

CAPÍTULO III

EVALUACIÓN DE MATERIALES ORGÁNICOS E INORGÁNICOS PARA LA INMOVILIZACIÓN DE Pb, Cd, As Y Hg EN SUELOS CONTAMINADOS

EVALUATION OF ORGANIC AND INORGANIC MATERIALS FOR IMMOBILIZATION OF Pb, Cd, As AND Hg IN CONTAMINATED SOILS

Obaji-Bernal. A. M¹., Romero-Pimienta. K¹., Burgos-Núñez S.M.
Urango- Cárdenas. I.D., Marrugo-Negrete. J. L¹.

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.14825913>

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Córdoba.
- Autor por correspondencia: aobajibernal@correo.unicordoba.edu.co

Resumen

Dentro de las principales fuentes de contaminación por metales pesados en los suelos se encuentran todas aquellas asociadas a las actividades mineras, las cuales en los últimos años en Colombia representa un sector relevante para la economía del país. El procesamiento no tecnificado y la falta de reglamentaciones exacerbaban la contaminación, generando escenarios que pueden representar un riesgo potencial hacia los habitantes que habitan a su alrededor. En este estudio, se evaluó el potencial de inmovilización de Arsénico (As) Plomo (Pb), Cadmio (Cd) y Mercurio (Hg) de diferentes materiales de origen orgánico e inorgánico, utilizando columnas de lixiviación empacadas con dichos materiales y eluidas con una solución de agua lluvia sintética. De los cuales el biochar, el lombriabono y la piedra pómez presentaron los mejores resultados con porcentajes de retención mayores al 90%, atribuyendo este hecho a las características fisicoquímicas de los materiales tales como su gran superficie de contacto, capacidad de intercambio catiónico y la presencia de grupos funcionales con alta afinidad para la adsorción de metales. Lo anterior sugiere el uso de estos materiales como potenciales enmendadores de suelos contaminados con As, Pb, Cd y Hg y a la vez contribuyendo al mejoramiento de las demás características de los suelos.

Palabras claves: Enmienda, metales pesados, retención de metales, residuos.

Abstract

Among the main sources of heavy metal contamination in soils are all those associated with mining activities, which in recent years in Colombia represent a relevant sector for the country's economy. Non-technified processing and the lack of regulations exacerbate contamination, generating scenarios that may represent a potential risk to the inhabitants living around them. In this study, the immobilization potential of Arsenic (As), Lead (Pb), Cadmium (Cd) and Mercury (Hg) of different

materials of organic and inorganic origin was evaluated, using leaching columns packed with these materials and eluted with a synthetic rainwater solution. Of which biochar, lombriabono and pumice presented the best results with retention percentages higher than 90%, attributing this fact to the physicochemical characteristics of the materials such as their large contact surface, cation exchange capacity and the presence of functional groups with high affinity for metal adsorption. This suggests the use of these materials as potential amenders of soils contaminated with As, Pb, Cd and Hg and at the same time contributing to the improvement of other soil characteristics.

Keywords: Amendment, heavy metals, metal retention, waste.

3.1. Introducción

Los metales pesados, como el plomo (Pb), el mercurio (Hg), el cadmio (Cd) y el arsénico (As), son elementos químicos naturalmente presentes en la corteza terrestre y se distribuyen a través de ciclos biogeoquímicos, caracterizándose por su alta densidad y toxicidad en comparación con otros elementos. Sin embargo, el crecimiento demográfico y el avance tecnológico han generado una notable producción de desechos que contienen metales pesados, derivados de actividades industriales, agrícolas y urbanas como la minería, la manufactura de productos electrónicos y el uso de fertilizantes (Ahmed et al., 2021). La liberación de estos desechos al medio ambiente ha elevado los niveles de metales pesados en distintos compartimentos ambientales, especialmente en el suelo, donde su persistencia y capacidad de ser absorbidos directamente o a lo largo de la cadena alimentaria por organismos vivos, incluidos seres humanos, plantea una creciente preocupación ambiental (Ahmed et al., 2022; Qin et al., 2023). Debido a lo anterior, hace varias décadas se han estudiado e implementado diferentes técnicas de remediación enfocadas en modificar la movilidad o la toxicidad de los elementos potencialmente tóxicos dada su naturaleza recalcitrante. Entre las distintas técnicas se pueden mencionar procesos como la adsorción, la precipitación, la lixiviación química, la oxidación

avanzada, la fotodegradación, la electrorremediación, la biodegradación, fitorremediación e inmovilización (Shen et al., 2019). Esta última se destaca ya que, es considerada un método eficaz y respetuoso con el medio ambiente para disminuir la biodisponibilidad de los metales pesados en el suelo e impidiendo que entren a la cadena alimentaria (Hamid et al., 2019).

Actualmente, se aplican enmiendas orgánicas e inorgánicas para la inmovilización de metales pesados en el suelo, estas se basan en la adsorción, la formación de complejos estables, la precipitación de minerales y el intercambio iónico (Janos et al., 2010). Entre las ventajas que presenta se destacan, su bajo costo, fácil aplicación, riesgo tóxico bajo y no produce efectos adversos en la estructura del suelo. De igual forma, se pueden mejorar las propiedades físicas como la textura, estructura, retención de humedad y químicas el pH, capacidad de intercambio catiónico del suelo, carbono orgánico, entre otros (Li y Xu, 2015; Tully y McAskill, 2020). Diferentes tipos de materiales se han utilizado para inmovilizar metales pesados en suelos contaminados, como materiales fosfatados, minerales arcillosos, carbonatos, óxidos, residuos orgánicos, estiércol, lombriabono, piedra caliza, aserrín y lodos de depuradora (Lwin et al., 2018; Nejad et al., 2021). Cada uno tiene diferentes capacidades de inmovilización de metales pesados en el suelo; bajo ciertas condiciones, una enmienda podrá ser eficaz en la inmovilización de un metal, pero puede ser ineficaz para otro, o incluso puede aumentar su movilidad (Houben et al., 2012).

