		Des. estándar	0,2

Resultados de carbono total

Para la determinación de carbono en las muestras, se utilizaron tres métodos. Los cuales fueron:

- Determinación de carbono inorgánico por reacción con HCl (ácido clorhídrico)
- Determinación de carbono orgánico por el método de Walkley-Black
- Determinación de carbono total por el método de espectrometría de absorción en el infrarrojo (AEIR).

En los ensayos para la determinación de carbono inorgánico se pudo observar que la turba no contenía carbonatos, que reaccionaran con HCl, asociados a ella, por consiguiente, se asume que el carbono determinado en la muestra es orgánico.

Por otro lado, la determinación de carbono orgánico por el método de Walkley-Black está limitado al carbono que puede ser fácilmente oxidable, y no toma en cuenta el carbono condensado que se encuentra en la muestra. Sin embargo se hicieron los ensayos, y se determinó que el porcentaje de carbono fácilmente oxidable en la muestra fue de $9,7 \pm 0,7$ %. No obstante, para los efectos de este trabajo, se tomará en cuenta el porcentaje de carbono obtenido por el método de espectrometría de absorción en el infrarrojo.

El porcentaje de carbono obtenido por el AEIR, fue de $22 \pm 1\%$ (*tabla 4*). Para su determinación se hizo uso del espectrómetro LECO C144, el cual utiliza el método de combustión seca. A través este instrumento, se logra determinar la presencia de carbono, tanto orgánico como inorgánico. Pero, por la carencia de carbono inorgánico en la muestra, se asume que todo el carbono detectado por el analizador corresponde al carbono orgánico (*ecuación 8 y 9*).

$$C_{\text{total}} = C_{\text{orgánico}} + C_{\text{inorgánico}}$$

(Ecuación 8. Ecuación para la determinación de carbono total en material húmico)

$$C_{\text{total}} = C_{\text{orgánico}}$$

(**Ecuación 9.** Ecuación simplificada de la ecuación 8)

En la *ecuación 8 y 9* C_{total} corresponde a la cantidad de carbono determinada por el instrumento de medición, $C_{\text{inorgánico}}$ corresponde al carbono inorgánico en la muestra, en este caso se asume que es despreciable y se iguala a 0, y $C_{\text{orgánico}}$ es el carbono asociado a la materia orgánica, que para los efectos de la muestra, es igual al C_{total} .

En la *tabla 4* se puede detallar los valores de carbono obtenidos de la turba para cada réplica. Para la determinación del porcentaje de carbono se hizo uso de la curva de calibración (*apéndice 2*), la cual se realizó con patrones de carbono de concentración conocida.

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

Ensayo	Peso ($\pm 0,0001$ g)	% Carbono
R1	0,1000	22,2
R2	0,0990	23,0
R3	0,0999	20,6
R4	0,1000	22,9
R5	0,1000	20,5
	Promedio	22
	Desv. Estándar	1

Martínez (1999) determinó que el promedio de carbono en una turba se encuentra entre un 50% y un 60%. Si se tomase en cuenta dicho valor, se pudiera decir que de cada 100 gramos de materia orgánica, 50 gramos corresponden a carbono. Por lo tanto, tomando en cuenta el porcentaje de carbono obtenido de la muestra de turba, se puede

decir que el 44 % de la misma corresponde al material humificado. Shotyk (1988) describe a las turbas como un material que posee menos del 25% de material mineral. Según esta descripción, el material humificado recolectado no es una turba, sería más bien un suelo con alto grado de humificación. Sin embargo, hay que tener en cuenta la humedad de la muestra. Spedding (1988) describe a las turberas como aquella zona que se encuentra ligeramente cubierta de agua, es decir, las turbas son un sustrato que no solo está compuesto por material orgánico, y en menor proporción, inorgánico, sino también, por una considerable proporción de moléculas de agua.

Se determinó que la humedad de las turbas, en equilibrio con la atmósfera en el laboratorio, fue 20 % aproximadamente. Entonces, las muestras de turba están compuestas por un 44% de material carbonáceo y un 20% de humedad, es decir, un 36% corresponde al material inorgánico. Pero, evidentemente, las condiciones de humedad de la zona de recolección de las muestras, son mayores.

Resultados de la determinación del blanco de la turba

En la metodología experimental se describe el procedimiento realizado para la determinación del blanco de la turba. Los resultados obtenidos en los ensayos son: Cr, $0,053 \pm 0,001$ ppm; Pb, $0,54 \pm 0,06$ ppm; Hg, 129 ± 2 ppb; mientras que para el As, el equipo no detectó la concentración que estaba sorbida sobre la turba. La presencia de estos metales sorbidos en la turba puede deberse principalmente a influencia antrópica, y es debido a que, en sus adyacencias, existen industrias que pueden generar aguas residuales con alto contenido de estas especies, y debido a la capacidad de adsorción que tiene la turba, el material puede ser retenido por esta. Sin embargo, para los análisis de resultados de este estudio, no se tomaron en cuenta estos valores para los cálculos, ya que la turba se toma como un sistema completo, y esto incluye, todas las especies que pudieran estar sorbida en el material húmico.

Ya caracterizada la turba en cuanto a humedad, porcentaje de carbono y especies sorbidas sobre esta, se discutirá el comportamiento que tiene la misma ante los ensayos de adsorción y desorción con cada una de las especies metálicas.

Resultados de los ensayos de adsorción de As^{3+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} y Pb^{2+}

Para la realización de los ensayos de adsorción se prepararon soluciones de concentración conocida de las especies As^{3+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} . Luego, se colocó en contacto la turba con dichas soluciones por 24 horas, a fin de poder alcanzar el equilibrio cinético (Gupta *et al.*, 2008). Posteriormente, se midió la concentración en el equilibrio, y por diferencia de la concentración inicial se calculó la cantidad de masa adsorbida. Los ensayos fueron realizados a una temperatura aproximadamente de 25°C y a un pH de 5-6 aproximadamente.

Las isotermas de adsorción obtenidas para cada ensayo se muestran en la *figura 5 y 6*. Estas isotermas se construyeron a partir de la concentración en equilibrio obtenida en los ensayos de adsorción y la masa adsorbida por la turba. A modo general, la turba adsorbió mayor cantidad de las especies estudiadas a medida que se incrementó la concentración de los iones en solución. Sin embargo, las isotermas presentadas para cada especie tuvieron un comportamiento diferente, posiblemente causado por los diferentes constituyentes que conforman a la turba y por la afinidad que sientan estas hacia cada especie.

En la *figura 5* se observa el comportamiento de los iones Cr (III), Hg (II) y Pb (II) (por razones de escala no se pudo colocar la isoterma del As (III) en esta figura). En dicha figura, se observa que tanto el ión Hg (II) como el ión Cr (III) tienden a alcanzar la saturación a concentraciones preparadas en el laboratorio, siendo la máxima concentración, en solución, de aproximadamente 500 ppm. El comportamiento del Hg^{2+} , en comparación con el Cr^{3+} , parece indicar la preferencia que tiene la turba por este ion divalente. Por otro lado, el Pb (II) parece tener mayor afinidad hacia la materia orgánica, en comparación con el Cr(III) y As(III). Así mismo, la forma de la isoterma de adsorción

para el Pb (II) indica que la curva no ha alcanzado la saturación de la misma, parece más bien la parte inicial de lo que sería la isoterma de adsorción para esta especie. En tanto, el comportamiento que presentó el As (III) en la isoterma de adsorción (figura 6) parece ser similar al del Pb (II), es decir, no parece haber alcanzado la saturación de la turba. El porcentaje de adsorción promedio para cada especie fue aproximadamente para el As, 20%; para el Cr, >99%; para el Hg, >99%; para el Pb, >99%.

