

ADSORCIÓN DE METALES PESADOS SOBRE MAGHEMITA Y FERRIHIDRITA.

J. M. RIVAS RAMOS y V. CALA RIVERO.

Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. 28049 Madrid.

Abstract: Several aspects relative to the adsorption behaviour of Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn on two synthetic iron oxides, maghemite and ferrihydrite, are studied.

Removal of the different heavy metals by precipitation (no oxides present), is highly pH dependent and shows important differences among them. While 50% Pb and Cu are removed by precipitation at 6.53 and 6.82 pH values, respectively, the others studied metals remain in solution at these pH values.

Selectivity in the adsorption process of the different heavy metals on both adsorbent phases is noticed. This affinity can be related to the first hydrolysis constants order of the metals. With regard to the specific characteristics of the iron oxides, the surface area appears to be the main factor that controls the quantitative aspect of the adsorption process.

Resumen: Se estudian diversos aspectos relativos al comportamiento de adsorción de Cd, Co, Cu, Ni, Pb y Zn sobre dos fases sintéticas de óxidos de hierro: maghemita y ferrihidrita.

Se analiza la precipitación de especies hidróxido metálicas, en ausencia de fase adsorbente; este proceso es altamente dependiente del pH y muestra diferencias importantes entre los diversos metales estudiados. Así, mientras Pb y Cu precipitan en un 50% a pH 6.53 y 6.82, respectivamente, el resto de los metales estudiados permanece en solución a dichos valores de pH.

Se aprecia una marcada secuencia de selectividad en la adsorción de los diversos metales sobre ambas fases adsorbentes. Dicha ordenación puede relacionarse con la secuencia de valores de la primera constante de hidrólisis de dichos metales. El área superficial parece ser uno de los principales factores que controlan el aspecto cuantitativo del proceso de adsorción.

Palabras clave: Adsorción, metales pesados, óxidos de hierro.

INTRODUCCIÓN

Los óxidos de hierro pueden ser considerados importantes sistemas reguladores en la contaminación de suelos al ejercer un control significativo sobre las concentraciones de metales pesados en la solución del suelo. Uno de los principales mecanismos de asociación de me-

tales pesados y demás elementos de transición hacia los óxidos de hierro, es el de adsorción.

Existen una serie de parámetros relacionados con propiedades de la superficie de estos óxidos, que pueden tener una importante incidencia sobre su capacidad de adsorción. Entre ellos pueden citarse su punto cero de carga y área superficial (Borggard, 1983). Además pue-

den existir otros factores relativos a las características estructurales de estas fases adsorbentes, tales como el tamaño del cristal y el grado de cristalinidad (Ainsworth et al., 1985), que pueden influir, en mayor o menor medida, en el proceso de adsorción.

En el presente trabajo se estudia la adsorción de distintos metales pesados sobre dos fases adsorbentes de distintas características fisico-químicas y estructurales, maghemita y ferrihidrita. Ambos óxidos pueden aparecer en distintos tipos de suelos y han sido identificados como productos de la edafogénesis. Los metales pesados estudiados como adsorbidos, Pb, Cu, Zn, Ni, Co y Cd, fueron seleccionados en base a su distinta movilidad en suelos y por su importancia como micronutrientes y/o elementos potencialmente tóxicos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las fases sólidas estudiadas (maghemita y ferrihidrita de dos líneas) fueron sintetizadas cuidadosamente para evitar la aparición de impurezas que pudieran interaccionar posteriormente en el proceso de adsorción (Kinninburg et al., 1976). El proceso de síntesis de estos óxidos se resume a continuación.

La maghemita ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$) se preparó a partir de una disolución 3M FeCl_3 utilizando como agente precipitante hidracina 3M. La hidracina fue añadida gota a gota hasta aparición de un denso precipitado negro de magnetita (Fe_3O_4). El precipitado se lavó repetidas veces hasta la eliminación de cloruros (reacción negativa con solución 10^{-3} N AgNO_3). El material se secó al aire durante tres días, a lo largo de los cuales éste fue empardeciéndose paulatinamente (cambio de fase Fe_3O_4 a $-\text{Fe}_2\text{O}_3$). Para asegurar el cambio total de fase magnetita a fase maghemita, el material seco y finamente pulverizado fue expuesto durante diez días a una atmósfera saturada de agua a 50°C .

