

EVALUACIÓN DE LA INTERACCIÓN VERMICOMPOST-Pb²⁺ A TRAVÉS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y ESPECTROSCOPIA FTIR

Carrasquero-Durán, Armando^{*}; Flores, Iraima

Universidad Pedagógica Experimental Libertador, Departamento de Química, Apartado Postal 1017. Las Acacias. Maracay Estado Aragua - Venezuela

Recibido: 17-06-2005

RESUMEN. La adsorción de plomo por un vermicompost comercial fue estudiada a 284, 306 y 323 K aplicando los modelos de Langmuir y Freundlich, los cuales describen adecuadamente el proceso de adsorción. Las capacidades de adsorción máximas de 116,3; 113,6 y 123,5 mg.g⁻¹. De acuerdo a las funciones termodinámicas, la retención de plomo involucra una reacción endotérmica ($\Delta H_{\text{adsorción}} = 4,25 \pm 0,92 \text{ kCal.mol}^{-1}$) con un aumento de la entropía del sistema ($\Delta S = 7,55$ a $8,62 \text{ kCal.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) asociado a la ionización de los grupos carboxílicos. La baja espontaneidad de la reacción fue determinada por los valores positivos de la Energía Libre de Gibbs ($\Delta G = 2,11$ a $1,49 \text{ kCal.mol}^{-1}$). Las diferencias observadas en los espectros FTIR del compost en la región de 1800 a 1300 cm⁻¹ a diferentes condiciones de pH fueron interpretadas como el resultado de la ionización de los grupos carboxílicos, reduciendo la intensidad de las bandas alrededor de 1725 cm⁻¹, generándose las señales a 1550 cm⁻¹ y 1390 cm⁻¹ de los grupos carboxilato. Los mismos cambios fueron observados a pH 3,8 en presencia del ión Pb²⁺, lo que sugiere que el acomplejamiento con el metal pesado se produce por medio de una reacción de intercambio catiónico. **Palabras clave:** Vermicompost, plomo, espectroscopia FTIR, adsorción, Langmuir, Freundlich.

EVALUATION OF INTERACTION OF VERMICOMPOST-Pb²⁺ THROUGH ADSORPTION ISOTHERMS AND FTIR SPECTROSCOPY

ABSTRACT. The adsorption of Pb²⁺ by a comercial vermicompost was studied at 284, 306 and 323 K using Langmuir and Freundlich isotherms. The maximum adsorption capacities were 116.3; 113.6 and 123.5 mg.g⁻¹. Thermodynamic functions showed that the retention takes place by an endothermic reaction ($\Delta H_{\text{adsorción}} = 4,25 \pm 0,92 \text{ KCal.mol}^{-1}$) in which entropy increases ($\Delta S = 7,55$ to $8,62 \text{ kCal.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) along with the acidity of the solutions due to the ionization of carboxylic groups. The low spontaneity was reflected by positive values of the Gibbs free energy ($\Delta G = 2,11$ a $1,49 \text{ kCal.mol}^{-1}$). The differences in FTIR spectra of vermicompost at pH 3.8 and 7.0 in the region between 1800 to 1300 cm⁻¹ were interpreted on the basis of carboxylic acids ionization that reduced the band intensity around 1725 cm⁻¹, producing signals at 1550 and 1390 cm⁻¹ of the carboxylate groups. Similar changes were detected at pH 3.8 when ionic lead was present which suggested that heavy metal complexation by a cationic exchange reaction. **Key words:** Vermicompost, lead, FTIR spectroscopy, adsorption, Langmuir, Freundlich.

INTRODUCCIÓN

Las sustancias húmicas que se forman por la descomposición química y microbiológica de la materia orgánica de origen animal o vegetal, están constituidas por diversos tipos de compuestos, cuyas estructuras moleculares contienen anillos aromáticos, grupos carboxílicos, carbonílicos, fenólicos, aminas, amidas, etc. La degradación de la materia orgánica fresca para dar origen a estos compuestos es un proceso muy lento que puede acelerarse por medio del compostaje, con el cual se producen altos grados de degradación en unos pocos meses. Una forma especial de compostaje es aquella en la que se emplean lombrices de tierra, que se encargan de consumir los residuos y excretan una mezcla de suelo y humus¹⁰.

