

## EFFECTO DE LOS ANIONES $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ Y $\text{NO}_3^-$ EN LA REMOCIÓN DE CU POR EL MINERAL HEMATITA

Lic. Yulia Almary Wilbert Rangel<sup>1</sup>, Dra. Mirixa Beatriz Boves Bello<sup>\*1</sup>, Lic. Brinolfo Montilla<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad del Zulia. Facultad Experimental de Ciencias. Departamento de Química. Laboratorios de Química Ambiental I y II. Maracaibo. Estado Zulia. Venezuela. [bboves@luz.edu.ve](mailto:bboves@luz.edu.ve), [mirixab3@gmail.com](mailto:mirixab3@gmail.com)

<sup>\*</sup>Autor para la correspondencia. Email: [bboves@luz.edu.ve](mailto:bboves@luz.edu.ve), [mirixab3@gmail.com](mailto:mirixab3@gmail.com)

Recibido: 26-10-2017 / Aceptado: 29-12-2017

### RESUMEN

En esta investigación se estudió el efecto de los aniones  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  en la remoción de cobre por el mineral hematita, utilizando experimentos por carga. Se llevó a cabo un estudio comparativo de los sistemas de adsorción tomando como referencia el sistema con la presencia del anión nitrato. Como técnica de medición se empleó la espectrometría de absorción atómica con llama. Se variaron parámetros tales como: concentración del metal, concentración de los aniones y pH de la solución. También se emplearon dos métodos diferentes para introducir las especies iónicas al sistema de adsorción. En el método I, se adicionaron dos sales, una que aportó el anión y otra el metal, obteniéndose los mejores resultados para la remoción de cobre por la hematita, los cuales fueron:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $11,14 \pm 0,20$   $\text{mgCu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$ , 784,13 %incremento,  $\text{pH}=4,01$ ) >  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $9,85 \pm 0,31$   $\text{mgCu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$ , 681,74 %incremento,  $\text{pH}=5,05$ ) >  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $7,21 \pm 0,23$   $\text{mgCu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$ , 472,22 %incremento,  $\text{pH}=5,05$ ); la concentración del metal fue de 500 mg/L mientras que la del anión fue de 0,001 mol/L en todos los casos. En el método II, se adicionó una sola sal que aportó las especies problema, los resultados fueron:  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $1,63 \pm 0,02$   $\text{mgCu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$ , 29,37 %incremento,  $\text{pH}=5,08$ ) > sistema de referencia ( $1,26 \pm 0,03$   $\text{mgCu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$ ,  $\text{pH}=5,06$ ). El sulfato fue el anión común en ambos métodos, indicando que la forma en que se introducen las especies al sistema es importante, siendo el método I más efectivo que el método II. Considerando ambos métodos, se logró establecer el siguiente orden de efectividad en la remoción de cobre en hematita:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \gg \text{CH}_3\text{COO}^- \gg \text{SO}_4^{2-} \gg \text{NO}_3^-$ .

**Palabras clave:** Adsorción, Cu, especies aniónicas, hematita, remoción.

## EFFECT OF THE ANIONS $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ AND $\text{NO}_3^-$ ON THE REMOVAL OF CU BY HEMATITE ORE

### ABSTRACT

In this research was studied the effect of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  anions on the removal of copper by hematite ore, using batch experiments. It was conducted a comparative study of the adsorption systems considering the system with the presence of  $\text{NO}_3^-$  anion as a reference one. Flame atomic absorption spectrometry was used as a measurement technique. Parameters such as metal concentration, anionic species concentration and pH of the system were varied. Also two different methods were used to introduce the ionic species to the adsorption system. In method I were added two salts, one that brought the anion and the other metal, obtaining the best results for the removal of copper by hematite, which were:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$



( $11.14 \pm 0.20$  mgCu<sub>rem</sub>/g<sub>hematite</sub>, 784.13 %increase, pH=4.01) > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> ( $9.85 \pm 0.31$  mgCu<sub>rem</sub>/g<sub>hematite</sub>, 681.74 %increase, pH=5.05) > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $7.21 \pm 0.23$  mgCu<sub>rem</sub>/g<sub>hematite</sub>, 472.22 %increase, pH=5.05); the metal concentration was 500 mg/L while the anion was 0.001 mol/L in every system. In method II was added a single salt which supplied the problem ions, the results were: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $1.63 \pm 0.02$  mgCu<sub>rem</sub>/g<sub>hematite</sub>, 29.37 %increase, pH=5.08) > reference system ( $1.26 \pm 0.03$  mgCu<sub>rem</sub>/g<sub>hematite</sub>, pH=5.06). Sulphate was the common anion in both methods, indicating that the way in which species are introduced to the system should be taking into account. Method I was more effective than method II. Considering both methods, the following order of effectiveness has been established in the removal of copper by hematite: H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> >> CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> >> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> >> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

**Key words:** Adsorption, anionic species, Cu, hematite, removal.

## EFEITO DOS ÂNIONS H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> E NO<sub>3</sub><sup>-</sup> NA REMOÇÃO DE CU PELO MINERAL HEMATITA

### ABSTRACT

Nesta pesquisa se estudou o efeito dos ânions H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na remoção do cobre pelo mineral hematita, utilizando experimentação por carga. Se realizou um estudo comparativo dos sistemas de adsorção considerando como referência o sistema com presença do ânion nitrato foi empregada como técnica de medida a espectrometria de absorção atômica em chama. Foram variados os parâmetros analíticos como concentração do metal, concentração dos ânion e do pH da solução. Foram empregados métodos para introduzir espécies iônicas ao sistema de adsorção. No método I, se adicionaram sais, uma proporcionou o ânion e outra o metal, sendo obtidos os melhores resultados para a remoção do cobre pela hematita, os quais foram: H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ( $11,14 \pm 0,20$  mgCu<sub>rem</sub>/g<sub>hematita</sub>, 784,13% incrementou, pH=4,01) > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> ( $9,85 \pm 0,31$  mgCu<sub>rem</sub>/g<sub>hematita</sub>, 681,74% incrementou, pH=5,05) > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $7,21 \pm 0,23$  mgCu<sub>rem</sub>/g<sub>hematita</sub>, 472,22% incrementou, pH=5,05); a concentração do metal foi de 500 mg/L enquanto a do ânion foi de 0,001 mol/L em todos os casos. No método II, se adicionou só um sal que proporcionou as espécies problemas, os resultados foram SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $1,63 \pm 0,02$  mgCu<sub>rem</sub>/g<sub>hematita</sub>, 29,37% incrementou, pH=5,08) > sistema de referência ( $1,26 \pm 0,03$  mgCu<sub>rem</sub>/g<sub>hematita</sub>, pH=5,06). O sulfeto foi o ânion comum em ambos os métodos, indicando que a forma na qual se introduzem as espécies ao sistema é importante, o método I é mais efetivo do que o método II. Considerando ambos os métodos, se conseguiu estabelecer a seguinte ordem de efetividade na remoção de cobre em hematita: H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> >> CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> >> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> >> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

**Palavras chaves:** Adsorção, Cu, espécies aniônicas, hematita, remoção.

### 1. INTRODUCCIÓN

Una de las principales amenazas como fuente de contaminación es la presencia de iones de metales pesados, los cuales son producto de los residuos desechados de actividades industriales y metalúrgicas, a través de efluentes de agua que posteriormente son vertidos sobre los suelos, causando acumulación de estos metales, tanto en su superficie, como en las plantas y organismos vivos (Chakravarty y col., 2010). A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales pesados no sufren degradación microbiana o química y permanecen en el sitio durante un largo tiempo después de su introducción (Bolan y col., 2014; Mahar y col., 2015). Los metales o metaloides de preocupación inmediata son Al, As, Cd, Cr, Co,

Cu, Fe, Pb, Mg, Hg, Ni y Zn, comúnmente asociados con la contaminación y problemas de toxicidad (Rajendran y col., 2011; Salem y Akbary, 2011).

El cobre es considerado uno de los metales pesados con efecto nocivo para la salud y muchas formas de vida, liberado a partir de actividades industriales tales como el acabado de metal, galvanoplastia y las industrias eléctricas (Huang y col., 2007). La eliminación de este metal de las aguas residuales antes de su descarga en los sistemas acuáticos es extremadamente importante y merece una atención inmediata (Bajpai y Jain, 2010).

Se han desarrollado una serie de técnicas para la eliminación de metales pesados a partir de soluciones acuosas. Estos incluyen precipitación química, coagulación convencional, ósmosis inversa, intercambio iónico y adsorción (Boves, 2009); siendo esta última de gran impacto por su simplicidad, mayor eficiencia, bajo costo y fácil regeneración (Mustafa y col., 2010).

Se han desarrollado muchas investigaciones que emplean materiales fácilmente disponibles en la naturaleza o subproductos industriales para evaluar su capacidad como sorbentes ideales (Chowdhur y col., 2011). Los óxidos de hierro son especies minerales abundantes las cuales juegan un papel importante en una variedad de aplicaciones que van desde la geoquímica, estudios de corrosión, biomedicina y dispositivos magnéticos hasta la catálisis heterogénea y la fotocatálisis (Voloshina, 2017). Los procesos de sorción entre la superficie de estos óxidos y las especies presentes en medio acuoso son de gran interés pues estas determinan el control de la movilidad de contaminantes trazas y su biodisponibilidad. Adicionalmente, la sorción en óxidos e hidroxí-óxidos de hierro constituye una opción de remediación de suelos contaminados la cual permite reducir la fracción disponible del metal contaminante, especialmente en la zona de la raíz, y así reducir los riesgos asociados con su lixiviación, ecotoxicidad, absorción por la planta y exposición humana (Komárek y col., 2013).

La hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) es el óxido de hierro más estable bajo condiciones ambientales con propiedades semiconductoras. La hematita derivada del calentamiento de goethita puede tener un área de superficie elevada y favorecer su aplicación como adsorbente y soporte catalítico (Liu y col., 2013).

Estudios realizados previamente han demostrado que al introducir al sistema de adsorción especies aniónicas ocurre un incremento en la retención de metales pesados sobre la superficie de especies minerales, ya que, la reacción con los aniones cambia la carga en la superficie y el pH de la solución (Dimirkou y col., 2002; Antelo y col., 2015). La adsorción

de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en goethita se mejora en presencia de sulfato. Se observa un comportamiento similar en ferrihidrita (Swedlund y col., 2009). El acetato promueve el incremento en la sorción de  $\text{Pb}^{2+}$  en goethita y hematita (Faría, 2014; Montes de Oca, 2016), el sulfato mejora la sorción de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  en hematita (Méndez, 2017), mientras que especies tipo fosfato mejoran la sorción de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en goethita (López, 2014; López y col., 2015). El transporte de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en el suelo se ve afectado por el estado del fósforo del suelo. Parte de la explicación puede ser que el fosfato aumenta la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en los óxidos e hidroxio-óxidos de hierro del suelo, sin embargo, los detalles de estas interacciones son poco conocidos. El conocimiento de tales mecanismos es importante, por ejemplo, en evaluaciones de riesgos de sitios contaminados y en el desarrollo de métodos de remediación (Tiberg y col., 2013). Por lo anteriormente expuesto, se ha considerado estudiar la remoción de cobre en presencia de especies aniónicas sencillas tales como  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  por la especie mineral hematita, a fin de realizar comparaciones entre los sistemas para obtener la especie aniónica más conveniente, a la vez que se proporciona información útil que puede ser empleada en tratamiento de aguas contaminadas o residuales entre otros.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Reactivos

Se utilizaron reactivos de grado analítico. Las soluciones concentradas de cobre (1000 mg/L) se prepararon gravimétricamente a partir de la sal nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , Riedel–De Haen, 99% de pureza). El anión acetato fue proporcionado al medio a través de la sal acetato de amonio ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , Riedel–De Haen, 98% de pureza); para el anión fosfato diácido se utilizó dihidrógeno fosfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , Merck, 99% de pureza) y para el aporte del sulfato se utilizó sulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , Sigma-Aldrich, 99% de pureza). Una forma de aportar tanto el anión sulfato como el metal al sistema fue mediante la sal sulfato de cobre(II) ( $\text{CuSO}_4$ , Riedel–De Haen, 98% de pureza). Para la limpieza del material de vidrio se utilizó ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  al 65%).

Para elaborar la curva de calibrado se prepararon soluciones de cobre a las concentraciones de 0,1; 0,5; 1,0; 4,0; 7,0 y 10 mg /L a partir de una solución concentrada de 1000 mg/L de cobre, cuyas concentraciones se evaluaron por espectrometría de

absorción atómica con llama (FAAS, de su acrónimo en inglés “*Flame Atomic Absorption Spectrometry*”).

## 2.2. Materiales y Equipos

Se utilizaron matraces volumétricos de vidrio tipo A de 50, 250, 500 y 1000 mL (Pyrex o Kimax) para la preparación de las disoluciones y envases de polipropileno de 50 mL para almacenar las soluciones intermedias, los patrones acuosos de las especies de cobre estudiadas y para las diluciones de las muestras requeridas para el análisis espectrométrico. Para llevar a cabo las mediciones de los volúmenes se utilizaron micropipetas automáticas Gilson (Pipetman modelos P-100, P-200 y P-1000) y puntillas de polipropileno de grado *premium*. El pH de las disoluciones se midió a través del pH-metro marca Oaklon modelo pH 11 series. Se empleó una centrifugadora modelo DSC-50045D para separar el mineral de hierro y obtener el sobrenadante para su posterior medición. Para el secado de las muestras se utilizó una estufa (Mettler modelo U-30). La transformación térmica de fase de la goethita en hematita, se llevó a cabo en una mufla (Thermolyne Sybron modelo 1300) a 800 °C por 1 h. Se utilizó el espectrómetro de absorción atómica en el modo instrumental de llama, Perkin Elmer modelo 3110 para las mediciones de las absorbancias del elemento cobre a partir de soluciones acuosas empleando los parámetros siguientes: longitud de onda 324,8 nm, ancho de banda espectral 0,7 nm, tipo de llama aire-acetileno.

## 2.3. Muestras de suelo: procedencia y tratamiento

Las muestras de suelo se obtuvieron a través de un muestreo aleatorio estratificado previo, llevado a cabo en la Isla de Zapara, municipio Almirante Padilla, Estado Zulia-Venezuela. Se seleccionaron de 3 a 5 sitios en las cercanías de la ubicación geográfica 71° 33.635' de longitud oeste y 10° 58.042' de latitud norte y una elevación sobre el nivel del mar de 1,40 m.

Mediante un magneto de neodimio ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) con una potencia aproximada de 2000 gauss, se fraccionaron las muestras de suelo, este procedimiento permitió la obtención del mineral goethita; posteriormente se procedió al lavado del mineral obtenido, repetidamente con agua desionizada, y se llevó a la estufa a una temperatura de 60 °C para su secado (Boves, 2009).

La transformación térmica de fase de la goethita en hematita se llevó a cabo en la mufla a una temperatura de 800 °C durante una hora (Boves, 2009). Con el fin de aumentar la superficie de contacto del mineral y la solución problema, la hematita obtenida en el proceso de transformación de fase fue pulverizada utilizando un mortero de ágata y tamizada empleando un tamiz de 125 micrones.

#### **2.4. Estabilidad del cobre en las soluciones con presencia de los aniones problema**

Antes de llevar a cabo los experimentos de sorción, se verificó que efectivamente el ión cobre se mantenía en solución, a las diferentes concentraciones del metal, en presencia de las distintas especies aniónicas (fosfato diácido, acetato, sulfato y nitrato) y al variar el pH. Para este estudio se prepararon soluciones de 50 mL adicionando la(s) sal(es) correspondientes para el aporte de la especie aniónica de interés y el ión metálico cobre, y variando el pH, en el caso del anión fosfato se varió en un rango de 2-5, mientras que para el resto de los aniones el rango fue de 3-6. Las concentraciones del metal empleadas fueron: 100, 300 y 500 mg/L, mientras que las concentraciones del anión fueron las siguientes: 0,001, 0,010 y 0,100 mol/L. Luego de la lectura de las muestras mediante FAAS, se obtuvieron los miligramos de cobre en solución, los cuales se graficaron en función del pH, y las concentraciones de las especies químicas de interés.

#### **2.5. Experimentos de sorción**

Los experimentos de sorción empleados en el presente trabajo se denominan experimentos por carga ("*batch experiments*"), para los cuales se colocaron en agitación tubos con cantidades de adsorbente y solución conocida. Los experimentos de sorción empleados en la presente investigación se desarrollaron mediante dos métodos: el primer método utilizó dos sales, una que aportó el metal modelo cobre y la otra el anión problema (fosfato diácido, acetato o sulfato), estas sales se agregaron de forma simultánea al sistema. En el segundo método se usó una sola sal que aportó ambos iones, tanto el ion metálico  $\text{Cu}^{2+}$ , como la especie aniónica (sulfato o nitrato).

**Método I:** Se tomó aproximadamente 1g de hematita y se colocó en tubos cónicos de polipropileno, junto con 50 mL de una solución preparada a partir de una sal de nitrato de cobre que aportaría la presencia del ion metálico y de una sal, ya sea de fosfato diácido, acetato o sulfato de amonio que proporcionó la especie aniónica respectiva. Cabe destacar



que ambas sales fueron adicionadas de forma simultánea. Una vez preparadas las soluciones, se procedió a la agitación de las muestras durante un lapso de 16 horas (“overnight”). Al transcurrir el tiempo de agitación estipulado, las muestras se sometieron a centrifugación durante 20 minutos a 3000 revoluciones por minuto, para precipitar los sólidos suspendidos en la solución, finalmente se filtró la solución para su posterior medición. Las muestras fueron preparadas por triplicado y se variaron parámetros tales como la concentración del metal (100, 300 y 500 mg/L), la concentración del anión (0,001; 0,01 y 0,1 mol/L), y el pH de la solución, el cual fue empleado en un rango de 2-4 en el caso del anión fosfato diácido y de 3-5 para los aniones acetato y sulfato. Este método se aplicó para el sistema *hematita*-anión-Cu, y se comparó con el sistema hematita-Cu, a fin de llevar a cabo un análisis comparativo entre los sistemas con y sin presencia de los aniones problemas y entre los sistemas con presencia de aniones entre sí.

**Método II:** Para este método el procedimiento se llevó a cabo de la misma manera que para el método I, con la diferencia de que se empleó una sola sal de cobre que aportó tanto el ion metálico como la especie aniónica problema. Se utilizó la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  que aportó la especie  $\text{Cu}^{2+}$  y el anión  $\text{NO}_3^-$  y la sal  $\text{CuSO}_4$  que aportó la especie  $\text{Cu}^{2+}$  y el anión  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Al igual que en el método I se variaron condiciones tales como la concentración del metal (100, 300 Y 500 mg/L) y el pH del sistema (pH 3,00-5,00). Al culminar con ambos métodos se procedió a llevar a cabo un análisis comparativo, no solo de los sistemas con y sin presencia de aniones, sino entre los métodos de adición de las especies problema (metal y aniones) entre sí.

