



Depósito Legal ppi 201502ZU4668

Vol. 23, N° 2
Abril-Junio 2015

CIENTIA



**An International Refereed Scientific Journal of
the Facultad Experimental de Ciencias
at the Universidad del Zulia
Maracaibo - Venezuela**

Esta publicación científica en formato digital
es continuidad de la revista impresa
Depósito Legal: pp 199302ZU47
ISSN:1315-2076

Efecto de especies fosfato en la remoción de plomo por una goethita natural

Kelis López, Brinolfo Montilla, Ricardo Faría, Marinela Colina y Mirixa Boves*
Laboratorios de Química Ambiental I y II. Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencias.
Universidad del Zulia.

Recibido: 20/01/15 Aceptado: 15/05/15

Resumen

En el presente trabajo se determinó el efecto de especies fosfato en la remoción de plomo utilizando como adsorbente una goethita natural. Se llevaron a cabo experimentos de sorción empleando las sales $Pb(NO_3)_2$, y $NH_4H_2PO_4$. Se prepararon disoluciones de $NH_4H_2PO_4$ a diferentes concentraciones (0,001; 0,01 y 0,1 mol/L), se varió la concentración de plomo (100; 300 y 500 mg/L) y el pH del sistema (3-6). Adicionalmente, se consideró el orden en el cual se adicionaron las sales problema a la goethita. Se obtuvo como principal resultado que la especie fosfato incrementa la remoción de plomo sobre la goethita con respecto al sistema sin la presencia de este anión. La mayor remoción obtenida fue de $15,9 \text{ mgPb}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{goethita}}$, con un 62,9% de remoción del metal a una concentración inicial de 500 mg/L, pH 6 y a la menor concentración de $NH_4H_2PO_4$ (0,001 mol/L). Experimentos con $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ también mostraron un incremento en la remoción de plomo, aunque ligeramente inferiores a la sal $NH_4H_2PO_4$. En cuanto al orden de adición de las sales, solo se observaron cambios ligeros en el proceso de sorción. Estos sistemas resultan muy prometedores en cuanto a su aplicación a problemas de contaminación con este metal pesado.

Palabras claves: adsorción, sorción, goethita, plomo, especies fosfato

Effect of phosphate species on lead removal by a natural goethite

Abstract

In this study was determined the effect of phosphate species on lead removal by a natural goethite. Sorption experiments were carried out using $Pb(NO_3)_2$ and $NH_4H_2PO_4$. Different $NH_4H_2PO_4$ concentrations were prepared (0.001, 0.01 and 0.1 mol/L), it was changed lead concentration (100; 300 and 500 mg/L) and the pH of the system (3-6). Additionally, it was considered the order in which the salts were added to the systems; in order to determine if this procedure had an effect on lead removal process. As a main result it was obtained that the phosphate species increases lead removal onto goethite. The maximum removal value was $15,9 \text{ mgPb}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{goethita}}$, which is 62.9% of removal at initial concentration of 500 mgPb/L, pH 6 and the lowest concentration of $NH_4H_2PO_4$ (0.001 mol/L). Additional experiments with $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ showed an increment in lead removal, although slightly lower compared to the salt $NH_4H_2PO_4$. Only slight changes were observed when the salts addition order onto goethite was taken into account. These systems are very promising in the application to contamination problems with this heavy metal.

Keywords: adsorption, sorption, goethite, lead, phosphate species

* Autor para la correspondencia: Mirixab3@gmail.com

Introducción

Es bien conocido que los metales pesados son contaminantes de los suelos y aguas subterráneas, los cuales son liberados al ambiente principalmente por actividades antropogénicas (1-3). Los metales pesados son particularmente peligrosos debido a que no son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos vivos causando varias enfermedades y afecciones (3,4). El plomo es uno de los metales tóxicos más comunes, extensivamente distribuido en el ambiente¹ (5). La producción y uso del plomo en la industria y productos de consumo han expuesto a la población a este metal, siendo el control de emisiones la mejor forma para minimizar la introducción de plomo en el ambiente (6). El plomo tiene efectos tóxicos en muchos órganos, sistemas y procesos fisiológicos (7,8).

Existen tecnologías diversas de remoción de metales pesados tales como precipitación, filtración con membranas, adsorción sobre carbón, intercambio iónico, osmosis inversa entre otras. Sin embargo, muchos de estos procesos pueden resultar no tan eficaces o difíciles en su implementación práctica debido a su alto precio, eficiencias inadecuadas a bajas concentraciones (en particular en el intervalo de 1 a 100 mg/L), entre otras razones (9).

Recientemente, ha aumentado el interés en el uso industrial de sorbentes de bajo costo, los cuales son abundantes y fácilmente disponibles en la naturaleza o en subproductos y materiales de desechos de procesos industriales. Entre los sorbentes que han sido estudiados se encuentran materiales como biomasa muerta, quitosano, zeolitas, arcillas y carbón activado por mencionar algunos (10,11).

En este trabajo se utilizó un suelo arenoso originario de la Isla de Zapara, Municipio Almirante Padilla, Estado Zulia-Venezuela, el cual en estudios anteriores ha mostrado su potencial para ser utilizado como un sorbente alternativo de bajo costo para la remoción de metales pesados (12). Se ha establecido que el componente más activo hacia la remoción de metales pesados de dicho suelo lo constituye la goethita (α -FeOOH) (12).