La ferrihidrita de dos líneas se preparó a partir de la mezcla de disolución de FeCl_3 y

NaOH con una relación $\text{Fe}/\text{OH} = 3.0$, a temperatura ambiente. La fase precipitada, de color rojo intenso, se lavó repetidas veces con agua destilada hasta la eliminación total de cloruros, según procedimiento anterior. El precipitado se secó al aire durante cinco días. Posteriormente a su preparación, se procedió a caracterizar la naturaleza de las fases adsorbentes obtenidas. Para ello, en primer lugar se realizó su identificación mediante difracción de rayos X. La indexación del diagrama de rayos X de la maghemita permitió establecer un parámetro de red $a = 8.344 \text{ \AA}$, lo cual indica la ausencia de fase magnetita (con parámetro de red $a = 8.39 \text{ \AA}$) (Gast, 1977).

La determinación del punto cero de efecto salino (PZSE), (Sposito, 1984) fue realizada a través de curvas de valoración potenciométrica mediante localización del punto de intersección de dos curvas de valoración obtenidas a diferentes concentraciones de electrolito indiferente (no adsorbido específicamente por la superficie del óxido ni incorporado a la superficie del mismo, Gast, 1977). Se utilizó el método propuesto por Van Raij y Peech, 1972, empleando como soluciones electrolito NaClO_4 0.01 M y 0.265 M. La Fig. 1 refleja las curvas de valoración y los valores experimentales de PZSE (6.6 para maghemita y 7.3 para ferrihidrita).

La superficie específica fue determinada mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller, 1938), en un equipo AUTOSORB, mediante degasificación previa de las muestras y posterior adsorción de nitrógeno a -196°C . Los resultados experimentales muestran unos valores de $92 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para maghemita y $180 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para ferrihidrita de dos líneas.

La interacción entre los metales pesados y las fases adsorbentes se realizó como se indica a continuación. Se prepararon soluciones de los distintos metales pesados a partir de sus correspondientes cloruros, utilizando reactivos Merck calidad para análisis. La concentración final de cada metal fue $5.3 \cdot 10^{-3}$ M. Las suspensiones de óxido metálico se prepararon partiendo de 5.0 g de maghemita y 2.5 g de ferrihidrita añadiendo

