

Recibido: 04 / 11 / 2009, aceptado en versión final: 10 / 12 / 2009

Adsorción y desorción de cromo hexavalente en relaves mineros

Adsorption and desorption of hexavalent chromium in miners wastes.

Roberto Rodríguez¹, Rogelio Linares², Enrique Guadalupe³

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es la evaluación de los mecanismos de adsorción-desorción de cromo hexavalente en dos residuos metalúrgicos. Estos procesos fueron investigados mediante pruebas de batch o ensayos en lote. Los residuos corresponden a los procesos metalúrgicos de extracción de Ni-Co de las industrias cubanas. El primero (llamado SAL) se origina por la lixiviación de ácido sulfúrico y el segundo (ACL) es el derivado del proceso carbonato amoniacal. Los residuos están constituidos por minerales de hierro mayoritariamente. El diámetro medio de 0,02 mm. Las isotermas de adsorción de Cr en ACL y SAL son fuertemente no lineales y se ajustan bien a la ecuación de Freundlich ($S = K_f C_w^n$). Las isotermas de desorción de Cr es lineal en ambos casos, lo que muestra la presencia de una marcada histéresis. El tiempo de adsorción y desorción de Cr es corto. Según estos resultados, la adsorción de Cr en condiciones de acidez puede atribuirse a la interacción electrostática favorable debido a la composición mineralógica de estos residuos. El valor de Kd de Cr en los residuos SAL es más de un orden de magnitud que en la ACL. Considerando los resultados el residuo SAL puede ser utilizados eficazmente para inmovilizar Cr (VI) y probablemente como barrera impermeable en la base de depósitos de residuos.

Palabras clave: Cromo hexavalente, relaves mineros, adsorción, desorción, porción, tipos de isotermas.

ABSTRACT

The aim of this work is the evaluation of both adsorption-desorption mechanisms of hexavalent chromium in two metallurgical wastes. These processes were investigated using batch tests. These wastes correspond to the metallurgical processes of Ni-Co recovery in Cuban industries. The first one (called SAL-waste) is originated by sulphuric acid leaching and the second one (ACL-waste) is the by-product of ammonia-carbonate metallurgical leaching. The wastes are mainly constituted by iron minerals. Grain size distribution is poorly graded with a average value of diameter is about 0.02 mm. The adsorption isotherms of Cr in ACL and SAL are strongly non-linear and well described by the Freundlich equations ($S = K_f C_w^n$). Desorption isotherms of Cr in both wastes are near-linear and illustrate very well the presence of a hysteretic process. The time of Cr adsorption short and desorption is very fasten. According these results the adsorption of chromate under acid conditions can be attributed to the favourable electrostatic interaction due to mineralogical composition of these wastes. The value of Kd of Cr in SAL waste were more than one order of magnitude that in the ACL. SAL waste can be effectively used to immobilize Cr(VI) and based on the elevated values of sorption capacity and the big stocks it has an attractive potential as a low cost treatment raw material for metal bearing effluents treatment.

Keywords: Chromium, metallurgical waste, sorption, desorption, hysteresis,

1 Instituto Geológico y Minero de España. E-mail: andadaro@gmail.com

2 Universidad Autónoma de Barcelona. España

3 Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Perú

I. INTRODUCCIÓN

En los procesos de flujo y transporte de contaminantes (orgánicos, inorgánicos y microorganismos), la sorción (adsorción-desorción) de los mismos es uno de los factores determinantes tanto en el medio poroso saturado como en el no saturado. Esta propiedad de los medios porosos desempeña un importante papel desde el punto de vista medioambiental, pues constituye la barrera natural que impide, dificulta o retrasa la movilidad geoquímica de los solutos (contaminantes o no contaminantes) en el medio poroso en su camino hacia las aguas subterráneas.

La capacidad de adsorción de un medio poroso (suelo, residuo, minerales naturales y artificiales, resinas sintéticas, etc.) está condicionada por varios factores:

1. Contenido volumétrico de agua (medio saturado o no),
2. contenido de materia orgánica (MO) y su tipo,
3. pH,
4. Eh,
5. composición mineralógica (potencial zeta de las fases minerales presentes y las partículas sólidas como materia orgánica (MO), minerales amorfos y coloides),
6. tamaño de las partículas (esta propiedad determina la superficie reactiva, porosidad y la conductividad hidráulica),
7. capacidad de intercambio catiónico (CIC),
8. concentración del contaminante en el medio,
9. las propiedades hidrogenoquímicas del contaminante (solubilidad, reactividad, persistencia en el medio) y,
10. en menor medida por la temperatura.

Para el estudio del transporte de contaminantes, a nivel de laboratorio y de campo se han desarrollado una serie de métodos que permiten deducir el comportamiento hidrogenoquímico de determinados solutos (orgánicos e inorgánicos), ante la presencia de una matriz sólida que puede ser: suelo, residuo, materia orgánica, minerales, resinas sintéticas u otros materiales. Entre estas técnicas se encuentran los ensayos de adsorción-desorción (*Batch equilibrium sorption studies*) y los ensayos de flujo a través de columnas (*miscible displacement experiments*) (Rao, 1974; Tyler, 1981; Rao *et al.*, 1993; Wang *et al.*, 1998; Rodríguez, 2002).

