

Adsorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} by variable charge lithologic materials from soils of Merida state, Venezuela

Fernando Millán^{1*}, José G. Prato^{2,5**}, Marlyn García¹,
Isidro Díaz^{3,5}, Jorge Sánchez Molina^{4,5}

¹Escuela Ingeniería Química, Instituto Universitario Politécnico Santiago Mariño, IUPSM, ext. Mérida. ²Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela. ³Departamento de Ingeniería Mecánica. Universidad Nacional Experimental del Táchira. San Cristóbal, Venezuela. ⁴Centro de Investigación de Materiales Cerámicos, Universidad Francisco de Paula Santander. Cúcuta, Colombia. ⁵Grupo de Investigación en Tecnología Cerámica, Universidad Francisco de Paula Santander. Cúcuta, Colombia. *fcarlosmillan@gmail.com, **pratoj@gmail.com

Abstract

The present work focus on the preparation of adsorption beds using variable charge oxidic material from soils of Mérida state, Venezuela, after thermal treatment up to 800°C during 3 h. X Ray diffraction shows presence of iron and aluminum oxides and little or no change in de material composition after thermal treatment. Specific surfaces of calcined materials, obtained from N_2 adsorption, range from 6 to 15 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ and pore volume between 70 and 140 $\mu\text{L g}^{-1}$. Adsorption vs pH of Cu^{2+} and Zn^{2+} was studied. The former shows maximum adsorption between pH 6 - 8. Unlike Cu^{2+} ions, Zn^{2+} ions show no significative changes. Columns experiments showed differential behavior with average adsorption of about 175.31 $\mu\text{mol g}^{-1}$ of Cu^{2+} ions and 334.75 $\mu\text{mol g}^{-1}$ of Zn^{2+} ions. These materials could serve for residuals treatment as well as for catalyst for NO_x conversion to N_2 .

Keywords: anfoteric oxides, ion adsorption, variable charge soils, copper, zinc.

Adsorción de iones Cu^{2+} y Zn^{2+} por materiales litológicos de carga variable provenientes de suelos del estado Mérida, Venezuela

Resumen

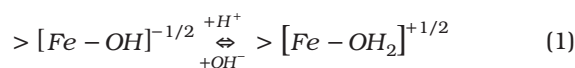
En el presente trabajo se prepararon lechos adsorbentes utilizando material oxidico de carga variable proveniente de suelos del estado Mérida, Venezuela, por medio de un tratamiento térmico a 800°C. Los difractogramas de rayos X confirman la presencia de óxidos anfóteros de hierro y aluminio y muestran poca o ninguna variación de la composición de los mismos debido al tratamiento térmico. Las superficies específicas de los materiales calcinados obtenidas por adsorción de N_2 son relativamente pequeñas y están en el rango de 6 a 15 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, volúmenes de poro promedio en el rango de 70 a 140 $\mu\text{L g}^{-1}$. Se estudió la adsorción de iones Cu^{2+} y Zn^{2+} en cada uno de los materiales en función del pH, el primero muestra un máximo de adsorción entre pH 6 y 8, mientras que el segundo no muestra variaciones importantes en las cantidades adsorbidas. El experimento de columnas mostró comportamiento diferencial con adsorciones promedio de 175,31 $\mu\text{moles g}^{-1}$ para el caso de los iones Cu^{2+} y de 334,75 $\mu\text{moles g}^{-1}$ para el caso de iones Zn^{2+} . Estos materiales así preparados podrían servir al tratamiento de residuales como en la preparación de catalizadores para la conversión de NO_x en N_2 .

Palabras clave: óxidos anfóteros, adsorción de iones, suelos de carga variable, cobre, zinc.

Introducción

Los óxidos de hierro y aluminio son la principal fuente de carga variable en los suelos tropicales como oxisoles, ultisoles, alfisoles, andisoles, por lo que se les conoce como “suelos de carga variable, SCV” [1]. Las características fisicoquímicas de estos suelos ha sido muy estudiada en los últimos 50 años, mostrando que éstos tienen una propiedad única que los diferencia de otros suelos y que se refleja en su comportamiento anfotérico [2].

