

Interacción de Co²⁺ con suelos de la región de La Plata

Co²⁺ interaction with soils of La Plata region

M. L. Montes^a, M. A. Fernández^b, M.A. Taylor^c, y **R.M. Torres Sánchez^b**

^a *Dpto. de Física, Facultad de Cs Exactas, UNLP, IFLP-CCT-CONICET-La Plata, Argentina*

^b *CETMIC-CCT La Plata, Centenario y 506, 1897, M.B. Gonnet, La Plata, Argentina.*

^c *Facultad de Ingeniería UNLP, La Plata, IFLP-CCT- CONICET- La Plata, Argentina.*

rosats@cetmic.unlp.edu.ar

Resumen

La capacidad del suelo de actuar como barrera protectora del agua subterránea y cultivos, basada en su capacidad de sorber contaminantes como metales pesados señala la importancia de estudiar la interacción de ellos con el suelo. En este trabajo se estudió la capacidad de sorción y desorción de Co²⁺ en 6 suelos de la región de La Plata, Argentina, tres pertenecientes a la zona de influencia continental y tres a la estuárico marina. El proceso de sorción resultó ser relativamente rápido y no dependiente del pH. El porcentaje de sorción varió entre 72 y 96%, observándose valores mayores para la menor concentración inicial de Co (30 ppm) y mayor relación sólido/líquido (2%). Las diferencias en los porcentajes de sorción fueron evaluadas considerando la textura, porcentaje de illita, caolinita y esmectita y carbono orgánico, mediante la determinación del coeficiente de correlación de Pearson. Con concentración inicial de Co de 30 ppm se obtuvo una correlación significativa y positiva entre el porcentaje de sorción y la fracción de arcilla y con el contenido de esmectita y caolinita, mientras que entre el porcentaje de sorción y la fracción de limo la correlación fue significativa y negativa. Los ensayos de desorción del Co del suelo indicaron liberación de Co que está por debajo del límite de detección, indicando su capacidad de protección de aguas subterráneas y pasaje a los cultivos.

Palabras clave: Cobalto, Suelo, Sorción.

Introducción

La fase sólida del suelo es la responsable del comportamiento de contaminantes depositados en él (retención, infiltración, cambios químicos). La composición y proporción de los constituyentes del suelo, que varían en profundidad y espacio¹, determinan su capacidad para retener/retardar la dispersión de contaminantes, protegiendo el agua subterránea y evitando el pasaje a los cultivos.

El Co es uno de los metales pesados tóxicos que puede encontrarse en el ambiente². Está presente en efluentes urbanos, en residuos de la industria nuclear y en residuos provenientes de actividades mineras, metalúrgicas, industria electrónica y actividades relacionadas con la galvanoplastia, pinturas y pigmentos^{3,4,5,6}, alcanzando como destino final cuerpos de agua y/o el suelo. Estas actividades confluyen en un radio de 150 Km de la región de La Plata por lo que los resultados de sorción/desorción de Co en sus suelos, pueden permitir una mejor comprensión del comportamiento en los suelos más afectados.

El objetivo de este trabajo es determinar la capacidad de sorción y desorción de suelos del noreste de la provincia de Buenos Aires (región de La Plata), variando: tiempo de contacto entre el sorbente y el adsorbato, pH, concentración inicial de

cobalto (C_i) y la relación sólido/líquido (S/L). La influencia de la variación del porcentaje de sorción en función de distintas propiedades del suelo (textura, estructura, materia orgánica y arcillas) se realizará a través del análisis del coeficiente de correlación de Pearson.

Materiales y métodos

Muestras de suelo y fracción arcilla

Se utilizaron muestras de 6 perfiles de suelos de la región de La Plata del grupo vertisol⁷. Tres de los suelos pertenecen a la zona geomorfológica de influencia continental y tres a la zona de influencia estuárico marina^{8,9,10}. Para los ensayos de sorción se utilizaron 3 sub-muestras de cada perfil: superficial, profundidad media y máxima profundidad (Tabla 1).

Tabla 1: Localización de los puntos de muestreo (SP), unidades geomorfológicas (UG), código de muestra (C) y profundidad media (PM) de extracción.