## 2.6. Validación del método analítico

La validación del método analítico empleado se llevó a cabo para demostrar la confiabilidad y reproducibilidad de los resultados obtenidos. Para la curva de calibrado correspondiente al elemento cobre, se utilizaron soluciones patrón con concentraciones de Cu de 0,1; 0,5; 1,0; 4,0; 7,0 y 10,0 mg/L.

La precisión de un método analítico se obtuvo por análisis múltiples de una muestra homogénea. El estudio de la precisión fue desarrollado en términos de la repetibilidad (análisis en la corrida) y reproducibilidad analítica (análisis entre corridas), determinándose en cada caso tanto la desviación estándar (DE) como la desviación estándar relativa (DER). La exactitud del método analítico puede determinarse a través de estudios de recuperación.

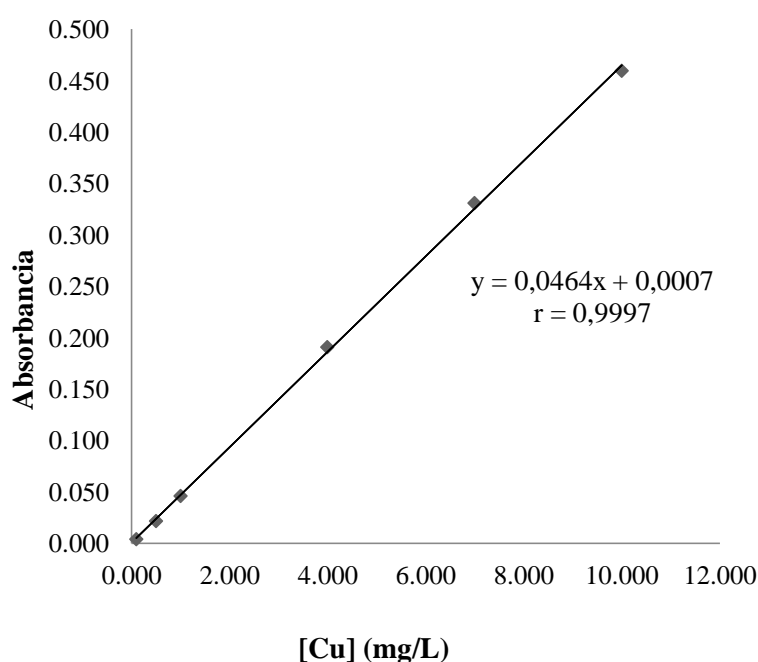
La recuperación de cobre en las muestras acuosas en presencia de los diferentes aniones problema, fue evaluada fortificando o enriqueciendo una muestra problema con concentraciones conocidas del analito bajo estudio. Se emplearon tres niveles de fortificación: alto, medio y bajo (0,50; 1,00 y 4,00 mg/L) (Cámara y col., 2004).

El estudio de las interferencias del tipo no espectral o de matriz, se llevó a cabo mediante el método de adición estándar. En este estudio se compararon las pendientes de las curvas de calibración de los patrones acuosos de cobre en una matriz de ácido nítrico con la obtenida por el método de adición estándar para el cobre en presencia de los diferentes aniones problema.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Validación del método analítico

El intervalo de concentraciones empleadas en la curva de calibrado para el elemento cobre, cumplió con el parámetro de linealidad, que se determinó por medio del cálculo del coeficiente de correlación ( $r$ ) con un criterio de aceptación entre 0,98 y 1,00 (ver Figura 1). Por lo que el modelo lineal se ajustó para estudiar la relación entre la absorbancia y la concentración. La detectabilidad metodológica arrojó los siguientes valores: límite de detección 0,065 mg/L, límite de cuantificación 0,215 mg/L; por otro lado, la sensibilidad o concentración característica ( $C_0$ ) del método empleado resultó de 0,092 mg/L



**Figura 1.** Curva de calibración para el elemento cobre por medio de FAAS



La precisión en términos de la repetibilidad y reproducibilidad analítica, mostró valores de  $\text{DER} \leq 5\%$ , por lo que el análisis de la precisión indica que los resultados se encuentran dentro del criterio de aceptación establecido. La recuperación de cobre en presencia del anión fosfato diácido, acetato y sulfato arrojó los porcentajes de recuperación promedio de cobre de 99,38%, 99,06% y 99,32% respectivamente. Los porcentajes de recuperación se encuentran dentro del rango analítico aceptado de  $100 \pm 5\%$ , lo que confirma la adecuada exactitud del método analítico empleado (Cámara y col., 2004). Los errores relativos entre las pendientes de las curvas de calibración y las de adición estándar arrojaron los siguientes resultados: 1,08%, 2,08% y 1,94% para el caso del cobre en presencia del anión fosfato diácido, acetato y sulfato respectivamente. En todos los casos se obtuvieron errores relativos  $\leq$  al 5%, de conformidad con el valor máximo aceptado para este parámetro analítico (Harvey, 2002). Lo cual indicia que no existen efectos de matriz significativamente importantes para la determinación de cobre en las diferentes muestras problema del presente estudio. La validación del método analítico demostró que el resultado final representa el contenido real del analito en las muestras.

### **3.2. Estabilidad del cobre en las soluciones con presencia de los aniones bajo estudio**

Antes de llevar a cabo los experimentos de sorción, se verificó que efectivamente el ion  $\text{Cu}^{2+}$  se mantenía en solución, a las diferentes concentraciones del metal, en presencia de las distintas especies aniónicas (fosfato diácido, acetato, sulfato y nitrato) y al variar el pH. Las concentraciones de cobre empleadas fueron 100, 300 y 500 mg/L. En el caso de la solución que contenía la especie fosfato diácido el intervalo de pH fue de 2,00-5,00; mientras que para las soluciones de acetato y sulfato el intervalo de pH utilizado fue de 3,00-6,00. Las concentraciones de las especies aniónicas fueron de 0,001; 0,01 y 0,1 mol/L para los experimentos llevados a cabo bajo el método I. También se evaluó la estabilidad del cobre en presencia del anión nitrato mediante los experimentos empleados en el método II, este último utilizado como sistema de referencia, empleando concentraciones de cobre de 100, 300 y 500 mg/L y un rango de pH de 3,00-6,00.

Los resultados obtenidos por medio de los experimentos llevados a cabo, demuestran la variación del comportamiento de la cantidad de cobre disuelto inicialmente en las diferentes soluciones a medida que varía el pH. En general se observa que los miligramos de cobre se mantienen prácticamente constantes en solución a valores de pH de 3,00-5,00 para el sistema en presencia del anión nitrato tomado como referencia. La cantidad en miligramos

de cobre disuelto en presencia de los iones acetato y sulfato se mantiene también constante en un rango de pH de 3,00-5,00 en cada una de las tres concentraciones del metal; experimentos similares desarrollados en el laboratorio se llevaron a cabo a pH 6, los resultados arrojaron una disminución de los miligramos de cobre por encima de este valor de pH, lo que indica un descenso en la estabilidad de este metal a partir de ese valor. De igual forma, se observó que el elemento cobre mostró estabilidad en presencia de la especie fosfato diácido en el rango de pH de 2,00-4,00, los valores obtenidos de los miligramos de cobre en solución disminuyeron por encima de un pH de 4,00, sin embargo, al aumentar la concentración a 1000 mg/L la mayor estabilidad se logró solo a un valor de pH de 3,00; pues por encima de este valor se produce la precipitación del metal.

### 3.3. Estudio preliminar de la sorción de $\text{Cu}^{2+}$ en presencia de las diferentes especies aniónicas

El efecto de las especies aniónicas fosfato diácido, acetato y sulfato en la remoción de cobre se determinó mediante los experimentos de sorción (experimentos por carga) llevados a cabo con el método I; mientras que empleando el método II los aniones sulfato y nitrato fueron introducidos al sistema de sorción, este último utilizado como sistema de referencia para ambos métodos. Todos los estudios realizados en este apartado fueron desarrollados a una concentración del metal de 500 mg/L y un tiempo de agitación de 16 horas. En la **Tabla 1** se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 1.** Resultados obtenidos para la remoción de cobre por el mineral hematita en presencia de los diferentes aniones problema

Sistema	Anión	pH	mgCu <sub>0</sub>	mgCu <sub>rem</sub> /g <sub>hematita</sub>	%remoción	%incremento
<b>Método I</b>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,01	24,98	11,14±0,20	44,61	784,13
	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	5,05	25,01	9,85±0,31	39,41	681,75
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,05	24,94	7,21±0,23	28,93	472,22
<b>Método II</b>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>5,06</b>	<b>25,00</b>	<b>1,26±0,03</b>	<b>5,04</b>	---
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,08	24,92	1,63±0,02	6,54	29,37

Los resultados obtenidos fueron expresados en términos de los miligramos de cobre removidos por gramo de hematita (mgCu<sub>rem</sub>/g<sub>hematita</sub>), este parámetro representa la cantidad máxima de cobre que puede ser removida por cada gramo del mineral. Otro parámetro

utilizado para expresar la cantidad del metal removido por el sorbente es el porcentaje de remoción (%remoción), el cual se calcula en base a la cantidad inicial de metal introducida al sistema; este parámetro es inversamente proporcional a la concentración inicial del metal, es decir, a mayor concentración de cobre, menor será su porcentaje (%) de remoción; sin embargo, es importante conocer su valor para fines comparativos. El porcentaje de incremento (%incremento), muestra en términos de porcentajes, el incremento que ocurre al introducir las especies aniónicas bajo estudio al sistema, tomando como base el valor arrojado por el sistema de referencia. El %incremento se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{incremento} = \frac{(mg_{rem}/g_{hematita})_{\text{anión problema}} - (mg_{rem}/g_{hematita})_{\text{sistema de referencia}}}{(mg_{rem}/g_{hematita})_{\text{sistema de referencia}}} \times 100\% \quad \text{ec.1}$$

donde  $(mg_{rem}/g_{hematita})_{\text{anión problema}}$  representan los  $\text{mgCu}_{rem}/g_{hematita}$  para el sistema *hematita-anión-Cu*, mientras que  $(mg_{rem}/g_{hematita})_{\text{sistema de referencia}}$  expresa la máxima remoción de los  $\text{mgCu}_{rem}/g_{hematita}$  del sistema de referencia. Cabe resaltar que para el sistema de referencia se tomó el valor de la máxima remoción de cobre ( $1,26 \text{ mgCu}_{rem}/g_{hematita}$ ) a una concentración del ion metálico de  $500 \text{ mg/L}$  y  $\text{pH}=5,06$ .