El comportamiento anfotérico de estos óxidos le permite variar las cargas de su superficie o anularlas dependiendo de las condiciones fisicoquímicas del medio. Estos grupos oxidicos pueden disociarse o ser protonados, dependiendo del pH del medio, modificando las cargas superficiales de las partículas, pudiendo generar tanto adsorción de cationes como de aniones según [3, 4, 5]:



A pesar de que los óxidos de hierro y aluminio están presentes en todos los suelos, ellos se encuentran en mayor cantidad en suelos de carga variables ya que son uno de los productos finales del proceso de intemperización [3].

En el estado Mérida, Venezuela, existen suelos, pertenecientes a la formación Palmarito, altamente evolucionados con contenidos importantes de óxidos anfóteros de hierro y aluminio, que presentan limitaciones para el uso agrícola ya que estos óxidos deshidratados por el sol se endurecen irreversiblemente, formando corazas ferruginosas.

A pesar de que estos suelos han sido estudiados desde el punto de vista morfológico y edafológico [4], no se han encontrado trabajos específicos anteriores en relación a la utilización de estos suelos en la fabricación de lechos adsorbentes para la retención (adsorción) metales transicionales. Sin embargo, en una publicación anterior [6], se realizó el estudio de la adsorción de iones calcio sobre estos lechos preparados con algunos de estos materiales. Los resultados obtenidos motivaron a la continuación del estudio de estos materiales para la fabricación de lechos adsorbentes y sus posibles aplicaciones en diferentes áreas de la tecnología.

El objetivo del presente trabajo es investigar la aplicación de estos materiales a la preparación de lechos adsorbentes y su capacidad para la adsorción de iones transicionales como Cu^{2+} y Zn^{2+} y su posible utilización en el tratamiento de residuales de las industrias galvánicas de la región, aprovechando la propiedad de cargas variables superficiales de estos materiales.

Materiales y métodos

Los materiales litológicos utilizados se pro vienen de suelos de las zonas de Lagunillas, Los Guáimaras y El Vallecito, al sur de la ciudad de Mérida, estado Mérida, Venezuela. Los suelos son Aridisoles, desarrollados “*in situ*” sobre rocas sedimentarias con diferentes grados de metamorfismo y con alto grado de oxidación del hierro. La textura se midió por dispersión con hexa metafosfato (método Bouyucó), el pH se midió a la relación 1:1 suelo agua, la conductividad eléctrica se midió con un conductímetro marca Hanna modelo HC3010, la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó por el método del acetato de amonio a pH 7 y la materia orgánica se determinó por el método de Wakley Black [7]. La densidad aparente se midió en suelo perturbado mediante el método del terrón [7].

El hierro, el aluminio, el silicio y el titanio se determinaron por EAA después de digestión ácida de la fracción menor de 2 mm. La determinación del punto de carga neta cero (PCNC) se realizó por valoración potenciométrica en agua y KCl 1M descrita en la literatura [8, 9]. La superficie específica y el volumen promedio de poro de los materiales calcinados se determinaron por adsorción de N_2 y la macroporosidad se midió por absorción de agua según procedimiento descrito por Foth [10]. La composición se determinó por DRX (sobre polvo, Difractómetro Phillips X'Pert con radiación monocromática $K\alpha$ -Cu y base de datos programa X'Pert High Score Plus).

La preparación del lecho adsorbente, el tratamiento térmico y la metodología del experimento de columna han sido descritas en la literatura [6, 11]. La dependencia de la adsorción con el pH y así como los experimentos de columna, se estudiaron en condiciones isotérmicas, con soluciones *buffer* en el rango de 2 a 12, 10 g de material y 30 mL de solución 0,1 M del ion respectivo. Las

cantidades de Cu^{2+} y Zn^{2+} se determinaron por volumetría de formación de complejos a pH 10 y 7 respectivamente, utilizando EDTA como titulante y Negro de Eriocromo T como indicador [12].