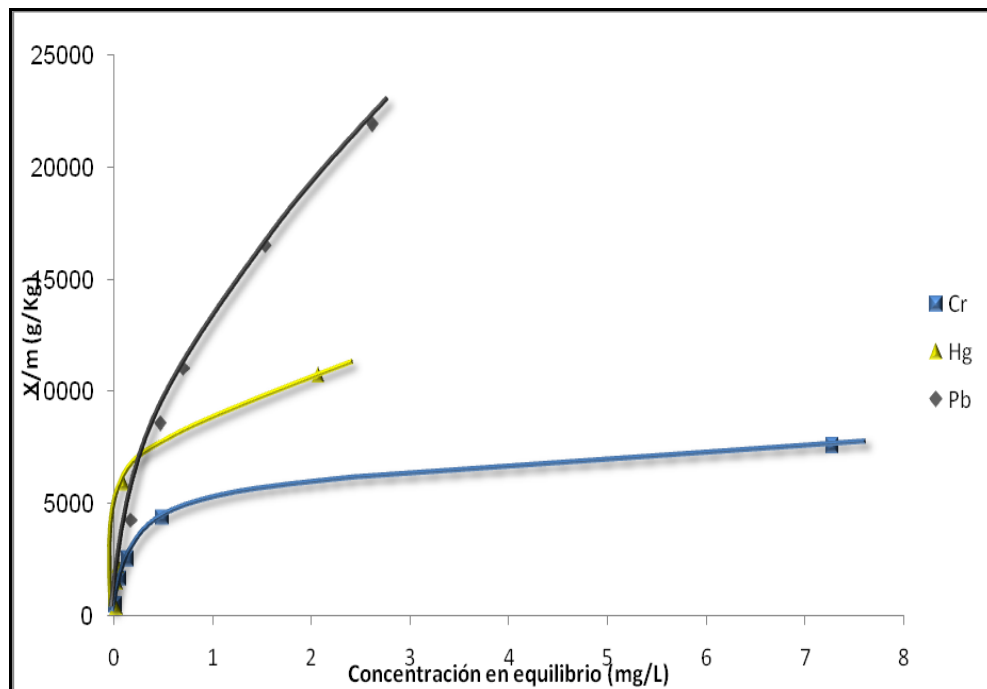


Figura 5. Isotermas de adsorción de Cr^{3+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} de los ensayos de adsorción con las turbas Morrocoy

Las isotermas se adaptaron adecuadamente al modelo propuesto por Langmuir (figuras 7, 11, 13 y 17). Los coeficientes de regresión para cada recta se acercan a la unidad, esto quiere decir que el sistema tiende a la formación de la monocapa sobre la turba cuando alcanza la saturación. La isoterma de Langmuir es una ecuación matemática

sencilla que aporta gran información para los procesos de adsorción, ya que a partir de ella se pueden calcular los valores máximos capaces de ser sorbidos por el sorbente. En la *tabla 5* se muestran la cantidad máxima de las especies estudiadas que puede ser sorbida por la turba.

Tabla 5. Constantes de adsorción de Langmuir para cada ensayo

Ensayo	Xmax de adsorción (mg/Kg)	R²
As	9655±2845	0,99
Cr	6130±1665	0,99
Pb	27382±9047	0,99
Hg	53134±7178	0,95

X_{máx}= cantidad máxima adsorbida de catión sobre la turba; R²= coeficiente de regresión de la recta.

De acuerdo a lo presentado en la tabla anterior, el orden de afinidad que siente la turba para las especies estudiadas, en orden decreciente es Hg>Pb> As>Cr. A diferencia del Hg, Cr y As, los ensayos de adsorción de Pb (II) se realizaron con soluciones que contenían concentraciones de aproximadamente 1000 ppm, esto con el fin de poder detectar concentraciones del analito después de alcanzar el equilibrio en la solución.

Resultado de los ensayos de adsorción del As³⁺

En la *figura 6 y 7* se observa la isoterma de adsorción del As y la recta de Langmuir, respectivamente. Como se dijo anteriormente, la isoterma de adsorción del As (III) no parece haber alcanzado la saturación en los ensayos realizados en el laboratorio. Sin embargo, los datos obtenidos se adaptan satisfactoriamente al modelo presentado por Langmuir. Por ello, se asume el hecho de que la isoterma representa solo el comienzo de lo que sería la isoterma tipo I (*figura 2*). De este modo, se deduce que la turba tiene mayor capacidad de seguir sorbiendo dicha especie (X_{max} del As (III) en la tabla 5).

El arsénico es un elemento que posee una configuración electrónica externa $4s^23d^{10}4p^3$, un radio atómico 139 pm y tiene la capacidad de formar enlaces iónicos. Su comportamiento químico no le permite formar iones trivalentes en solución, más bien se hidroliza con facilidad y tiende a formar el trihidróxido de arsénico, $As(OH)_3$ (Cotton, 1975). Esto de algún modo puede explicar el comportamiento que tiene esta especie ante la capacidad que posee la turba de sorberlo (*figura 6*). Al formar el hidróxido, el arsénico puede perder la tendencia a formar complejos estables con la materia orgánica. Schnitzer (1986), propone un modelo de interacción entre la materia orgánica y las especies metálicas hidrolizadas, donde la tendencia de dichas especies es formar complejos de esfera externa (*figura 8*).

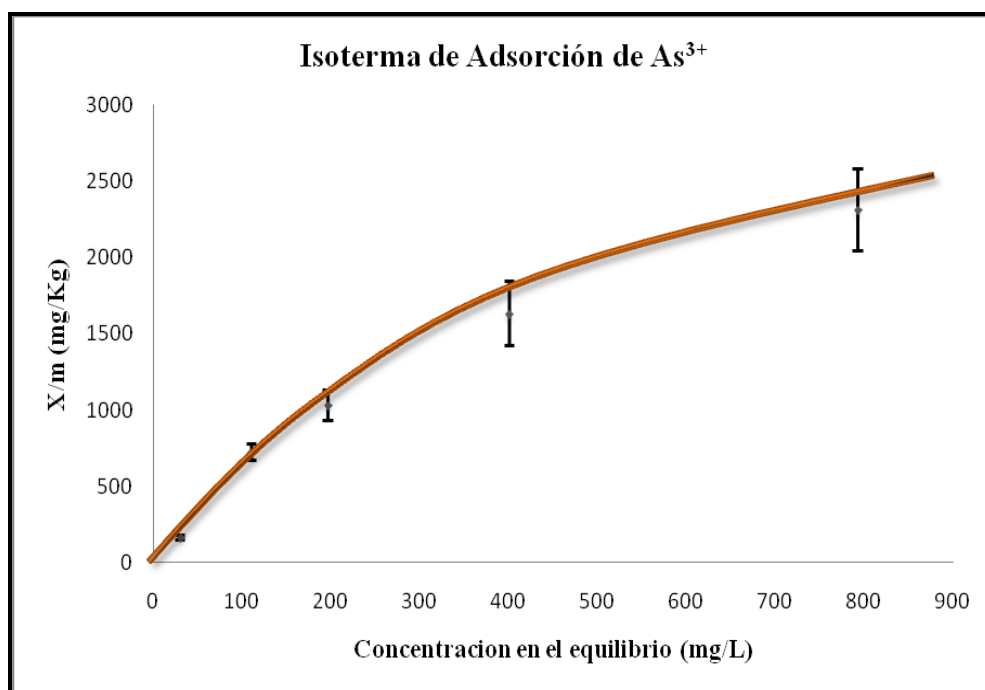


Figura 6. Isoterma de adsorción del As^{3+} por la turba del manglar de Morrocoy

Este tipo de interacción es débil debido a que son fuerzas electrostáticas, tipo puente de hidrogeno, las que gobiernan su formación y está fuertemente afectado por la fuerza iónica asociada a la fase acuosa (Si, 2008). Este tipo de enlace se da cuando la molécula orgánica polar no puede desplazar a las moléculas de agua que solvatan.