Los microorganismos presentes en el sistema digestivo de las lombrices son los encargados de transformar las proteínas, carbohidratos, grasas, ácidos nucleicos, etc, en productos más estables de colores pardos a negros, que exhiben una amplia variedad de tamaños de partículas con elevada capacidad de intercambio de cationes y de adsorción de agua. Asimismo, esos materiales presentan una gran afinidad por los cationes de metales pesados, por lo que se ha propuesto su uso en el tratamiento de agua y en la inmovilización de estos contaminantes en los suelos. En un estudio⁸ se encontró que la adsorción de Pb²⁺ por un compost se ajustaba al modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir con un máximo de retención de

39,3 mg.g⁻¹ evidenciando un elevado potencial para ser utilizado en procesos de bajo costo para la remediación de aguas contaminadas. Una investigación similar comprobó que las sustancias húmicas pueden reducir significativamente la concentración de Cu²⁺ disuelto en agua².

La inmovilización de Pb²⁺ y otros cationes de metales pesados ocurre en suelos con elevados contenidos de materia orgánica humificada⁵, en los que se producen procesos de adsorción que contribuyen a reducir las concentraciones de las formas más solubles y potencialmente biodisponibles. Esta capacidad de adsorción ha sido atribuida a la presencia de grupos funcionales oxigenados que actúan como ligantes multidentados para formar compuestos organometálicos muy estables.

Identificar estos sitios de adsorción es de suma importancia para comprender la química ambiental de los metales pesados y en consecuencia, el proceso de inmovilización a objeto de poder desarrollar tecnologías para la remediación de suelos y aguas contaminados. La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier ha sido utilizada para identificar los cambios que se producen a nivel molecular durante el acomplejamiento de los cationes de metales pesados con los grupos funcionales oxigenados de los ácidos húmicos y fúlvicos^{3,11}. En este sentido, el presente trabajo buscaba evaluar la capacidad de un vermicompost comercial para reducir la concentración del ión Pb²⁺ en soluciones

acuosas ácidas. Al mismo tiempo se estudió el mecanismo de la adsorción por medio de los cambios en las posiciones y formas de las señales (IR) en la región de 1800 a 1200 cm^{-1} , donde se producen las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de los grupos carboxílicos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Características del compost: Se utilizó un vermicompost comercial proveniente de la localidad de Guanayén en el estado Aragua, Venezuela. Este material es producido utilizando residuos orgánicos de origen tanto animal como vegetal, los cuales sirven de alimento a lombrices de tierra. La composición química del vermicompost fue la siguiente: Humedad por desecación en estufa a 100°C = 50%. Materia orgánica por oxidación del ácido crómico = 19 %. Nitrógeno total por Kjeldhal = 0,4 %. Fósforo total, calcio y potasio en las cenizas = 0,6; 0,5 y 1,2 % respectivamente.

El material una vez en el laboratorio se secó al aire por 3 días, se retiraron restos de piedras, ramas, hojas, etc., y se pasó por un tamiz de 2 mm. Una porción de este tamizado fue vuelta a tamizar a 75 μm y se almacenaron en bolsas plásticas.

Efecto del pH en la carga superficial

Determinación del punto de cero cargas (PCC)¹⁵.

Se formaron dos series de 7 frascos de plástico con tapa y en cada uno de ellos se pesaron 2 g del compost tamizado a 2 mm. Luego se agregaron las alícuotas de HCl y NaOH que se describen en el tabla I. Las suspensiones fueron agitadas mecánicamente por 30 minutos e inmediatamente se les midió el $\text{pH}_{(\text{equilibrio})}$. A cada frasco de la primera serie se agregó 1 mL de KCl 1 M y a los de la segunda el doble de esa cantidad a fin de tener dos fuerzas iónicas distintas. Las suspensiones fueron nuevamente agitadas por 1 hora al final de la cual se midió el $\text{pH}_{(\text{KCl})}$. De la diferencia $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{(\text{equilibrio})} - \text{pH}_{(\text{KCl})}$ se obtuvo un estimado de la magnitud y signo de la carga eléctrica superficial. De la representación gráfica de "pH contra $\text{pH}_{(\text{equilibrio})}$ " se obtiene el valor de PCC.