Los objetivos de este trabajo consisten en determinar los factores que controlan los procesos de adsorción-desorción de Cr(VI) en los relaves (residuos) mineros

ACL y SAL y los parámetros cinéticos que regulan el flujo y transporte del contaminante en su interacción con el medio poroso. Estos residuos son el resultado de la explotación de los yacimientos lateríticos de níquel y cobalto. El residuo ACL es derivado del proceso metalúrgico lixiviación carbonato amoniacal y el residuo SAL es el procedente del proceso metalúrgico de lixiviación ácida. Ambos procesos están presentes en el municipio minero de Moa donde se encuentra la parte más importante de la industria cubana del níquel. La elección de estos tres metales para realizar los ensayos *Batch* se debe a que: son los principales contaminantes detectados tanto en las aguas contaminadas y no contaminadas de los acuíferos del municipio de Moa, así como en las aguas residuales de los procesos metalúrgicos (Rodríguez, 2002, Rodríguez y Candela, 2004). Estos metales se caracterizan por permanecer en disolución en concentraciones variables en medios acuosos que van desde débilmente ácidos a ligeramente alcalinos.

I.1. Tipos de isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción describen la relación de actividad o equilibrio entre un soluto cualquiera en la solución y el adsorbente (matriz del medio poroso) bajo unas condiciones fisicoquímicas determinadas. De acuerdo con la forma de la curva de adsorción se puede definir a simple vista las posibilidades de que ocurra el proceso de adsorción (Figura N.º 1).

El proceso de adsorción de los solutos orgánicos e inorgánicos se describe mediante 4 tipos o clases fundamentales de isotermas y diferentes subgrupos (Figura N.º 2, Giles *et al.*, 1960; Sposito, 1984, 1994; Sparks, 1995; Jenne, 1998). Esta clasificación de las isotermas de adsorción en 4 grupos fundamentales se basa en la forma inicial de la pendiente de las mismas, mientras que los distintos subgrupos se basan en las posibles formas de la parte superior de la curva (meseta) que describe la isoterma de cada soluto. En la Figura 2, se recogen las principales formas de las isotermas que se han reportado en la literatura científica consultada. En nuestro caso nos centrare-

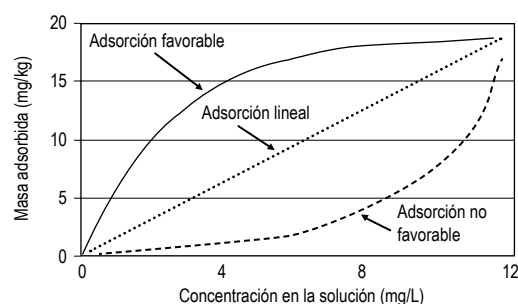


Figura N.º 1. Representación de los tipos generales de isotermas de adsorción de solutos en el medio poroso (modificado de Marzal, 1992).

mos en las que son más comunes en el caso de los metales pesados que son las que nos interesan para el trabajo que realizamos. De acuerdo con Sparks, (1995 pág. 106), las isothermas más características para los metales son las cuatro primeras. Mayor información sobre los diferentes subgrupos puede verse en Giles *et al.* (1960).

- *Isothermas de tipo C o lineales*: son las isothermas lineales, donde se mantienen en equilibrio la masa del soluto en la solución acuosa y la masa de soluto adsorbida en la matriz sólida, sin que se pueda especificar los mecanismos de adsorción entre el soluto y el adsorbente (Sparks, 1995). La existencia de una isoterma lineal es indicativa de que los sitios de adsorción permanecen constantes, o sea que a medida que se adsorbe el soluto más sitios de adsorción se van creando. Esta isoterma es también indicativo de que el soluto puede entrar a regiones inaccesibles para el solvente. Giles *et al.*, (1960), plantea que el soluto entra más fácil a la matriz sólida que el solvente. Según este autor normalmente este tipo de isoterma se mantiene constante hasta un determinado valor de concentración en que la curva cambia bruscamente de pendiente y adquiere en su parte superior una meseta completamente horizontal (Figura N.º 2). Existen determinadas condiciones en el medio poroso que favorecen la existencia de isothermas de tipo C:

a) existencia de moléculas muy flexibles en el medio poroso debido a diferentes grados de cristalización de los minerales que lo forman (presencia de minerales amorfos, materia orgánica, etc.),

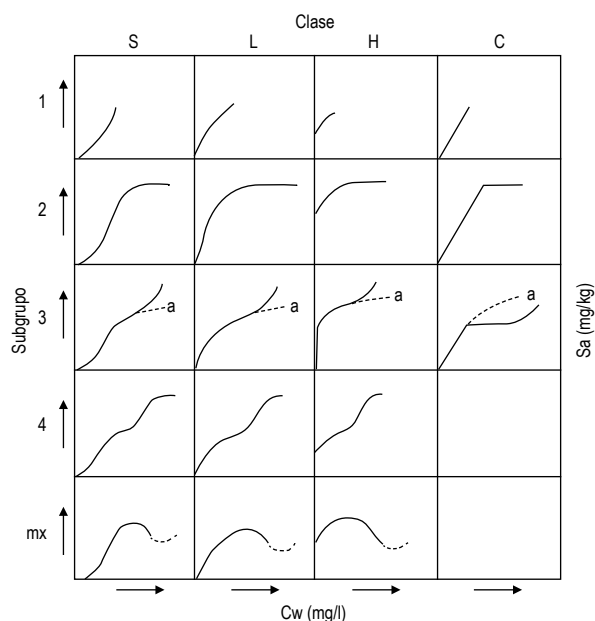


Figura N.º 2. Clasificación de las isothermas y representación de los diferentes subgrupos de isoterma de adsorción (adaptado de Giles *et al.*, 1960).