En el método I se obtuvieron valores de remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  para el sistema en presencia de las especies aniónicas fosfato diácido, acetato y sulfato de 11,14, 9,85 y 7,21  $\text{mgCu}_{rem}/g_{hematita}$  respectivamente, que en comparación con el sistema de referencia resultaron considerablemente mayores. Estos valores demuestran que al introducir al sistema las especies  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  a través de dos sales diferentes (método I), las cuales aportan los iones de interés (metal cobre y anión problema), se logró un incremento notable en la remoción de cobre, expresando este hecho a través del % de incremento los cuales resultaron ser de 784,13; 681,75 y 472,22% respectivamente.

En el método II para el sistema en presencia del anión sulfato, se obtuvo el valor de remoción de  $1,63 \text{ mgCu}_{rem}/g_{hematita}$ , al comparar el porcentaje de remoción de este sistema, con el sistema de referencia se observa un % de incremento de 29,37%. Tomando en consideración los datos del método II se puede decir que existe una mejora en la remoción de cobre por el mineral hematita al introducir las especies aniónicas problema bajo este procedimiento experimental, donde se utiliza una sola sal que aporta tanto el anión como el metal bajo estudio.

Tomando en cuenta que los experimentos de sorción se llevaron a cabo bajo condiciones en las cuales la concentración de cobre fue de 500 mg/L y tiempo de agitación de 16 horas, es posible la comparación entre ambos métodos en particular para el sistema en presencia del anión sulfato, el cual es el anión en común. En el método I se obtuvieron valores más favorables con un % de incremento de 472,22% en comparación con el menor valor de 29,37% para el método II.

Estos resultados demuestran que cada anión aporta un resultado diferente en la remoción de cobre, ya que cada uno adopta un comportamiento específico para cada sistema, de aquí el interés por evaluar más a fondo este hecho en el presente estudio.

### 3.4. Análisis del sistema hematita-Cu (sistema de referencia)

Se tomó como sistema de referencia el sistema hematita-Cu en presencia del anión nitrato, con el fin de comparar el efecto de otras especies aniónicas en la remoción de  $\text{Cu}^{2+}$ . En este experimento se utilizaron concentraciones del metal de 100, 300 y 500 mg/L en un rango de pH de 3,00-5,00 empleando un volumen de solución de 50 mL. En la Tabla 2 se muestra la influencia del pH y la concentración inicial de cobre sobre la sorción del metal.

Por medio de los resultados obtenidos se puede apreciar un aumento de la remoción de cobre sobre la superficie del mineral con el incremento de la concentración inicial del ion metálico, obteniéndose resultados más favorables a pH 5,00 para todas las concentraciones del metal empleadas, lo cual nos da evidencia del pH óptimo a utilizar.

**Tabla 2.** Capacidad de sorción de cobre por el mineral hematita para el sistema de referencia

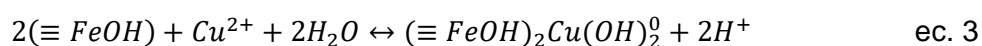
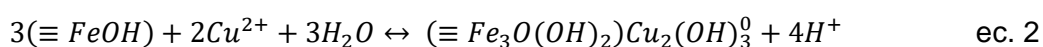
[Cu] (mg/L)	pH	mgCu <sub>0</sub>	mgCu <sub>rem</sub> /g <sub>hematita</sub>	%remoción
100	3,02	4,86	0,25±0,02	5,14
	4,01	4,92	0,30±0,01	6,09
	<b>5,08</b>	<b>4,99</b>	<b>0,62±0,03</b>	<b>12,42</b>
300	3,07	14,77	0,34±0,01	2,30
	4,01	14,81	0,43±0,02	2,90
	<b>5,10</b>	<b>14,91</b>	<b>0,91±0,01</b>	<b>6,10</b>
500	3,06	24,88	0,36±0,02	1,45
	4,07	24,92	0,55±0,02	2,20
	<b>5,06</b>	<b>25,00</b>	<b>1,26±0,03</b>	<b>5,04</b>

El aumento de la remoción de cobre a pHs más elevados, indica la influencia que aporta la variación del mismo, ya que en solución acuosa produce cambios positivos en las cargas superficiales del mineral, que ayudan a incrementar la remoción del metal. La capacidad de remoción del sorbente es fuertemente dependiente del pH de la solución inicial, el cual afecta la magnitud de la carga negativa sobre la superficie del sorbente y la capacidad de sorción (Ho y col., 1994). Estudios de adsorción de cobre en la superficie del mineral bentonita realizados por Zhao (2010), demostraron que el aumento de pH aporta mayor cantidad de grupos superficiales cargados negativamente que favorecen el incremento de la sorción de cobre.

Se ha demostrado que al aumentar el valor de pH de la solución aumenta la capacidad de remoción del mineral, sin embargo, los resultados obtenidos a partir de los experimentos de sorción llevados a cabo en la presente investigación, reflejan que al elevar el pH a valores mayores a 5,00 para el sistema de referencia, se observa un descenso en la remoción. Zhao (2010) en sus estudios atribuyó este comportamiento a las especies  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  y  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  que se forman a pHs elevados, las cuales se convierten en especies importantes, ya que un exceso de grupos  $\text{OH}^-$  queda en solución y atrapan una cantidad considerable de iones  $\text{Cu}^{2+}$  que precipitan como las especies mencionadas.

Para describir la forma en la que el cobre se enlaza en la superficie de la hematita, es necesario conocer los grupos activos presentes en el mineral durante el proceso. Acevedo y col. (2004), identificaron grupos activos presentes en la superficie de minerales de hierro responsables del proceso de adsorción de metales, como iones ( $\text{OH}^-$ ) que se forman en la superficie del mineral al elevar el pH hasta cierto punto, mejorando de manera considerable el proceso.

Estudios realizados por Peacock y Sherman (2004), sobre la sorción de cobre en hematita, goethita y lepidocrocita en un rango de pH 2,00-7,00; demuestran mediante espectroscopia de estructura fina de absorción de rayos X (EXAFS, de su acrónimo en inglés “*Extended X-ray Absorption Fine Structure*”) que el cobre puede ser adsorbido como un complejo superficial bidentado ( $\equiv \text{FeOH})_2\text{Cu}(\text{OH})_2^0$  y un complejo tridentado ( $\equiv \text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cu}_2(\text{OH})_3^0$ ) involucrados en las siguientes reacciones implicadas en el proceso de adsorción:



Estos compuestos que se forman durante la sorción de cobre en la superficie de la hematita son identificados como complejos de esfera interna (Peacock y Sherman, 2004).

### **3.5. Remoción de $\text{Cu}^{2+}$ en presencia de los diferentes aniones: variación de condiciones**

La modificación de la superficie del adsorbente puede generar cambios favorables que contribuyan al proceso de adsorción. Estudios recientes sobre la remoción de metales pesados en minerales de hierro (Swedlund y col., 2009; Boves, 2009; Faría, 2014; López y col., 2015; Montes de Oca, 2015; Méndez, 2017), indican que la introducción de aniones al sistema de adsorción puede promover la remoción de metales pesados; esto se corroboró al adicionar al sistema hematita-Cu varios tipos de aniones tales como fosfato diácido, acetato y sulfato. En el método I se emplearon los aniones fosfato diácido, acetato y sulfato, mientras que en el método II se emplearon sales de cobre que incluyen los aniones nitrato y sulfato.

#### **3.5.1. Método I: evaluación del sistema en presencia de los aniones fosfato diácido, acetato y sulfato**

Basado en el procedimiento del método I, se variaron parámetros tales como la concentración del anión (0,001; 0,01 y 0,1 mol/L), concentración del ion metálico (100, 300 y 500 mg/L) y pH, empleando un volumen de solución de 50 mL y un tiempo de agitación de 16 h. En la Tabla 3 se muestran los resultados de los experimentos de sorción llevados a cabo en presencia del anión fosfato diácido en un rango de pH de 2,00-4,00, bajo las condiciones anteriormente expuestas.

Los resultados demuestran que la máxima remoción de cobre en presencia de este anión, se obtiene elevando el pH hasta llevarlo a un valor de 4,00, para todas las concentraciones de cobre utilizadas. En esta tabla se observa que a medida que aumenta la concentración del anión, disminuye la cantidad de cobre removido.