El objetivo principal de este estudio fue evaluar el uso de materiales con potencial de inmovilización como la Piedra pómez, Lombriabono y Biochar entre otros, como estrategia para la inmovilización de metales pesados en suelos contaminados por Mercurio (Hg), Plomo (Pb), Arsénico (As) y Cadmio (Cd) a través de ensayos de columnas de lixiviación.

3.2. Elementos tóxicos en el suelo

El suelo es un recurso natural no renovable de gran importancia, sin embargo, también es considerado como un sumidero de contaminantes de diferente naturaleza, como los metales pesados. Si bien estos se encuentran de manera natural en la corteza terrestre, el desarrollo de actividades productivas como la explotación minera y la agricultura han aumentado su presencia exponencialmente (Tchounwou et al., 2012; Tian et al., 2017). Los elementos con potencial tóxico, son contaminantes importantes debido a su resistencia a la biodegradación, sus efectos tóxicos en los organismos, su traslocación y bioacumulación en eslabones de la cadena alimentaria como las hortalizas, frutas y cultivos, además de su infiltración a las aguas superficiales y acuíferos, los convierte en una gran amenaza para la salud humana (Szymańska et al., 2023; Wdowczyk y Szymanska, 2023).

Cuando un suelo se encuentra contaminado con estos elementos, los efectos que se observan de manera inmediata son una disminución en el número de micro y macroorganismos que habitan en el suelo, además de una reducción de los nutrientes disponible para las plantas reducción de la calidad del suelo, alteración de la estructura de la comunidad microbiana y alteración de los procesos vitales de plantas (Nagajyoti, 2010). Estas últimas, al encontrarse expuestas a elementos potencialmente tóxicos como el arsénico (As), cadmio (Cd), plomo (Pb) y mercurio (Hg) en el suelo, se ven afectadas en el desarrollo de sus actividades metabólicas, disminuyen el porcentaje de germinación y frutos, reducen su área foliar y su biomasa vegetal, además de presentar clorosis, inhibición del proceso de clorofila y disminución en la absorción de nutrientes (Hu et al., 2023; Rahman et al., 2023).

El comportamiento de estos elementos dependen en gran medida de sus interacciones con los componentes sólidos del suelo, especialmente con minerales, materia orgánica y microorganismos que son los constituyentes primarios de los agregados del suelo (Chen et al., 2019). En general los

iones metálicos solubles migran más fácilmente, mientras que los que se encontraban en estados residuales y unidos a carbonato son más estables y difíciles de migrar; los metales en estado orgánico pueden formar complejos con otros metales pesados para formar ligandos y los metales en el estado de oxidación de ferromanganeso pueden formar coprecipitados con otros iones metálicos (Huang et al., 2024; Zhang et al., 2017). Los óxidos inorgánicos como el Fe y el Mn, caracterizados por un tamaño de partícula pequeño y una superficie elevada, demuestran una fuerte fijación de iones metálicos; la materia orgánica por su parte funciona como un agente aglutinante de la agregación y estructura del suelo, además, varios grupos funcionales presentes en su superficie (grupos carboxilo, hidroxilo), basados en carbono y metoxi, influyen en la fijación y migración de los metales pesados y su ciclo geoquímico en el suelo. De igual forma, las partículas finas del suelo desempeñan un papel fundamental en la transformación y el transporte de las sustancias del suelo, estos elementos son el silicio (Si), aluminio (Al), hierro (Fe), calcio (Ca), manganeso (Mn) y los minerales de arcilla (Li et al., 2022; Wu et al., 2024).

Basados en lo anterior, los mecanismos de migración son influenciados por factores ambientales como el tamaño de la partícula, el pH, la materia orgánica y los óxidos inorgánicos, los cuales determinan las vías de transformación de los metales y los niveles de riesgo ambiental resultante (Huang et al., 2024). Una de las formas utilizadas para mejorar estas características de los suelos y por consiguiente lograr la inmovilización de estos metales es la aplicación de enmiendas, sin embargo, se requiere un análisis cuidadoso en su escogencia para evitar efectos nocivos como la producción de desechos secundarios.

3.2.1. Aplicación de enmiendas para la inmovilización de metales y ensayos de lixiviación

También denominada recuperación o atenuación natural asistida, se basa en la potenciación, mediante la aplicación de enmiendas, de una serie de procesos, que ocurren naturalmente en los suelos y que contri-

buyen a la estabilización de los contaminantes (Zubillaga, 2012). Estas pueden ser de tipo orgánicas como el biocarbón biosólidos, compost, estiércol e inorgánicas como cal, compuestos a base de fosfatos o cenizas y subproductos industriales (González, 2014; Tang et al., 2015) y su aplicación en el suelo puede mejorar su estructura, amortiguar el pH, mediante el aumento del contenido de materia orgánica, aumentar la capacidad del suelo para retener nutrientes y agua, lo que a su vez contribuye a mejorar el crecimiento y la salud de las plantas y reducir la disponibilidad de elementos tóxicos (Are et al., 2018).