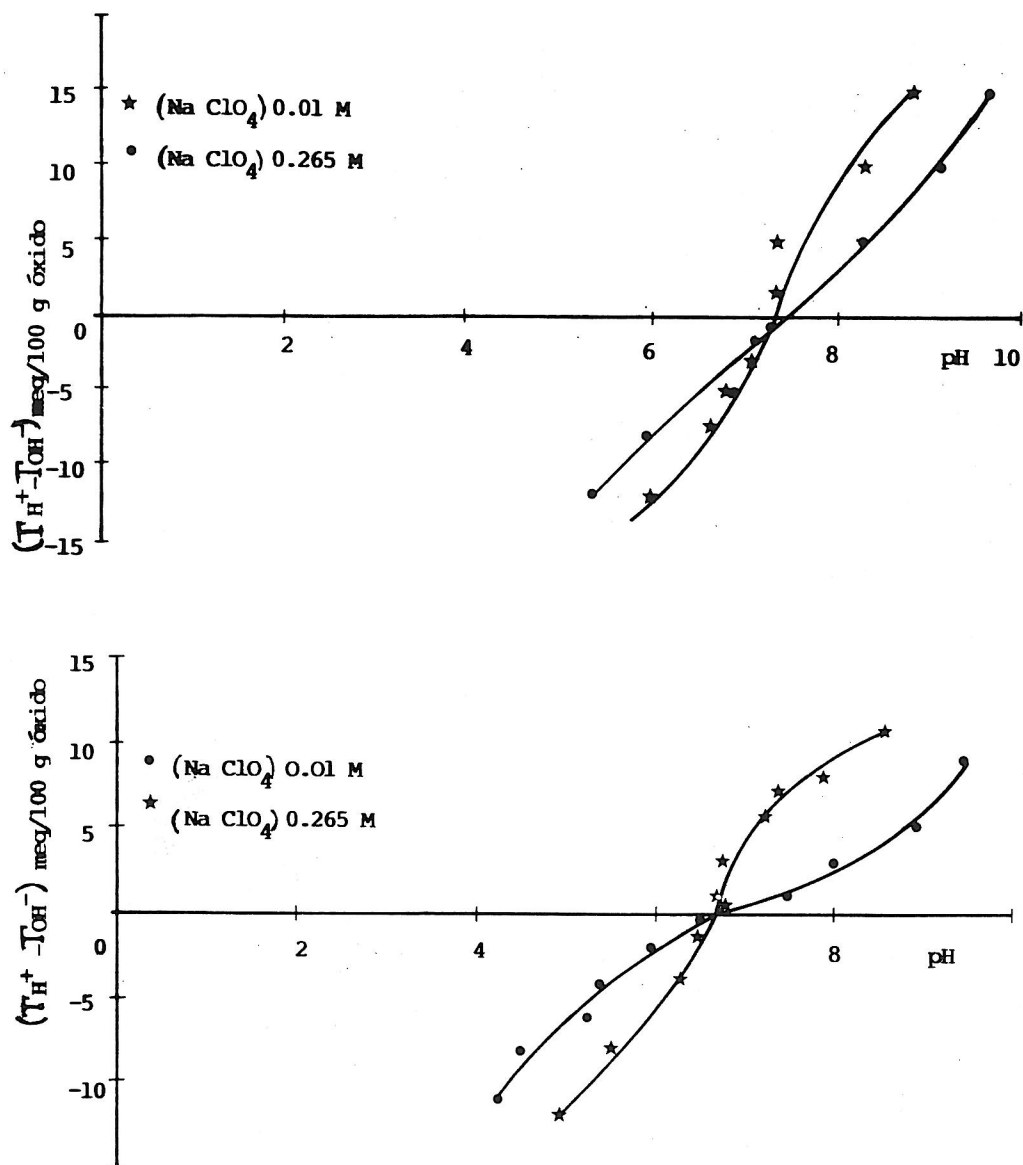


Fig. 1.- Curvas de valoración de H^+ frente a pH para maghemita y ferrihidrita, en presencia de diferentes concentraciones de $NaClO_4$.

en ambos casos 250 ml de agua destilada y manteniendo en continua agitación. Se utilizó doble cantidad de maghemita con objeto de que el número de posiciones de adsorción fuera del mismo orden para ambos óxidos.

El procedimiento de adsorción entre las suspensiones de óxidos y las disoluciones catiónicas se efectuó en frascos de polietileno a los que se añadió 5.0 ml de disolución $5.3 \cdot 10^{-3}$ M del cloruro metálico correspondiente, 2.0 ml

de solución electrolito 0.265 M NaClO_4 y 73 ml . de agua destilada. Se ajustó en cada caso el pH dentro de un rango determinado utilizando para ello soluciones diluidas de NaOH ó HClO_4 , llevando a volumen final con agua destilada. La concentración final de metal fue $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y la fuerza iónica de la suspensión $5.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. La interacción concluyó con una agitación durante un periodo de 18 horas, tiempo estimado suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción (Schulthess y Huang, 1990). A continuación se midió el pH en equilibrio de la solución y se procedió a centrifugar las muestras. En el líquido sobrenadante se determinaron las concentraciones de los distintos metales pesados, mediante espectrofotometría de absorción atómica.

El mismo procedimiento fue utilizado en ausencia de fase adsorbente para evaluar la posible precipitación de las especies catiónicas bajo las mismas condiciones experimentales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 2 describe la precipitación de los