SP	Localización	UG	C	PM (cm)	SP	Localización	UG	C	PM (cm)
1	34° 54' 27.12'' S 58° 8' 21.90'' W	C	1a	2,3	4	34° 48' 27.60'' S 58° 51' 4.88'' W	EM	4a	3,0
			1b	9,4				4b	15,8
			1c	49,0				4c	44,8
2	35° 3' 15.66'' S 57° 51' 12.84'' W	C	2a	1,8	5	35° 00' 09.96'' S 57° 58' 29.04'' W	C	5a	3,5
			2b	12,0				5b	7,0
			2c	41,5				5c	48,8
3	34° 54' 8.58'' S 57° 55' 6.00'' W	EM	3a	4,0	6	34° 50' 30.48'' S 58° 4' 33.78'' W	EM	6a	3,5
			3b	10,5				6b	14,0
			3c	48,5				6c	47,8

Los detalles del muestreo y caracterización de las muestras de los perfiles 1 a 4 fueron indicados previamente¹¹. La fracción arcilla del suelo de 7 sub-muestras (1b, 2b, 5b, 3b, 4a, 4b y 5a) se obtuvo siguiendo la metodología de Claver¹². Las concentraciones de Illita (I), Caolinita (Ca) y esmectita (Es) se obtuvieron por análisis semi-cuantitativo¹³, considerando interestratificado de I-Es (80%I- 20%Es) (Tabla 2).

Tabla 2: % de Carbón Orgánico (CO), arcilla (ar) y limo (li); Illita (I), Esmectita (Es) y Caolinita (Ca) son los % totales correspondientes de los suelos (C)¹.

zona de influencia continental							zona de influencia estuárico marina						
C	CO	ar	li	I	Es	Ca	C	CO	ar	li	I	Es	Ca
1a	3,63	26,8	67,4	23,3	2,1	1,3	3a	4,00	54,6	35,2	30,6	13,1	10,9
1b	2,18	27,6	66,5	24,0	2,2	1,4	3b	1,78	61,1	27,9	19,6	35,4	6,1
1c	0,56	56,5	39,4	31,6	19,2	5,7	3c	0,39	61,2	26,0	17,1	37,9	6,1
2a	1,80	15,1	64,1	13,1	1,2	0,8	4a	3,00	53,7	44,2	12,4	30,6	10,7
2b	1,45	12,4	68,4	11,0	0,7	0,6	4b	1,24	70,2	27,5	16,1	40,0	14,0
2c	0,53	12,0	69,5	10,9	0,5	0,6	4c	0,38	60,4	32,8	10,9	37,4	12,1
5a	3,5	24,9	66,5	20,7	1,7	2,5	6a	3,50	18,6	44,0	5,0	11,7	1,9
5b	4,73	27,0	65,9	21,9	1,1	4,1	6b	1,35	28,5	48,9	5,2	22,0	1,4
5c	0,52	61,9	32,6	21,0	37,8	3,1	6c	0,62	44,1	40,2	10,1	31,8	2,2

Experimentos de sorción

Los ensayos de sorción, tanto en los suelos como en la fracción arcilla, se realizaron en condiciones batch, variando el sorbente utilizado, tiempo de contacto (15 min a 24 h), pH de la solución (5,2 a 7,8), concentración inicial (C_i) de Co^{+2} (30 y 50 ppm) y relación S/L, (1 y 2 %).

Se preparó una solución de 100 ppm de Co^{2+} diluyendo 0,404 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 %) en agua destilada. Se dispusieron alícuotas de esta solución para alcanzar la concentración de Co deseada en tubos de ensayo para centrífuga ($V=25$ mL), ajustando el pH con HCl o NaOH. A dichas soluciones se agregó el material sorbente, manteniendo la suspensión en agitación constante durante el tiempo de contacto correspondiente. Luego, las muestras fueron centrifugadas por 15 min a 15000 rpm. El sobrenadante y el sólido fueron separados para su posterior análisis.

El material sólido resultante de la sorción fue secado a 80°C y almacenado en desecador hasta su análisis posterior. El sobrenadante se utilizó para determinar el porcentaje de Co sorbido. La concentración de Co en solución fue determinada mediante un espectrofotómetro UV-visible Hewlett-Packard 8453 ($\lambda=620$ nm)¹⁴. El porcentaje de sorción se determinó según:

$$\text{sor}\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

donde C_i y C_f son las concentraciones de Co^{2+} antes y después de los experimentos de sorción, respectivamente.

Efecto del tiempo de contacto y el pH

El efecto del tiempo de contacto sobre el porcentaje de sorción fue analizado utilizando una $C_i=30$ ppm y una relación S/L de 1%, al pH de la solución (pH= 6). Los tiempos de contacto utilizados fueron: 15, 45, 75, 195 y 1440 min.