Posiblemente, este sea el mecanismo que este gobernando el comportamiento del As (III) en presencia de materia orgánica. En la *tabla 5* se puede observar que la máxima capacidad que tiene la turba de adsorber el As^{3+} es de 9655 ± 2845 mg, siendo el tercer valor más alto en comparación con las otras especies estudiadas. Estos se pueden explicar por la gran cantidad de puntos activos en la materia orgánica que se encuentran disponibles para formar enlaces con el As.

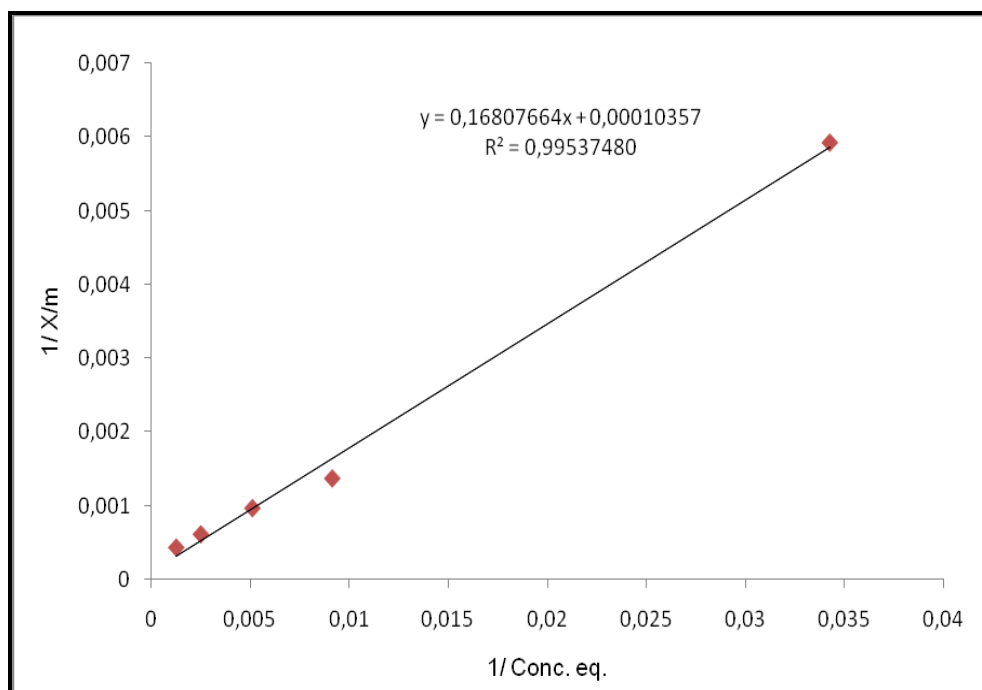


Figura 7. Representación gráfica para confirmar la isoterma de Langmuir para los ensayos de As^{3+}

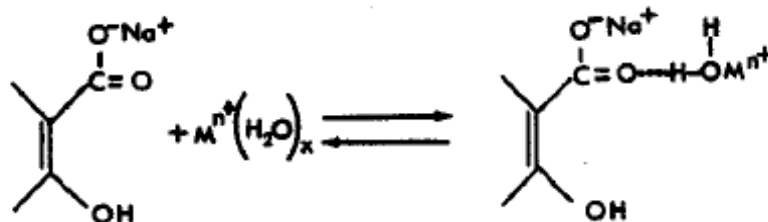
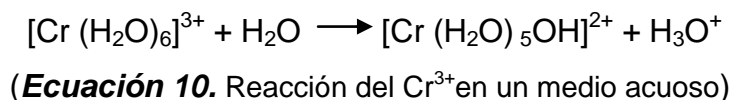


Figura 8. Complejo de esfera externa (Schnitzer, 1986)

Resultado de los ensayos de adsorción del Cr³⁺

En la *figura 10* se muestra la isoterma de adsorción del Cr³⁺. Como se dijo anteriormente, la tendencia que tiene la curva parece indicar que ha alcanzado la saturación y que el Cr (III) ha formado la monocapa sobre la superficie de la turba. Esto se corrobora con el coeficiente de regresión que presenta la curva de Langmuir para esta especie, el cual es cercano a la unidad, indicando que se adapta perfectamente a este modelo de adsorción propuesto (*figura 11*).

El cromo es un elemento de transición que posee una configuración electrónica en las capas de valencia de 3d⁵4s¹. En su estado trivalente, posee un radio iónico de 64 picometros (Chang, 2005), y adquiere una tendencia fuerte a formar una diversidad de complejos cationicos, anionicos y neutros estables. Posiblemente, el llenado parcial de los orbitales *d* sea lo que le confiera esa alta facilidad de formar complejos.



Por otro lado, a pH de 6-7 aproximadamente (condiciones de pH a las que se trabajó en el laboratorio), el Cr(III) se encuentra en disolución acuosa formando especies como [Cr(H₂O)₅OH]²⁺ (*ecuación 10*), pero esto no limita su capacidad de formar especie estables con la materia orgánica (Keinberg, 1963), por el contrario, las moléculas orgánicas mejoran la solubilidad del Cr³⁺, y en ausencia de ellas, se podría generar la precipitación de especies insolubles (Remoundaki *et al.*, 2007). Debido a esto, se ha demostrado la capacidad que tiene el cromo (III) de formar especies estables neutras con los ligandos orgánicos.

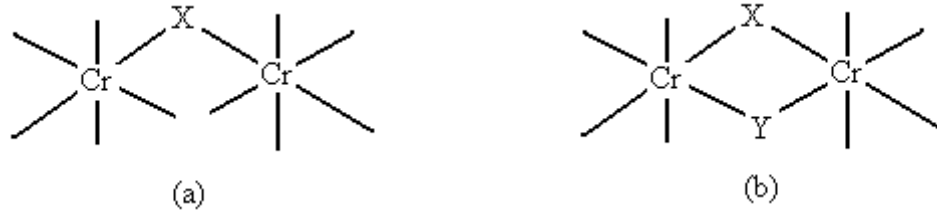


Figura 9. Complejos polinucleares del Cr (III). "X" y "Y" generalmente pueden ser O ó OH
(Cotton, 1990)

Según lo mostrado en la *figura 10*, el cromo alcanzó el "plateau" de la isoterma, es decir, llegó a la saturación de la turba. Esto se puede asociar a la gran capacidad que tiene el cromo (III) de formas quelatos estables con la materia orgánica. Si se observase la *tabla 1*, se puede notar la gran proporción de grupos funcionales que se encuentran presentes en los ácidos fúlvicos y húmicos, los cuales son capaces de interaccionar con muchas especies químicas, incluyendo al Cr (III).

Este ión tiende a formar complejos polinucleares hexacoordinados, generalmente formando puentes oxo con O ó OH. La mayoría de los complejos polinucleares son de los tipos (a) ó (b) (*figura 9*) (Cotton, 1990). La formación de estos enlaces puede explicar la alta capacidad que tiene la turba de remover estas especies en solución.