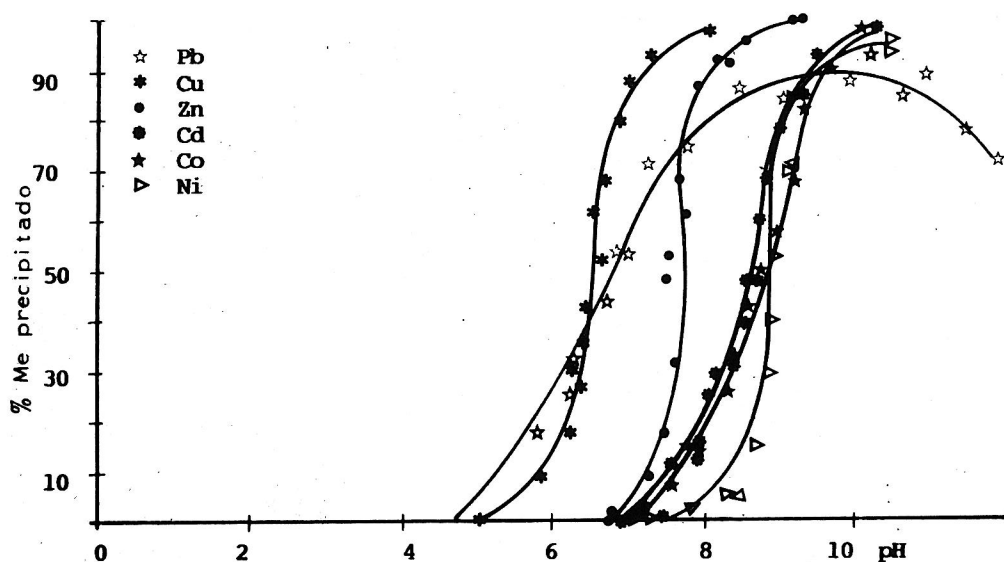


Fig. 2. Precipitación de metales pesados de la solución inicial en ausencia de fase adsorbente. Concentración de metal (M^{2+}) = $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Concentración de electrolito (NaClO_4) = $5.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

metales en ausencia de fase adsorbente. Estas curvas de precipitación muestran como característica común su alta dependencia del pH, si bien existen diferencias apreciables entre los distintos metales. Bajo las condiciones experimentales indicadas, el plomo, a excepción de los demás elementos, no llega a precipitar en su totalidad mostrando un máximo de 91.5%. Este hecho puede atribuirse a que la concentración inicial en solución es insuficiente con respecto a las condiciones de saturación a estos valores de pH, de acuerdo con Schulthess y Huang, 1990.

Se aprecia un orden generalizado en los valores de pH a los que se produce la precipitación de las especies metálicas. La consecuencia de estos datos experimentales puede ser de gran importancia a la hora de evaluar la adsorción de los distintos metales sobre las fases adsorbentes. Así, mientras plomo y cobre precipitaban en un 25% de su concentración inicial a pH 6.02 y 6.29, respectivamente, los demás cationes metálicos estudiados mantienen su concentración inicial en solución a estos valores de pH. La interacción entre los cationes metálicos en solución y las fases adsorbentes, bajo las condicio-

nes experimentales citadas, provoca una disminución del adsorbato en fase solución, lo que suele comunmente asociarse con un proceso de adsorción. Sin embargo, los resultados experimentales obtenidos ponen de manifiesto la importancia de la componente de precipitación de la propia especie metálica precipitada en este proceso. Corey (1981) puntualizó que la adsorción es un proceso bidimensional, y por tanto limitado por el área superficial disponible del adsorbente, mientras que la precipitación es un proceso tridimensional. Las figuras 3 y 4 describen gráficamente la relación entre el porcentaje de metal adsorbido y el pH.

Del análisis de ambas figuras se deduce, en primer lugar, la existencia de un orden de selectividad (Kinninburg et al. 1976) en la adsorción (Fig. 3 y 4) y/o precipitación de metales (Fig. 2) por las dos fases adsorbentes: $Pb > Cu > Zn > Ni > Co > Cd$, si bien se observan puntos de intersección entre las curvas correspondientes a Co, Ni y Zn sobre maghemita. Se aprecian diferencias

en las formas de las curvas tanto entre elementos como respecto a los dos adsorbentes. Así, unos elementos alcanzan el máximo nivel de adsorción en un intervalo de pH muy estrecho, incluso en una unidad de pH en el caso de de Zn sobre maghemita, mientras que otros alcanzan ese máximo nivel de adsorción precisando para ello un incremento de dos unidades de pH, caso de la adsorción de Ni sobre maghemita.

Uno de los factores considerados de mayor importancia a la hora de estudiar los procesos de adsorción de cationes metálicos sobre superficies de carga variables, es el punto cero de carga del adsorbente. Del análisis de las curvas de adsorción (Fig. 3 y 4) se desprende que la adsorción de Pb y Cu en maghemita y ferrihidrita se produce en su totalidad a valores del pH por debajo de los respectivos PZSE (6.6 y 7.3). La capacidad de adsorción de estos dos metales sobre superficies de óxidos de hierro a pH inferiores al punto cero de carga ha sido puesta de manifiesto por Cavallaro y McBride, 1984.