Los elementos potencialmente tóxicos se lixivian fácilmente durante el proceso de movilización, especialmente en ausencia de absorción activa por parte de las plantas, lo que puede resultar en contaminación del agua subterránea y toxicidad para las plantas y biomas del suelo (Kumar et al., 2022). La precipitación ha sido catalogada como uno de los factores más importantes para esta migración, en condiciones de lluvia los sitios abandonados por minería o sitios agrícolas, podrían liberar continuamente estos contaminantes a las circundante o transportarlos a grandes distancias (Peng et al., 2022; Chen et al., 2023). Se han realizado diversos estudios para investigar el comportamiento de la lixiviación y sus impactos bajo diferentes condiciones de lluvia, encontrando que la cantidad de metales liberados al suelo no son insignificantes (Sun et al., 2018; Wang et al., 2019). Entre las tecnologías realizadas para evaluar la eficacia de una enmienda, se encuentran los ensayos en columna de suelo, estos presentan características intermedias entre los de laboratorio como la adsorción en batch y los de campo, porque permiten un mayor número de controles de características ambientales como la temperatura y humedad brindando resultados reproducibles en tiempos más cortos, también disminuyen el efecto por la pérdida de la estructura y los poros del suelo puesto que al momento de la carga de la columna se respeta la masa y el volumen en campo, utilizando la densidad aparente del suelo (Rueda et al., 2023).

3.3. Metodología

Se seleccionaron diez diferentes materiales con potencial enmendador; Lombriabono (LA), Estiércol de Burro (EB), Estiércol de vaca (EV), Binde (BD), Árbol descompuesto (AD), Aserrín (AZ), Cascarilla de arroz (CAZ), Fibra de Coco (FC), Piedra Pómez (PP) y Biochar (BC). Con el fin de determinar los tres mejores con la mayor capacidad de retención de los metales pesados Cd, Hg, Pb y As. Estos materiales fueron obtenidos desde fuentes naturales y/o procesados de manera artesanal como el caso del biochar.

3.3.1. Caracterización fisicoquímica de materiales

Cada uno de los materiales previamente a su caracterización fue molido y tamizado a través de una malla de 200 μ m para asegurar un tamaño de partícula homogéneo. Una vez obtenida una muestra homogénea se determinaron los siguientes parámetros según lo establecido en la Norma Técnica Colombia 5167 (Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación [ICONTEC], 2011).

- **Porcentaje de humedad (%H):** Se pesaron de 0,5 a 1,0 g aproximadamente de cada material en un recipiente previamente tarado, posteriormente, se llevaron a una estufa y fueron sometidos a 70°C durante 24 horas. Luego se pesó el recipiente con el material y se determinó el %H mediante el uso de una ecuación.
- **Materia orgánica (%MO):** Esta se realizó por el método de pérdidas por volatilización, este método representa una aproximación del contenido de materia orgánica presente en la muestra, considerando el 100% de la muestra menos la suma del porcentaje de humedad, cenizas y carbonatos.
- **Capacidad de retención de agua:** Se pesaron 5g de cada material en un recipiente, seguidamente, se añadieron pequeños volúmenes de agua

destilada o desmineralizada hasta el punto de saturación de cada material, durante este proceso, se agitó el recipiente con una espátula de madera con el fin de eliminar el aire y formar poco a poco una pasta la cual llegó al punto de no absorber ni escurrir agua. Finalmente se registró el volumen de agua añadida a cada material.

- **PH y potencial redox (Eh):** Se determinaron a partir de un pHmetro HANNA HI 9126, previamente calibrado con soluciones reguladoras de pH 7,0 y 4,0. Introduciendo el electrodo de vidrio en la pasta saturada.
- **Conductividad eléctrica (CE):** Se realizó la separación del extracto, transfiriendo la pasta a un embudo con papel filtro, la medición se hizo con un conductímetro SCHOTT Z453.

3.3.2. Determinación de la concentración de metales pesados (Cd, Hg, Pb, As)

Los materiales fueron sometidos a digestión ácida asistida por microondas, mediante el método EPA 3051A U.S. (Environmental Protection Agency, 2007). La cuantificación de Cd y Pb se llevó a cabo mediante espectrometría de absorción atómica por horno de grafito (GFAAS), el As por su parte, fue cuantificado mediante espectrometría de absorción atómica de generación de hidruros (HGAAS) y, por último, el Hg mediante espectrometría de absorción atómica de vapor frío (CVAAS).

3.3.3. Ensayo de retención de metales

Con el propósito de evaluar la capacidad de retención o inmovilización de Cd, Hg, Pb y As por parte de los materiales se llevaron a cabo ensayos en columnas de 50mL con dimensiones de 15 cm de largo y 1,0 cm de diámetro, terminación cónica y provista de una llave de paso para facilitar la recolección del lixiviado.

Como se observa en la Figura 3.1, a cada una de las columnas se le introdujo 1,0 g de fibra de vidrio para evitar pérdidas de material y se le adicionó una cantidad de material correspondiente a un volumen de 25mL. Las columnas fueron incubadas con cantidades fijas de 26,965 mg de Pb, 1,865 mg de As, 3,65 mg de Cd y 1 mg de Hg, durante un periodo de tiempo de 15 días al 100 % de saturación de agua de sus materiales a $25\pm 4^{\circ}\text{C}$. Estas cantidades corresponden a la cantidad de metal encontrado en 1,0kg de suelo proveniente de actividades mineras.

Figura 3.1.

Montaje de columnas realizado



Nota. Tomado de Universidad de Córdoba (2024).

Finalmente, las columnas empacadas fueron eluidas con 100 mL de una solución que emula el efecto del agua lluvia, esta se preparó disolviendo 0,05 mol de NaCl en 1 litro de agua y ajustando el pH de la solución a 7,0 con NaHCO_3 (Gai et al., 2016).

3.3.4. Caracterización de los lixiviados

Una vez obtenido el lixiviado, se determinó el pH (SM 4500 H+), Eh (electrométrico) y la concentración de metales pesados mediante digestión ácida asistida por microondas según el método EPA 3015A de

2007. Posteriormente fueron cuantificados por espectrometría de absorción atómica de forma similar a lo llevado a cabo con los materiales.