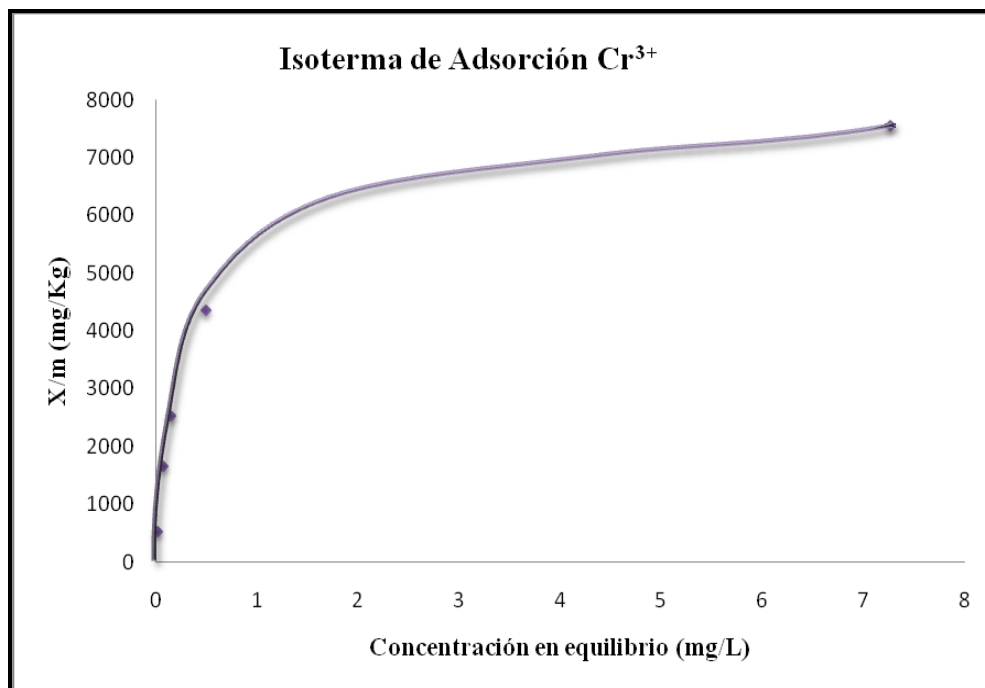


Figura 10. Isoterma de adsorción de Cr³⁺ por la turba del manglar de Morrocoy

A modo general, el cromo se considera un ión metálico tipo (a), es decir, un ácido duro (Huheey, 1997). Se comporta como un ácido de Lewis y forma complejos con aquellas especies que son capaces de donar un par de electrones, generando complejos aniónicos, cationicos ó neutros (Remoundaki *et al.*, 2007). Domy (1992) sugiere que este tipo de especies siente mayor afinidad por los ligando que tienen átomos de oxígeno en su estructura, como lo es el carboxilo ($-\text{COO}^-$), los OH^- alcohólicos y fenólicos, el grupo carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$), entre otras especies orgánica que contengan tanto fosfatos como sulfatos. Estos complejos son de esfera interna, con enlaces d^2sp^3 , lo que le confiere su alta estabilidad (Keinberg, 1963).

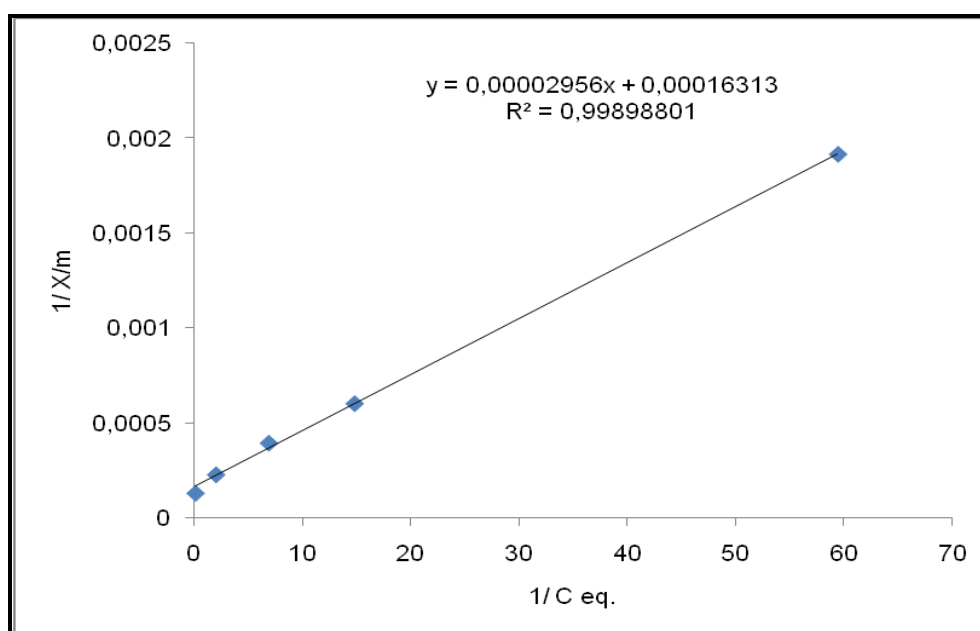
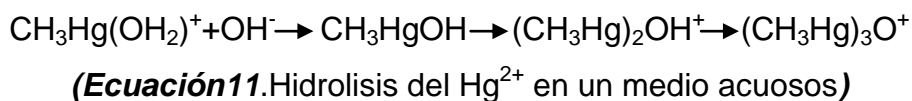


Figura 11. Representación gráfica para confirmar la isoterma de Langmuir para los ensayos de Cr^{3+}

Resultado de los ensayos de adsorción del Hg^{2+}

La isoterma de adsorción del Hg^{2+} , mostrada en la *figura 12*, parece indicar la saturación de la turba. Este comportamiento parece asociarse al tipo de adsorción propuesto por Langmuir, es decir, el Hg^{2+} parece haber formado la monocapa sobre la superficie de la turba. Si se observa la curva de la isoterma de Langmuir, el coeficiente

de regresión es cercano a la unidad, es decir, los datos se adaptan al modelo propuesto (figura 13). El mercurio es un elemento que pertenece al grupo IIB, tiene dos electrones s fuera de las capas d llenas, y su configuración electrónica externa es $5d^{10}6s^2$. El Hg^{2+} posee un radio iónico de 110 picómetros. La formación de complejos entre mercurio divalente y los compuestos orgánicos, formadores del material húmico, son muy variados.



Por acción microbiológica, el mercurio puede formar la especie CH_3Hg^+ , y en medio acuoso se hidrata y forma el compuesto $CH_3Hg(OH_2)^+$, el cual genera el compuesto $(CH_3Hg)_3O^+$ (ecuación 11). Este último compuesto tiene alta afinidad por la materia orgánica, formando enlaces fuertes con el S (Cotton, 1990).

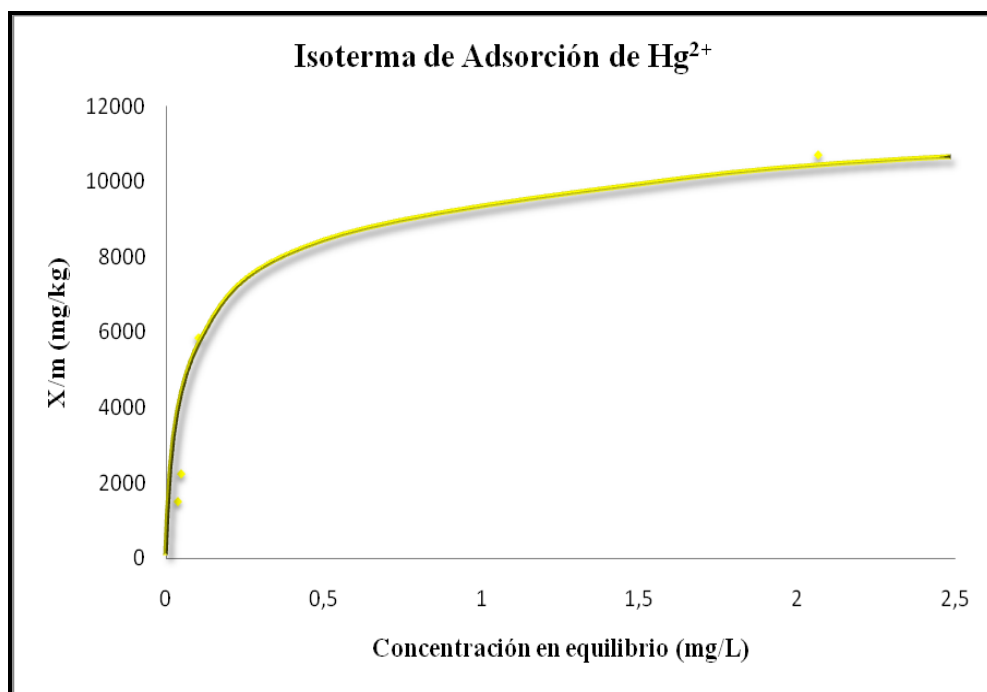


Figura 12. Isoterma de adsorción del Hg^{2+} por las turbas de Morrocoy

De igual modo, el comportamiento del mercurio en su formas divalente, en presencia de grupos carboxilos, conlleva a la formación de polímeros tipo $C(HgCO_2)R_4$, el cual tiene un carbono central tetraédrico y enlaces lineales C-Hg-O (Cotton, 1990). También, forma complejos estables con compuestos cetónicos que se encuentran en la materia orgánica como los mostrados en la *figura 14*.