- b) mayor afinidad del soluto con el sustrato que con el solvente,
- c) gran poder de penetración del soluto en la matriz debido a sus características fisicoquímicas y
- d) la existencia de determinadas condiciones en la estructura cristalina de los sólidos que permitan su adsorción.

- *Isotherma tipo L*: los medios con este tipo de isothermas son indicativos de una gran afinidad entre el soluto y el adsorbente para bajas concentraciones, lo cual va decreciendo en la medida que aumenta la concentración. Estas isothermas se caracterizan por una disminución de la pendiente en la medida que se incrementa la concentración del soluto en la solución, debido a una disminución de los sitios de adsorción y termina convirtiéndose en una meseta plana al adsorbente ser cubierto completamente por el soluto. El valor de la masa adsorbida para esta meseta se le considera como la máxima capacidad de adsorción del medio poroso que adsorber este soluto. En este caso se obtiene que $C_w/C_o = 1$ (C_w es la concentración en el agua al final del proceso de adsorción y C_o es la concentración inicial en la solución), o sea saturación de los sitios de adsorción (Figura N.º 2). Estas isothermas en compuestos orgánicos se ha comprobado que las moléculas se disponen de forma plana en la superficie de las partículas sólidas y que ocasionalmente pueden estar en formas verticales (Giles *et al.*, 1960).

- *Isotherma tipo h*: es un caso particular de la isoterma tipo L. Este tipo de isoterma es indicativo de una alta afinidad entre el soluto y el adsorbente. Para bajas concentraciones la masa de soluto en la solución es completa e instantáneamente adsorbida. La parte inicial de la curva que describe esta isoterma es inicialmente completamente vertical pues el soluto de la solución es completamente adsorbido (Giles *et al.*, 1960). En este caso la masa de soluto adsorbida por la matriz sólida es muy grande, normalmente se necesita una gran concentración de soluto en la solución que está en contacto con el medio poroso para poder saturar los sitios de adsorción. En algunos casos puede tener lugar la formación de complejos y precipitación del soluto en forma de otros minerales (Sparks, 1995) (Figura N.º 2).

- *Isotherma tipo S*: este tipo de isothermas es indicativo de que a bajas concentraciones del soluto en la solución acuosa existe poca afinidad entre el soluto y el adsorbente. Esta afinidad se incrementa en la medida que aumenta la concentración de soluto en la solución, hasta un cierto valor de concentración donde se produce una saturación

de los sitios de adsorción (Figura N.º 2). Este tipo de isoterma es característico para determinadas condiciones:

- a) cuando las moléculas del soluto son monofuncionales;
- b) la existencia de una atracción intermolecular moderada, lo que causa la formación de paquetes en forma regular en la superficie del sólido que realiza la adsorción;
- c) encontrarse una situación de fuerte competencia por los sitios de adsorción entre las moléculas del soluto y las del solvente u de otra especie. Este tipo de curva es característico de compuestos orgánicos.

II. MATERIAL

Los ensayos se han realizado con los residuos ACL y SAL correspondientes a los dos procesos metalúrgicos existentes en el distrito minero de Moa, Cuba. Los residuos fueron tomados en dos presas (presas 3 y 5 Figura 3, puntos de muestreo) a profundidades correspondientes al intervalo de 10 a 20 cm. Las muestras usadas fueron secadas al aire en el laboratorio a una temperatura de 40±2 grados. El material se encuentra en su forma original sin realizar ningún tipo de tamizado, debido a que su granulometría es inferior a 200 micras. Las principales propiedades de los residuos aparecen en la Tabla N.º 1.

III. METODOLOGÍA

3.1. Ensayos de adsorción-desorción en un sistema cerrado (ensayos Batch)

Los estudios de adsorción-desorción (*Batch*) constituyen una de las técnicas más frecuentes utilizadas en la caracterización de la sorción de los compuestos orgánicos e inorgánicos (Condesso, 1996, Wang *et al.*, 1998, Rodríguez *et al.*, 1998; Payne *et al.*, 1998), aunque sus resultados hay que analizarlos con precaución pues presentan una cierta limitación debido a las siguientes razones:

- 1. predominio de la fase líquida sobre la sólida,
- 2. el ensayo se realiza en un sistema cerrado, lo que da lugar al desarrollo de procesos secundarios debido a un elevado tiempo de contacto entre el soluto y el líquido,
- 3. no se produce un proceso de suspensión de las partículas coloidales de manera uniforme,
- 4. la superficie de contacto sólido-líquido es mayor en el ensayo de “*Batch*” que en los ensayos de flujo en columna (ver siguiente apartado) o en condiciones naturales en los medios porosos, pues las partículas están nadando en un medio acuoso.

El proceso de agitación en que se realiza el ensayo facilita la separación de las partículas sólidas y se destruye la estructura del medio poroso,

- 5. no se produce el proceso de dispersión y difusión como ocurre en un medio de flujo continuo,
- 6. las técnicas de separación de la fracción líquida de la sólida en muchos casos son dependientes del sistema de separación empleado y del técnico que realiza la operación,
- 7. las condiciones ambientales establecidas durante el tiempo de agitación son alteradas al ponerse en contacto con el medio ambiente (atmósfera del laboratorio) para realizar la separación de las dos fases (filtración).