Tabla I. Soluciones para determinar el PCC

Frasco	Volumenes		
	HCl 0,1 M (ml)	NaOH 0,1 M (ml)	Agua (ml)
1	5	0	15
2	4	0	16
3	3	0	17
4	2	0	18
5	0	0	20
6	0	2	18
7	0	3	17

Adsorción de iones determinantes del potencial¹⁵

Se prepararon las soluciones indicadas en el tabla II y se midió el $\text{pH}_{(\text{Inicial})}$ de cada una. Posteriormente se agregaron 2 g de vermicompost (2 mm) y se agitó mecánicamente por 1 hora. Se midió nuevamente el $\text{pH}_{(\text{equilibrio})}$. Con ambos resultados se calcularon las

cantidades iniciales, finales y adsorbidas de H_3O^+ y OH^- . La cantidad adsorbida se representó gráficamente en función al $\text{pH}_{(\text{KCl})}$ a fin de deducir un punto de cero cargas en el cual el material es incapaz de retener aniones o cationes. Dos series fueron preparadas agregando 0,5 y 1,0 mL de KCl 1 M a fin de evaluar el efecto iónico de la solución.

Tabla II. Soluciones para determinar el efecto del pH en la adsorción de H_3O^+ y OH^-

Frasco	Volumenes		
	HCl 0,1 M (ml)	NaOH 0,1 M (ml)	Agua (ml)
20	1	0	0
15	2	0	5
10	3	0	10
5	4	0	15
0	5	0	20
0	6	1	19
0	7	2	18

Isotermas de adsorción de Pb^{2+}

En 21 frascos de plástico se pesaron 200 mg de vermicompost tamizado a 75 μm y se agruparon en lotes de 7 frascos. En cada uno se agregaron las alícuotas de la solución de Pb^{2+} 1000 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ para obtener las concentraciones señaladas en el tabla III. Adicionalmente se agregaron 1 mL de HCl 0,1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ y suficiente agua destilada hasta completar 10 mL. El primer lote fue puesto en agitación dentro de una nevera a 11°C. El segundo lote fue puesto en agitación a temperatura ambiente (33°C), mientras que el último se colocó a 50°C en un baño de maría con agitación. Después de 2 horas de agitación se midió el pH de las suspensiones y los sobrenadantes fueron filtrados en papel Wathman 1 y centrifugados hasta obtener soluciones totalmente claras. Las concentraciones de plomo de los sobrenadantes fueron cuantificadas por espectroscopia de absorción atómica de llama aire acetileno en un equipo Perkin Elmer Analyst 100 con lámpara específica para el elemento. La soluciones fueron preparadas utilizando reactivos grado analítico (Merck, Alemania).

Tabla III. Soluciones para las isotermas de adsorción

Frasco	$(\text{Pb}^{2+})_{\text{Inicial}} \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
1	20
2	50
3	100
4	250
5	500
6	700
7	900

Obtención de los espectros FTIR

Tres muestras de 200 mg de vermicompost (75 μm) fueron colocadas en tubos de ensayo de 20 mL. Al primero se agregaron 5 ml de agua y el volumen requerido de una solución de HCl 0,1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hasta obtener un pH de 3,8. Al segundo tubo se agregaron 5 mL de agua destilada, se agitó y midió el pH. A la última muestra se agregaron 6 mL de una solución de nitrato de plomo de 500 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ como Pb^{2+} y la misma solución anterior de HCl hasta ajustar el

pH a 3,8. Las suspensiones de los tubos de ensayo fueron agitadas mecánicamente por 1 hora, los sobrenadantes fueron separados por filtración y los residuos sólidos se secaron en estufa a 40°C por tres días.