3.4. Resultados y discusión

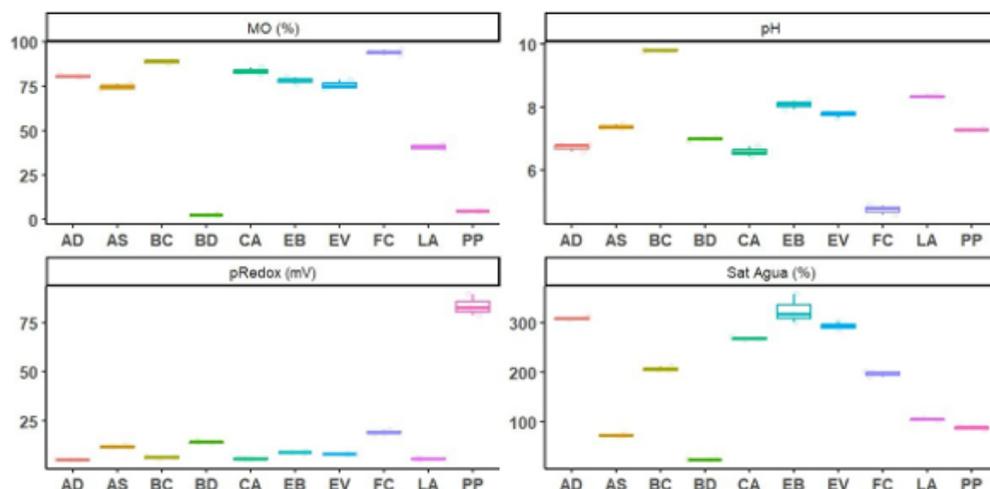
3.4.1. Caracterización fisicoquímica de los materiales

En la Figura 3.2. se muestran los parámetros fisicoquímicos analizados para cada material. Como se puede observar la mayoría de los materiales tienen un pH alcalino, a excepción de BD, PP, AD y CAZ con un pH neutro y/o ligeramente ácido, y del material FC que muestran un pH ácido. Estos bajos valores de pH en conjunto con el tipo de sistema que tiene el estudio podrían favorecer la movilidad de los metales pesados. El impacto del pH ha sido objeto de extensa investigación en diversos sistemas, destacándose su alta influencia en el proceso de biosorción de metales pesados. Esta influencia se atribuye al efecto significativo del pH en la química acuosa del ion metálico, principalmente caracterizada por la formación de complejos aquo e hidroxilos. Esta química está intrínsecamente vinculada a la acidez del catión, condicionando así el proceso de biosorción (Cuizano et al., 2010).

Con respecto al potencial redox (Eh) todos los materiales presentan valores positivos y algunos de ellos de alta magnitud como la PP. Potencial redox positivos favorece la posibilidad de proliferación de microorganismos aeróbicos que pueden traer grandes beneficios a los suelos donde son aplicados y crecimiento óptimo de plantas (Pentón et al., 2020; Husson, 2013); por otro lado, estos valores de potencial brindan la probabilidad de formación de sitios con características oxidantes facilitando la formación de complejos con metales y/o metaloides, tales como el cromo, mercurio, arsénico y selenio (Yuan et al., 2017).

Figura 3.2.

Parámetros fisicoquímicos de los materiales



Nota: LA: lombriabono; EB: estiércol de burro; EV: estiércol de vaca; AD: árbol descompuesto; BD: binde; AS: aserrín; CAZ: cascarilla de arroz; FC: fibra de coco; PP: piedra pómez y BC: biochar.

Tomado de Universidad de Córdoba (2024).

Los materiales EB, EV, AD, AS, CAZ y FC presentan los más altos contenidos de materia orgánica, mientras que PP muestra el más bajo nivel de MO; siendo las primeras de origen orgánico constituidas principalmente por celulosa, hemicelulosa y humus; por otro lado, PP es considerado un material inorgánico de origen volcánico, que contiene feldespato potásico, cuarzo y plagioclasa (González de Vallejo et al., 2002). El BC, a pesar de poseer un alto contenido de materia orgánica total, la fracción oxidable es muy baja, debido a su origen pirogénico que brinda una fuente de carbono estable (Beesley et al., 2011). En cuanto al porcentaje de saturación de agua (%Sat) se encontró que en orden descendente los materiales EB, AD, EV, CAZ, BC y FC poseen las mayores capacidades de retención de agua, convirtiéndose en potenciales sustancias para ser utilizadas como enmiendas tras favorecer la disponibilidad de agua en los sistemas suelo-planta.

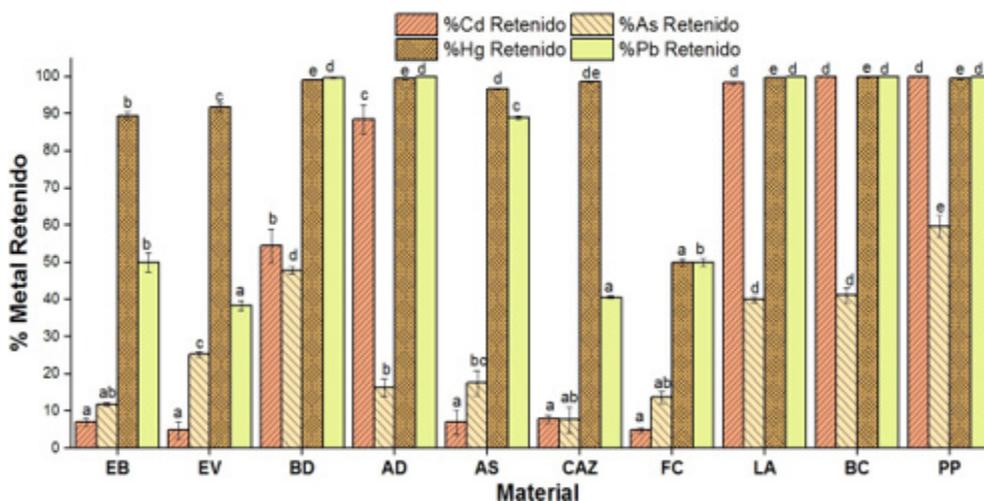
3.4.2. Ensayo de retención de metales pesados