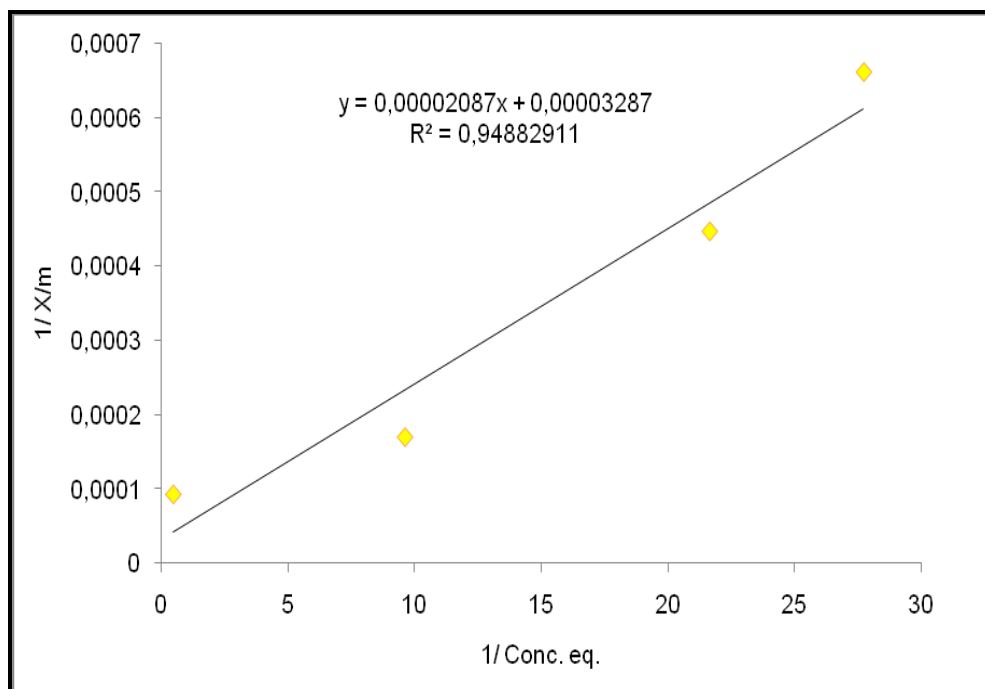


Figura 13. Representación gráfica para confirmar la isoterma de Langmuir para los ensayos de Hg^{2+}

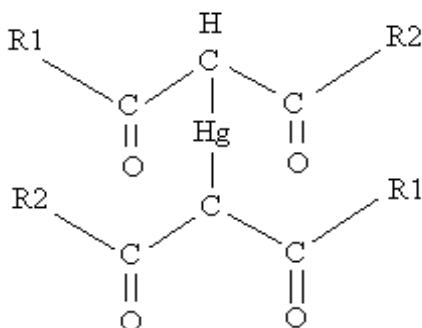


Figura 14. Complejo organometálico entre grupos cetónicos y el Hg^{2+}

Así mismo, se ha observado la tendencia que siente este ión divalente por formar compuestos con cadenas alifáticas, en un proceso al que se le ha denominado oxomercuración (Cotton,1990). Kerndorff y Schnitzer (1980), evaluaron la capacidad que tienen los ácidos húmicos de poder sorber algunas especies metálicas, y observaron la alta afinidad que existe entre el Hg^{2+} y los compuestos orgánicos, proponiendo que el mecanismo de adsorción es un complejo de esfera interna (*figura 15*).

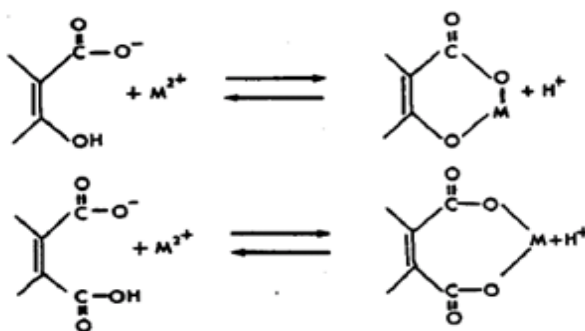


Figura 15. Mecanismos de adsorción propuestos por Kerndorff y Schnitzer para un metal divalente

Domy (1992) sugiere que el mercurio, por ser un ácido blando (Huheey, 1997), posee alta afinidad por ligandos orgánicos que contienen nitrógeno y azufre, a pesar de las bajas concentraciones que estos puedan tener en la materia orgánica.

El promedio del porcentaje de adsorción del Hg^{2+} fue mayor al 99%. Si se observa la *tabla 1*, existe en pequeñas proporciones N y S en las sustancias húmicas, entonces, en base a lo discutido previamente, el $Hg(II)$ puede formar complejos estables con los constituyentes principales, y de este modo poder ser sorbido en altas proporciones por el material humificado, corroborando el porcentaje adsorbido sobre la turba.

Resultado de los ensayos de adsorción de Pb^{2+}

A diferencia de las otras especies, los ensayos de adsorción del Pb^{2+} , se realizaron a concentraciones que alcanzaron los 1000 mg/L. A pesar de esto, en la *figura 16*, se observa que la turba no alcanzó la saturación, indicando de este modo, la alta afinidad y

la gran capacidad que tienen la materia orgánica de formar complejos con esta especie. Los datos se adaptaron satisfactoriamente a la isoterma de Langmuir, dando un coeficiente de correlación de 0,99, lo que permite deducir que el comportamiento de esta especie hacia la materia orgánica es formar una monocapa sobre su superficie heterogénea (*figura 17*). El Pb es un elemento que posee una configuración electrónica externa $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$. Su forma divalente es más estable y su radio iónico es 1,21 Å. El plomo posee una química cationica bien definida, y se hidroliza parcialmente en el agua (Cotton, 1997), esto le confiere cierta afinidad hacia la materia orgánica. Kerndorff y Schnitzer (1980), examinaron la interacción de los ácidos húmicos en soluciones que contenían diferentes concentraciones de varios iones metálicos, entre los que se encontraba el Pb. Pudieron observar que el Pb^{2+} era una de las especies que más se adsorbía, proponiendo que el mecanismo de adsorción se asemeja al tipo de esfera interna (*figura 15*).