Resultados y discusión

Estudios sobre los materiales

En la Tabla 1, se reportan los valores de algunos parámetros fisicoquímicos importantes en la caracterización de los materiales estudiados. Las texturas van desde Franco arenoso (Lagunillas), Franco (Vallecito) y Arenoso francoso (Los Guáimaras), con capacidades de intercambio bajas y un muy bajo contenido de materia orgánica. La baja conductividad eléctrica indica que hay efectos despreciables de salinidad, además de indicar la insolubilidad de los materiales, que básicamente son cuarzo y óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio y titanio insolubles (Tabla 2).

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de los materiales crudos y calcinados. No se observan cambios significativos en los difractogramas de ambas fases lo que significa que los materiales presentan alta resistencia al trata-

miento térmico. El componente mayoritario es el cuarzo y el resto son minerales de hierro y aluminio (sesquióxidos).

En la Tabla 3, se presentan los resultados del análisis de adsorción de N_2 para la superficie específica y volumen promedio de poro, así como el ancho y diámetro de los mismos. Las superficies específicas obtenidas para los lechos calcinados son bajas, lo que limitará la capacidad de adsorción y en el caso del material de los Guáimaras, el calcinado reduce ésta 2 veces en comparación con el material crudo, sin embargo, el volumen y ancho promedio de poro se incrementa, lo que puede favorecer la adsorción por dar mayor cabida a la solución dentro del mismo.

Estudio de adsorción

En la Figura 2 se muestran las adsorciones de los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} en función del pH. Se observa un comportamiento diferencial marcado en la adsorción de ambos iones. La adsorción de los iones Cu^{2+} es más dependiente del pH y es máxima entre pH 6-8, donde la adsorción es del 83%. Por otro lado, los iones Zn^{2+} tienen una variación menos marcada con un máximo de adsorción a

Tabla 1
Caracterización de los materiales sin calcinar

Material	Color*	d_{ap} (g cm^{-3})	Textura (%)**			CIC (cmol (+) kg^{-1})	pH	PCNC	C E (dS m^{-1})
			A	L	a				
Lagunillas	10R 3/6	1,18	54,00	44,00	2,00	13,40	7,66	6,66	0,18
Vallecito	10YR 8/2	1,29	45,00	33,00	2,00	13,77	4,63	7,30	0,07
Guáimaras	10YR 8/1	1,28	74,00	24,00	2,00	6,76	6,57	6,63	0,23

* Tabla Munsell (muestras secas)

** A = arena, L = limo, a = arcilla.

Tabla 2
Composición de los materiales sin calcinar

Material	Materia Orgánica	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2
Lagunillas	0,40	12,42	26,61	55,29	0,34
Vallecito	0,25	5,52	17,01	75,71	0,62
Guáimaras	0,35	6,27	21,54	63,68	0,33