Los resultados del ensayo de retención de metales usando los distintos materiales evaluados son mostrados en la Figura 3.3 se aprecia que los materiales con mayor porcentaje de retención de Cd, Hg y Pb son el LA, AD, PP y BC, cuyos valores varían entre el 88 % y el 100 %. De igual forma, para el As el porcentaje de retención más alto se obtuvo por parte de la PP con 59,6 %. Las enmiendas orgánicas especialmente en el caso del EV, EB, CAZ y FC presentan los más bajos porcentajes de retención de As y Cd, con valores no mayores al 25,2 % y al 7,6 % respectivamente.

El análisis de ANOVA, mostró que los porcentajes de retención de metales presentan diferencias altamente significativas entre los materiales evaluados ($p < 0,05$); mostrando distintos grupos de materiales para cada metal, tal como se observa en la Figura 3.3., de acuerdo con el análisis de Tukey.

Figura 3.3.

Porcentajes de retención de Cd, Hg, Pb y As en los materiales



Nota: EB: estiércol de burro; EV: estiércol de vaca; BD: binde; AD: árbol descompuesto; AS: aserrín; CAZ: cascarilla de arroz; FC: fibra de coco; LA: lombriabono; BC: biochar; PP: piedra pómez.
Tomado de Universidad de Córdoba (2024).

Los mejores resultados en la retención de Pb y Cd obtenidos tras los ensayos con LA, AD y BC pueden ser atribuidos al alto contenido de material orgánico estabilizado por parte de estos materiales; en comparación con el material orgánico inestable (bajo nivel de descomposición) del EV (CIC = 48 cmol+/kg) y EB (CIC=105,9 cmol+/kg) (Huang et al., 2024; Domínguez et al., 2009). Es bien conocido que estos metales (Pb y Cd) tiene una alta afinidad por la materia orgánica, dada la alta CIC suministrada por la alta carga negativa de las partículas orgánicas y la presencia de diversos ligandos reactivos portadores de O, N y S (Nejad et al., 2021), sin embargo en muchos casos debido a su inestabilidad termodinámica se forman complejos órgano-metálicos de baja estabilidad lo que facilita la solubilidad del metal, debido a que estos pueden ser degradados por los microorganismos presentes en el EV y EB, favoreciendo la movilidad de los metales y su lixiviación a través de la columna (Aljumaily y Al Hamandi, 2022).

Varias investigaciones revelan que los materiales orgánicos, con bajo nivel de degradación (tipo compost), no pueden ser utilizados para la inmovilización de metales, por ejemplo, los materiales derivados desde lodos residuales incrementan la lixiviación de Cd y Zn, mientras que los derivados de residuos de plantas de cultivo pueden inmovilizar dichos metales (Van Herwijnen et al., 2007), hecho que también pudiese explicar las altas tasas de retención del AD.

Por otro lado, la estabilidad de los complejos orgánicos que forma el Cd es baja (dado su pequeño tamaño atómico) en comparación con los que forman elementos como el Pb y Hg, hecho que puede explicar los bajos valores de retención de este metal entre el EV y EB. El LA es rico en sustancias húmicas resultado del trabajo acelerado de descomposición de las lombrices (Tsang & Lo, 2006). Estas sustancias reducen la posibilidad de liberación del tóxico durante la degradación de la materia orgánica, ya que tienen una alta estabilidad química y una gran cantidad de grupos funcionales, dentro de los cuales se destacan los ácidos carboxílicos y fenólicos que junto a otros ligandos menos abundantes portadores de N y S pueden

formar enlaces de alta afinidad con cationes metálicos (Cruz et al., 2006). De igual forma, el BC al ser obtenido de la pirolisis a altas temperaturas (500°C) presenta una estructura con una gran área superficial y contenido de carbono aromático de alta estabilidad (celulosa cristalizada), por lo cual aumenta su capacidad de absorción y su carácter recalcitrante (Jindo et al., 2014). Ahmad et al. (2014), atribuye la alta capacidad de sorción del BC a su gran superficie de contacto, microporosidad, contenido de grupos funcionales ricos en oxígeno, atracciones electrostática y precipitación de los contaminantes.

El Hg presentó una alta tendencia para ser retenido por todos los materiales evaluados superando el 90 % de inmovilización en la mayoría de los casos; solo la FC presentó bajos porcentajes de retención (< 50 %), hecho que puede ser atribuido a los valores de pH ácidos (menores de 4) y a la alta salinidad (CE = 4,85 dS/m) en este tipo de material, reflejándose en los lixiviados del sistema (Tabla 3.1.). La formación de complejos con materia orgánica disuelta con la subsecuente liberación de moléculas de H⁺, puede cambiar los efectos del pH sobre las especies presentes en la solución, aumentando los niveles de Hg(OH)₂ y HgOH⁺, que facilitan la formación de complejos solubles con cloruros (Barrow y Cox, 1992).