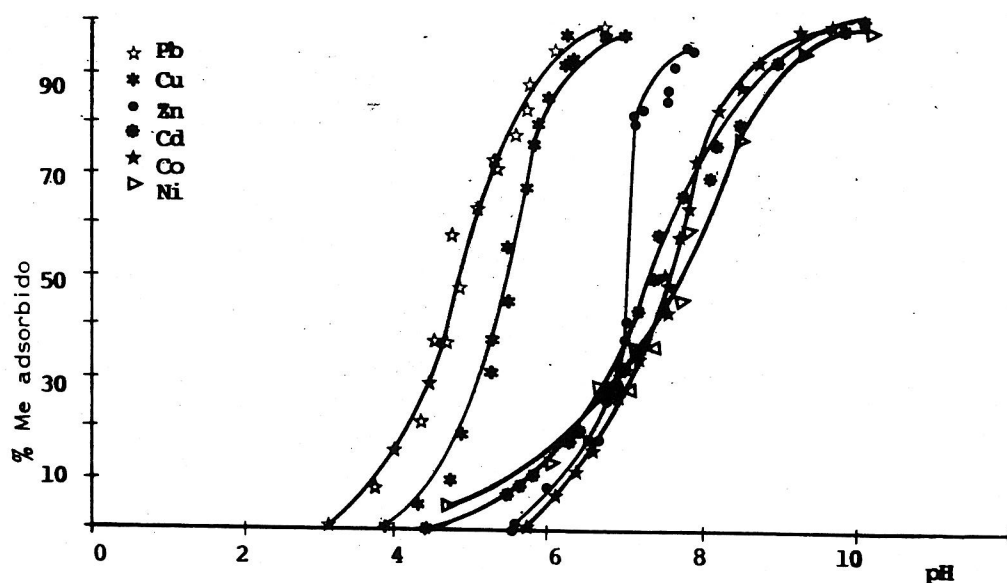


Fig. 3.- Adsorción de metales pesados sobre maghemita. Concentración inicial de metal (M^{2+})= $2.5 \cdot 10^{-4}$ M. Concentración de electrolito ($NaClO_4$)= $5.3 \cdot 10^{-3}$ M.

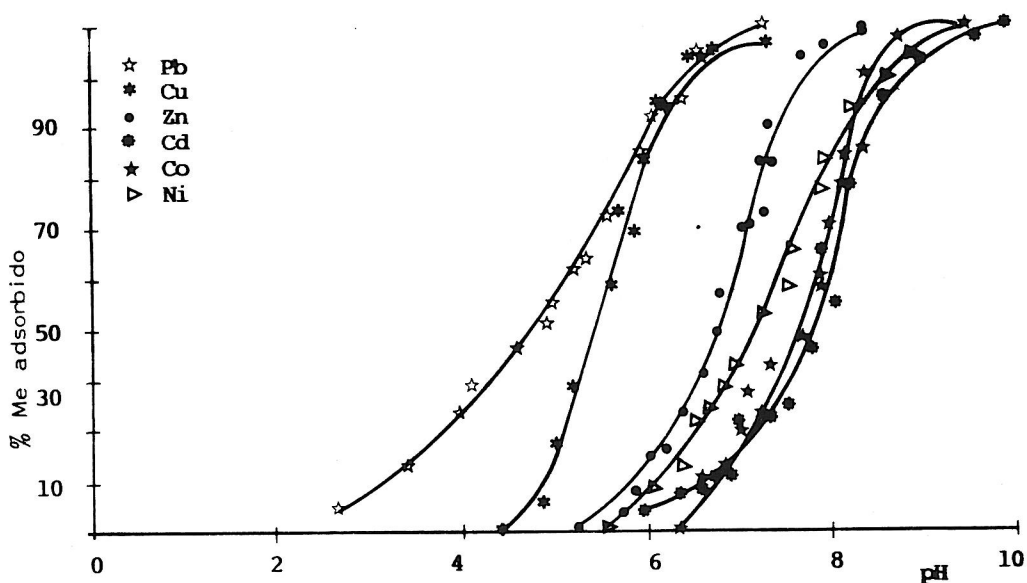


Fig. 4.- Adsorción de metales pesados sobre ferrihidrita. Concentración inicial de metal (M^{2+}) = $2.5 \cdot 10^{-4}$ M. Concentración de electrolito (NaClO_4) = $5.3 \cdot 10^{-3}$ M.