Los resultados son similares a los obtenidos por Li y col. (2007), en sus estudios de modificación de la superficie del mineral goethita con la adición del anión  $\text{HPO}_4^{2-}$ , obteniendo un aumento en la remoción de cobre en comparación con el sistema en ausencia de la especie aniónica. Wang y Xing (2004), obtuvieron un incremento en la remoción de Cd en un mineral de hierro al ser pretratado con el anión  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Los resultados también son similares a los obtenidos por López y col. (2015), los cuales indican



en su trabajo de investigación que la especie  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  aumenta la remoción de níquel y plomo en comparación con el sistema sin la presencia de esta especie química.

**Tabla 3.** Capacidad de sorción de cobre por el mineral hematita en presencia del ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	0,001 mol/L			0,010 mol/L			0,100 mol/L		
[Cu] (mg/L)	pH	mgCu <sub>0</sub>	mgCu <sub>rem</sub> / g <sub>hematita</sub>	pH	mgCu <sub>0</sub>	mgCu <sub>rem</sub> / g <sub>hematita</sub>	pH	mgCu <sub>0</sub>	mgCu <sub>rem</sub> / g <sub>hematita</sub>
100	2,02	4,79	3,88±0,02	2,04	4,87	3,71±0,08	2,06	4,88	1,52±0,04
	3,03	4,88	4,31±0,09	3,02	4,91	4,07±0,12	3,02	4,92	2,01±0,58
	<b>4,05</b>	<b>4,96</b>	<b>4,86±0,04</b>	<b>4,06</b>	<b>4,99</b>	<b>4,74±0,36</b>	<b>4,09</b>	<b>5,00</b>	<b>4,03±0,50</b>
300	2,01	14,76	6,17±0,10	2,06	14,97	5,49±0,10	2,03	14,88	2,29±0,15
	3,06	14,87	7,65±0,16	3,03	15,01	6,82±0,03	3,02	14,97	3,15±0,39
	<b>4,03</b>	<b>14,99</b>	<b>9,34±0,12</b>	<b>4,09</b>	<b>15,08</b>	<b>8,47±0,45</b>	<b>4,03</b>	<b>15,08</b>	<b>5,29±0,03</b>
500	2,08	24,79	6,81±0,21	2,03	24,80	6,42±0,27	2,06	24,73	2,82±0,18
	3,04	24,82	9,20±0,28	3,01	24,89	7,23±0,19	3,01	24,84	3,38±0,39
	<b>4,01</b>	<b>24,98</b>	<b>11,14±0,20</b>	<b>4,07</b>	<b>25,02</b>	<b>9,03±0,07</b>	<b>4,09</b>	<b>24,96</b>	<b>5,87±0,25</b>

Nota: el máximo valor de remoción del sistema de referencia fue de 1,26±0,03 mg Cu<sub>rem</sub>/g<sub>hematita</sub> (5,04%) a una concentración de cobre de 500 mg/L y pH=5,06

De igual forma se evaluó el efecto que aporta el anión acetato a la superficie de la hematita bajo las mismas condiciones. Los resultados obtenidos se aprecian en la **Tabla 4**, donde se observa de igual manera el aumento de los miligramos de cobre removidos en presencia del anión acetato a diferentes concentraciones, los cuales aumentaron de forma considerable en comparación con el sistema de referencia. Los resultados más positivos se obtuvieron a un pH de 5,00 para todas las concentraciones del ion metálico. Lo que indica una estrecha concordancia con los resultados de Faría (2014), quien reportó que la sorción de plomo en goethita mejora en presencia de la especie acetato y con el trabajo de Montes de Oca (2015), quien destacó el incremento en la remoción de plomo en hematita con la presencia del anión acetato.

Por último, se evaluó el efecto que proporciona el anión sulfato en la remoción de cobre por el mineral hematita, bajo las mismas condiciones de los sistemas antes descritos, ilustrándose los resultados obtenidos, en la Tabla 5. En esta tabla se puede observar que la presencia de este anión tuvo un efecto promotor sobre la capacidad de retener o sorber los iones  $\text{Cu}^{2+}$  sobre la superficie del mineral. Este efecto fue incrementando a medida que

se aumentó la concentración inicial del metal en el rango de pH estudiado, siendo el efecto mayor a un pH de 5,00 para todos los casos.

**Tabla 4.** Capacidad de sorción de cobre por el mineral hematita en presencia del ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0,001 mol/L			0,010 mol/L			0,100 mol/L		
[Cu] (mg/L)	pH	mgCu <sub>0</sub>	mgCu <sub>re</sub> / g <sub>hematita</sub>	pH	mgCu <sub>0</sub>	mgCu <sub>rem</sub> / g <sub>hematita</sub>	pH	mgCu <sub>0</sub>	mgCu <sub>rem</sub> / g <sub>hematita</sub>
100	3,06	5,06	3,93±0,12	3,05	4,86	3,58±0,17	3,04	4,93	0,78±0,02
	4,02	5,08	4,30±0,32	4,00	4,98	4,09±0,29	4,06	4,96	1,17±0,10
	<b>5,05</b>	<b>5,10</b>	<b>4,66±0,09</b>	<b>5,03</b>	<b>5,01</b>	<b>4,33±0,14</b>	<b>5,01</b>	<b>5,01</b>	<b>1,42±0,17</b>
300	3,08	14,87	5,44±0,11	3,06	14,78	5,10±0,30	3,03	14,78	1,43±0,20
	4,05	14,94	6,91±0,08	4,01	14,92	6,46±0,47	4,09	14,87	2,15±0,17
	<b>5,07</b>	<b>15,05</b>	<b>8,62±0,06</b>	<b>5,07</b>	<b>15,07</b>	<b>7,82±0,11</b>	<b>5,10</b>	<b>14,96</b>	<b>2,83±0,30</b>
500	3,01	24,77	5,83±0,35	3,08	24,83	5,64±0,10	3,04	24,77	1,93±0,16
	4,02	24,89	7,49±0,28	4,04	24,98	6,92±0,09	4,05	24,79	2,42±0,58
	<b>5,05</b>	<b>25,01</b>	<b>9,85±0,31</b>	<b>5,07</b>	<b>25,00</b>	<b>8,42±0,02</b>	<b>5,09</b>	<b>24,93</b>	<b>3,59±0,15</b>

Nota: el máximo valor de remoción del sistema de referencia fue de  $1,26\pm0,03$  mg Cu<sub>rem</sub>/g<sub>hematita</sub> (5,04%) a una concentración de cobre de 500 mg/L y pH=5,06.

Estos resultados se apoyan en los trabajos realizados por Swedlun y col. (2009), quienes refieren el incremento de la remoción de metales pesados en goethita y ferrihidrita al introducir al sistema el ión sulfato, incluyendo en dicho estudio el ión  $\text{Cu}^{2+}$ . De forma similar Méndez (2017), obtuvo un incremento en la remoción de cadmio y níquel sobre el mineral hematita en presencia de la especie  $\text{SO}_4^{2-}$ .

En las Tablas 6, 7 y 8 se muestran los % de remoción obtenidos en los experimentos de sorción llevados a cabo a partir del método I, para los aniones fosfato diácido, acetato y sulfato respectivamente, en comparación con el sistema en ausencia de estas especies; a concentraciones del anión de 0,001; 0,01 y 0,1 mol/L, bajo concentraciones iniciales del ion metálico de 100, 300 y 500 mg/L.

En la Tabla 6 se aprecia la influencia del anión fosfato diácido en el proceso de adsorción, observando mejores resultados que el sistema de referencia, la mayor proporción se obtuvo a la menor concentración de la especie aniónica (0,001 mol/L) y a una concentración del metal de 500 mg/L, con un incremento considerable de 784,13% con respecto al sistema de referencia. Los valores del % de incremento se obtuvieron comparando el valor de la

máxima remoción de cobre en  $\text{mgCu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$  arrojado por el sistema de referencia a una concentración del metal de 500 mg/L y  $\text{pH}=5,06$ , con los valores de la remoción máxima obtenidos para el sistema en presencia de la especie fosfato diácido. Cabe destacar que para el sistema de referencia la máxima remoción se logró a  $\text{pH}=5,06$ , mientras que en el sistema hematita- $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Cu los mejores resultados se obtuvieron a  $\text{pH}=4,00$ .