La goethita es un mineral que pertenece al grupo de los hidróxi-óxidos de hierro, las características de este mineral tales como, área superficial (≈ 8 a $200 \text{ m}^2/\text{g}$), y afinidad por los iones, entre otros, hacen de éste un material eficiente para adsorber metales pesados (12-16), de esta forma la sorción de los metales pesados en la superficie mineral, conlleva a la reducción de su movilidad y biodisponibilidad (16).

La presencia de fósforo en el ambiente continúa siendo objeto de preocupación (17). No sólo porque este elemento proporciona un nutriente adicional para el crecimiento de macro y micro-organismos fotosintéticos en cuerpos acuáticos, sino porque su presencia conlleva al problema de la eutrofización de cuerpos de agua (18). La remoción de aniones fosfato puede ser un método efectivo para el control de la eutrofización en aguas naturales (17). De acuerdo a estudios reportados en la literatura, los iones fosfato tienen una alta afinidad hacia los hidroxí(óxidos) metálicos, frecuentemente éstos interactúan con los hidroxí(óxidos) de hierro a través de enlaces Fe-O-P (19-23). Otras investigaciones han indicado que los iones fosfato se adsorben específicamente a través de complejos de esfera interna (24, 25). El entendimiento del mecanismo de la sorción de fosfato sobre la superficie mineral contribuye a la comprensión de cómo y por qué la sorción de fosfato ocurre sobre la goethita y cómo puede afectar la interacción con otros iones (26).

El equilibrio entre iones fosfato en solución y el fosfato adsorbido en las superficies minerales puede ser alterado cambiando la concentración de la especie fosfato en solución, el pH, fuerza iónica y temperatura entre otros (27). Fernández-Baca (2010) (26), reportó la especiación de fosfato (e.g. H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}) con los cambios de pH, indicando la fuerte influencia de este parámetro en la sorción de las especies fosfatos en las superficies minerales (e.g. la goethita).

Los minerales naturales han ganado aceptación como nuevos adsorbentes debido a que se consiguen ampliamente en la naturaleza y tienen relativamente bajo costo; por otro lado la

¹ Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la normativa nacional publicada en la gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela No. 36.395, el plomo en agua por ejemplo, debe ser reducido a un valor máximo de 0,01 mg/L.

modificación superficial ha sido objeto de varias investigaciones, conllevando en un gran número de casos al incremento en sus capacidades de adsorción de diferentes especies (28,29). Li y col., (2007) (16), reportaron el incremento en las capacidades de adsorción de Cu y Cd de goethitas modificadas superficialmente por fosfato. Adicionalmente, se ha reportado que la sorción de especies químicas sobre la superficie de la goethita cambian su punto de carga cero (PZC, de su acrónimo en inglés *Point of Zero Charge*), en el caso de iones fosfato sobre goethita el cambio suele darse de 8,1 a 5,1 unidades de pH (26).

El cambio en el PZC de la goethita por la presencia de especies fosfato, así como la modificación química superficial del mineral, lo cual implica entre otros la formación de nuevas especies complejas superficiales con este tipo de especies químicas, puede conllevar a un incremento en la remoción de plomo, por lo que en la presente investigación se evaluó la remoción de plomo por una goethita natural proveniente del Noroeste de Venezuela, con y sin la presencia de las especies fosfato H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} . Adicionalmente se estudió el orden de adición de las especies fosfato y el metal pesado a la goethita de manera de ver si este elemento tenía algún efecto en la remoción del metal pesado.

Materiales y métodos

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, HNO_3 , NaOH , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), los cuales se utilizaron sin purificaciones adicionales. Las muestras de suelo arenoso provenientes de la Isla de Zapara, Estado Zulia-Venezuela, fueron fraccionadas mediante un imán de neodimio ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), procedimiento que permitió extraer la goethita (12). Este mineral es el material adsorbente de bajo costo empleado en los estudios de remoción de plomo del presente trabajo. La goethita natural, se lavó varias veces con agua desionizada, luego de lo cual se sometió a un secado suave en estufa a 60 °C aproximadamente. Una vez seca se molió en un mortero ágata, y se almacenó a 4 °C hasta su uso en los experimentos de adsorción.

Experimentos de adsorción

En los experimentos de adsorción se utilizaron dos sales, una sal aportó el anión tipo fosfato mientras que la otra sal proporcionó el ion del metal pesado. Se tomó también en consideración el orden en el cual se adicionaron las sales que aportaron los iones problema. Esto dio origen a los cuatro tipos de sistemas indicados a continuación:

Sistema 1 (*goethita-Pb*): 50 mL de la sal de plomo a 300 mg/L y aproximadamente 1 g de goethita, se colocaron en agitación continua y suave durante 48 horas. Las muestras fueron decantadas, centrifugadas y filtradas, para luego medir por Espectroscopia de absorción atómica en modo llama (FAAS, de su acrónimo en inglés *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*), la cantidad de plomo removida, utilizando un equipo Perkin Elmer modelo 3110.

Sistema 2 (*goethita-Pb-especie tipo fosfato*): 10 mL de la sal de especie fosfato $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a 0,001 mol/L, 50 mL de la sal de plomo a 300 mg/L y aproximadamente 1 g de goethita en recipientes de vidrio tapados herméticamente, se colocaron en agitación suave durante un tiempo de 48 horas. Luego de lo cual las muestras fueron decantadas, centrifugadas y filtradas, para medir seguidamente la cantidad de plomo removido en dicho sistema.