Tabla N.º 1. Media de las principales propiedades físico-químicas de los residuos (N=5).

| Propiedades | ACL | SAL |
|---|--------|-------|
| Materia orgánica | 4.6 | 0.63 |
| Partículas tamaño arena <2mm (%) | 10 | 14 |
| Partículas tamaño limo (%) | 70 | 70 |
| Partículas tamaño arcilla (%) | 20 | 16 |
| pH (ratio 1:2.5) | 6.45 | 4.1 |
| Conductividad (mS/cm) (ratio 1:2.5) | 670 | 790 |
| Capacidad de intercambio catiónico (CIC) (meq/100g de sólido) | 10 | 8 |
| Hierro amorfo (g/kg) | 21.321 | 1.407 |
| Manganeso amorfo (g/kg) | 2.33 | 0.208 |
| Aluminio amorfo (g/kg) | 3.015 | 2.452 |
| Sílice amorfa (g/kg) | 0.208 | 0.125 |
| Superficie efectiva aproximada (m2/g) (Ses) | 80-112 | 70-97 |

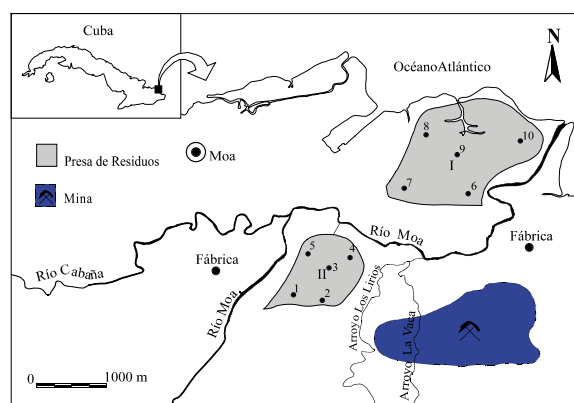


Figura N.º 3. Puntos de muestreo en las presas de residuos en las que fueron tomadas las muestras para los diferentes ensayos.

A continuación caracterizaremos la adsorción y la desorción del Cr(VI) en los dos residuos minero-metalúrgicos. Estos ensayos permiten evaluar la capacidad de adsorción y desorción de un medio poroso (material sólido) al ponerse en contacto con una solución electrolítica. Se evalúa la influencia de la relación sólido/concentración, la adsorción en función del tiempo. Esto permite conocer la capacidad efectiva de estos residuos para retener la masa de metal adsorbida.

3.2. Experimentos en Batch

La obtención de las isoterma de adsorción y desorción del Cr(VI) se ha realizado en el laboratorio a temperatura controlada de 22 ± 2 °C, mediante ensayos *Batch*. Las disoluciones de los metales se prepararon en KNO_3 0.01 mM como electrolito soporte a pH=5.5. Esta solución es la misma que se utilizará posteriormente en los ensayos de flujo pues permite estabilizar la fuerza iónica de la solución, estabilizar la carga de las partículas sólidas minerales o no minerales y conseguir el mismo nivel de agregado en el medio poroso. Comúnmente en los ensayos de *Batch* se emplean como electrolitos soluciones de metales divalentes como el CaCl_2 y MgCl_2 . En nuestro caso, los residuos se caracterizan por presentar un alto contenido de Mg y un bajo contenido en Ca (Tabla N.º 1). Además, en el caso de las soluciones electrolíticas de elementos de carga divalente se ha comprobado que favorecen la adsorción (Selim and Amancher, 1997). Considerando este criterio y el hecho de haber en la literatura estudios de adsorción de Ni y Cr en suelo con el uso de el KNO_3 como solución electrolítica, donde se han tenido buenos resultados y considerando las características de nuestro material se decidió emplear la misma solución que en los trabajos de Adriano (1995) y Wang *et al.* (1998).

Tabla N.º 2. Principales características del metal usado en el ensayo de flujo y transporte.

| Elementos | Cromo |
|--|--------|
| Grupo de la tabla periódica | VIB |
| Símbolo químico | Cr |
| Valencia más estable | 3+ |
| Otras valencias en que se presentan en la naturaleza | 6+, 2+ |
| Número atómico | 24 |
| Peso atómico | 51.996 |
| Punto de ebullición (oC) | 2665 |
| Punto de fusión (oC) | 1875 |
| Solubilidad en el agua natural | baja |
| Densidad (g/cm ³) | 7.19 |

Los ensayos de adsorción-desorción se realizaron con una relación 1:10 (dos gramos de suelo y 20 ml de solución). La metodología empleada para este tipo de ensayo generalmente consiste en poner un volumen de sólido conocido (previamente secado a temperatura de 40 grados) en contacto con un volumen conocido de la solución electrolítica en la que se encuentra el soluto y extraer muestras de la fase líquida cada cierto intervalo de tiempo (Wang *et al.*, 1998, Payne *et al.*, 1998). En nuestro caso fue necesario obtener cada punto de la isoterma de forma independiente, debido a la dificultad para separar la fase líquida de la sólida, al ser necesario centrifugar y filtrar la solución en cada ensayo. Los puntos de las isotermas realizados para ambos residuos se muestran en la Tabla N.º 3. En la preparación de la solución se utilizó el K_2CrO_4 . Las principales características se relacionan en la Tabla N.º 2. En la Tabla N.º 3 se presentan las diferentes concentraciones molares que serán usadas, en todos los casos se expresan además las concentraciones en mM.