Para obtener los espectros FTIR se empleó la técnica de la pastilla de KBr, para lo cual se trituraron en un mortero de ágata 97 mg de KBr seco y 3 mg de las muestras de vermicompost anteriores. Porciones de 50 mg fueron prensadas hasta obtener pastillas transparentes. Se trabajó en el intervalo de frecuencias de 1800 a 1200 cm⁻¹ con una resolución de 2 cm⁻¹ y 16 scans en un espectrofotómetro Perkin Elmer RX 1.

RESULTADOS

Efecto del pH en la carga eléctrica superficial.

El punto de cero cargas superficiales se localizó a un pH de 7,5 ± 0,1 (figura 1) sin verse afectado por la fuerza iónica de la solución. Por debajo de este valor el material adsorbente exhibe una carga neta positiva cuya densidad depende de la concentración de KCl tal como lo predice el modelo de Gouy-Chapman⁶. En condiciones alcalinas, predominan las cargas superficiales negativas, con una densidad muy superior a la observada en el caso de las cargas eléctricas positivas. A medida que el pH es más elevado, se incrementa la densidad de cargas negativas y por lo tanto la eventual adsorción de cationes. Sin embargo, hay que tener en cuenta que de acuerdo a la constante del producto de solubilidad del hidróxido de plomo (Kps = 1,20 10⁻¹⁵), en soluciones básicas el mecanismo de inmovilización más importante esta asociado a la precipitación y no a la adsorción, por lo que las isotermas de adsorción tuvieron que ser construidas en condiciones ácidas.

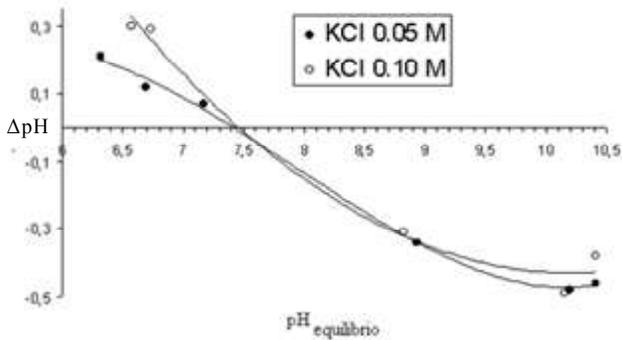


Figura 1. Efecto del pH en la densidad de carga superficial

De acuerdo a la figura 2, el vermicompost mostró una alta afinidad por los iones H₃O⁺, requiriéndose aproximadamente de 0,018 meq para disminuir en 2 unidades el pH de 1 g del material, mientras que con menos de 0,002 meq de iones OH⁻ el pH se incrementó desde 9 hasta 11. Estos resultados se asocian a la presencia de grupos funcionales ácidos como los carboxílicos y fenólicos en los ácidos húmicos¹², los cuales son capaces de protonarse o disociarse, dependiendo del pH del medio para dar origen a las cargas positivas o negativas.

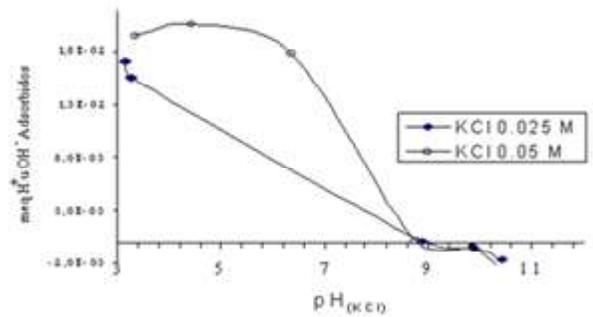


Figura 2. Adsorción de iones determinantes del potencial

El valor del pH para el cual las curvas interceptan el eje de las ordenadas (8,8) corresponde a la actividad de iones H₃O⁺ a la cual el material no adsorbe ni protones ni hidroxilos, por lo que representa un punto de carga superficial negativa igual a cero. La diferencia entre este valor y el PCC es explicada con base en los teoremas de Sposito y Shindler¹⁶, como una consecuencia de la presencia simultánea de superficies de cargas variable y permanente, estas últimas debidas a las superficies de minerales remanentes en el vermicompost.