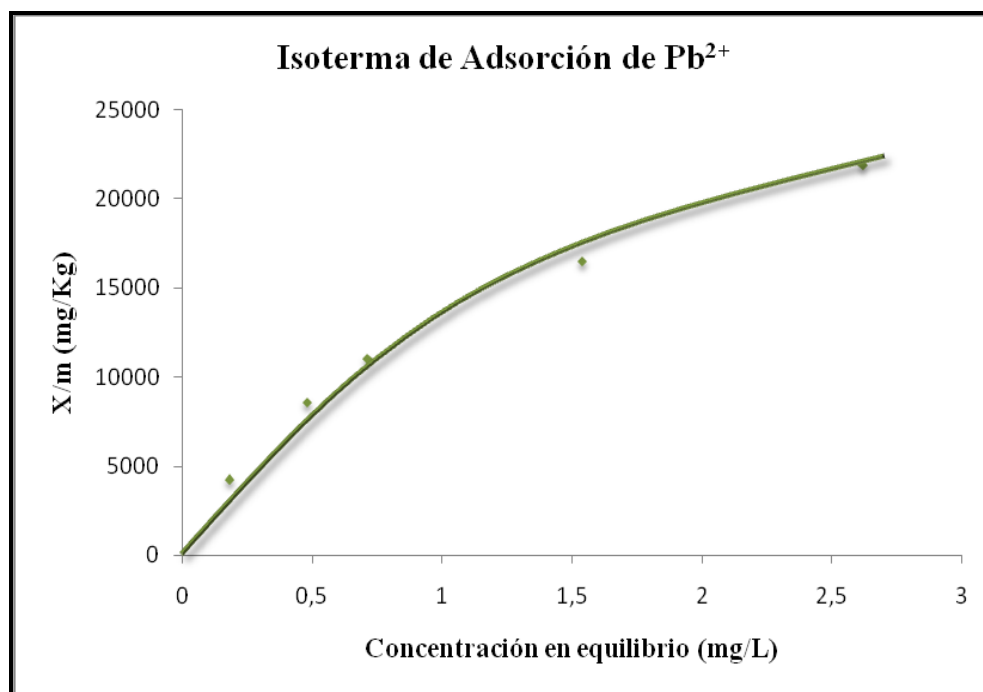


Figura 16. Isoterma de adsorción del Pb^{2+}

El Pb, a pesar de su bajo potencial iónico, siente gran afinidad por la turba, probablemente debido al enlace producido por los grupos constituyentes del material

húmico, como los carboxilos, a parte de su repulsión hacia las moléculas de agua. Su fuerte afinidad puede ser explicada por su propiedad ácida intermedia y por la facilidad que tiene de compartir los electrones de la capa externa de los ligandos, en un complejo, debido a su gran tamaño y a la facilidad en que los electrones pueden ser polarizados(Kalmykova, 2007).

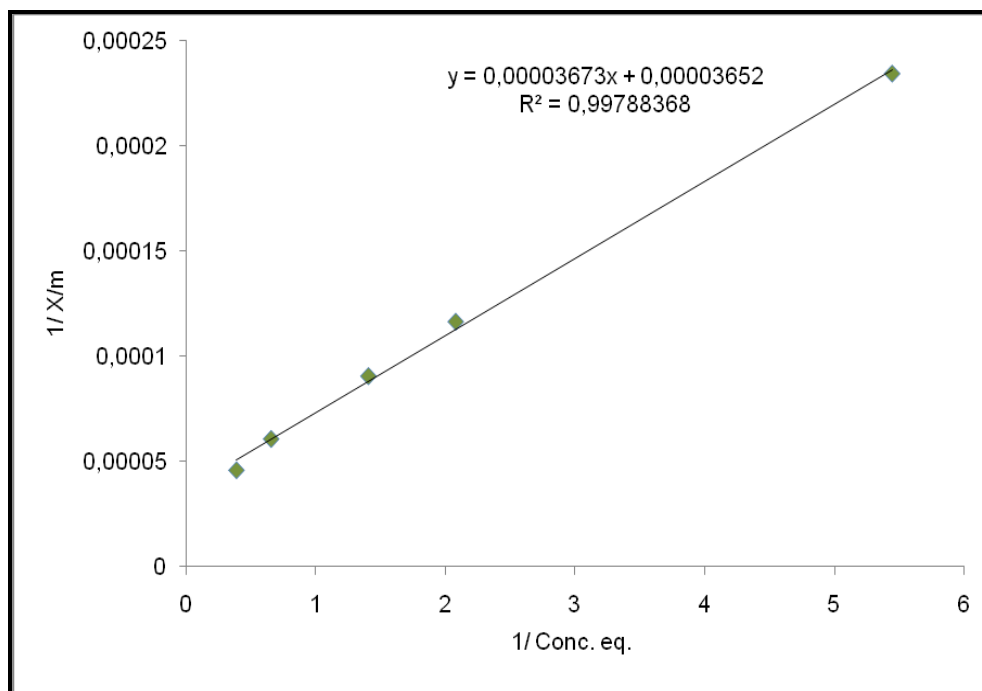


Figura 17. Representación gráfica para confirmar la isoterma de Langmuir para los ensayos de Pb^{2+}

Domy (1992) sugiere que a baja concentraciones de los ligandos orgánicos, cationes blandos como el Pb^{2+} sienten alta preferencia por ligandos que contengan sulfuros, e inclusive competir con cationes suaves que se encuentren en mayor abundancia, como por ejemplo el Ca^{2+} .

El porcentaje de Pb adsorbido fue mayor al 99%. Es decir, al igual que el Hg, el Pb siente alta afinidad por la materia orgánica, formando enlaces covalentes de alta estabilidad. Sin embargo, a diferencia del mercurio, en la *figura 16*, la isoterma no parece haber alcanzado la saturación. Una posible explicación para este comportamiento se debe a que el Pb puede formar una gran proporción de enlaces con cualquier ligando presente en la materia orgánica, y esto se puede corroborar por su valor de máxima adsorción que es de aproximadamente 27382 ± 9047 mg/Kg (*tabla 5*)

Comparación de resultados de los ensayos de adsorción para las especies en estudio

Como se pudo observar, el comportamiento de cada especie viene controlado por sus características químicas, las cuales influyen directamente con la afinidad que pueda sentir cada especie por el material húmico. A modo general, las especies en estudio pudieron mostrar una tendencia a formar complejos con la materia orgánica, unas con mayor afinidad que la otra.

Para el caso del As^{3+} , su facilidad de hidrolizarse en un medio acuoso, conlleva a la formación de complejos lábiles con la materia orgánica, tipo esfera externa, la cual puede ser fácilmente alterada por la fuerza iónica de la solución. Este tipo de enlaces, son de fuerzas electrostáticas, que se forman entre los hidrógenos de las moléculas de agua que solvatan al metal y los elementos más electronegativos que conforman la materia orgánica, como lo son el oxígeno y el nitrógeno.

Por otro lado, el comportamiento del Pb^{2+} , Hg^{2+} y Cr^{3+} parece indicar que estas especies forman enlaces más fuertes en comparación con el As^{3+} . El Cr^{3+} , al igual que el As^{3+} , se hidroliza en medio acuoso; sin embargo, en presencia de la materia orgánica, el Cr^{3+} tiende a formar complejos hexacoordinados estables con ligandos que contienen oxígeno.

En tanto, el Hg^{2+} , presentó una capacidad de adsorción alta en comparación con el As^{3+} y el Cr^{3+} , y es debido a la facilidad que tiene esta especie de formar enlaces con cadenas alifáticas. También, la forma hidrolizada del mercurio tiende a formar enlaces fuertes con grupos orgánicos que se encuentran en las turbas y que contienen azufre.

Al igual que el Hg^{2+} , el Pb^{2+} , presentó una alta capacidad de adsorción en comparación con las especies trivalentes del As y Cr. Quizás, esto se deba principalmente al bajo potencial iónico que presenta esta especie, ya que debido a esto, el Pb^{2+} siente cierta repulsión por las moléculas de agua (Benzo, 2005), y las densidades de cargas de los elementos formadores de la turba, tienden a deformar la nube electrónica de esta especie y formar enlaces covalentes estables.

Resultado de los ensayos de desorción

Para los ensayos de desorción, se tomó en cuenta el proceso planteado por Gupta *et al.* (2008), el cual consistía en una agitación constante para acelerar la cinética de la desorción. Para ello, el sustrato que contenía sorbido el analito, se colocó en agua destilada y posteriormente fue agitado por dos horas, para luego dejarlo en reposo por 22 horas. Para calcular la eficiencia de desorción, se utilizó la ecuación 7.

La tabla 6 muestra los resultados, en forma resumida, para las pruebas de desorción de las especies en estudio por parte de la turba de Morrocroy. En dicha tabla, no se presentan los valores de desorción porcentuales del As, debido a la insuficiencia de muestras para repetir los análisis.