Sistema 3 (*goethita-especie tipo fosfato-Pb*): Se colocaron 10 mL de la sal de especie tipo fosfato a una concentración de 0,001 mol/L y aproximadamente 1 g de goethita en recipientes de vidrio tapados herméticamente, se dejó en agitación suave y continua por 24 h, luego de lo cual se adicionaron 50 mL de la sal de plomo a 300 mg/L para dejar en agitación por 24 h adicionales. Las muestras fueron decantadas, centrifugadas y filtradas, para luego medir la cantidad de plomo removida.

Sistema 4 (*goethita-Pb-especie tipo fosfato*): 50 mL de la sal de plomo a 300 mg/L y aproximadamente 1 g de goethita, se colocaron en agitación suave durante 24 horas en recipientes de vidrio tapados herméticamente. Luego de lo cual se adicionó la sal de especie tipo fosfato a 0,001 mol/L para dejar en agitación por 24 horas más. Se procede de forma similar al sistema anterior para medir la remoción de plomo mediante FAAS.

Estos sistemas se distinguen en la forma en la cual se adicionaron las diferentes soluciones que estuvieron en contacto con el material sorbente, el paréntesis indica qué partes del sistema se pondrán en contacto en primer término, para luego adicionar la especie química faltante. Los experimentos se llevaron a cabo por triplicado. Se hicieron experimentos semejantes cambiando la concentración del metal pesado (100 y 500 mg/L), la concentración de la especie fosfato (0,01 y 0,1 mol/L) y el pH del sistema. De igual forma se hicieron experimentos utilizando la sal de fosfato $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a una concentración de 0,001 mol/L, una concentración de plomo de 300 mg/L y diferentes pHs.

Se aplicaron las ecuaciones de Freundlich y Langmuir para simular el proceso de adsorción. La isoterma de Freundlich describe el proceso de adsorción a través de la siguiente expresión:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (1)$$

donde Q_e es la densidad de adsorción en el equilibrio; C_e es la concentración del adsorbato en solución; K_f y n son las constantes empíricas que dependen de varios factores ambientales y n es mayor que uno.

La isoterma de adsorción de Langmuir se propuso para sistemas gas-sólidos, proponiendo originalmente una expresión en términos de presión, sin embargo se tiene una expresión aplicable a sistemas líquido-sólido, que a menudo se expresa como:

$$Q_e = \frac{X_m K C_e}{(1 + K C_e)} \quad (2)$$

donde Q_e es la densidad de adsorción en el equilibrio; X_m es la máxima capacidad de adsorción correspondiente a la cobertura completa de la monocapa; C_e es la concentración del adsorbato en solución y K es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción.

Resultados y discusión

Capacidad de remoción de plomo en los sistemas con y sin presencia de la especie fosfato H_2PO_4^-

Los resultados experimentales del comportamiento de la adsorción de plomo en función del pH sin presencia de especies fosfato se presentan en la Tabla 1. Para efectos de tabulación se indican como valores de las concentraciones empleadas 100, 300 y 500 mg/L, los valores experimentales se indican como una nota debajo de la tabla.

Como puede observarse en los datos de la Tabla 1, la mayor cantidad de miligramos de plomo removido por gramo de goethita ($\text{mgPb}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{goethita}}$) y el mayor porcentaje de remoción (% remoción), a las concentraciones del metal de 100 y 300 mg/L se obtuvieron a un pH de 5, siendo los valores de 3,29 (68,0%) y 4,90 (32,7%) respectivamente. Para la concentración de 500 mg/L la mayor cantidad de $\text{mgPb}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{goethita}}$ y porcentaje removidos del metal se alcanzaron a un pH de 6 con un valor de 5,82 $\text{mgPb}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{goethita}}$ y 22,6% de remoción de plomo.

Estos resultados coinciden con investigaciones reportadas en la literatura en donde la mayor remoción del metal se alcanzó a un pH de aproximadamente 6 (30). Según Bovas (2009) (12), para una concentración de 300 mg/L los miligramos de plomo removidos por gramo de goethita y porcentaje de remoción fueron de 6,89 y 43,02% respectivamente a un pH de 6, mientras que Faria (2014)(31), reportó a 500 mg/L una remoción de plomo sobre goethita de 5,98 para un 24,74% de remoción a un pH de 5; estos resultados coinciden con gran aproximación con lo reportado en el presente trabajo para el sistema de referencia (*goethita-Pb*).

A valores bajos de pH (3 - 4), los iones Pb^{2+} , prefieren estar en solución, mientras que a los valores de pH entre 5 y 6, ya el metal tiende a adsorberse sobre la superficie mineral (12,31,32).

Las reacciones de adsorción que ocurren entre iones metálicos y superficies cargadas, pueden involucrar tanto la formación de complejos de esfera externa relativamente débiles, o la formación de complejos de esfera interna donde al menos existe un enlace directo entre el ligando y el ion metálico de la superficie. Se ha encontrado evidencia de enlaces de esfera interna en los estudios de adsorción de plomo sobre goethita en donde se indica que dicho metal se adsorbe fuertemente a la superficie de dicho mineral (32).