Isotermas de adsorción de Pb²⁺

La adsorción de Pb²⁺ se ajustó adecuadamente al modelo de Freundlich con valores de las constantes empíricas k y n dependientes de las temperaturas (tabla 4). Por ejemplo, a 232 y 306 K las pendientes de las rectas se igualan y los valores de n son próximos a la unidad por lo que la ecuación de la adsorción se hace equivalente a una Ley de Distribución⁶. Por otro lado, la menor capacidad de adsorción a 284 K se refleja en valores menores de k y 1/n.

Tabla IV. Ecuaciones del modelo de Freundlich para las isotermas de adsorción de plomo.

Temperatura(K)	Ecuación	R ²	k	n
284	Log ₁₀ (x/m) = 0,754Log ₁₀ (Pb ²⁺) + 0,5880,965	5,7	1,7	
306	Log ₁₀ (x/m) = 1,088Log ₁₀ (Pb ²⁺) + 0,7820,974	12,3	1,3	
323	Log ₁₀ (x/m) = 1,087Log ₁₀ (Pb ²⁺) + 0,8710,981	12,2	1,1	

En la ecuación 1, derivada del modelo de Langmuir, (x/m) es la cantidad de plomo expresada en miligramos que es retenida por 1 g de vermicompost, mientras que a es el factor relacionado con la energía de adsorción, b representa la máxima cantidad de plomo que puede ser retenida por el adsorbente.

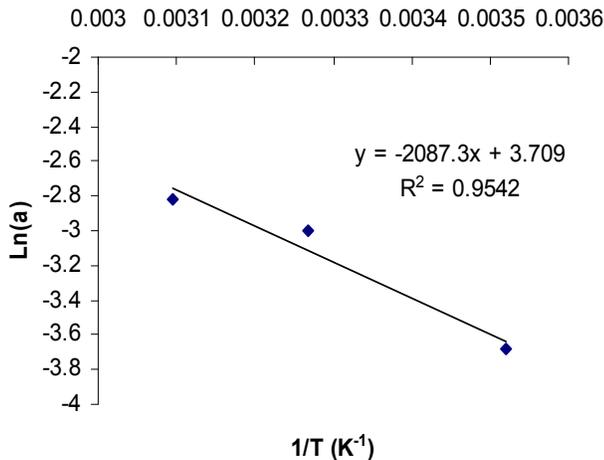
$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{b} + \frac{1}{a b (Pb)} \quad (1)$$

Los coeficientes de regresión mostrados en el tabla V indican que los datos se ajustan al modelo, obteniéndose máximos de adsorción entre 113,6 y 123,5 mg.g⁻¹, con poca influencia de la temperatura. Estos valores superan los 38,6 mg.g⁻¹ en un vermicompost de Brasil¹⁰ o los 26,5 mg.g⁻¹ de un carbón activado proveniente de la concha de cocos¹³.

Tabla V. Ecuaciones del modelo de Langmuir para las isotermas de adsorción de plomo

Temperatura(K)	Ecuación	R ²	a	b (mg.g ⁻¹)
284	$(x/m)^{-1} = 0,361(Pb^{2+})^{-1} + 0,0086$	0,992	0,0236	116,3
306	$(x/m)^{-1} = 0,179(Pb^{2+})^{-1} + 0,0088$	0,995	0,0491	113,6
323	$(x/m)^{-1} = 0,143(Pb^{2+})^{-1} + 0,0081$	0,981	0,0976	123,5

La relación entre la adsorción de plomo (II) y la temperatura viene dada por la ecuación de Arrhenius (2) a partir de la cual se puede obtener el cambio de entalpía involucrado en el proceso ($\Delta H_{\text{adsorción}}$) por medio del cálculo de la pendiente de la recta mostrada en la figura 3. R representa la constante universal de los gases se obtuvo un valor para el cambio de la entalpía igual a $4,25 \pm 0,91$ KCal.mol⁻¹, que indica la naturaleza endotérmica de la reacción. Es probable que el valor de $\Delta H_{\text{adsorción}}$ observado sea la resultante de una cantidad de calor absorbida para promover la ionización de los grupos funcionales ácidos, seguida del desprendimiento de una cantidad menor de calor al formarse el complejo metal-adsorbente.