Los ensayos de adsorción-desorción (Batch) se realizaron de acuerdo a los siguientes pasos:

1. Las muestras de 2 g de residuo sólido depositadas en un tubo de plástico (volumen del tubo 40 cm³) fueron puestas en contacto con un volumen de 20 ml de una solución de KNO_3 1 mM a pH 5.5 y se colocaron en un agitador durante un periodo de 24 horas para estabilizar la fuerza iónica de la solución acuosa y la carga iónica de las partículas,
2. a las 24 horas fueron centrifugadas durante 10 minutos a 900 r.p.m. y fue separada la fase sólida de la líquida,
3. al terminar el paso 2 las muestras sólidas fueron lavadas en dos pasos: primero se lavó con agua milliQ pH 5.6 y después con una solución diluida de KNO_3 0.01 mM a pH= 5.5, para ambos lavados se utilizó un volumen de líquido de 20 ml. En el primer caso fueron agitadas durante una hora y posteriormente centrifugadas a 400 r.p.m. y separadas la fase sólida de la líquida, en el segundo caso fueron agitadas durante 24 horas y posteriormente centrifugadas durante 10 minutos a 400 r.p.m. y separada la fase sólida de la líquida,
4. terminado el paso 3 se añadió a los sólidos el volumen de la solución (20 ml) con las diferentes concentraciones de metal en cada uno de los recipientes,
5. las muestras de sólidos en contacto con las soluciones de metales fueron colocadas en un agitador rotatorio (a 10 r.p.m.) y dejadas equilibrar durante los siguientes intervalos de tiempo, 5, 10,

30, 60, 120, 240, 480, 1400 y 4320 minutos, para obtener la isoterma de adsorción y la cinética de adsorción,

6. al culminar cada período de tiempo se realizó el centrifugado (durante 10 minutos a 900 r.p.m.) y el filtrado de la solución mediante un filtro (Millipore) de 0.45 micras separando la fase sólida de la líquida y
7. a la solución acuosa filtrada se le midió el pH y el Eh, posteriormente se determinó por ICP-AES la concentración del soluto,
8. al culminar el paso 6 la fase sólida empleada en el proceso de adsorción (todos los puntos donde no fue adsorbido en totalidad el metal de la solución) fue puesta en contacto con una solución acuosa diluida de KNO₃ 0.01 mM sin metal. Luego se colocaron en un agitador (10 r.p.m.) y se dejaron equilibrar durante los siguientes intervalos de tiempo, 5, 10, 30, 60, 120, 240, 480, 1400 y 4320 minutos, para obtener la isoterma de desorción y la cinética de desorción,
9. se repitieron los pasos 6 y 7.

Para observar con mayor detalle la histéresis del proceso de adsorción-desorción se realizaron ensayos de desorción con cinco ciclos de lavado. Los puntos de desorción se corresponden con las muestras utilizadas en el último y el antepenúltimo punto de la isoterma de adsorción. La desorción se realizó con la misma metodología que los ensayos de *Batch*, a partir del paso 5, con la única diferencia de que en el proceso de desorción la solución electrolítica no contiene ningún tipo de metal. La relación sólido líquido de 1:10, durante períodos de 8 horas, se realizaron 5 ciclos de desorción a partir de las mismas muestras con que se había realizado el proceso de adsorción.

En todos los casos de ensayos de adsorción, el pH inicial de la solución (paso 4 de la metodología) es el que impone la concentración del metal con que se realiza el ensayo. La diferencia entre la concentración de la solución inicial y la final se atribuye a la capacidad de adsorción de los residuos y se calcula de acuerdo a la ecuación 1.

La masa de metal adsorbida por unidad de masa de sólido (*Sa*) en cada uno de los ensayos *Batch* se determinó por la diferencia entre la concentración en la solución inicial (*C_o*) y la concentración en la solución final (*C_w*),

$$Sa = \frac{(C_o - C_w) V}{M} \quad (1)$$

donde *M* masa total de residuo y *V* volumen de la solución electrolítica.

Tabla N.º 3. Relación de las concentraciones de soluto en la solución acuosa para la que se realizó la isoterma de adsorción. ACL= residuo del proceso lixiviación carbonato amoniacal, SAL= residuo del proceso lixiviación ácida NR, ensayo no realizado.

| Concentración mM | | 0.1 | 0.4 | 0.75 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5.5 | 6 |
|------------------|--------|-----|-----|------|---|---|---|---|----|-----|---|
| ACL | Cr(VI) | X | X | X | X | X | X | X | NR | NR | X |
| SAL | Cr(VI) | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |

La masa de soluto desadsorbida (*Sd*) se determinó por diferencia entre la concentración inicial de la solución acuosa sin soluto (*C_{wi}*) y la concentración en la solución acuosa final (*C_{wf}*) después de su interacción con la masa de suelo que se había usado en el proceso de adsorción.

$$Sd = \frac{(C_{wf} - C_{wi}) V}{M} \quad (2)$$

La determinación de la isoterma de adsorción es un pre-requisito para la estimación de los diferentes parámetros que controlan el flujo y transporte de contaminantes en el suelo (Van Genuchten and Wierenga, 1976; Rao et al., 1993, Brusseau et al., 1989). En nuestro caso la isoterma de adsorción ha sido descrita mediante la ecuación de Freundlich (ec. 7.3) asumiendo que se ha alcanzado el "equilibrio" en la solución residuo-líquido,

$$S = K_f C_w^n \quad n \neq 0 \quad (3)$$

donde *K_f* y *n* son constantes cuyos valores se pueden obtener de la isoterma de adsorción mediante un ajuste por mínimos cuadrados o un ajuste por regresión lineal de la expresión en forma logarítmica de la ecuación de Freundlich, que se expresa de la siguiente forma:

$$\text{Log } Sa = \text{Log } K_f + n \text{Log } C_w \quad n \neq 0 \quad (4)$$

en este caso el valor de *K_f* se corresponde con la intersección de la recta de ajuste con el eje de adsorción (*Sa*) (en escala logarítmica) y *n* corresponde a la pendiente de dicha recta.