Tabla 1.
Evaluación de la adsorción de plomo sobre goethita sin presencia de especies fosfato a diferentes pHs-Sistema 1 (*goethita-Pb*)

[Pb]=100 mg/L^(a)			
pH	mgPb ₀ ¹	mgPb _{rem} /g _{goethita} ²	%remoción
3	4,90	2,09±0,01	42,7
4	4,79	2,97±0,01	61,1
5	4,88	3,29±0,01	68,0
6	4,72	2,37±0,01	50,8
[Pb]=300 mg/L^(b)			
3	14,9	3,02±0,01	20,7
4	15,0	4,15±0,01	26,6
5	15,1	4,90±0,01	32,7
6	14,9	4,71±0,01	31,5
[Pb]=500 mg/L^(c)			
3	25,0	4,15±0,01	16,8
4	25,1	4,53±0,01	18,1
5	25,2	5,31±0,01	19,7
6	24,9	5,82±0,01	22,6

Valores experimentales: (a) 96,5 mg/L (b) 299,6 mg/L (c) 501,0 mg/L

En la Tabla 2 se observan los resultados obtenidos para el sistema 2, sistema en el cual las sales de fosfato ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) y plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) son adicionadas simultáneamente sobre la goethita. En los resultados reportados, se varía la concentración de plomo (100, 300 y 500 mg/L), la concentración de la especie fosfato (0,001; 0,01 y 0,1 mol/L) y el pH. Se obtuvo como principal resultado que la presencia de la especie fosfato en todos los casos considerados, incrementa la adsorción de Pb sobre la goethita. Se obtuvieron los mayores valores ($\text{mgPb}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{goethita}}$ y % remoción) para el caso más diluido de la especie fosfato (0,001 mol/L), siendo los máximos valores obtenidos los siguientes: 15,9 $\text{mgPb}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{goethita}}$, que representa un 62,9 %remoción, a una concentración de plomo de 500 mg/L y un pH de 6.

A una concentración de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ de 0,1 mol/L, se obtuvo 4,11 $\text{mgPb}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{goethita}}$ (84,3%); 6,04

(39,6%); y 11,4 (46,3%) para las concentraciones de plomo de 100; 300 y 500 mg/L respectivamente a un pH de 5; mientras que a la concentración de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ de 0,01 mol/L, se obtuvo 4,88 $\text{mgPb}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{goethita}}$ (99,1%); 7,89 (52,4%); y 14,5 (57,3%) para las concentraciones de plomo de 100; 300 y 500 mg/L respectivamente a un pH de 6.

Aunque no se midió experimentalmente el PZC de la goethita natural empleada en el presente trabajo con y sin presencia de la especie fosfato, los resultados pueden correlacionarse con este parámetro de acuerdo a lo reportado en la literatura. El PZC se define como el punto en el cual la densidad de carga eléctrica neta en la superficie de una partícula es cero, dicho de otra manera, la carga de los sitios superficiales positivos de un sólido es igual a los sitios negativos, a un pH determinado. Se utiliza la medida de pH para obtener el valor de PZC sólo para aquellos

Tabla 2.
Evaluación de la adsorción de plomo sobre goethita en presencia de la especie fosfato $H_2PO_4^-$ a diferentes pHs para el caso del sistema 2 (*goethita-Pb-NH₄H₂PO₄*)

pH	Sistema 2 ^(a) [Pb] ₀ =100 mg/L; [NH ₄ H ₂ PO ₄]=0,1mol/L			Sistema 2 ^(d) [Pb] ₀ =300 mg/L; [NH ₄ H ₂ PO ₄]=0,1mol/L			Sistema 2 ^(g) [Pb] ₀ =500 mg/L; [NH ₄ H ₂ PO ₄]=0,1mol/L		
	mgPb ₀	mgPb _{rem} /g _{goethita}	% rem	mgPb ₀	mgPb _{rem} /g _{goethita}	% rem	mgPb ₀	mgPb _{rem} /g _{goethita}	%rem
3	4,96	3,92±0,01	78,7	15,0	5,13±0,01	34,7	25,0	10,6±0,01	41,9
4	5,08	4,03±0,01	76,9	14,9	4,98±0,01	32,9	25,2	9,73±0,01	38,2
5	4,91	4,11±0,01	84,3	15,1	6,04±0,01	39,6	25,1	11,4±0,01	46,3
pH	Sistema 2 ^(b) [Pb] ₀ =100 mg/L; [NH ₄ H ₂ PO ₄]=0,01mol/L			Sistema 2 ^(e) [Pb] ₀ =300 mg/L; [NH ₄ H ₂ PO ₄]=0,01mol/L			Sistema 2 ^(h) [Pb] ₀ =500 mg/L; [NH ₄ H ₂ PO ₄]=0,01mol/L		
	mgPb ₀	mgPb _{rem} /g _{goethita}	% rem	mgPb ₀	mgPb _{rem} /g _{goethita}	% rem	mgPb ₀	mgPb _{rem} /g _{goethita}	%rem
4	4,94	4,11±0,01	83,5	15,2	7,16±0,01	47,0	25,2	12,9±0,01	50,5
5	5,05	4,64±0,01	88,1	14,9	6,90±0,01	45,2	24,9	13,9±0,01	54,5
6	4,92	4,88±0,01	99,1	15,1	7,89±0,01	52,4	25,1	14,5±0,01	57,3
pH	Sistema 2 ^(c) [Pb] ₀ =100 mg/L; [NH ₄ H ₂ PO ₄]=0,001mol/L			Sistema 2 ^(f) [Pb] ₀ =300 mg/L; [NH ₄ H ₂ PO ₄]=0,001mol/L			Sistema 2 ⁽ⁱ⁾ [Pb] ₀ =500 mg/L; [NH ₄ H ₂ PO ₄]=0,001mol/L		
	mgPb ₀	mgPb _{rem} /g _{goethita}	% rem	mgPb ₀	mgPb _{rem} /g _{goethita}	% rem	mgPb ₀	mgPb _{rem} /g _{goethita}	%rem
4	5,12	4,99±0,06	97,5	15,1	9,83±0,02	65,6	24,9	14,9±0,01	60,1
5	5,11	5,01±0,12	97,2	15,4	11,6±0,03	75,8	24,9	15,5±0,01	61,4
6	5,22	5,16±0,42	99,5	14,9	11,8±0,04	78,9	25,1	15,9±0,01	62,9