Para evaluar el efecto del pH de la solución (pH = 5,2; 6,0 y 7,7) en la sorción de Co se utilizó una C_i de Co de 30 ppm y una relación S/L de 1%, con tiempo de contacto de 3 h. Los valores de pH se eligieron considerando el pH de los suelos estudiados¹³ y tomando en cuenta que a pH mayores de 8 el Co precipita ($\text{Co}(\text{OH})^+$)¹⁵.

Efecto de la concentración inicial de Co y relación sólido/líquido

Se utilizaron dos C_i de Co en solución: 30 y 50 ppm y dos relaciones S/L: 1 y 2%, para pH=6 y tiempo de contacto de 3 h. Estos ensayos se realizaron en suelo y fracción arcilla.

Experimentos de desorción

Los ensayos de desorción se realizaron luego de la sorción de Co ($C_i=30$ ppm, pH=6 y 24 h) en las muestras indicadas. Los sólidos se mantuvieron en los tubos de ensayo donde se realizó la sorción para luego ser secados (24 h a 80°C). Luego el material fue resuspendido en 25 mL de agua destilada y mantenido en agitación por 24 h, determinándose la concentración de Co según lo indicado previamente.

Resultados y discusión

Efecto del tiempo de contacto y el pH

El proceso de sorción de Co en función del tiempo se evaluó en las muestras de suelo 1c, 2b, 5a, 3a, 4c and 6b. El proceso resultó ser relativamente rápido (15 min).

Considerando la desviación estándar asociada a los datos obtenidos, no hay variaciones significativas en los porcentajes de sorción para los distintos tiempos de ensayo. Resultados similares fueron publicados para la sorción de Co en suelos de Korea¹⁶, en bentonita activada⁴ y en bentonita/Fe₃O₄¹⁷. Por razones operativas, los ensayos presentados en adelante fueron realizados a tiempos de contacto de 3 h.

Los porcentajes de sorción obtenidos para las mismas 6 muestras variando el pH de la solución, no mostraron diferencias significativas entre sí. Mientras que Brandl¹⁸ presentó una baja correlación del pH con la sorción de Co en suelos, Chon¹⁶ evidenció dependencia de la sorción con el pH, siendo la variación más importante para valores de pH menores a 5, mientras que a pH superiores se mantuvo constante (tiempo de contacto 24 h), en coincidencia con lo obtenido para suelos arcillosos de Egipto¹⁹ y los resultados obtenidos en este trabajo. Las evaluaciones posteriores de sorción se realizaron a pH 6 (pH de la solución resultante).

Efecto de la concentración y la relación sólido/líquido

Los porcentaje de sorción para las 18 sub-muestras de suelo se presentan en la Tabla 3, utilizando C_i= 30 ó 50 ppm Co y 1 ó 2 % de relación S/L.

Tabla 3. Sorción de Co (%) para C_i= 30 y 50 ppm y 1 y 2% relación sólido/líquido.

30 ppm					50 ppm						
C	Sorción (%)		C	Sorción (%)		C	Sorción (%)		C	Sorción (%)	
	1%	2%		1%	2%		1%	2%		1%	2%
1a	82±1	81±1	3a	85±1	96±2	1a	74±1	77±1	3a	77±1	89±1
1b	81±1	83±1	3b	87±1	96±2	1b	79±1	81±1	3b	85±1	90±1
1c	81±1	83±1	3c	82±1	89±1	1c	74±1	79±1	3c	72±1	85±1
2a	76±1	81±1	4a	83±1	86±1	2a	74±1	75±1	4a	75±1	79±1
2b	79±1	80±1	4b	85±1	88±1	2b	74±1	76±1	4b	81±1	85±1
2c	81±1	86±1	4c	84±1	89±1	2c	80±1	88±1	4c	81±1	84±1
5a	80±1	84±1	6a	80±1	82±1	5a	76±1	80±1	6a	76±1	74±1
5b	82±1	84±1	6b	84±1	87±1	5b	79±1	81±1	6b	83±1	88±1
5c	82±1	81±1	6c	82±1	86±1	5c	76±1	80±1	6c	78±1	81±1

En general, se obtuvo un porcentaje de sorción mayor con C_i=30 ppm y relación S/L de 2 % (figura 1), al igual que lo obtenido en suelos arenosos y arcillosos de Egipto¹⁹. La disminución en el % de sorción para C_i= 50 ppm respecto a la obtenida para C_i= 30 ppm podría deberse a la relación entre el número de iones de Co presentes en la solución y el número de sitios de sorción disponibles^{4,15}, lo cual estaría corroborado por la mayor sorción obtenida para la mayor relación S/L.