Tabla 6. Fracción porcentual de desorción de las diferentes especies en agua destilada

Especie	Porcentaje de desorción (%)
Hg ²⁺	0,52
Cr ³⁺	<0,1
Pb ²⁺	0,12
As ³⁺	-

Estos resultados revelan que la turba no solo adsorbe cantidades muy altas de los cationes ensayados, sino que la naturaleza de las interacciones metal-turba son lo suficientemente fuertes como para que no tenga lugar una desorción apreciable. Así pues, se propone la formación de enlaces netos entre terminales apropiados de la turba (posiblemente carboxilatos y/o fenolatos) y los cationes de este estudio.

El orden aproximado de desorción observado fue Hg²⁺>Pb²⁺>Cr³⁺. Aunque no se dispone del valor apropiado del porcentaje de desorción para el As³⁺, los valores preliminares, que no pudieron ser repetidos, sugieren que es desorbido en mayor extensión que las otras especies de este estudio.

En un sistema, interactúan simultáneamente otros procesos que pueden promover la remoción de algunas especies químicas. Entre estos procesos se encuentra la precipitación de especies químicas, con aniones como OH⁻ o CO₃⁼; la remoción por volatilización de especies químicas que poseen bajo punto de ebullición; y en un

sistema cerrado, como el que se utilizó en los ensayos realizados en el laboratorio, la adsorción de las especies químicas sobre el material que los contiene. Sin embargo, para los efectos de este trabajo, se omitirán estos procesos y se idealizará el sistema, asumiendo que la intervención de estos procesos es insignificante en comparación con la capacidad de tiene el sustrato de sorber dichas especies.

Implicaciones de los resultados

Ciertamente se ha discutido el comportamiento químico de cada especie y su afinidad que tiene hacia la turba. Se pudo demostrar la gran capacidad de adsorción que tiene la turba por las especies metálicas. Rodríguez (2009) mostró que especies como Sb^{3+} , UO_2^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} también son adsorbidos en gran extensión por las turbas de Morrocoy. De igual modo, Martínez (2008) comprobó que el Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} también son fuertemente adsorbidos por este sustrato húmico en grandes proporciones.

En el presente estudio se pudo demostrar que especies como el Hg, Pb, As y Cr son retenidas en grandes proporciones por el sustrato orgánico. Para estos ensayos se utilizaron soluciones con concentraciones del orden de 500 ppm aproximadamente para el As, Hg y Cr, mientras que para el Pb, se alcanzaron valores máximos en la solución de 1000 ppm. Y un punto resaltante es el hecho de que la turba pueda retenerlos con facilidad e inmovilizar esos metales pesados.

Estos resultados son importantes, ya que un medio natural que pueda ser intervenido por factores antropogénicos, puede incrementar la concentración de estos metales en solución y así alterar el ecosistema. En base a los resultados obtenidos, un mecanismo de remediación para ello podría ser el uso de las turbas que permita retenerlos.

Entonces, a modo general, las turbas del manglar del Golfete de Cuare, en el estado Falcón, se comportan como biofiltros y bioacumuladores naturales que controlan la movilidad de una especie en el sistema natural y la acumulación de las mismas. Esto puede ser un punto bien importante, ya que podrían ser consideradas para la remediación de sistemas naturales.

CONCLUSIONES

- Composicionalmente, la turba de Morrocoy utilizada en el presente estudio está conformada aproximadamente por 20% de agua, 44% de materia orgánica, siendo el resto de composición inorgánica, posiblemente arcillas.
- El orden de adsorción observado para las especies estudiadas fue de $Hg^{2+} > Pb^{2+} > As^{3+} > Cr^{3+}$. Este comportamiento está controlado por la naturaleza química de los elementos y por la afinidad de la turba hacia estas especies.
- Los datos obtenidos en los ensayos de adsorción se adaptaron al modelo de isoterma de Langmuir. De este modo, se asume que la tendencia de estas especies es formar una monocapa del analito sobre la superficie de la turba.
- Las isotermas de adsorción de Hg^{2+} y Cr^{3+} alcanzaron el equilibrio en los ensayos realizados en el laboratorio y su valor máximo de adsorción calculado fue de 53134 ± 7178 mg/Kg y 6130 ± 1665 mg/Kg, respectivamente. En tanto, el comportamiento mostrado por las isotermas de As^{3+} y Pb^{2+} , no parecen haber alcanzado el equilibrio, y su valor máximo de adsorción calculado fue de 9655 ± 2845 mg/Kg y 27382 ± 9047 mg/Kg, respectivamente.
- El orden de desorción obtenido en los ensayos de desorción fue de $Hg^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+}$. Este comportamiento se debe a la naturaleza química del metal, a su afinidad por la materia orgánica y a la fuerza del enlace metal-materia orgánico.
- En base al comportamiento observado en los ensayos de desorción, se deduce que las fuerzas que interactúan entre los metales y la materia orgánica son de carácter químico.
- De acuerdo con los resultados obtenidos, el comportamiento de las turbas en los medios naturales es de gran importancia, debido a la gran capacidad que tienen de poder sorber las especies que se encuentran en solución, y de igual modo poder retenerlas sobre estas. En los ensayos realizados con As, Hg, Cr y Pb se observó la gran afinidad que siente este material humificado hacia dichas

especies, siendo de gran importancia para el medio ambiente, ya que en ecosistemas contaminados, estas especies pueden ser removidas rápida y eficientemente por las turbas. Y como su desorción es muy reducida, las especies quedan retenidas indefinidamente.

RECOMENDACIONES

- Hacer un análisis horizontal y vertical sobre las turbas que se encuentran en las turberas de la localidad de Boca del Zorro, Golfete de Cuare, Estado Falcón. De este modo, se puede hacer una caracterización más detallada de la capacidad que tiene esta zona de sorber especies metálicas que se encuentran en solución.
- Aplicar una técnica de análisis que permite determinar la capacidad que tienen las turbas de poder sorber especies metálicas en soluciones con un potencial iónico similar al agua de mar y de río.
- Separar las fracciones orgánicas e inorgánicas que conforman la turba de la localidad de Boca del Zorro, Golfete de Cuare, Estado Falcón, y evaluar por separado la capacidad que tiene cada fracción de poder sorber especies metálicas en solución.
- Evaluar la capacidad que tienen las turbas de sorber As, Hg, Cr y Pb, a distintos pH. De igual modo, evaluar y comparar la capacidad que tienen de sorber estas turbas las especies nombradas en sus distintos estados de oxidación.
- Evaluar la capacidad de adsorción que tienen las turbas de la localidad de Boca del Zorro, Golfete de Cuare, Estado Falcón, hacia los metales As, Hg, Cr y Pb, pero en soluciones mixtas preparadas con estas especies a distintas concentraciones, y de este modo evaluar la competencia existente entre las mismas.