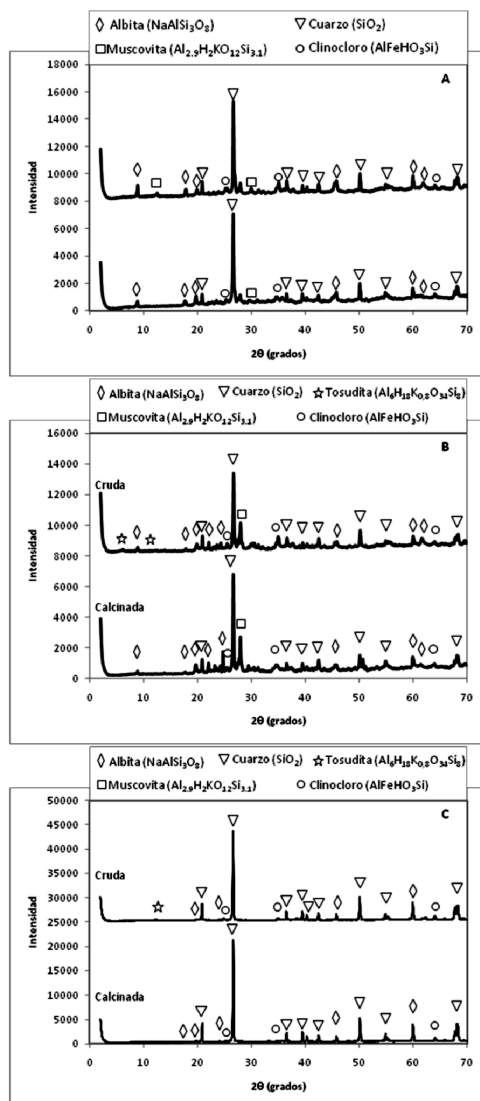


Figura 1. Difractogramas del material crudo y calcinado. A: Lagunillas, B: Guáimaras, C: Vallecito.

pH 10, donde igualmente se presenta una adsorción del 83%.

En la Figura 3 se pueden observar los milimoles de Cu^{2+} y Zn^{2+} adsorbidos en función del tiempo. Las cinéticas son similares para todos los casos: un primer proceso relativamente rápido de primer orden ($9,22 \text{ mg h}^{-1}$) y un segundo proceso del mismo orden pero de velocidad mucho menor, ($2,11 \text{ mg h}^{-1}$).

En la Figura 4, se muestran los experimentos de columna, donde se determina la cantidad de Cu^{2+} y Zn^{2+} en función del volumen de solución percolada por la misma con 250 gramos de lecho adsorbente. Si la columna es lo suficientemente larga y el flujo de percolación es lo suficientemente lento, entonces habrá tiempo para el establecer el equilibrio de la reacción de adsorción sobre la superficie del lecho. Se observa una adsorción inmediata en los primeros mililitros percolados un poco más pronunciada en el caso de los iones Cu^{2+} , luego de los cuales comienza el proceso de saturación de las superficies a volúmenes similares de solución percolada, tal como se puede observar en la Tabla 4.

Se puede ver de los resultados que los lechos preparados con los materiales de Lagunillas y el Vallecito presentan mejor afinidad por los iones Zn^{2+} . Sin embargo, el lecho preparado con el material de los guáimaras presentó afinidad similar por ambos iones.

Las adsorciones obtenidas están acordes con las reportadas por la literatura [13, 14], para la adsorción unitaria de iones de metales transicionales sobre los óxidos de hierro. En promedio se adsorbe entre 1,5 y 2 veces más iones Cu^{2+} que iones Zn^{2+} , salvo en el caso del lecho preparado con el material de los Guáimaras, el cual presen-

Tabla 3
Resultados del análisis de adsorción de N_2

Material	Parámetros			
	Superficie específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\mu\text{L g}^{-1}$)	Ancho del poro (Å)	Diámetro del poro (Å)
Lagunillas	33,82	140,06	165,65	74,60
Vallecito	14,70	91,60	249,31	97,33
Guáimaras	6,52	71,63	439,48	102,86
Guáimaras crudo	15,16	58,01	153,11	69,03