**Figura 3.** Determinación de la entalpía de adsorción ($\Delta H_{\text{adsorción}}$)

$$\ln(a) = \ln(a_0) - \frac{\Delta H_{\text{Adsorción}}}{RT} \quad (2)$$

Las ecuaciones (3) y (4) fueron utilizadas para el cálculo de los cambios en la energía libre de Gibbs (ΔG) y en la entropía del sistema (ΔS). Los resultados indican (tabla 6) que la adsorción no es un proceso espontáneo dado el signo positivo de ΔG , pero al aumentar la temperatura el valor tiende a disminuir.

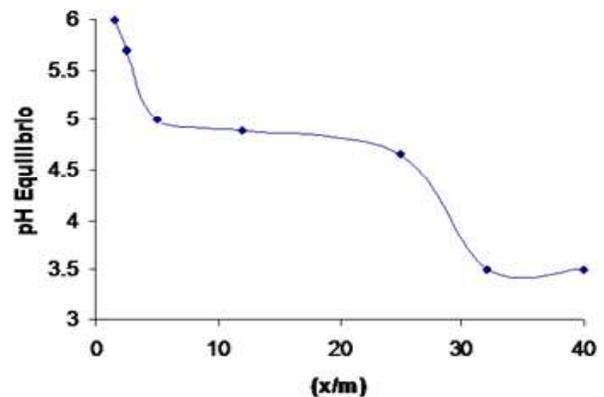
$$\Delta G = RT \ln(a) \quad (3)$$

$$\Delta G = H - T \Delta S \quad (4)$$

Tabla VI. Valores de las funciones termodinámicas asociadas a la adsorción de Pb²⁺ por el vermicompost

Temperatura	ΔH (kCal.mol ⁻¹)	ΔG (kCal.mol ⁻¹)	ΔS (kCal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
284	$4,25 \pm 0,91$	$2,11 \pm 0,04$	$7,55 \pm 0,95$
306	$4,25 \pm 0,91$	$1,81 \pm 0,03$	$7,97 \pm 0,94$
323	$4,25 \pm 0,91$	$1,49 \pm 0,07$	$8,62 \pm 0,98$

La figura 4 muestra que la adsorción del metal pesado viene acompañada de un aumento de la acidez de las disoluciones. El pH inicial en todas las suspensiones fue el mismo e inferior al PCC, por lo que el aumento en la acidez es consistente con la ionización de grupos funcionales como los ácidos carboxílicos, lo cual al requerir de energía confiere al proceso el carácter endotérmico.

**Figura 4.** Variación del pH de las suspensiones en función a la cantidad de Pb²⁺ adsorbido

Espectros FTIR

El espectro infrarrojo del vermicompost a pH 3,8 muestra los picos correspondientes a las tensiones $\sigma(C=O)$ de los grupos carboxílicos en 1710,9 y 1730,0 cm⁻¹ (figura 5 a). El aumento del pH a 7 (figura 5 b) produce la disminución de ambas señales a consecuencia de la ionización del COOH y su conversión en COO⁻ que produce una banda de absorción en 1550 cm⁻¹ a consecuencia del acoplamiento de los modos vibracionales asimétricos de los átomos de oxígeno⁴. También se observó un ligero ensanchamiento de la señal a 1390 cm⁻¹ debida al alargamiento simétrico del enlace C-O en el anión carboxilato. La presencia de una banda ancha alrededor de 1250 cm⁻¹ debida a los carbohidratos y a las tensiones Si-O no permitió establecer con precisión los cambios ocurridos en la zona de tensiones C-OH del COOH.