Valores experimentales: (a) 99,7 mg/L (b) 99,4 mg/L (c) 101,9 mg/L (d) 299,4 mg/L (e) 300,9 mg/L (f) 301,2 mg/L (g) 501,0 mg/L (h) 501,4 mg/L (i) 500,2 mg/L

sistemas en los que los iones H^+ y OH^- son los iones potenciales determinantes como es el caso de la goethita; cuando el pH está por debajo del valor PZC se dice que el sistema dona más protones que grupos hidroxilos por lo que la superficie del adsorbente está cargada positivamente dándose entonces la atracción de aniones; después de lo cual la superficie del adsorbente, estará cargada negativamente atrayendo cationes, o repeliendo aniones cuando el pH se encuentre por encima del pH del PZC (26,33).

La goethita alcanza el punto de carga cero a un pH de aproximadamente 8,1 mientras que en presencia de especies fosfato puede disminuir a un pH de 5,1 (26); un comportamiento similar es reportado por Li y col., (16). Cuando se pone en contacto la goethita con el metal y la especie fosfato, puede ocurrir en un primer término la adsorción de la especie fosfato sobre la superficie mineral la cual por debajo del PZC tiene una carga superficial predominantemente positiva. La goethita con la especie fosfato adsorbida tiene un

PZC de 5,1, por encima de lo cual la carga superficial es predominantemente negativa favoreciéndose de este modo la adsorción de cationes como el Pb^{2+} .

Los resultados experimentales de las Tabla 1 y 2 reflejan el comportamiento de la adsorción del plomo con y sin presencia de la especie fosfato $H_2PO_4^-$. Se observa que cuando se adiciona la especie aniónica se incrementa la remoción del metal pesado y este incremento es mayor a medida que disminuye la concentración de la sal de fosfato, es decir en el sistema a 0,001 mol/L. Al comparar los mayores porcentajes de remoción de los sistemas 1 y 2 los cuales son 22,6 y 62,9 % como se indican en las Tablas 1 y 2 el incremento de remoción con la presencia de la especie fosfato resultó de 40,3%.

La menor remoción de Pb^{2+} , cuando la concentración de la especie fosfato es mayor (0,01 y 0,1 mol/L) y el pH es menor, pudiera deberse a que a estas concentraciones mayores de la sal y el menor pH, la presencia de los iones NH_4^+ y H^+ debe ser considerada pudiéndose dar un efecto competitivo por los sitios de adsorción sobre la superficie de la goethita modificada *in situ* por la presencia de la especie fosfato, manteniéndose de este modo el Pb^{2+} en solución.

Evaluación de la adsorción de plomo sobre goethita en presencia de la especie fosfato HPO_4^{2-}

Con el objeto de observar el comportamiento del proceso de adsorción de plomo en presencia de otra especie fosfato, se procedió a llevar a cabo experimentos de adsorción en presencia de la especie HPO_4^{2-} . En base a los resultados anteriores, se seleccionaron como parámetros de trabajo los siguientes: Concentración de la sal de fosfato 0,001 mol/L y concentración del metal 300 mg/L.

En la Tabla 3 se observa el comportamiento del proceso de adsorción de plomo en presencia de la sal $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. En los resultados obtenidos se aprecia un incremento en la remoción del metal pesado cuando la especie aniónica está presente, solo que esta remoción resultó ligeramente inferior a la obtenida con la especie $H_2PO_4^-$ (ver Tablas 1 y 2).

Tabla 3.

Evaluación de la adsorción de plomo a 300mg/L sobre goethita en presencia de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (0,001 mol/L) para el sistema 2 (goethita-metal pesado-especie fosfato)

(goethita- Pb- HPO_4^{2-})(a)			
pH	mgPb ₀	mgPb _{rem} /g _{goethita}	% rem
3	15,1	8,76±0,01	57,7
4	15,1	10,12±0,01	67,4
5	14,9	10,9±0,01	73,5

Valor experimental de la concentración del metal pesado: (a) 300,84 mg/L

El incremento de los $mgPb_{rem}/g_{goethita}$ y del %remoción para la concentración de 300 mg/L del metal de plomo a un pH de 5 y a una concentración de 0,001 mol/L de la sal $NH_4H_2PO_4$ con respecto a la sal $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ bajo la misma concentración y pH fue de 0,7 y 2,3% respectivamente.