El resto de metales estudiados presentan un porcentaje variable de adsorción a los valores de los PZSE de los adsorbentes. Así, mientras que en maghemita a pH 6.6, Zn, Co, Ni y Cd aparecen adsorbidos aproximadamente al 25%, en ferrihidrita a pH 7.3 el Zn se encuentra retenido en un 75%, y Co y Cd en un 25% aproximadamente.

La adsorción de metales a valores de pH por debajo del PZSE ha sido justificada por la formación de par iónico con los grupos hidroxilo desprotonados de las superficies adsorbentes mediante la formación de complejos de esfera externa (Shindler, 1990). Estudios de adsorción de diversos cationes metálicos sobre superficies de óxidos de hierro realizados por este autor muestran que plomo y cobre encabezan la serie de estabilidad de complejos de esfera externa con estas superficies adsorbentes, lo que confirmaría nuestros datos experimentales.

En las figuras 3 y 4 se aprecia asimismo un fuerte incremento en el eje de adsorción en un estrecho rango de pH. Dicho incremento se produce por debajo de los valores de pH a los que la hidrólisis de estos metales comienza a ser significativa en soluciones diluidas (Lindsay, 1979), lo cual confirmaría la muy escasa contribución de la especie hidrolizada MeOH^+ , favoreciéndose por tanto los mecanismos de complejación de esfera externa propuestos por Shindler (1990).

Los restantes metales estudiados son adsorbidos en más de un 80% a pH por encima de los PZSE de los distintos adsorbentes. Dado que con el aumento del pH las concentraciones de las especies hidrolizadas MeOH^+ van incrementando en la solución, es factible pensar que en el proceso de adsorción de Zn, Co, Ni y Cd, estas especies hidrolizadas van a intervenir de modo más apreciable. En efecto, se

observa experimentalmente un orden en la selectividad de la adsorción que coincide con el orden de las constantes de hidrólisis, expresadas como pK_1 (McKenzie, 1980), de los metales estudiados, las cuales se muestran a continuación: $Pb(7.71) < Cu(8.00) < Zn(8.96) < Co(9.65) < Ni(9.86) < Cd(10.10)$.

Esto podría indicar la influencia de la especie hidrolizada en el proceso de adsorción puesta de manifiesto por diversos autores, entre ellos Barrow (1985) y McKenzie (1980), que demostraron la existencia de fuerte correlación entre las concentraciones de la especie $MeOH^+$ y las especies metálicas adsorbidas, cuando existe complejación de esfera interna.

Un factor de especial importancia en el proceso de adsorción es el área superficial de la superficie adsorbente. Se ha demostrado experimentalmente la correlación lineal entre la cantidad adsorbida de metal y el área superficial de distintos óxidos de hierro (Borggard, 1990). En la Fig. 5 se muestra una representación de la cantidad de metal adsorbido (en los rangos de máxima adsorción para cada metal) frente a la superficie específica de las fases adsorbentes estudiadas.

Se observa para todos los elementos una relación positiva muy acusada entre la cantidad de metal adsorbido y las superficies específicas de maghemita y ferrihidrita. Así, la ferrihidrita ($S_{esp.} = 180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) duplica la capacidad de sorción de la maghemita ($S_{esp.} = 92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), lo cual parece poner de manifiesto que en este tipo de óxidos la superficie específica juega un papel primordial en el proceso de retención de metales.

CONCLUSIONES

Se aprecia una marcada selectividad en la precipitación de las especies hidróxido metálicas, en ausencia de fase adsorbente.

La adsorción de Pb y Cu tanto en maghemita como en ferrihidrita se produce a pH inferiores a los respectivos PZSE de estos óxidos, y en los que previsiblemente la contribución de la especie hidrolizada $MeOH^+$ puede considerarse escasa. Zn, Co, Ni y Cd son adsorbidos por estos óxidos a valores de pH por encima de sus PZSE, y en este proceso parece adquirir una mayor importancia la participación de las especies hidrolizadas catiónicas.