Existen bandas que no se modificaron al cambiar el pH, ya que las estructuras moleculares que las originan no participan directamente en la adsorción del metal pesado. Por ejemplo, las señales a 1695; 1668 y 1645 se producen por los estiramientos C=C en los anillos aromáticos y por la presencia de una tensión $\sigma(C=N)$ ¹. Asimismo, permanecen inalteradas las bandas en 1517 cm⁻¹ (alargamiento C=C en anillos aromáticos o y p

bisustituidos), 1454 cm⁻¹ (alargamiento -CH₃) y 1515 cm⁻¹ (alargamiento en anillos o- bisustituidos)⁷.

Cuando el vermicompost fue tratado con la solución ácida de Pb²⁺ (figura 5 c), se observaron cambios en las bandas de absorción que también se relacionaron con la ionización de los grupos ácidos carboxílicos. Por ejemplo, se produjo la disminución de las señales alrededor de 1700 cm⁻¹, coincidiendo con la aparición de un pico ancho entre 1536 y 1557 cm⁻¹ que se interpretó como el solapamiento de los picos producidos por las tensiones asimétricas del COO⁻. El acomplejamiento entre el ligante orgánico y el catión se evidenció por la aparición de un pico fuerte y ancho entre 1361 y 1388 cm⁻¹ ⁹.

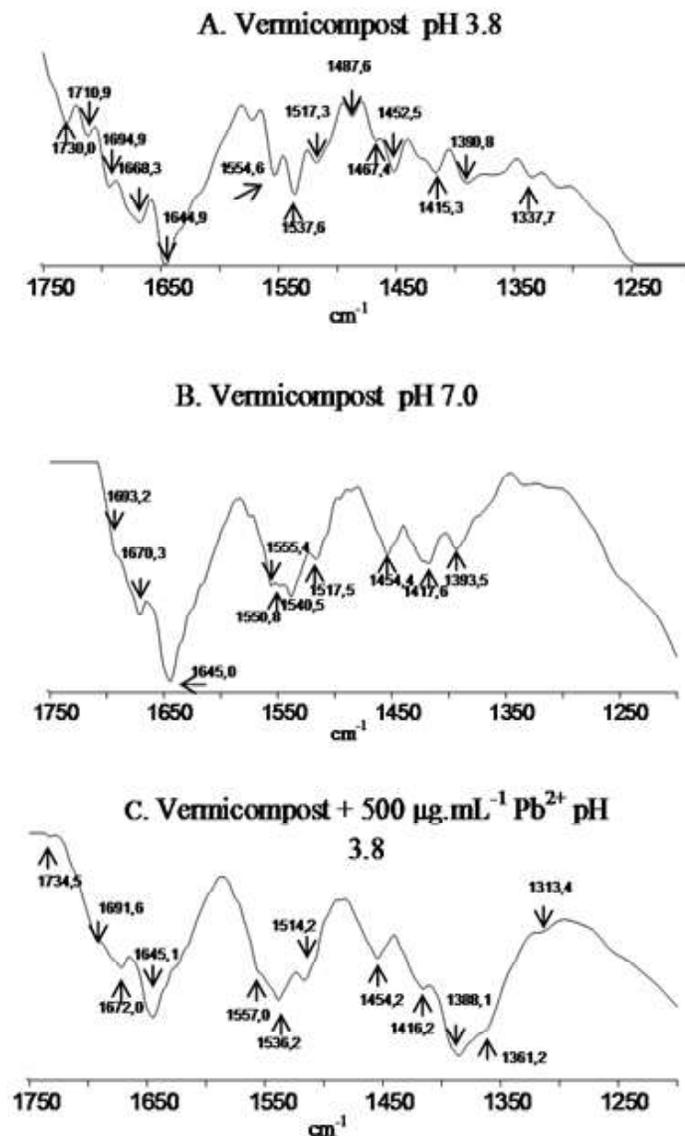


Figura 5. Espectros FTIR del vermicompost a diferentes condiciones de pH y en presencia de Pb²⁺

DISCUSIÓN

El vermicompost en las condiciones de acidez de los experimentos, exhibe una baja densidad de sitios de adsorción cargados negativamente, por lo que el proceso de inmovilización de cationes como el ión Pb²⁺, debe

involucrar una etapa previa de activación de dicho sitios a través de ionizaciones de los grupos funcionales que contienen enlaces O-H, a fin de originar cargas negativas sobre los átomos de oxígeno (-O⁻) y de esta forma producir enlaces covalentes coordinados con el ión metálico. Por otro lado, si bien el acomplejamiento metal-adsorbente esta acompañado de una reducción en los grados de libertad, el aumento de la entropía del sistema debe ser el resultado de esa liberación de protones durante la ionización de los grupos O-H, produciendo un mayor desorden del sistema.