Según la literatura, se acepta generalmente que el plomo compite con otros cationes, tales como el cadmio, cobre y zinc por sitios de adsorción (10,34). Sin embargo, la literatura es ambivalente al considerar la importancia de la competencia de cationes tales como el sodio. Algunos autores citan efectos de competición significativos, mientras que otros han encontrado pequeños efectos, una razón por lo que la competición catiónica de este tipo ha recibido poca atención, es que se está generalmente de acuerdo en que los cationes monovalentes, tales como sodio y potasio no forman complejos superficiales de esfera interna y están localizados exclusivamente en la capa difusa y fase acuosa (35).

Por otra parte, se ha citado que el calcio y el sodio compiten con el plomo por los sitios activos superficiales de la goethita, pero solo a un pH de aproximadamente 5 y los iones sodio, calcio y magnesio también pueden ser adsorbidos por superficies minerales de óxido de hierro y afectan la carga en las capas superficiales del sólido, estas diferencias en las cargas afectan la adsorción de los metales pesados (36,37).

En términos generales se ha demostrado que efectivamente la goethita tiene propiedades de remoción tanto para metales pesados tipo M^{n+} como para la remoción de sodio, aunque para este catión tanto los miligramos de adsorción por gramo de goethita como el porcentaje de remoción de sodio resultan bajos 0,53 y 3,48% respectivamente (Boves, 2009) (12).

Isotermas de adsorción

En las Tablas 4 y 5 se reportan los datos de las isotermas de Langmuir y Freundlich, modelos que permiten simular el proceso de adsorción y comparar las capacidades de adsorción del sistema con y sin la presencia de la especie fosfato. Se observa también el proceso de adsorción a medida que cambia la concentración de la especie fosfato en el sistema.

Tabla 4.
Datos de la regresión lineal para las Isotermas de Langmuir y Freundlich

Sistema 2 (goethita-Pb- $NH_4H_2PO_4$)	Data Langmuir		Data Freundlich	
	Ecuación Lineal	r	Ecuación Lineal	r
0,001 M	$y = 0,029x + 16,71$	0,999	$y = 0,712x - 1,64$	0,998
0,01 M	$y = 0,035x + 20,38$	0,756	$y = 0,647x - 1,46$	0,964
0,1 M	$y = 0,048x + 24,56$	0,738	$y = 0,587x - 1,356$	0,937
Sistema 1 (goethita-Pb)	$y = 0,140x + 16,88$	0,997	$y = 0,344x - 0,383$	0,999

Tabla 5.
Comparación entre las constantes de las isotermas

Sistema 2 (goethita-Pb- $NH_4H_2PO_4$)	Isotherma de Langmuir		Isotherma de Freundlich	
	X_m (mg _{adsorbato} /g _{adsorbente})	K (L _{adsorbente} /g _{adsorbato})	K_f	n
0,001 M	34,48	$1,73 \times 10^{-3}$	0,199	1,401
0,01 M	28,57	$1,71 \times 10^{-3}$	0,233	1,540
0,1 M	20,08	$9,12 \times 10^{-4}$	0,259	1,702
Sistema 1 (goethita-Pb)	7,14	$3,86 \times 10^{-3}$	0,681	2,909

Como puede observarse en los resultados de la Tabla 4, se obtiene una buena correlación en ambos modelos (Langmuir y Freundlich) en el sistema sin la presencia de la especie fosfato (sistema 1) y en el sistema 2 cuando la especie fosfato está más diluida.

De acuerdo con los resultados obtenidos se observa una mayor capacidad de sorción del sistema con la especie fosfato que cuando la misma está ausente (34,48 *versus* 7,14 mgPb/g_{adsorbente}).

Por otro lado, a mayor concentración de la especie aniónica, el modelo de Freundlich parece simular mejor el proceso de adsorción obteniéndose

valores de n que indican que existe una buena adsorción entre el adsorbente y las especies químicas sorbidas sobre la superficie de la goethita.

Efecto del orden de adición de las especies problema en la adsorción de plomo sobre goethita

En los experimentos de adsorción se utilizaron dos sales, una proporcionó el anión tipo fosfato ($NH_4H_2PO_4$; $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) y la otra aportó el ion del metal [$Pb(NO_3)_2$]. Se evaluó de forma adicional, el orden en el cual se adicionaron

las diferentes soluciones a la goethita, dando esto origen a los sistemas siguientes: sistema 2 referido como (*goethita-metal pesado-especie tipo fosfato*), sistema 3 denotado como (*goethita-especie tipo fosfato-metal pesado*); Sistema 4 denotado como (*goethita-metal pesado-especie tipo fosfato*).

Se ha reportado en la literatura, la adsorción de la especie aniónica tipo fosfato (H_2PO_4^-) sobre la goethita cuando sustancias como oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), acetato (CH_3COO^-), o citrato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$) están presentes.

Se estudió el orden de adición de estas sustancias y se llegó a la conclusión que existe una correlación entre el orden de adición y la adsorción de la especie fosfato sobre el mineral (38). En el caso particular de la presente investigación, se decidió variar el orden de contacto de las especies involucradas en este trabajo para determinar si también existe una correlación en el orden de adición de los iones problema y la adsorción de estas especies sobre la goethita.