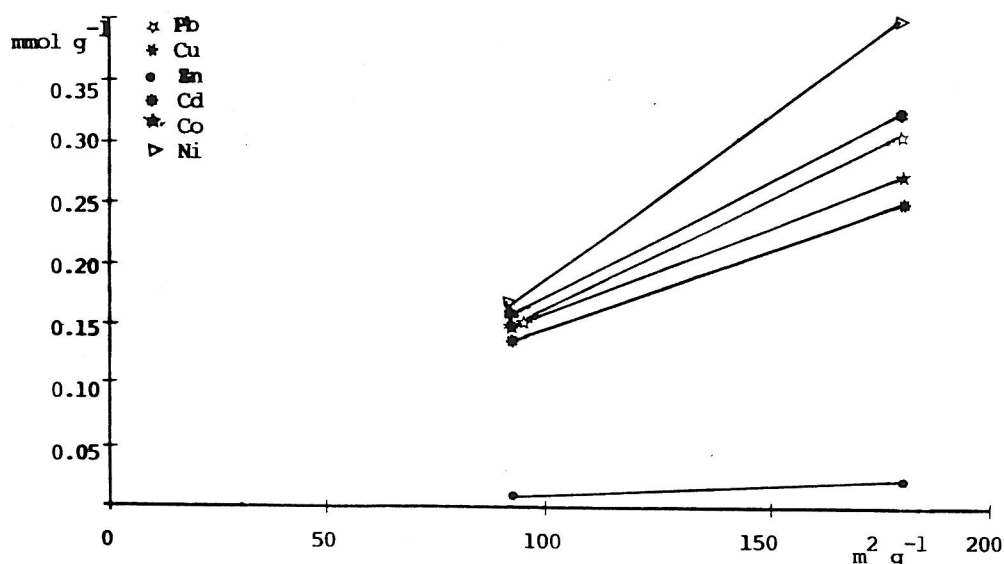


Fig. 5.- Adsorción de Pb, Cu, Zn, Cd, Co y Ni versus superficie específica.

Se observa una relación positiva entre la adsorción de todos los metales estudiados y la superficie específica de estos óxidos, corroborando la importancia de este factor en el proceso de retención metálica.

BIBLIOGRAFÍA

- Ainsworth, C.C., Sumner, V.J. (1985). Effect of aluminium substitution in goethite on phosphorous adsorption: I. Adsorption and isotopic exchange. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 1142-1149.
- Barrow, N.J. (1985). Reaction of anions and cations with variable charge soils. *Adv. in Agron.* 38, 183-230.
- Borggard, O.K. (1983). Effect of surface area and mineralogy of iron oxides on their surface charge and anion adsorption properties. *Clays Clay Miner.* 31, 230-232.
- Borggard, O.K. (1990). Dissolutions and adsorption properties of soil iron oxides. Royal Veterinary and Agricultural University. Copenhagen. 122 p.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319.
- Gast, R.G. (1977). Surface and colloid chemistry. In «Minerals in Soil Environments». J.B. Dixon and S.B. Weed. ed. *Soil Sci. Soc. Am. Madison.*
- Cavallaro, N., McBride, M.B. (1984). Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay. Effect of selective dissolution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 1050-1054.
- Corey, R.B. (1987). Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. M.A. Anderson, A.J. Rubin (ed.), 161-182. *Ann Arbor Sci. Publish. Inc. Michigan.*
- Kinniburgh, D.G., Jackson, M.L., Syers, J.K. (1976). Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metals cations by hydrous gels of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40, 796-799.
- Lindsay, W.L. (1979). *Chemical equilibria in soils.* John Wiley & Sons. New York. 449 p.
- Mckenzie, R.M. (1980). The adsorption of lead, and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Austr. J. Soil Res.* 18, 61-73.
- Schindler, P.W. (1990). Co-adsorption of metal ions and organic ligands: formation of ternary surface complexes. In «Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces». M.A. Anderson and A.J. Rubin eds.
- Shulthess, C.P., Huang, C.P. (1990). Adsorption of heavy metals by silicon and aluminium oxide surface on clays minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 679-688.
- Sposito, G. (1984). *The surface chemistry of soils.* Oxford University Press. New York. 234 p.
- Van Raij, B., Pech, H. (1972). Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36, 587-593.