IV. RESULTADOS

Isoterma de adsorción y desorción del Cr(VI)

De acuerdo con los resultados obtenidos del proceso de adsorción del Cr(VI), se puede observar como el equilibrio se alcanza para un período superior a las 6 horas en el residuo SAL y para dos horas en el residuo ACL (Figura N.º 4). De esto se infiere que existe una mayor afinidad entre el soluto y la matriz del residuo

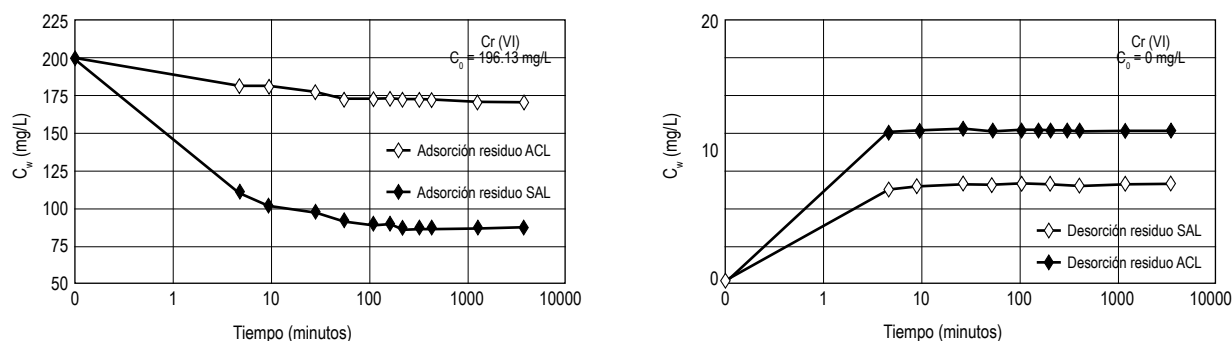


Figura N.º 4. Evolución de la concentración del soluto en la solución electrolítica en contacto con el sólido en función del tiempo durante los procesos de adsorción y desorción del Cr(VI) en los dos residuos.

SAL que entre el soluto y la matriz sólida del residuo ACL. En el caso del proceso de desorción se puede apreciar que el equilibrio se alcanza prácticamente de inmediato en el primer minuto.

En el cromo se puede observar que presenta una isoterma de adsorción no lineal para los dos residuos. La adsorción del Cr(VI) en el residuo SAL es cuatro veces mayor que en el residuo ACL (Figura N.º 5). En este caso, al parecer la adsorción del Cr(VI) está controlada por el pH. En suelos con pH entre 6 y 7 la movilidad del Cr(VI) es mayor que en suelos con pH más ácidos (Weng *et al.*, 1994; Adriano, 1995; Tan, 1994; Selim and Amacher, 1997; Brigatti *et al.*, 2000). En ambos residuos se observa un buen ajuste de la isoterma de adsorción a la ecuación de Freundlich. El valor de K_f (461) en el residuo SAL es 15 veces mayor que en el residuo ACL. Por otra parte, el valor de n (0.47) en el residuo ACL es prácticamente el doble que el del residuo SAL ($n=0.26$) (Figura N.º 6).

La isoterma de desorción en el cromo es lineal en los dos residuos. En nuestro caso se puede apreciar la irreversibilidad del proceso de adsorción (histéresis) y como la masa desadsorbida en este proceso es mayor en el residuo ACL, que presenta un pH más alto. Los ensayos de desorción del cromo no son muy comunes. En los casos consultados en la literatura se aprecia que en los estudios de adsorción - desorción de metales pesados en suelos, el proceso presenta histéresis (Selim and Amacher, 1997; Brigatti *et al.*, 2000).

En la Figura N.º 6 se observa la irreversibilidad o histéresis del proceso de adsorción en el Cr(VI). El ensayo se ha realizado a partir de dos puntos de la isoterma de adsorción. En ambos casos la variación de la masa retenida depende del punto de partida a partir de la isoterma de adsorción. El residuo ACL retiene menor cantidad de masa que el residuo SAL, aspecto que está regulado por el pH de la solución acuosa. Esta propiedad del proceso de adsorción-desorción en el Cr(VI) ha sido reportada por otros