Tabla 5. Capacidad de sorción de cobre por el mineral hematita en presencia del ion  $\text{SO}_4^{2-}$

$\text{SO}_4^{2-}$	0,001 mol/L			0,010 mol/L			0,1 mol/L		
[Cu] (mg/L)	pH	mgCu <sub>0</sub>	mgCu <sub>rem</sub> / g <sub>hematita</sub>	pH	mgCu <sub>0</sub>	mgCu <sub>rem</sub> / g <sub>hematita</sub>	pH	mgCu <sub>0</sub>	mgCu <sub>rem</sub> / g <sub>hematita</sub>
100	3,05	4,78	2,98±0,34	3,02	4,81	2,81±0,39	3,01	4,77	0,50±0,03
	4,10	4,86	3,41±0,27	4,07	4,89	3,03±0,42	4,05	4,83	0,69±0,08
	<b>5,02</b>	<b>4,98</b>	<b>3,83±0,17</b>	<b>5,03</b>	<b>4,95</b>	<b>3,43±0,12</b>	<b>5,02</b>	<b>4,92</b>	<b>1,10±0,02</b>
300	3,03	14,82	3,16±0,08	3,06	14,72	2,98±0,49	3,06	14,72	0,52±0,10
	4,07	14,89	5,70±0,02	4,08	14,83	4,14±0,52	4,03	14,81	0,96±0,17
	<b>5,06</b>	<b>14,95</b>	<b>6,69±0,10</b>	<b>5,01</b>	<b>15,00</b>	<b>5,92±0,13</b>	<b>5,07</b>	<b>14,97</b>	<b>1,51±0,16</b>
500	3,08	24,74	3,57±0,17	3,02	24,79	3,38±0,02	3,04	24,74	0,33±0,23
	4,04	24,87	5,96±0,19	4,07	24,88	4,94±0,09	4,08	24,83	1,01±0,19
	<b>5,05</b>	<b>24,94</b>	<b>7,21±0,23</b>	<b>5,04</b>	<b>24,93</b>	<b>6,45±0,06</b>	<b>5,02</b>	<b>24,98</b>	<b>1,72±0,28</b>

Nota: el máximo valor de remoción del sistema de referencia fue de  $1,26\pm0,03 \text{ mg Cu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$  (5,04%) a

una concentración de cobre de 500 mg/L y  $\text{pH}=5,06$

En la Tabla 7 se comparan el sistema *hematita-CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>-Cu* frente al sistema de referencia *hematita-Cu*. Los resultados reportan un incremento considerable en los porcentajes de remoción obtenidos al introducir al sistema la especie aniónica acetato, con un 681,75% de incremento en la adsorción del metal con respecto al sistema sin la presencia de este anión, bajo una concentración de cobre de 500 mg/L, a la menor concentración del anión de 0,001 mol/L y  $\text{pH}=5,05$ ; por lo tanto, el acetato puede ser considerado como uno de los modificadores de la superficie de la hematita teniendo un efecto promotor en la remoción del metal cobre. Cabe resaltar, que la máxima remoción del sistema de referencia y del sistema *hematita-CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>-Cu* se obtuvieron a  $\text{pH}\approx 5,00$ .

En la Tabla 8 se comparan el sistema *hematita-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Cu* frente al sistema de referencia *hematita-Cu*. Se obtuvo un porcentaje de incremento en la remoción máximo de 472,22% en comparación con el sistema de referencia, a la menor concentración del anión (0,001

mol/L), la más alta concentración del ion metálico (500 mg/L) y pH=5,05. Este resultado indica el aporte realizado por el anión sulfato, el cual es menor al de los sistemas anteriores, sin embargo, influye y produce modificaciones significativas en la superficie del mineral de tal manera que se observa un gran efecto promotor. Los porcentajes de remoción obtenidos al comparar el sistema con y sin la presencia del anión sulfato se muestran en la Tabla 8 a concentraciones de cobre de 100; 300 y 500 mg/L y pH≈5,00.

Tabla 6. Porcentajes de remoción del sistema *hematita-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Cu* versus el sistema *hematita-Cu* a pH 4,00

Concentración del anión (mol/L)	[Cu] (mg/L)	Sistema hematita-Cu-H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> %remoción	Sistema hematita-Cu %remoción	%Incremento
0,001	100	97,99	12,42	285,71
	300	62,33	6,10	641,27
	<b>500</b>	<b>44,61</b>	<b>5,04</b>	<b>784,13</b>
0,010	100	95,08	12,42	276,19
	300	56,22	6,10	572,22
	<b>500</b>	<b>36,12</b>	<b>5,04</b>	<b>616,67</b>
0,100	100	80,63	12,42	219,84
	300	35,14	6,10	319,84
	<b>500</b>	<b>23,54</b>	<b>5,04</b>	<b>365,87</b>

En los resultados obtenidos del sistema *hematita-fosfato diácido-Cu*, se obtuvo una remoción máxima de  $11,14 \pm 0,20$  en términos de  $\text{mgCu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$  a partir de 500 mg/L de cobre iniciales y a pH=4,01. Se observa que la presencia del anión acetato conlleva a resultados favorables para el proceso de adsorción, sin embargo, el efecto es menor al que aporta el ion fosfato diácido, ya que la remoción máxima fue de  $9,85 \pm 0,31$   $\text{mgCu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$  para una concentración de 500 mg/L de cobre inicial a pH 5,05. Al entrar el sistema en contacto con la especie aniónica sulfato, se observa una remoción máxima de  $7,21 \pm 0,23$   $\text{mg Cu}_{\text{rem}}/\text{g}_{\text{hematita}}$  a partir de 500 mg/L de cobre inicial a pH 5,05, logrando menor efecto que en los casos antes mencionados, sin embargo, se obtuvo un incremento considerable si se lo compara con el sistema de referencia *hematita-Cu*.

El punto de carga cero (PZC, de su acrónimo en inglés “*Point of Zero Charge*”) de un adsorbente es una característica muy importante que determina el pH en el cual la superficie

del adsorbente tiene neutralidad de la red eléctrica. En este valor, los grupos funcionales ácidos o básicos ya no contribuyen al pH de la solución (Sirilamduan y col., 2011).

La adsorción de cationes es más favorable a pHs superiores al punto de carga cero, ya que la carga superficial es negativa. Para la hematita, la carga superficial es neutra a  $\text{pH}=8,10$ ; positiva a valores de pH más bajos y negativos a valores de pH más altos, por esta razón las cargas superficiales positivas predominan a pH bajos (Pajany y col., 2009).

Tabla 7. Porcentajes de remoción del sistema *hematita- $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Cu* versus el sistema *hematita-Cu* a pH 5,00

Concentración del anión (mol/L)	[Cu] (mg/L)	Sistema hematita- $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Cu %remoción	Sistema hematita-Cu %remoción	%Incremento
0,001	100	91,38	12,42	269,84
	300	57,33	6,10	584,13
	<b>500</b>	<b>39,41</b>	<b>5,04</b>	<b>681,74</b>
0,010	100	86,58	12,42	243,65
	300	51,93	6,10	520,63
	<b>500</b>	<b>33,71</b>	<b>5,04</b>	<b>568,25</b>
0,100	100	28,34	12,42	12,70
	300	18,92	6,10	124,60
	<b>500</b>	<b>14,43</b>	<b>5,04</b>	<b>184,92</b>

Se ha demostrado que el punto de carga cero de la hematita disminuye en presencia de especies aniónicas tipo fosfato, lo mismo ocurre en presencia de acetato y sulfato, por lo tanto, la introducción de especies aniónicas en la superficie de la hematita aumenta la probabilidad de enlace con el ión metálico  $\text{Cu}^{2+}$  (Li y col., 2006).

Peak y col. (1999), reportaron en su trabajo mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR, de su acrónimo en inglés “*Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared spectroscopy*”) que el sulfato puede formar complejos de esfera interna en goethita; Jubb y col. (2013), mediante estudios de espectroscopia Raman de reflexión interna total (TIR-Raman, de su acrónimo en inglés “*Total Internal Reflection Raman spectroscopy*”), reportaron que la adsorción de sulfato en hematita se da a través de un complejo de esfera interna de forma bidentada, aportando este trabajo información sobre el debate de si el sulfato forma especies de esfera interna con hematita en forma mono o bidentada en los estudios espectroscopia infrarroja de

reflectancia total atenuada (ATR-IR, de su acrónimo en inglés “*Attenuated Total Reflectance Infrared spectroscopy*”).

Tabla 8. Porcentajes de remoción del sistema *hematita-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Cu* versus el sistema *hematita-Cu* a pH 5,00

Concentración del anión (mol/L)	[Cu] (mg/L)	Sistema hematita- SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -Cu %remoción	Sistema hematita-Cu %remoción	%Incremento
0,001	100	76,88	12,42	203,97
	300	44,77	6,10	430,95
	<b>500</b>	<b>28,93</b>	<b>5,04</b>	<b>472,22</b>
0,010	100	69,31	12,42	172,22
	300	39,51	6,10	369,84
	<b>500</b>	<b>25,87</b>	<b>5,04</b>	<b>411,90</b>
0,100	100	22,36	12,42	-12,70
	300	10,09	6,10	19,84
	<b>500</b>	<b>6,89</b>	<b>5,04</b>	<b>36,51</b>

De acuerdo con los resultados obtenidos existen diferencias significativas ( $p = 0,05$ ) en la sorción del metal a alta y baja concentración de la especie aniónica. Una posible explicación puede deberse a que a mayor concentración de la especie aniónica los iones amonio e hidronio pueden jugar un mayor rol en los equilibrios superficiales y en solución de tal modo que los sitios disponibles para el cobre se ven disminuidos. Otra explicación es que a baja concentración de la especie aniónica, ocurre una mejor sorción de esta especie en la superficie mineral incrementando la carga superficial negativa, de esta forma se promueve en mayor proporción la adsorción del cobre (Xu y col., 2004). A mayores concentraciones de la especie aniónica es posible que la capacidad de formar especies complejas en solución aumente inhibiéndose de esta forma la adsorción del metal, de manera análoga a lo referido por Huang y col. (2007), para el caso de la adsorción de  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  sobre goethita en presencia de ácidos orgánicos de baja masa molar incluyendo en este estudio el caso del ácido acético.