Este modelo es consistente con los cambios observados en los espectros IR, en los cuales la aparición de las bandas oscilación de los grupos carboxilato es una consecuencia de la ionización de los ácidos carboxílicos en presencia de los iones Pb²⁺.

CONCLUSIÓN

Los valores de máxima absorción indicaron que el material tiene muchas posibilidades para ser utilizado en la remoción de plomo en aguas contaminadas, que luego podrían ser empleadas en la agricultura. Igualmente, se plantea la posibilidad de usar el vermicompost en la inmovilización del metal pesado en suelos contaminados, lo que daría al material un valor agregado de suma importancia a su uso como enmienda de suelos.

Las técnicas espectroscópicas son un valioso complemento para la comprensión de los procesos fisicoquímicos medioambientales como la inmovilización de un metal pesado por un subproducto de las actividades agropecuarias.

REFERENCIAS

1. Bellamy, L.J. The infrared spectra of complex molecules. Methuen & Co. LTD. London, 1996, pp. 215- 243.
2. Benedetti, M.F. Milne, C.J. Kinniburgh, D.J., Van Riemsdijk, W.H; L.K. Koopal Metal ion binding to humic substances: Application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environmental Science and Technology*, **29**: 446-457, 1995
3. Boyd, S.; Sommers, L.E. and Nelson, D.W. Cooper (II) and Iron (III) complexation by the carboxylate group of humic acids. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **45**:1241-1242, 1981
4. Carrasquero, A., Flores, I. Cadmium binding by humic acids. An experiment in FTIR spectroscopy and soil chemistry. *The Chemical Educator*. **9**(5): 317-320
5. Covelo, E.F.; Andrade, M.L., Vega, F.A. Heavy metal adsorption by humic humbrisol: Selectivity sequences and competitive sorption kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science*. **280** (1): 1- 8, 2004.
6. Glasstone, S. Tratado de Química Física. Editorial Aguilar 3^{ra}. Edición. Madrid, 960, pp. 350-365.
7. Lister, S.K., Line, M.A. Potential use of sewage sludge and paper mill waste for bioadsorption of metals from polluted water ways. *Bioresource Technology*, **79**(1): 35-39, 2001.
8. Nakamoto, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. John Wiley and Sons. New York, 1978, pp.127-132.

9. **Pereira, M. G., Arruda, M.A.Z** Vermicompost as a natural adsorbent material. Characterization and potentialities for cadmium adsorption. *Journal of. Brazil. Chemical Society*, **14**(1): 39-47, 2003
10. **Piccolo, A., Stevenson, F.J.** Infrared spectra of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Ca^{2+} complexes of soil humic substances. *Geoderma*, **27**: 195-208, 1982
11. **Rivero, C.; Senesi, N.; Paolini, J., Dorazio, V.** Characteristics of humic acids of some Venezuelan soils. *Geoderma*, **81**: 227-239, 1998.
12. **Sekar, M.; Sakthi, V., Rengaraj, S.** Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, **279** (2): 307-313. 2004
13. **Sposito, G.** The measurements of permanent charge. *Soil Science Society American Journal* 47, 1058-1059, 1986.
14. **Sposito, G., Shindler, P.W.** Reactions at the soil colloid-soil solution interface. *Transactions of the XIII Congress of the International Society of Soil Science Vol. VI., Hamburg, 1986, pp. 683-699.*

Correspondencia: Carrasquero Duran, Armando. Universidad Pedagógica Experimental Libertador Departamento de Química Apartado Postal 1017. Las Acacias. Maracay Estado Aragua - VENEZUELA. Correo Electrónico: acarrasquerod@latinmail.com