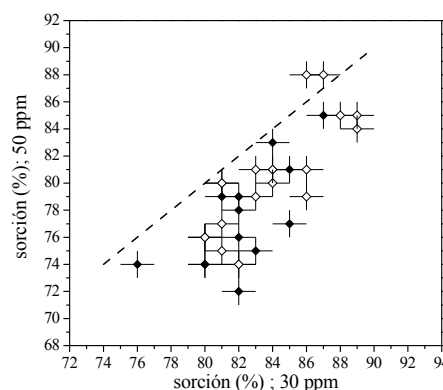


Figura 1: Sorción de Co C_i=50 ppm vs sorción de Co C_i=30 ppm. Los símbolos cerrados y abiertos corresponden a ensayos de 1y 2% relación sólido/líquido, respectivamente.

Efecto de propiedades de los suelo

El efecto de las propiedades de los suelos (Tabla 2) en el porcentaje de sorción de Co fue evaluado mediante el coeficiente de correlación de Pearson, con un 95 %

de confianza. Cuando se trabajó con una $C_i = 50$ ppm no se obtuvo correlación significativa entre el porcentaje de sorción y las propiedades del suelo consideradas.

No se observó correlación entre el porcentaje de sorción y el contenido de CO, en coincidencia con el contenido relativamente alto en arcillas de los suelos estudiados, ya que los coloides orgánicos juegan un rol más importantes en suelos arenosos y turbas^{21,22}. No se observó correlación con la fracción de arena y la correlación entre los % de sorción y el % de arcilla y limo resultaron significativas, positiva para arcilla (0,697 y 0,565 para 1 y 2% de relación S/L) y negativa para limo (-0,638 y -0,600 para 1 y 2% de relación S/L). La presencia de oxi-hidróxidos de Fe y Mn en suelo (presentes principalmente en la fracción limo) generó conclusiones opuestas respecto de la sorción de Co. Kubota²² indicó acumulación de Co en los oxi-hidróxidos pero Hodgso²³ determinó que su remoción de suelos aumentó el % de sorción de Co, posiblemente por mayor exposición de las superficies de las arcillas, que son más reactivas que los óxidos de Fe¹⁸. Para analizar esto, se separó la fracción arcilla de los suelos y se estudió el % de sorción de las muestras (Tabla 4).

Tabla 4: Porcentajes de sorción de Co, $C_i = 30$ y 50 ppm, en la fracción de arcilla. As/Aar (cociente entre porcentajes de sorción en suelos y arcilla).

C	Sorción (%) ($C_i=30$ ppm)	As/Aar	Sorción (%) ($C_i=50$ ppm)	As/Aar
1bar	90±1	0.90±0.03	88±1	0.90±0.03
2bar	79±1	1.00±0.03	84±1	0.88±0.03
5bar	82±1	1.00±0.03	79±1	1.00±0.03
3car	84±1	1.04±0.03	86±1	1.01±0.03
4aar	80±1	0.96±0.03	85±1	0.98±0.03
4bar	86±1	0.99±0.03	87±1	0.98±0.03
6bar	79±1	1.01±0.03	81±1	0.94±0.03

El % de sorción de Co en la fracción arcilla (Tabla 4) es igual o mayor que el obtenido para las correspondientes muestras de suelo. Esto indicaría que la mayor parte del Co es sorbida en esta fracción y que los óxidos de la fracción limo están interfiriendo en la sorción, como expuso Brandl¹⁸. Considerando los minerales de la fracción arcilla, se observó que el % de sorción de Co presentó correlación positiva y significativa con el contenido de Ca (0,640 y 0,605 para 1 y 2% de relación sólido/líquido) y Es (0,626 y 0,468 para 1 y 2% de relación S/L).

Desorción de cobalto

Los ensayos de desorción mostraron que la liberación de Co desde el suelo a la fase líquida fue, en todos los casos, menor que el límite de detección de la técnica empleada (1 ppm).

Conclusiones

La interacción de Co^{+2} con suelos de la región de La Plata, mostró una capacidad de sorción relativamente rápida (15 min) y no dependiente del pH para el intervalo de valores estudiado. Los porcentajes de sorción variaron entre 72 y 96 % y los valores fueron correlacionados positivamente con el porcentaje de la fracción de arcilla y con los porcentajes totales de esmectita y caolinita de los suelos. Finalmente, la posterior desorción del cobalto no alcanzó el límite de detección de la técnica empleada, lo cual indica la capacidad protectora de los suelos de La Plata frente a una contaminación por Co de las aguas subterráneas.