Se han llevado a cabo diversos estudios para predecir el tipo de coordinación que participa en la unión de la especie tipo fosfato en la superficie de algunos minerales. Liu y col. (2013), señalan la formación de un complejo superficial, bidentado, binuclear, responsable de la adsorción de fosfato en goethita. En contraste, otros estudios muestran la formación de un



complejo monodentado entre el fosfato y la superficie de la goethita (Persson y col., 1998). Atkinson y col. (1972), presentaron un modelo de adsorción de fosfato en goethita, que implica un mecanismo de adsorción similar a la adsorción del arseniato e indicaron que el fosfato se une al  $\text{Fe}^{3+}$  para formar un puente, reemplazando a un grupo hidroxilo. Hiemstra y Van Riemsdijk (1996), en sus estudios de adsorción de fosfato en goethita develan la formación de una especie monodentada que depende de la cobertura del ligando (concentración) y pH de la solución, estos resultados concuerdan con los estudios de titulación experimental desarrollados por Sigg y Stumm (1981), que apuntan que la adsorción de fosfato se da mediante una reacción de complejación superficial monodentada. Tiberg y col. (2013), reportaron la mejora de la sorción de cobre(II) y plomo(II) en presencia de fosfato en ferrihidrita. La mejora del proceso de sorción se explicó satisfactoriamente por la aparición de complejos ternarios de metal-fosfato en los que el metal interactúa directamente con la superficie. Es posible que se estén formando especies complejas entre el metal, el fosfato diácido y la superficie de la hematita que permita explicar la mejora del proceso de sorción de cobre, su naturaleza debe dilucidarse a través de estudios adicionales.

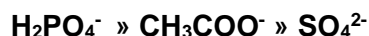
Con respecto a la participación del ion acetato en el sistema, la información sobre los mecanismos de adsorción de moléculas monocarboxílicas es limitada y contradictoria. Esta situación dificulta la capacidad de interpretar y entender el tipo de complejación superficial que ocurre a un nivel fundamental (Norén y Persson, 2007). Se sabe poco acerca de las estructuras superficiales que se forman al incorporarse el anión sobre la superficie de la hematita. Es posible sin embargo la formación de un complejo de esfera interna entre el anión acetato y la superficie de la hematita según se desprende de lo referido en la literatura (Dobson y McQuillan, 1999; Kubicki y col., 1999; Axe y Persson, 2001; Duckworth y Martin, 2001; Rosenqvist y col., 2003; Yoon y col., 2004, Johnson y col., 2005; Persson y Axe, 2005; Hug y Bahnemann, 2006). Por otro lado, la interpretación de los resultados y los trabajos realizados por Xu y col. (2004) evidencian la formación de un complejo monodentado, entre el anión acetato y la superficie del mineral hematita.

Con el sistema en presencia de la especie aniónica sulfato, los resultados arrojaron valores del incremento de la remoción inferiores en comparación con los aniones antes mencionados. Hasta ahora no se ha reportado un estudio espectroscópico que prediga la estructura del sistema *hematita-sulfato-Cu*. Beattie y col. (2008) reportaron en sus estudios de adsorción de sulfato en presencia de cobre en goethita, la formación de dos posibles complejos monodentados ( $\text{HO-SO}_2\text{-O-Fe}$  y  $\text{SO}_3\text{-O-Fe}$ ), cabe destacar, que en este trabajo,

los autores asumieron que no se formaban complejos ternarios para las condiciones dadas, tomando en cuenta que los autores trabajaron de manera inversa, ya que estudiaron el efecto de la presencia de cobre en la superficie del mineral goethita para la remoción del ion sulfato. Evidencia espectroscópica sobre sulfato en hematita revela que se forma un complejo superficial monodentado (Beattie y col., 2008; Rietra y col., 1999). Swedlund y col. (2009) reportaron la formación de complejos ternarios tipo A en la superficie del mineral goethita en presencia de sulfato para la adsorción  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

Existen dos posibles causas que pueden explicar la menor remoción en presencia del anión sulfato: En primer lugar, se puede asumir que igual que en el sistema reportado por Swedlund y col. (2009) se forma un complejo ternario tipo A para el sistema *hematita-sulfato-Cu*, donde el cobre se une directamente a las cargas superficiales de la hematita. En segundo lugar, estos resultados pueden atribuirse a que posiblemente el sulfato ocupa dos sitios de carga de la superficie del adsorbente, quedando sin cargas disponibles para actuar en la remoción de Cu, sin embargo, se observa un incremento en los miligramos de cobre removidos en comparación con el sistema de referencia *hematita-Cu*, este fenómeno puede ser atribuido a pequeñas interacciones electrostáticas o fuerzas de Van der Waals generadas como producto de la agitación mecánica. Esta última hipótesis se soporta sobre el argumento descrito por Collins y col. (1999), quienes afirman que el sulfato tiene poca interacción con la superficie de hidroxí-óxidos, en lugar de ello, actúa como contraión en la doble capa difusa.

Dadas las posibles formas de enlace para cada especie aniónica y los resultados obtenidos, se establece un orden decreciente en cuanto al efecto promotor en la remoción de cobre que cada anión aporta al sistema; para el caso del procedimiento bajo el método I se tiene el siguiente orden:



No resulta evidente el porqué de este orden, deben realizarse estudios adicionales que den evidencia de las especies superficiales involucradas, de manera de esclarecer este punto en particular.

### 3.5.2. Método II: evaluación del sistema en presencia de los aniones nitrato y sulfato

Se llevaron a cabo experimentos de sorción con los aniones problema nitrato y sulfato mediante el método II, es decir, empleando una sola sal que aportó los dos iones de trabajo (metal y anión). Se varió la concentración de cobre (100, 300 y 500 mg/L) y el pH del sistema (3,00-5,00). De esta forma se evaluó el efecto promotor de cada una de las especies aniónicas empleadas en la remoción de cobre. Los resultados obtenidos mediante el método descrito se reflejan en las Tablas 2 y 9 para cada uno de los aniones bajo estudio. De manera análoga a los resultados anteriores, el sistema con el anión nitrato se consideró como sistema de referencia.

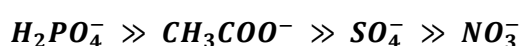
En la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos mediante el método II para el sistema en presencia del anión sulfato. Las mayores remociones en  $mgCu_{rem}/g_{hematita}$  se obtuvieron a pH 5,00 y concentración de cobre de 500 mg/L. Estos resultados dan indicio de las condiciones óptimas a las cuales se deben someter los experimentos pertinentes para esta investigación, y así obtener los resultados más favorables.

Tabla 9. Capacidad de sorción de cobre por el mineral hematita en presencia del ion  $SO_4^{2-}$

[Cu] (mg/L)	pH	mgCu <sub>0</sub>	mgCu <sub>rem</sub> /g <sub>hematita</sub>	%remoción
100	3,01	4,83	0,47±0,08	9,72
	4,05	4,92	0,70±0,06	14,36
	<b>5,04</b>	<b>5,01</b>	<b>0,85±0,05</b>	<b>17,12</b>
300	3,02	14,79	0,54±0,02	3,66
	4,09	14,83	0,79±0,09	5,38
	<b>5,07</b>	<b>14,98</b>	<b>1,31±0,10</b>	<b>8,77</b>
500	3,02	24,78	0,58±0,04	2,34
	4,05	24,84	0,89±0,08	3,58
	<b>5,08</b>	<b>24,92</b>	<b>1,63±0,02</b>	<b>6,54</b>

El nitrato interactúa de manera poco efectiva con la superficie de la hematita, ya que los resultados obtenidos arrojaron valores bajos de remoción, lo que indica que la presencia de este anión al sistema no tiene un efecto promotor influyente en la adsorción de cobre.

Al comparar todos los aniones estudiados independientemente del método empleado, se puede establecer el orden en el cual cada anión influye en la remoción de cobre en hematita en forma decreciente de la siguiente manera:



En donde la especie de mayor efecto fue el anión fosfato diácido mientras que la de menor efecto promotor en la remoción fue el anión nitrato.

#### 4. CONCLUSIONES

Los aniones fosfato diácido, acetato y sulfato tuvieron un efecto promotor considerable en la remoción de cobre por el mineral hematita en comparación con el sistema de referencia el cual contiene la presencia del anión nitrato.

El análisis de los datos experimentales permitió establecer el siguiente orden de efectividad en relación al efecto promotor que causa cada anión, en la remoción de cobre por el mineral hematita:



indicando que la especie aniónica que resultó más favorable en la remoción del metal por el adsorbente de bajo costo fue el anión fosfato diácido.

Al variar factores tales como pH y concentración de las especies iónicas, se pueden obtener las condiciones más favorables para lograr una máxima adsorción de cobre. La máxima remoción para el sistema *hematita*- $H_2PO_4^-$ -Cu se logró a pH 4,00, mientras que para los sistemas en presencia de los aniones  $CH_3COO^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$  se obtuvo a pH 5,00; en ambos casos la máxima adsorción se logró a la menor concentración del anión empleada (0,001 mol/L) y la mayor concentración del ion metálico cobre (500 mg/L).

El mineral hematita resulta un material prometedor como sorbente de bajo costo para la eliminación de cobre de soluciones acuosas, ya que se obtuvieron resultados satisfactorios en la determinación respectiva.

Para todos los casos, el método I arrojó mejores resultados en comparación al método II, por lo tanto, al momento de incorporar las especies iónicas al sistema, el método I resulta ideal al proporcionar mejores resultados; sin embargo, en el caso del método II y el anión sulfato, se obtuvo una mejora en la sorción de cobre en comparación con el sistema de referencia.