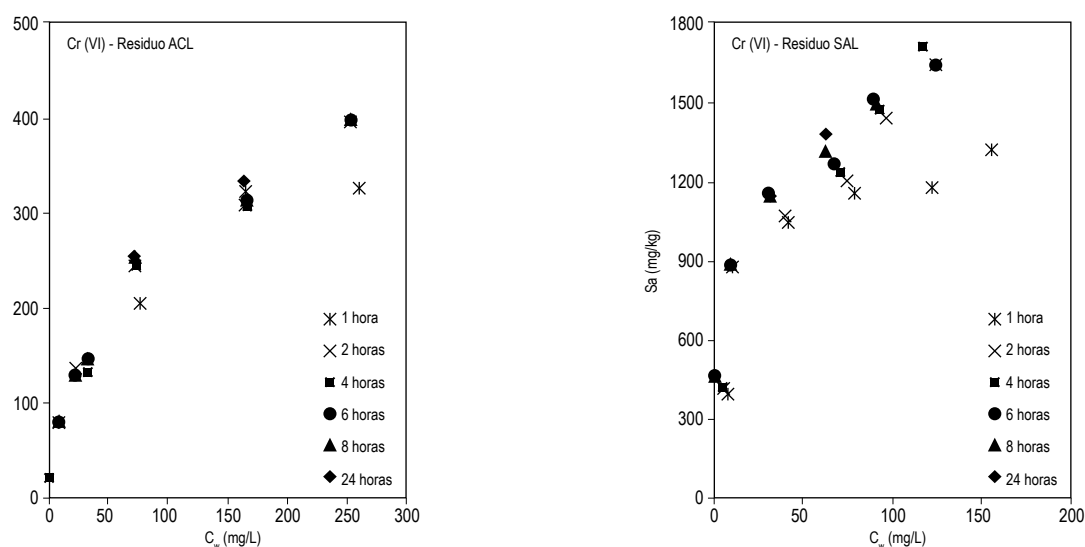


Figura N.º 5. Isothermas de adsorción del Cr(VI) para diferentes tiempos para los dos residuos ACL y SAL.

investigadores (Selim and Amacher, 1997). En el residuo SAL la masa retenida por el residuo es función de la magnitud de la concentración con que se realice el ensayo de adsorción, del número de veces y tiempo de lavado. Para el caso del residuo ACL la masa retenida depende menos de la masa inicialmente adsorbida (Figura N.º 6).

El residuo SAL tiende a retener una masa de soluto importante, más de 450 mg/kg y el ACL 100 mg/kg. Al parecer la liberación de cierta proporción de la masa retenida por adsorción es prácticamente irreversible por procesos de desorción del material puesto en contacto con una solución electrolítica sin soluto. Esta masa que queda al ser sometida a un proceso de lavado el residuo es a la que se conoce como adsorción efectiva.

V. COMENTARIOS FINALES

La búsqueda de salidas a los residuos de la industria minero-metalúrgica se ha convertido en uno de los campos de investigación de las ciencias de la tierra, la ingeniería y el medio ambiente. En este caso se ha presentado un pequeño resultado de un trabajo más amplio que puede consultarse en el libro *Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente* de los editores Rodríguez y García-Cortés (2006), publicado por el Instituto Geológico y Minero de España (IGME). El poder convertir los pasivos ambientales mineros en activos es una gran oportunidad de investigación y un reto para la sociedad. Actualmente se trabaja en el uso de estos materiales en diferentes campos de la ingeniería civil y el medio ambiente.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Adriano D.C. (1995). Trace elements in the terrestrial environment, Published by Springer-Verlag New York. 2nd ed. 517 pp.
2. Álvarez J., Herguedas A. y Atienza J. (1995). *Modelación numérica y estimación de parámetros para la descripción del transporte de solutos en columnas de suelo en laboratorio*. Colección monografías INIA, número 91. 69 pp.
3. Appelo C.A.J and Postma D. 1993. *Geochemistry groundwater and pollution*. A.A. Balkema. Rotterdam. Atanassava I. (1999). *Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption bay soli clays*. Water, Air, and soil Pollution, 113, 115-125.
4. Brigatti M.F., Franchini G., Lugli C., Medici L., Popi L. and Turci E. (2000). *Interaction between aqueous chromium solutions and layer silicates*. Applied Geochemistry, 15, 1307-1316.
5. Brusseau M.L., Jessup R.E. and Rao P.S.C. (1989). *Modeling the transport of solutes influenced by multiprocess nonequilibrium*. Water Resour Res. 25, 1971-1988.
6. Burriel M., Lucena F., Arribas S. y Hernández J. (1985). *Química analítica*. Duodécima edición, Paraninfo, Madrid.
7. Caitcheon G.G. (1993). Applying environmental magnetism to sediment tracing. Tracer in Hydrology. Proceedings of the Yokohama Symposium. Ed. IAHS. Publ. N.º 215. 285-292