De forma similar al Pb y Cd los materiales altamente estabilizados en contenido de materia orgánica (LA, AD y BC), obtuvieron las mejores capacidades de retención para el Hg, sugiriendo de igual forma que materiales como EV y EB presentan una alta tasa de degradación de materia orgánica. Esto podría ser soportado por los valores negativos de potencial redox observados en los lixiviados obtenidos desde estos sistemas (Tabla 3.1 pH y Potencial Redox de los lixiviados obtenidos). Zhu et al. (2015) reportaron la formación de complejos Hg-S-MOD tras la descomposición de un sustrato orgánico representando un riesgo potencial por la movilización de altos niveles de Hg orgánico.

Tabla 3.1.

PH y Potencial Redox de los lixiviados obtenidos

Material	pH	Eh(mV)
Lombriabono (LA)	7,52	145,8
Estiércol de burro (EB)	5,79	-28,86
Estiércol de vaca (EV)	4,77	-25,34
Árbol descompuesto (AD)	6,32	42,8
Binde (BD)	5,52	95,0
Aserrín (AS)	6,33	81,09
Cascarilla de arroz (CA)	4,83	95,7
Fibra de coco (FC)	3,55	188,5
Piedra pómez (PP)	7,11	230,2
Biochar (BC)	7,64	165,4

Nota: Tomado de Universidad de Córdoba (2024).

La PP mostró los mejores resultados para todos los metales evaluados, esto puede ser explicado por su elevada superficie de contacto, dada su alta porosidad, que genera una amplia posibilidad de sitios activos para la sorción de metales pesados, especialmente por la gran cantidad de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 . El As es el metal menos retenido por todos los materiales, esto puede ser explicado por su diferente comportamiento químico dado por su carácter semimetálico y su forma aniónica estable (H_2AsO_4^-) en solución, la cual sugiere una mejor adsorción de este a pH cercanos a la neutralidad (pH = 7) (Li et al., 2015). Otro hecho importante que se observó fue la baja sorción de metales como Pb y Cd para el caso de CAZ y FC, este hecho se puede atribuir a los bajos valores de pH, encontrados para este tipo de material que favorecen la movilidad de metales pesados por efecto de repulsión de cargas, especialmente teniendo en cuenta el pH de la solución de elución.

Existen diferentes estudios que han atribuido la notable capacidad adsorbente de la CAZ, AS y la FC a la naturaleza de sus componentes, celulo-

sa, hemicelulosa, lignina y algunas proteínas, permitiendo la remoción de metales con porcentajes hasta del 80 % (Chuah et al., 2005), lo cual difiere con los resultados obtenidos en la Figura 3.2 cuya capacidad de remoción de As y Cd como se dijo anteriormente no superaron el 25,2 % y al 7,6 %. Este resultado puede ser atribuido a la decisión de los autores de modificar los materiales, ya sea adicionándole grupos carboxilos, convirtiéndolo en carbón activado o agregándole un agente oxidante, aumentado de esta manera su área superficial, el porcentaje de especies reactivas (tales como Si-O, óxidos de Fe y otros minerales aluminosilicatados) mejorando de esta forma su capacidad de sorción. La presencia de mayores porcentajes de sílice aumenta el número de sitios que exhiben considerable afinidad a los metales pesados (Ojedokun y Bello, 2016).

3.5. Conclusiones

El lombriabono, la piedra pómez y el biochar mostraron los mejores potenciales de retención para ser usados como enmiendas en suelos contaminados con Pb, Hg, Cd y As, debido a su carácter recalcitrante y la posibilidad de contar con sitios activos que favorecen la sorción de metales pesados, mientras que aquellos materiales en bajo estado de descomposición tales como estiércol de burro y vaca, solo mostraron una alta tendencia a la retención de Hg; sin embargo, estudios más detallados acerca de la posible transformación a especies más tóxicas como el metilmercurio deben ser desarrollados, dada la alta tendencia de estos materiales a la liberación continua de grandes cantidades de materia orgánica disuelta.

3.6. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Departamento de Química y al Grupo de Química del Agua, Aplicada y Ambiental de la Universidad de Córdoba, Colombia por su apoyo durante el proceso de investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmad, M., Rajapaksha, A., Lim, J., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S., & Ok, Y. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- Ahmed, S., Kumar, P., Rozbu, M., Chowdhury, A., Nuzhat, S., Rafa, N., Mahlia, T., Ong, H., & Mofijur, M. (2022). Heavy metal toxicity, sources, and remediation techniques for contaminated water and soil. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 25. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102114>
- Aljumaily, M., & Al-Hamandi, H. (2022). Organic Matter and Heavy Metals Sorption. *Tikrit Journal for Agricultural Sciences*, 22(3), 158-165. https://www.tjas.org/article_107.html
- Are, K., Adelana, A., Fademi, I., & Aina, O. (2018). Improving physical properties of degraded soil: Potential of poultry manure and biochar. *Agriculture and Natural Resources*, 51(6), 454-462. <https://doi.org/10.1016/j.anres.2018.03.009>
- Barrow, N., & Cox, V. (1992). The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption. I. By goethite. *Journal of Soil Science*, 43(2), 295-304. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1992.tb00137.x>

- Beesley, L., Moreno, E., Gomez, J., Harris, E., Robinson, B., & Sizmur, T. (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environ. Pollut.* 159(12), 3269-3282. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.023>
- Chen, H., Xu, J., Tan, W., & Fang, L. (2019). Lead binding to wild metal-resistant bacteria analyzed by ITC and XAFS spectroscopy. *Environ. Pollut.* 250, 118-126. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.123>
- Chen, Z., Zhao, Y., Chen, D., Huang, H., Zhao, Y., & Wu, Y. (2023). Ecological risk assessment and early warning of heavy metal cumulation in the soils near the Luanchuan molybdenum polymetallic mine concentration area, Henan Province, central China. *China Geology*, 6(1), 15-26. <https://doi.org/10.31035/cg2023003>
- Chuah, T., Jumariah, A., Azni, I., Katayon, S., & Thomas, S. (2005). Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 175(3), 305-316. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.10.014>
- Cruz Guzmán, M., Celis, R., Hermosín, M., Koskinen, W., Nater, E., & Cornejo, J. (2006). Heavy Metal Adsorption by Montmorillonites Modified with Natural Organic Cations. *Soil Sci. SOC. AM. J.* 70(1), 215-221. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0131>
- Cuizano, N., Reyes, U., Dominguez, S., Llanos, B., & Navarro, A. (2010). Relevancia del PH en la adsorción de iones metálicos mediante algas pardas. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 76(2). http://www.scielo.org.pe/scielo.php?pid=s1810-634x2010000200002&script=sci_arttext