Tabla 6.
Remoción de plomo a 300 mg/L en los sistemas 2, 3 y 4 a distintas concentraciones de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y a distintos pHs

Concentración de Pb 300 mg/L ^(b)							
Concentración de la sal $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = 0,1 \text{ mol/L}$							
pH	mgPb _o	Sistema 3 (<i>goethita-NH₄H₂PO₄</i>)-Pb		Sistema 4 (<i>goethita-Pb</i>)-NH ₄ H ₂ PO ₄		Sistema 2 (<i>goethita-Pb-NH₄H₂PO₄</i>)	
		mgPb _{rem} /g _{goethita}	%rem	mgPb _{rem} /g _{goethita}	%rem	mgPb _{rem} /g _{goethita}	%rem
3	15,0	4,56±0,01	30,7	4,98±0,01	33,9	5,13±0,01	34,7
4	14,9	4,73±0,01	31,5	4,80±0,01	31,6	4,98±0,01	32,9
5	15,1	5,82±0,01	39,6	5,77±0,01	38,6	6,04±0,01	39,6
Concentración de la sal $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = 0,01 \text{ mol/L}$							
4	15,2	6,56±0,01	44,2	6,80±0,01	44,9	7,16±0,01	47,0
5	14,9	6,78±0,01	45,9	6,86±0,01	45,0	6,90±0,01	45,2
6	15,1	7,26±0,01	47,9	7,53±0,01	48,8	7,89±0,01	52,4
Concentración de la sal $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = 0,001 \text{ mol/L}$							
4	15,1	9,68±0,02	60,2	10,2±0,01	67,8	9,83±0,02	65,6
5	15,4	11,0±0,01	71,2	11,0±0,01	71,3	11,6±0,03	75,8
6	14,9	11,5±0,04	76,8	11,8±0,02	78,2	11,8±0,04	78,9

(b)Valores experimentales de la concentración del metal a las concentraciones de la especie tipo fosfato 0,1; 0,01 y 0,001: 299,4 mg/L, 300,9 mg/L y 301,2 mg/L, respectivamente

En la Tabla 6 se reporta el estudio del orden de adición de las sales problema en la adsorción de plomo sobre goethita, utilizando la sal tipo fosfato $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Se correlacionan datos de los sistemas 2, 3 y 4, variando la concentración de la sal tipo fosfato a diferentes pHs. Se reporta el caso para una concentración de plomo de 300 mg/L.

Los valores reportados para los sistemas 2, 3 y 4, de los miligramos de plomo removido por gramo

de goethita y porcentajes de remoción, mostraron solo ligeras diferencias para cada una de las concentraciones tanto de la especie aniónica como del metal pesado a los distintos pHs evaluados.

De este estudio se concluyó que el orden de adición de las sales problema a la superficie mineral, no parece afectar mayormente el proceso de adsorción. Resultados similares se obtuvieron para una concentración de plomo de 100 y 500 mg/L, así

como para el sistema donde se utiliza la sal de fosfato $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Los resultados para la sal $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ nuevamente resultaron ligeramente superiores a los de la sal $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Esta observación resulta interesante aunque no se consiguieron estudios reportados en la literatura que ilustrasen las causas de esta observación experimental, quedando en el momento abierta una explicación que fundamente los resultados obtenidos.

No se encontraron estudios en donde se evaluara el orden de adición entre (*goethita-metal pesado-especie aniónica*) o (*goethita-metal pesado-especies fosfato*), por lo que este trabajo resulta novedoso respecto a este punto.

Conclusiones

La presencia de las especies tipo fosfato H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} mejoran considerablemente la remoción de plomo sobre goethita. A medida que disminuye la concentración de la especie fosfato y aumenta el pH, aumenta la adsorción de plomo por la goethita, lo cual pudo correlacionarse con la alta afinidad de la especie fosfato por la goethita y a la disminución del PZC una vez que esta especie está adsorbida, de tal modo que a pH por encima de un PZC aproximado de 5,1; la carga superficial es negativa mejorándose de este modo la sorción de plomo. A concentraciones mayores de la especie aniónica es posible que exista una competencia de los iones plomo con especies como NH_4^+ o el H^+ los cuales están presentes en mayor concentración a medida que aumenta la concentración de la sal $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ o disminuye el pH. Al comparar el orden de contacto de las sales de la especie tipo fosfato y del metal con la superficie mineral, se encontraron ligeras diferencias en cuanto a la remoción del metal pesado si este elemento es tomado en cuenta en el proceso de adsorción.

Agradecimientos

Los autores agradecen ampliamente el soporte financiero para esta investigación del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia, a través del proyecto CONDES-CC-0550-10, titulado “Efecto de la presencia de

aniones en la remoción de metales por un sorbente de bajo costo”.