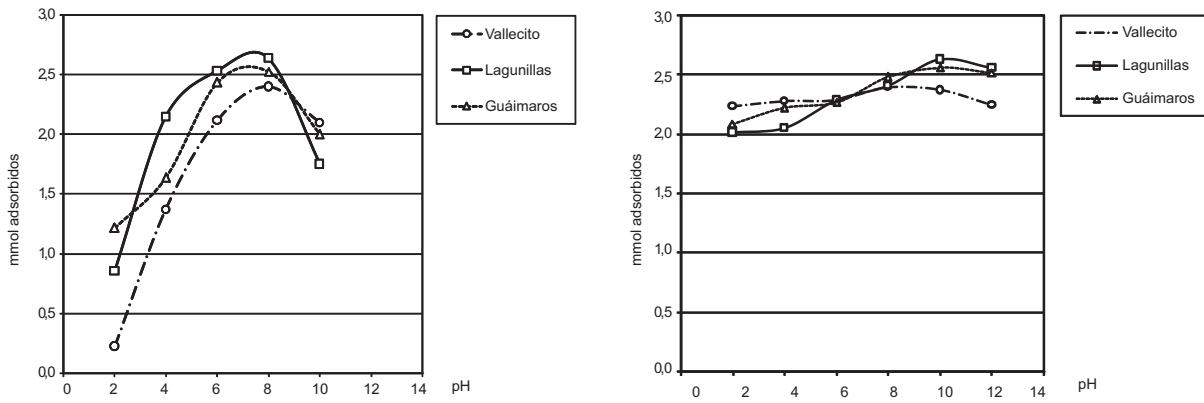


Figura 2. Adsorción de Cu^{2+} (A) y Zn^{2+} (B) en función del pH.

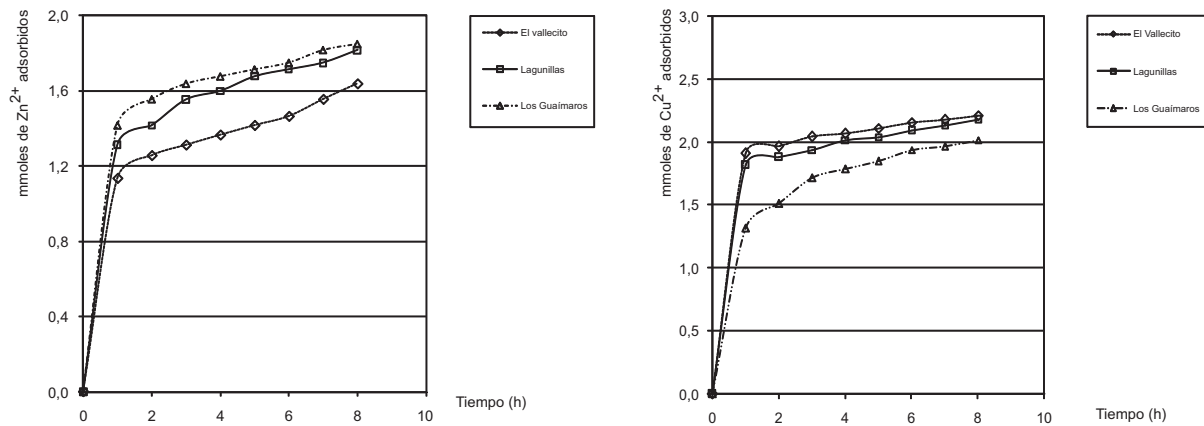


Figura 3. Adsorción vs tiempo en horas (cinética).

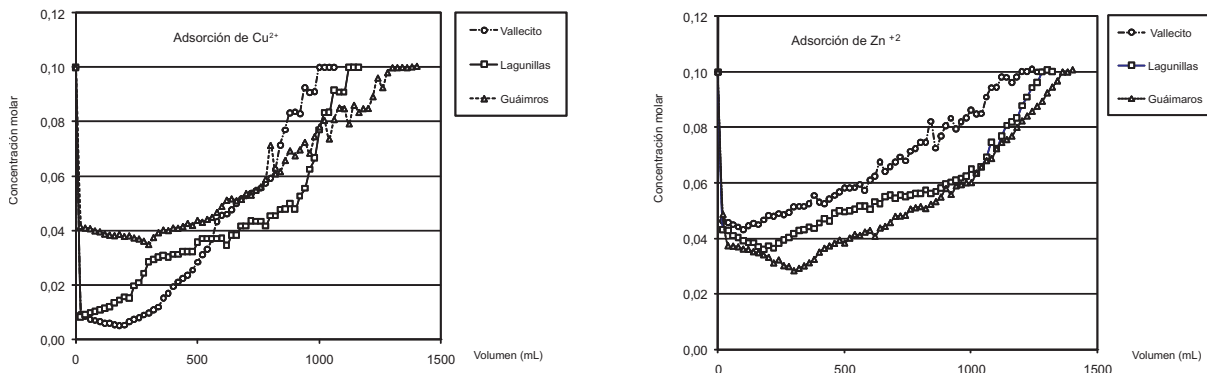


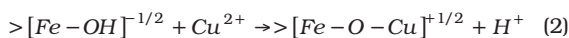
Figura 4. Experimento de columna.