- Domínguez, J., Aira, M., & Gómez, M. (2009). El papel de las lombrices de tierra en la descomposición de la materia orgánica y el ciclo de nutrientes. *Ecosistemas* 18(2), 20-31. <https://www.revistaecosistemas.net/index.php/ecosistemas/article/view/61>
- Gai, K., Hoelen, T., Hsu, H., & Lowry, G. (2016). Mobility of Four Common Mercury Species in Model and Natural Unsaturated Soils. *Environ. Sci. Technol.* 50(7), 3342–3351. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04247>
- González de Vallejo, L., Ferrer, M., Ortuño, L., & Oteo, C. (2002). *Ingeniería geológica*. Pearson Educación. https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5540850/mod_resource/content/1/Livro%202.pdf
- González, R. (2014). *Recuperación de Suelos Contaminados con Metales Utilizando Especies Vegetales-Fitoremediación* [Tesis de grado, Escuela Politécnica Nacional]. <https://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/8616>
- Hamid, Y., Tang, L., Yaseen, M., Hussain, B., Zehra, A., Aziz, M., He, Z., & Yang, X. (2019). Comparative efficacy of organic and inorganic amendments for cadmium and lead immobilization in contaminated soil under rice-wheat cropping system. *Chemosphere.* 214, 259-268. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.113>
- Houben, D., Pircar, J., & Sonnet, P. (2012). Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability. *Journal of Geochemical Exploration*, 123, 87-94. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.10.004>
- Huang, F., Dong, F., Chen, L., Zeng, Y., Zhou, L., Sun, S., Wang, Z., Lai, J., & Fang, L. (2024). Biochar-mediated remediation of uranium-contamina-

- ted soils: evidence, mechanisms, and perspectives. *Biochar*, 6(16). <https://doi.org/10.1007/s42773-024-00308-3>
- Hu, Y., Wang, H., Zhou, B., Li, Z., Jia, H., Deji, P., Liu, N., & Wei, J. (2023). Effects of cadmium stress on fruits germination and growth of two herbage species. *Open Life Sci.* 18(1). <https://doi.org/10.1515/biol-2022-0544>
- Husson, O. (2013). Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. *Plant and Soil*, 362, 389-417. <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-012-1429-7>
- Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC). (2011). *Norma Técnica Colombiana. Productos para la industria agrícola. Productos orgánicos usados como abonos o fertilizantes y enmiendas o acondicionadores de suelo.*
- Janos, P., Vávrová, J., Herzogová, L. & Pilarová, V. (2010). Effects of Inorganic and Organic Amendments on the Mobility (Leachability) of Heavy Metals in Contaminated Soil: A Sequential Extraction Study. *Geoderma*, 159(3), 335-341. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.08.009>
- Jindo, K., Mizumoto, H., Sawada, Y., Sanchez, M., & Sonoki, T. (2014). Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences*, 11, 6613–6621. <https://doi.org/10.5194/bg-11-6613-2014>
- Kumar, M., Bolan, N., Jasemizad, T., Padhye, L., Sridharan, S., Singh, L., Bolan, S., O'Connor, J., Zhao, H., Shaheen, S., Song, H., Siddique, K., Wang, H., Kirkham, M. B., & Rinklebe, J. (2022). Mobilization of contaminants:

- Potential for soil remediation and unintended consequences. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156373>
- Li, J., & Xu, Y. (2015). Immobilization of Cd in paddy soil using moisture management and amendment. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 22(7), 5580-5586. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3788-5>
- Li, Q., Wang, Y., Li, Y., Li, L., Tang, M., Hu, W., Chen, L., & Ai, S. (2022). Speciation of heavy metals in soils and their immobilization at micro-scale interfaces among diverse soil components. *Science of The Total Environment*, 825. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153862>
- Li, S., Li, J., Li, H., Naidu, R., & Ma, L. (2015). Arsenic bioaccessibility in contaminated soils: Coupling in vitro assays with sequential and HNO₃ extraction. *J. Hazard Mater.* 295, 145-152. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.011>
- Lwin, C., Seo, B., Kim, H., & Owens, G. (2018). Application of soil amendments to contaminated soils for heavy metal immobilization and improved soil quality—a critical review. *Soil Science and Plant Nutrition*, 64(8), 1-12. <https://doi.org/10.1080/00380768.2018.1440938>
- Nagajyoti, P., Lee, K., & Tvm, S. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 8(3), 199-216. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
- Nejad, Z., Rezaia, S., Jung, M., Al-Ghamdi, A., Mustafa, A., & Elshikh, M. (2021). Effects of fine fractions of soil organic, semi-organic, and inorganic amendments on the mitigation of heavy metal(loid)s leaching and bioavailability in a post-mining área. *Chemosphere*. 271. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129538>