(Footnotes)

1 mgPb₀ significa miligramos de Pb de la solución inicial

2 mgPb_{rem}/g_{goethita} significa miligramos de Pb removido por gramo de goethita

Referencias bibliográficas

- GRASSO, D.; BUTKUS, M.; O’SULLIVAN, D.; NIKOLAIDIS, N. *Water Research*. 31 (12): December. 3045-3056. 1997
- BAILEY, S.; OLIN, T.; BRICKA, R., ADRIAN, D. *Water Research*. 33 (11): 2469-2479. August 1999.
- PETRANGELI, M.; SAURINI, T.; BIANCHI, A.; MAJONE, M.; BECCARI, M. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 43 (17): 5032-5041. 2004.
- JÄRUP, L. *British Medical Bulletin*. 68.167-182. 2003
- O’REILLY, S.; HOCELLA, M. Jr. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67 (23): 4471-4487. 2003.
- ENGER, E.; BRADLEY, S. *Ciencia ambiental. Un estudio de interrelaciones*, Mc Graw Hill Interamericana editores, S.A. Ciudad de México (México). 239-440. 2006.
- RODRÍGUEZ, A.; ESPINAL, G. *Ciencia y sociedad*. 33 (4): 595-607. 2008.
- YUCRA, S.; GASCO, M.; RUBIO, J.; GONZALES, G. *Rev. Peru. Med. Exp. Salud Pública*. 25 (4): 394-402. 2008.
- MUHAMMAD, A.; KARAMAT, M.; WAJID, A. *International Conference on Food Engineering and Biotechnology*. 9. 60-68. 2011.
- PERIC, J.; VUKOJEVIC, N. *Water Research*. 38 (7): 1893-1899. 2004.
- MOHAN, D.; SINGH, K. *Water Research*. 36 (9): 2304-2318. 2002.

12. BOVES, M. Identificación y Optimización de los Parámetros y Procesos Involucrados en la Desalinización y Remoción de Metales Pesados con Arenas Venezolanas (para obtener el título de Doctora en Química). Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo-Estado Zulia. (Venezuela). 161 pp. 2009.
13. VILLALOBOS, M.; TROTZ, M.; LECKIE, J. *Journal of Colloid and Interface Science*, 268 (2): 273-287. 2003.
14. GUO, Z.; ZHAO, D.; ZHANG, S.; XU, J.; XU, D. *J Radioanal Nucl Chem*. 287 (2): 505-512. 2011.
15. CHENG, W.; HU, B.; ZHANG, H.; SHENG, G. *J Radioanal Nucl Chem*. 285 (2): 389-398. 2010.
16. LI, W.; ZHANG, S.; SHAN, X. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 293. 13-19. 2007.
17. GU, Z.; BÜYÜKSÖNMEZ, F.; GAJARAJ, S.; BEIGHLEY R. *Compost Science & Utilization*. 19 (3): 197-204. 2011.
18. SPEARS, B.; CARVALHO, L.; PERKINS, R.; ALEX KIRIKA, A.; PATERSON, D. *Water Research*. 40 (2): 383-391. January 2006.
19. GUZMAN, G.; ALCANTARA, E.; BARRON, V.; TORRENT, J. *Plant and Soil*. 159. 219-225. 1994.
20. PARFITT, R.; ATKINSON, R.; SMART, R. St. C., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39. 837-841. 1975.
21. PARFITT, R.; RUSSELL, J.; FARMER, V. *J. chem. Soc. Faraday I*. 72. 1082-1087 1976.
22. PARFITT, R.; ATKINSON, R. *Nature*. 264. 740 - 742.23 December 1976.
23. RAHNEMAIE, R.; HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W. *Langmuir*. 23 (7): 3680-3689. 2007.
24. DJAFER, M.; KHANDAL, R.; TERCE, M. *Colloids and Surfaces*. 54(3-4). 209-218. 1991.
25. PERSSON, P.; NILSSON, N.; SJOBERG, S. *Journal of Colloid and Interface Science*. 177(1): 263-275. 1996.
26. FERNÁNDEZ-BACA, C. Investigation of the effect of phosphate on iron (II) sorption to iron oxides (para obtener el título de Maestría en Ciencias civil y ambiental), Universidad de Iowa, Iowa. (Estados Unidos de América). 34 pp. 2010.
27. CABRERA, F.; DE ARAMBRARRI, P.; MADRID, L. TOCA, C. *Geoderma*. 26. 203-216. 1981.
28. JIANG, J.; ZENG, Z. *Chemosphere*. 53. 53-62. 2003.
29. WINGENFELDER, U.; NOWACK, B.; FURRER, G.; SCHULIN, R. *Water Research*. 39. 3287-3297. 2005.
30. SAMAD, H.; WATSON, R. *Water Research*. 55 (9): 46-54. 2012.
31. FARIA, R. Efecto del anión acetato en la remoción de Pb por un sorbente de bajo costo (para obtener el título de Licenciado en Química). Laboratorios de Química Ambiental I y II. Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo - Venezuela. 65 pp. Enero 2014.
32. BARGAR, J.; BROWN, G. Jr. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61 (13): 2639-2652. 1997.
33. GUNNERIUSSON, L.; LÖVGREN, L.; SJÖBERG, S. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58 (22): 4973-4983. 1994.
34. SWEDLUND, P.; WEBSTER, J.; MISKELLY, G. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 73 (6): 1548-1562. 2009.
35. BALISTRIERI, L.; MURRAY, J. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 46 (7): 1253-1265. July 1982.
36. PAGNANELLI, A.; BIANCHI, M. *Economic Geology*. 88. 1226-1236 .1993.
37. TANIGUCHI, K.; SAKURAI, G. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65. 694-703. 2001.
38. SHI, Z.; S.; LI, F.; YAO, S. *J. Adsorption Sci. & Tech.*, 28 (10): 885-892. 2010.



CIENCIA

Vol. 23 N° 2, Abril-Junio 2015

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada
en junio de 2015, por el **Fondo Editorial Serbiluz**,
Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*