Tabla 4
Resumen resultados experimento de columna

Ion	Material	Volumen. de saturación (mL)	mmol total adsorbidos	Adsorción unitaria $\mu\text{mol g}^{-1}$
Cu^{2+}	Vallecito	1062,19	84,485	337,90
	Lagunillas	1163,86	92,003	367,98
	Guáimaras	1321,81	84,485	219,18
Zn^{2+}	Vallecito	1260,83	38,735	154,87
	Lagunillas	1340,57	58,483	233,84
	Guáimaras	1400,90	64,700	258,80

ta una afinidad similar para ambos iones. El experimento de columnas mostró adsorciones promedio (tomando en cuenta todos los lechos) de $308,35 \mu\text{moles g}^{-1}$ para el caso de los iones Cu^{2+} y de $215,84 \mu\text{moles g}^{-1}$ para el caso de iones Zn^{2+} .

A diferencia de los metales alcalino-térreos, los cuales se intercambian en la superficie del lecho por una adsorción no específica (intercambio catiónico), los metales transicionales tienden a la formación irreversible de covalencias directas (adsorción específica) entre el óxido y el metal transicional en complejos de esfera interna según la reacción [14, 15]:



La Electronegatividad del metal es un factor importante en cuanto a cuál metal traza se quimioadsorberá de manera preferencial. El metal más electronegativo debería formar una covalencia más fuerte con los átomos de oxígeno en la superficie del mineral. El cobre tiene una electronegatividad de 1,9 mientras que el valor para el zinc es de 1,6, por lo que el cobre debería quimioadsorberse preferencialmente ante el zinc.

Por otro lado, el enlace más fuerte debería formarse con el metal con una mayor relación carga/radio. Los radios covalentes para el cobre y zinc son 1,28 y 1,39 respectivamente, por lo que las relaciones carga/radio son 1,56 y 1,45. De esta manera, el cobre formaría una covalencia más fuerte.

En el caso del presente estudio, se sugiere que la interacción con la superficie oxidica es a través de una covalencia o adsorción específica ya que los experimentos muestran que la adsorción es muy rápida pero la desorción es muy len-

ta debido justamente a que la unión es difícil de deshacer, aún con ácido nítrico o amoníaco utilizados como extractantes. Sin embargo, la naturaleza del enlace entre el adsorbato y la superficie oxidica está por confirmarse en la continuación de estos estudios.

Si bien el lecho sería difícil regenerarlo, la quimioadsorción de los iones Cu^{2+} y otros metales transicionales sobre los lechos preparados, podrían servir de base para la fabricación de catalizadores para el tratamiento de efluentes, como puede ser la preparación de lechos catalíticos con Cu^{2+} y Zn^{2+} para la conversión de los NO_x a N_2 . En este sentido estudios realizados en la conversión de NO_x , muestran que muchos iones de intercambio (M^{2+}) pueden ser más o menos efectivos en la reducción de los NO_x , tanto para fuentes fijas como para fuentes móviles [16-18]. Igualmente estos lechos adsorbentes podrían ser de utilidad en el tratamiento de efluentes de la industria galvánica, en el tratamiento de aguas y como enmiendas a suelos contaminados con metales pesados para su adsorción irreversible.

Conclusiones

Los materiales litológicos estudiados están formados básicamente de cuarzo y óxidos anfóteros de hierro y aluminio de carga variable de muy baja solubilidad y muy poco contenido de materia orgánica. Esta composición le confiere propiedades refractarias lo que permite a su vez la preparación de lechos adsorbentes por calcinamiento y que pueden ser tratados con soluciones alcalinas o ácidas para generar adsorción catiónica o aniónica. Los lechos así preparados presentaron

una mayor afinidad por los iones Zn^{2+} sin embargo, la adsorción de iones Cu^{2+} es significativa.