BIBLIOGRAFÍA

- Aíslan, G., Pehlivan, E., 2006. *Batch removal of chromium (VI) from aqueous solution by Turkish brown coals*. *Bioresource Technology* 98, 2836 – 2845.
- Baird, C., Cann M., 2005. *Environmental Chemistry*. W. H. Freeman and Company, 652 p.
- Baird, C., 2001. *Química Ambiental*. Editorial Reverté, 607 p.
- Barreto, M., 1997. *Aspectos funcionales del bosque de mangle en el Refugio de Fauna Silvestre Cuare, Venezuela*. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Benzo, D., 2005. *Interacción entre ácidos húmicos con compuestos orgánicos y metales de origen antrópico*. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 100 p
- Brown, P., Gill, S., Allen, S., 2000. *Metal removal from wastewater using peat*. *Water Research* 34, 3907-3916.
- Couillard, D., 1994. *The use of peat in wastewater treatment*. *Water Research* 28, 1261-1274.
- Cotton, F. y Wilkinson, G., 1999. *Química Inorgánica Avanzada*. 4ta. Edición. Noriega Editores. México, 1670 p
- Craig, P. J., 1980. *Metal cycles and biological methylation*. *The handbook of Environmental Geochemistry* 1, Parte A, 169 – 227.
- Doménech, X., Peral, J., 2006. *Química Ambiental de Sistemas Terrestres*. Editorial Reverté, 219 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*. Tesis Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 112 p

- Domy, A. 1992. Metal-Humic substance complexes in the environment. Molecular and mechanistic aspects by multiple Spectroscopic approach. *Biogeochemistry of trace metals*. Lewis Publishers.
- Drever, J. 1997. *The Geochemistry of natural waters. Surface and groundwater environments*. Editorial Prentice Hall, 436 p.
- Esteves, I., Martínez, M., 1997. *El origen del carbón. Consideraciones generales acerca del proceso de formación*. Revista de la Sociedad Venezolana de Química 20, 3 - 6.
- Ho Suh, J., Seog Kim, D., 2000. *Comparison of different sorbents (inorganic and biological) for the removal of Pb (II) from aqueous solutions*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 75, 279 – 284.
- Ho, S. Y., Mckay, G., 1999. *The sorption of lead (II) ions on peat*. Water researches 33, 578 – 584.
- Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R., 1997. *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. Cuarta edición. Oxford University Press Harla, México, 1125p.
- Ghinaglia, R., 2004. *Cambios florísticos estructurales del bosque de manglar a lo largo de un gradiente edáfico en la ensenada de Tucacas en el Parque Nacional Morrocoy*. Tesis Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Gil, F., 2007. *Tratado de Medicina del Trabajo*. Editorial Masson. 1060 p.
- Glasstone, S., 1972. *Tratado de química física*. Editorial Aguilar, 7ma. Edición. Madrid, 1180 p
- González de Juana, C., Iturralde de Arozena J.M., Picard Cadillat, X., 1980. *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas*. Ediciones Foninves, Caracas, 1031 p.
- Gorham, E., 1991. *Northern peatlands: role in the carbon cycle and probably responses to climatic warming*. Ecological Applications 1, 182 – 195.
- Guo, X., Zhang, S., Shan, X., 2007. *Adsorption of metal ions on lignin*. Journal of Hazardous Materials 51, 134 – 142.

- Gupta, B., Curran, M., Hasan, S., Ghosh, T. K., 2008. *Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss*. Journal of Environmental Management, 1 – 7.
- 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.
- Keinberg, J., 1963. *Química Inorgánica*. Editorial Reverté. 6ª Edición. Boston. 710p.
- Kendorff, H. y Schnitzer, M., 1980. Sorption of metal on humic acids. *Ceochimica et cosmochimica Acta* 44. 1701-1708.
- Koivula, M., Kujala, K., Rönkkömäki, H., Mäkelä, M., 2008. *Sorption of Pb(II), Cr(III), Cu(II), As(III) to peat, and utilization of the sorption properties in industrial waste landfill hydraulic barrier layers*. Journal of Hazardous Materials.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous Enviromental Geochemistry*. Editorial Prentice Hall.
- Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1997. *Comité Interfilial de Estratigrafía y Nomenclatura*. [Documento en línea]. Disponible en: <http://www.pdvsa.com/lexico> [Consulta: 2009, Enero 02].
- Lozada, A., Giraud, J., Fermín, Y., 1984. *Distribución de metales potencialmente contaminantes en el sedimento del Lago de Valencia*. Tesis Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- López, L. y Mogollón, J., 1990. *Metales en ácidos húmicos*. Revista de la Sociedad Venezolana de Química 13, 25 – 28.
- López, L., 2006. *Guía de Geoquímica Orgánica*. Licenciatura en Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 208 p
- Ma, W., Tobin, J. M., 2003. *Development of multimetal binding model and application to binary metal biosorption onto peat biomass*. Water Research 37, 3967 – 3977.
- Manahan, S., 2005. *Environmental Chemistry*. Editorial CRC Press, 783 p
- Martínez, N., Andréz, A., Chiralt, A., Fito, P., 1998. *Termodinámica y cinética de sistemas alimento retorno*. Universidad Politécnica de Valencia.

- Martínez, V., 2008. *Efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción de metales pesados*. Tesis Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 94 p
- Meena, A., Kadirvelu, K., Mishra, G. K., Rajagopal, C., Nagar, P.N., 2007. *Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust*. Journal of Hazardous Materials B122, 161 – 170.
- Méndez, J., 2006. *Petrología: rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas*. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. PDVSA-INTEVEP, 353 p
- Mendiguchía, C., 2005. *Utilización de ultratrazas de metales pesados como trazadores de los efectos antropogénicos producidos en ecosistemas acuáticos*. Universidad de Cádiz. 355 p
- Quijada, M., 2003. *Refugio de Fauna Silvestre de Cuare*. [Documento en línea]. Fundación Agua Clara. Caracas - Venezuela. Disponible: <http://www.aguaclara.org/cuare.htm>. [Consulta: 2009, Enero 02].
- Ramos, M, 2006. *Estudio de la variabilidad espacial de Ca, K, Mg, Fe, P, C, Na, N y C en los sedimentos depositados en el Golfo de Cuare, Estado Falcón*. Tesis Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Remoundaki, E., Hatzikioseyan, A., Tsezos, M., 2007. *A systematic study of chromium solubility in the presence of organic matter: consequences for the treatment of chromium containing wastewater*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 82, 802 – 808.
- Rincón, J., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. L., Muñoz, J. A., 2005. *Biosorption of heavy metals by chemically - activated alga Fucus Vesiculosus*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 80, 1403 – 1407.
- Rothwell, J. , Taylor, K. , Ander, E. , Evans, M. , Daniels, S. , Allot, T., 2008. *Arsenic retention and released in ombrotrophic peatland*. Science of the total environment. 13 p
- Shaw, D., 1970. *Introducción a la química de superficies y coloides*. Editorial Alambra. 121-134

- Schnitzer, M., 1986. *Reactions of humic substance with metals and minerals*. Mineral explorations. Editorial Prentice Hall. 409-427
- Schnitzer, M. y Khan, S.U. 1978. *Soil organic matter: Development in soils Science*. Elsevier Publishing Company. 319p
- Seoáñez, M., 2000. *Manual de Contaminación Marina y Restauración del Litoral*. Editorial Mundi-Prensas. Colección Ingeniería del Medio Ambiente. 465 p.
- Siegel, F., 2002. *Environmental Geochemistry of potentially toxic metals*. Editorial Springer. Berlin, 218 p.
- Tibor, R., 1979. *Físico-química de superficies*. Departamento de asuntos científicos de la Secretaría General de la Organización de Estados Americanos.
- Watters, J., Stanley, E., 2006. *Stream channels in peatlands: the role of biological processes in controlling channel form*. *Geomorphology* 89, 97 – 110.
- Whitby, L., Schnitzer, M., 1978. *Humic and fulvic acids in sediments and soils of agricultural watersheds*. *Soil science* 58, 167-178
- Yonebayashi, K., Pechayasipit, J., Vijarnsorn, P., Zahari, A., Kyuma, K., 1994. *Chemical alterations of tropical peat soils determined by Waksman's proximate analysis and properties of humic acids*. *Soil science and plant nutrition*, N° 40, 435 – 444.
- Yudovich, Y., Ketris, M., 2005. *Arsenic in coal: a review*. *International Journal of Coal Geology* 61, 141 – 196.
- Zaccone, C., Coccozza, C., Cheburkin, A., Shotyky, W., Miano, T., 2007. *Distribution of As, Cr, Ni, Rb, Ti and Zr between peat and its humic fraction along an undisturbed ombrotrophic bog profile (NW Switzerland)*. *Applied Geochemistry* 23, 25-33.

APÉNDICE

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