Agradecimientos. Se agradece la financiación de FONARSEC FS Nano-008/2010.

Referencias

- 1- Hillel D., *Environ. Soil Physics*. Acad. Press, San Diego. 1998.
- 2- Ahmadpour A., Tahmasbi M, Bastami T., Besharati J. *Rapid removal of Co ion from aqueous solutions by almond green hull*. J Hazard Mater. 166 (2009) 2-3.
- 3- Fang F., Kong L., Huang J. et al. *Removal of Co ions from aqueous solution by an amination graphene oxide nanocomposite*. J Hazard Mater. 270 (2014) 1-10.
- 4- Al-Shahrani S. *Treatment of wastewater contaminated with Co using Saudi activated bentonite*. Alexandria Eng. J. 53 (2014) 205–211.
- 5- Al-Jilil S. *Ads. of Co ions from waste water on activated Saudi Clays*. Appl. Wat.Sci. 2014
- 6- Rengaraj S., Moon S. *Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins*. Water Res. 36 (2002) 1783–1793.
- 7- Panigatti, J.L. *Argentina 200 años, 200 suelos*. Ed. INTA Buenos Aires. 345 pp. 2010.
- 8- Gimenez J., Cabral M., Hurtado M. *Elaboración y Transferencia de cartografía Temática e Implementación de un Sistema de Inf. Geográf. para el Planeamiento*. Ed. UNLP. 2005.
- 9- Hurtado M., Giménez J., Cabral M. *Análisis ambiental del partido de La Plata. Aportes al ordenamiento territorial*. Consejo Fed. de Inversiones. Ed. UNLP. 2006.
- 10- Hurtado M., Giménez J., Cabral M. *Suelos del partido de Berazategui como base para el planeamiento ambiental y ordenamiento territorial*. Consejo Fed. Inv. y Fac.Ccias Natur. y Museo. Ed. UNLP. 2006.
- 11- Montes M.L., Silva L., Sá C., Runco J., Taylor M., Desimoni J. *Inventories and concentration profiles of ¹³⁷Cs in undisturbed soils in the northeast of Bs As Prov. Arg.* J Environ. Radioact. 116 (2013) 133-140.
- 12- Claver R. *Procedure in sedimentary Petrology*, Wiley Intersci. New York. 1971.
- 13- Foscolos A., Powel T., Gunther P. *The use of clay minerals and inorganic and organic geochemical indicators for evaluating the degree of diagenesis and oil generating potential of shales*. Geochim. Cosmochim. Acta, 40 (1976) 953-960.
- 14- Sandell E.B. *Chemical analysis, Volumen III, Colorimetric determination of Trace of Metals*. Univ. California, 1944.
- 15- Manohar D., Noeline B., Anirudhan T. *Ads. performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of Co(II) from aq. phase*. App. Clay Sci. 31 (2006) 194–206.
- 16- Chon J., Lee K., Yun J. *Sorption of Co(II) on soil: effects of birnessite and humic acid*. J Radioanal Nucl. Chem. 293 (2012) 511-517.
- 17- Hashemian S., Saffari H., Ragabion S. *Adsorption of Co(II) from Aqueous Solutions by Fe₃O₄/Bentonite Nanocomposite*. Water Air Soil Pollut. (2015) 226
- 18- Brandl H. *Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents*. J Coll. and Interf. Sci. 277 (2004) 1-18.
- 19- El-Sofany E.A., Zaki A., Mekhamer S. *Kinetics and thermodynamics studies for the removal of Co²⁺ and Cs⁺ from aqueous solution by sand and clay soils*. Radiochim. Acta 97 (2009) 23–32.
- 20- DeSouza Bras A., Rodriguez A., Ferreira J.R. *Prediction of the distrib. coefficients of metals in Amazonian soils*. Ecotox. and Environ. Safety 95 (2013) 212–220.
- 21- Kubota, J. *Distribution of total and extractable forms of Co in morphologically different soils of Eastern US*. Soil Sci. 99 (1965) 166-174.
- 22- Hodgson J.F., Tiller K.G., Fellows M. *Effect of iron removal on cobalt sorption by clays* Soil Sci. 108 (1969) 391-396.