La adsorción de los iones es de tipo específica, lo que está sugerido en la literatura para las interacciones de estos iones con estas superficies oxídicas anfóteras. La formación de una covalencia puede explicar la lenta desorción de los iones de la superficie.

Agradecimientos

Agradecemos al IUPSM, ext. Mérida por el apoyo institucional, a la Unión Europea y la UNET, a través del Proyecto "Fortalecimiento de la capacidad de gestión ambiental e interactiva de la Universidad Nacional Experimental del Táchira" (Laboratorio de Ingeniería Ambiental), al Laboratorio de Edafología (UNET), al Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Valencia-España. Al Ing. Francisco Lama por las recomendaciones acerca de la geología de las zonas muestreadas.

Referencias bibliográficas

1. Theng, B.K.G.: "Soils with variable charges", New Zealand Society of Soil Science, Lower Hutt. New Zealand, 1980.
2. Stoop, W.A.: "Ion adsorption mechanism in oxidic soils: implications for point of zero charge determination". *Geoderma*, Vol. 23, (1980) 303-314.
3. Qafoku N.P.; Van Ranst E.; Noble A. y Baert G.: "Variable charge soils: their mineralogy, chemistry and management". *Advances in Agronomy*. N° 84 (2004) 170-172.
4. Casanova E.: "Introducción a la ciencia del suelo", Ed CDCH, UCV, Caracas, 2005.
5. Sposito G.: "The operational definition of the zero point of charge in soils". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, N° 45 (1981) 292-297.
6. Millán F.; Prato J.G.; López Ma. A. y López L.: "Estudio de la retención de iones calcio por materiales térmicamente modificados provenientes de suelos de la región de San Juan de Lagunillas, estado Mérida, Venezuela". *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*; Vol. 32, N° 1 (2009) 48-54.
7. Gilaber de Brito J. y Nieves L.: "Manual de métodos para caracterizar perfiles de suelos", Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas, INIA, Maracay, Venezuela, 1990.
8. Melinton A.: "Fundamentos de química de suelos". Ed CDCH, UCV, Caracas, 1995.
9. Marcano-Martínez E. y McBride M.B.: "Comparison of the titration and ion adsorption methods for surface charge measurement in oxisols". *Soil Sci. Soc. Am. J.* N° 53 (1989) 1040-1045.
10. Foth H.D.: "Fundamentals of soil science", 8th ed., John Wiley & Sons, New York, 1990.
11. Fernández D.L.A.; Xavier A.R.B., Portugal I.; Da Silva F.A. and Silva C.M.: "Dynamic and equilibrium adsorption experiments". *J. Chem Educ.*; Vol. 82, N° 6, (2005) 919-923.
12. Kolthoff I.M. y Sandel E.B.: "Análisis químico cuantitativo", 5ta ed., Ed. Nigar, Buenos Aires, 1979.
13. Tan K.H.: "Principles of soil chemistry", 2nd ed., Ed. Marcel Dekker, London, 1993.
14. McBride, M.B.: "Environmental chemistry of soils", Ed. Oxford Univ. Oxford, 1994.
15. Sollins P.; Robertson G.P. y Uehara G.: "Nutrient mobility in variable and permanent charge soils". *Biogeochemistry*, N° 6, (1988) 181-199.
16. Uzcátegui A.A.: "Reducción catalítica de óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas", Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, España y Universidad de Los Andes, Venezuela. 2010.
17. Fritz, A., Pitchon, V., "The current state of research on automotive lean NOx catalysts", *Appl. Catal. B*, N° 13 (1997) 1-25.
18. Espinoza A.L.: "Control de la contaminación por compuestos contaminantes en agua y aire mediante reducción catalítica selectiva", Tesis de Grado. Universidad Nacional Experimental del Táchira, Venezuela. 2012.

Recibido el 8 de Junio de 2012

En forma revisada el 3 de Junio de 2013