- Ojedokun, A., & Bello, O. (2016). Sequestering heavy metals from wastewater using cow dung. *Water Resources and Industry*, 13, 7-13. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.02.002>
- Peng, J., Zhang, S., Han, Y., Bate, B., Ke, H., & Chen, Y. (2022). Soil heavy metal pollution of industrial legacies in China and health risk assessment. *Sci. Total Environ.* 816. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151632>
- Pentón Fernández, G., Martín, G., Brea, O., Hernández, O., Scdmidt, H. (2020). Efecto de la fertilización orgánica en indicadores morfológicos y agronómicos de dos variedades de Manihot esculenta Crantz. *Pastos y Forrajes*, 43(2), 159-168. <https://www.redalyc.org/journal/2691/269164290010/html/>
- Qin, M., Jin, Y., Peng, T., Zhao, B., & Hou, D. (2023). Heavy metal pollution in Mongolian-Manchurian grassland soil and effect of long-range dust transport by wind. *Environment International*, 177. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.108019>
- Rahman, S., Han, J., Ahmad, M., Gao, S., Khan, K., Li, B., Zhou, Y., Zhao, X., & Huang, Y. (2023). Toxic effects of lead (Pb), cadmium (Cd) and tetracycline (TC) on the growth and development of *Triticum aestivum*: A meta-analysis. *Sci. Total Environ.* 904. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166677>
- Rueda, L., Carrillo, A., Miranda, R., Puy, M., Zanon, G., Ramirez, M., Muñoz, C., Kshirsagar, P., & Liao, X. (2023). Heavy metal and metalloids concentration and mobility in soil leaching into a basin impacted by 500 years of mining in central Mexico: Column experiments and geochemical modeling. <http://dx.doi.org/10.21203/rs.3.rs-3475332/v1>

- Shen, Z., Jin, F., O'Connor, D., & Hou, D. (2019). Solidification/Stabilization for Soil Remediation: An Old Technology with New Vitality. *Environ. Sci. Technol.* 53(20), 11615-1167. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04990>
- Sun, Z., Xie, X., Wang, P., Hu, Y., & Cheng, H. (2018). Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: A case study from a polymetallic mine in South China. *Science of The Total Environment*, 639, 217-227. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.176>
- Szymańska Pulikowska, A., Wdowczyk, A., & Wiercik, P. (2023). Analysis of changes on substrates filling constructed wetland systems after landfill leachate treatment—FTIR study. *Journal of Cleaner Production*, 411. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137336>
- Tang, X., Li, X., Liu, X., Hashmi, M., Xu, J., & Brookes, P. (2015). Effects of inorganic and organic amendments on the uptake of lead and trace elements by *Brassica chinensis* grown in an acidic red soil. *Chemosphere*. 119, 177-183. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.081>
- Tchounwou, P., Yedjou, C., Patlolla, A., & Sutton, D. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Exp Suppl.* 133-164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Tian, K., Huang, B., Xing, Z., & Hu, W. (2017). Geochemical baseline establishment and ecological risk evaluation of heavy metals in greenhouse soils from Dongtai, China. *Ecological Indicators*, 72, 510-520. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.08.037>
- Tsang, D., & Lo, I. (2006). Competitive Cu and Cd sorption and transport in soils: a combined batch kinetics, column, and sequential extraction

- study. *Environmental Science & Technology*, 40(21), 6655–6661. <https://doi.org/10.1021/es060625i>
- Tully, K., & McAskill, C. (2020). Promoting soil health in organically managed systems: a review. *Organic Agriculture*, 10, 339-358. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13165-019-00275-1>
- Universidad de Córdoba. (2024). Implementación de una estrategia sostenible en la recuperación de ecosistemas degradados y contaminados con mercurio generado por la minería aurífera en los departamentos de Córdoba, Sucre, Chocó. Proyecto BPIN 2020000100055. https://toxicologiaambiental.com/proyecto_fitoremmediacion/
- U.S. Environmental Protection Agency. (2007). *Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils*. U.S. Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>
- Van Herwijnen, R., Hutchings, T., Al Tabbaa, A., Moffat, A., Johns, M., & Ouki, S. (2007). Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. *Environmental Pollution*, 150(3), 347-354. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.01.023>
- Wang, P., Sun, Z., Hu, Y., & Cheng, H. (2019). Leaching of heavy metals from abandoned mine tailings brought by precipitation and the associated environmental impact. *Sci. Total Environ.* 695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133893>
- Wdowczyk, A., & Szymanska, A. (2023). Effect of substrates on the potential of *Phragmites australis* to accumulate and translocate selected contami-

- nants from landfill leachate. *Water Resources and Industry*, 29. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2023.100203>
- Wu, B., Wan, Q., Li, X., Lin, S., Jiang, Y., Yang, X., Li, J., Lin, Q., Morel, J., & Qiu, R. (2024). Heavy metal migration dynamics and solid-liquid distribution strategy in abandoned tailing soils. *J. Hazard Mater.* 468. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133794>
- Yuan, Y., Bolan, N., Prévosteu, A., Vithanage, M., Biswas, J., Ok, Y., & Wang, H. (2017). Applications of biochar in redox-mediated reactions. *Bioresour Technol.* 246, 271-281. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.154>
- Zhang, X., Yang, H., & Cui, Z. (2017). Evaluation and analysis of soil migration and distribution characteristics of heavy metals in iron tailings. *Journal of Cleaner Production*, 172, 475-480. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.277>
- Zhu, H., Zhong, H., Evans, D., & Hintelmann, H. (2015). Effects of rice residue incorporation on the speciation, potential bioavailability and risk of mercury in a contaminated paddy soil. *Journal of Hazardous Materials*, 293, 64-71. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.051>
- Zubillaga, M. (2012). *Remediación de suelos forrajeros contaminados con metales pesados: impacto de la aplicación de residuos orgánicos y fitoextracción* [Tesis de Doctorado, Universidad de Coruña]. <https://ruc.udc.es/dspace/handle/2183/10061?locale-attribute=es>