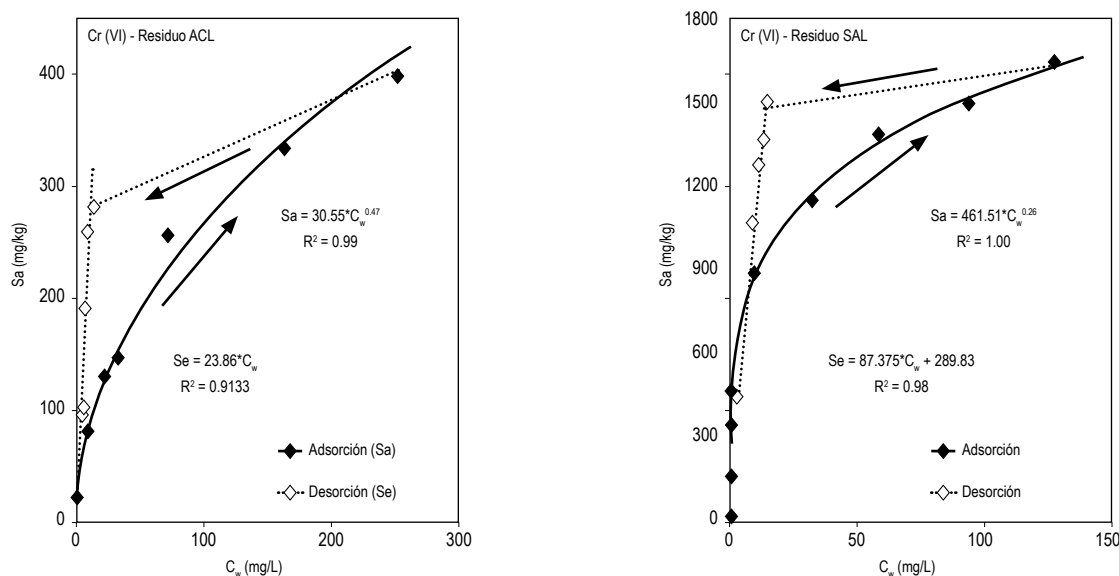


Figura N.º 6. Isotherma de adsorción-desorción del Cr(VI) en los dos residuos mineros. Los cinco puntos de la isoterma de desorción se corresponden con los cinco puntos de la parte superior de la isoterma de adsorción.

8. Condeso M.T. (1996). *Laboratory studies of glyphosate equilibrium and kinetic adsorption processes in soils of the Maresme region* (Barcelona, Spain). Tesis de Master. Universidad Politécnica de Cataluña. 181 pp.
9. Elzahabi M. and Yong R.N. (2001). *pH influence on sorption characteristic of heavy metal in the vadose zone*. Engineering Geology, 60, 61-68.
10. Giles C., MacEwan T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D. (1960). *A system of classification of solution adsorption Isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*. J. Chem. Soc. 3973-3993.
11. Jenne E.A. (1998). In Adsorption by Geomedia . Ed. Academic Pres., New York, 583 pp.
12. Payne T.E., Lumpkin G.R y Waite T.D. (1998). *Uranium VI absorption on model minerals. Controlling factors and surface complexation modeling. Adsorption of metals by Geomedia* . Ed. Jenne, E.A. Academic pres. New York, 583 pp.75-97.
13. Rao P.S.C. (1974). Pore geometry effects on solute dispersion in aggregated soils and evaluation of a predictive Model. Ph.D. dissertation, University of Hawaii, USA.
14. Rao P.S.C., Bellin C.A., Brusseau M.L. (1993). *Coupling biodegradation of organic chemicals to sorption and transport in soils and aquifers : paradigms and paradoxes*, 1-26. In sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soils. Soil Sci. Soc. Am. Special Publication, no. 32, Madison, USA.
15. Rodríguez R., y Candela L. (2004). *Changes of groundwater chemistry due to metallurgical activities in the alluvial aquifer in the Moa area (Cuba)*. Environmental Geology 46 (1): 71-82.
16. Rodríguez R. 2002. *Estudio experimental de flujo y transporte de cromo, níquel y manganeso en residuos de la zona minera de Moa (Cuba): influencia del comportamiento hidromecánico*. PhD Thesis University Polytechnic of Catalonia (UPC) Barcelona Spain.
17. Rodríguez R. Candela, L. y Lloret A. (2004). *Caracterización de los residuos mineros para su uso en barreras geoquímicas reactivas de baja permeabilidad*. Geotecnia ambiental y mejora del terreno. 137-147.
18. Rodríguez R., Candela L., Hidalgo M., Salvadó V., Queralt I. y Lloret A. (2004). *Evaluación de la capacidad de adsorción de dos residuos mineros para su posible uso en barreras geoquímicas reactivas de baja permeabilidad (BGRBP)*. Geotemas, 6 (1): 347-350.
19. Rodríguez R. L., Lloret A., Ledesma A. and Candela L. (1998). Characterization of mine tailings in the Cuban nickel industry. Proceedings of the third international congress on Environmental Geotechnics. Edited by Pedro S. Seco e Pinto. Balkema, Rotterdam. V-1. 353-358.
20. Selim H.M. and Amacher C. (1997). *Reactivity and transport of heavy metals in soils*. Lewis Publishers. New York. 201 pp.
21. Sparks D.L. (1995). Ion exchange processes. Chapter 6 in Environmental soil chemistry. Academic press. New York. 141-158.
22. Sposito G. (1984). The surface chemistry of soil. Oxford University Press, New York. 221pp.
23. Sposito G. (1994). Chemical equilibria and kinetics in soils, Oxford University Press, New York 268 pp.
24. Tan K.H. (1994). Electrochemical properties of solid constituents, chapter 6. Environmental soil science. Editorial Marcel Dekker, INC. New York, 255pp.
25. Tyler G. (1981). *Leaching rates of heavy metal ions in forest soil*. Water Air Soil Pollution. 15, 353-369.
26. Van Genuchten M.Th. and Wierenga P.J. (1976). *Mass transfer studies in porous media: I analytical solutions*. Soil Soc. Am. J., 40(4), 473-479
27. Wang W.Z., Brusseau M.L. and Artiola J. (1998). Nonequilibrium and sorption during transport of cadmium, nickel and strontium through subsurface soils. Adsorption of metals by Geomedia. Ed. Jenne, E.A., Academic Press. New York, 583: 427-443.
28. Weng C.H., Huang C.P., Allen H. E., Cheng A. H-D. and Sanders P.F. (1994). *Chromium leaching behaviour in soil derived from chromite ore processing waste*. The Science of the Total Environment, 154: 71-86.