#### 5. REFERENCIAS

- Acevedo, O.; Ortiz, E.; Cruz, M.; Cruz, E. (2004). "El papel de óxidos de hierro en suelos", *Redalyc*, 22(4), 485-497.
- Antelo, J.; Arce, F.; Fiol, S. (2015). "Arsenate and phosphate adsorption on ferrihydrite nanoparticles. Synergetic interaction with calcium ions", *Chemical Geology*, 410, 53-62.
- Atkinson, R.; Posner, A.; Quirk, J. (1972). "Kinetics of isotopic exchange of phosphate at the  $\alpha$ -FeOOH-aqueous solution interface", *J. Inorg. Nucl. Chem*, 34, 2201-2211.
- Axe, K.; Persson, P. (2001). "Time-dependent surface speciation of oxalate at the water boehmite (c-AlOOH) interface: implications for dissolution", *Geochim. Cosmochim*, 65, 4481-4492.
- Bajpai, S.; Jain, A. (2010). "Removal of copper(II) from aqueous solution using spent tea leaves (STL) as a potential sorbent", *Water SA*, 36(3), 221-228
- Beattie, D. Chapelet, J.; Grafe, M.; Skinner, W.; Smith, E., (2008), "In situ ATR FTIR studies of  $\text{SO}_4$  adsorption on goethite in the presence of copper ions", *Environ. Sci. Technol*, 42, 9191-9196.
- Boves, M., (2009). Identificación y optimización de los parámetros y procesos involucrados en la desalinización y remoción de metales pesados con arenas venezolanas, Tesis Doctoral, Universidad del Zulia, Venezuela, pp 5-7
- Bolan, N.; Kunhikrishnan, A.; Thangarajan, R.; Kumpiene, J.; Park, J.; Makino, T.; Kirkham, M.; Scheckel, K. (2014). "Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize?". *Journal of Hazardous Materials*. 266, 15 February, 141-166.
- Cámara, C.; Fernández, P.; Martín, A.; Pérez, C.; Vidal, M. (2004). "toma y tratamiento de muestras", Madrid, España, Editorial Síntesis, pp 48, 53
- Chakravarty, P.; Sarma, N.; Sarma, H. (2010). "Removal of lead(II) from aqueous solution using heartwood of Areca catechu powder", *Desalination*, 256, 16-21.
- Chowdhur, Z.; Zain, S.; Rashid, A. (2011). "Equilibrium Isotherm Modeling, Kinetics and Thermodynamics Study for Removal of Lead from Waste Water", *E-Journal of Chemistry*, 8(1), 333-339.
- Collins, C.; Ragnarsdottir, K.; Sherman, D. (1999). "Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite", *Geochim. Cosmochim*. 63, 2989-3002.
- Dimirkou, A.; Ioannou, A.; Doula, M. (2002). "Preparation, characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite and bentonite-hematite systems", *Advances in Colloid and Interface Science*, 97, 37-61.
- Dobson, K.; McQuillan, A.. (1999). "In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aliphatic carboxylic acids to  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  from aqueous solutions", *Spectrochim., Mol. Biomol. Spectrosc*, 55, 1395-1405.
- Duckworth, O.; Martin, S. (2001). "Surface complexation and dissolution of hematite by C1-C6 dicarboxylic acids at pH = 5.0", *Geochim. Cosmochim.*, 65, 4289-4301.
- Faria, R. (2014). Efecto del anión acetato en la remoción de Pb por un sorbente de bajo costo, Trabajo Especial de Grado, Universidad del Zulia, Venezuela, pp 51-52
- Harvey, D. (2002). *Química analítica moderna*, Madrid, España, McGraw-Hill, pp 30, 43, 54
- Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. (1996). "A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model", *J. Colloid Interface Sci*, 179, 488-508.
- Ho, Y.; Wase, D.; Forster, C. (1994). "The adsorption of divalent copper ions from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Process Saf*", *Environ. Prot*, 72, 185-194

- Huang, Y.; Hsueh, C.; Cheng, H.; Su, L.; Chen, C. (2007). "Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide", *J. Hazard Mater*, 144(1-2), 406-411
- Hug, S.; Bahnemann, D. (2006). "Infrared spectra of oxalate, malonate and succinate adsorbed on the aqueous surface of rutile, anatase and lepidocrocite measured with in situ ATR-FTIR", *J. Electronic Spec. Related Phenomena*, 150, 208–219.
- Johnson S.; Brown, J.; Healy T.; Scales, P. (2005). "Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. 6. Effects of inner-sphere versus outer-sphere adsorption on colloidal stability", *Langmuir*, 21, 6356–6365.
- Jubb, A.; Verreault, D.; Posner, R.; Criscenti, L.; Allen, H. (2013). "Sulfate adsorption at the buried hematite/solution interface investigated using total internal reflection (TIR)-Raman spectroscopy", *Journal of Colloid and Interface Science*, 400, 140-146.
- Komárek, M.; Vaněk, A.; Ettler, V. (2013). "Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review", *Environmental Pollution*, 172, 9-22.
- Kubicki, J.; Schroeter, L.; Itoh, M.; Nguyen, B.; Apitz, S. (1999). "Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy of carboxylic acids adsorbed onto mineral surfaces", *Geochim. Cosmochim.*, 63, 2709–2725.
- Li, W.; Zhang, S.; Jiang, W.; Shan, X. (2006). "Effect of phosphate on the adsorption of Cu and Cd on natural hematite", *Chemosphere*, 63, 1235–1241.
- Li, W.; Zhang, S.; Shan, X. (2007). "Surface modification of goethite by phosphate for enhancement of Cu and Cd adsorption *Colloids and Surfaces*", *A: Physicochem. Eng. Aspects*, 293, 13–19.
- Liu, H.; Peng, S.; Shu, L.; Chen, T.; Bao, T.; Frost, R. (2013). "Magnetic zeolite NaA: Synthesis, characterization based on metakaolin and its application for the removal of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>", *Chemosphere*, 91, 1539–1546.
- López, K. (2014). Efecto de especies fosfato sobre la remoción de plomo y níquel por un sorbente de bajo costo, Trabajo Especial de Grado, Universidad del Zulia, Venezuela, pp 1-61.
- López, K.; Montilla, B.; Faría, R.; Colina, M.; Boves, M. (2015). "Efecto de especies fosfato en la remoción de plomo por una goethita natural", *Ciencia*, 23(2), 102-113.
- Mahar, A.; Wang, P.; Li, R.; Zhang, Z. (2015). "Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: a review", *Pedosphere*, 25, (4), 555-568.
- Méndez, W. (2017). "Efecto del anión sulfato en la remoción de Ni y Cd utilizando como sorbente de bajo costo el mineral hematita", Trabajo Especial de Grado en proceso de culminación, Universidad del Zulia, Venezuela, pp 11.
- Montes de Oca, E. (2015). Efecto del ion acetate en la remoción de Pb y Ni utilizando como sorbente el mineral hematita, Trabajo Especial de Grado, Universidad del Zulia, Venezuela, pp 13.
- Mustafa, S.; Khan, S.; Zaman, M. (2010). "Effect of Ni<sup>2+</sup> ion doping on the physical characteristics and chromate adsorption behavior of goethite", *Water Research*, 44, 918-926.
- Norén, K.; Persson, P. (2007). "Adsorption of monocarboxylates at the water/goethite interface: The importance of hydrogen bonding", *Geochim. Cosmochim.*, 71, 5717-5730.
- Pajany, Y.; Hurel, C.; Marmier, N.; Roméo, M. (2009). "Arsenic adsorption onto hematite and goethite", *C. R. Chimie*, 12, 876-881.



- Peacock, C.; Sherman, D., (2004). "Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy", *Geochimica et Cosmochimica*, 68(12), 2623–2637.
- Peak, D.; Ford, R.; Sparks, D., (1999). "An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite", *J. Colloid Interf. Sci.*, 218, 289–299.
- Persson, P.; Karlsson, M.; Ohman L. (1998). "Coordination of acetate to Al(III) in aqueous solution and at the water– aluminum hydroxide interface: a potentiometric and attenuated total reflectance FTIR study", *Geochim. Cosmochim.*, 62, 3657–3668.
- Persson, P.; Axe, K., (2005). "Adsorption of oxalate and malonate at the water–goethite interface: molecular surface speciation from IR spectroscopy", *Geochim. Cosmochim.*, 69, 541–552.
- Rajendran, A.; Ragupathy, D.; Priyadarshini, M.; Magesh, A.; Jaishankar, P.; Madhavan, N.; Sajitha, K.; Balaji, S., (2011), "Effective Extraction of Heavy Metals from their Effluents Using Some Potential Ionic Liquids as Green Chemicals", *E-Journal of Chemistry*, 8(2), 697-702.
- Rietra, R.; Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W., (1999), "Sulfate Adsorption on Goethite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 218, 511–521.
- Rosenqvist, R.; Axe, K.; Sjöberg, S.; Persson, P., (2003), "Adsorption of dicarboxylates on nano-sized gibbsite particles: effects of ligand structure on bonding mechanisms", *Colloids Surf. A., Physicochem. Eng. Aspects*, 220, 91–104.
- Salem, A.; Akbari, R.; (2011), "Removal of lead from solution by combination of natural zeolite-kaolin-bentonite as a new low-cost adsorbent", *Chemical Engineering Journal*, 174, 619– 628.
- Sigg, L.; Stumm, W., (1981), "The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (a-FeOOH) surface", *Colloids Surf*, 2, 101–117.
- Sirilamduan, C.; Umpuch, C.; Kaewsarn, P., (2011), "Removal of copper from aqueous solutions by adsorption using modify *Zalacca edulis* peel modify", *J. Sci. Technol.*, 33(6), 725-732.
- Swedlund, J.; Webster, J.; Miskelly, G., (2009), "Goethite adsorption of Cu(II), Pb(II), Cd(II), and Zn(II) in the presence of sulfate: Properties of the ternary complex", *Geochimica et Cosmochimica*, 73, 1548–1562.
- Tiberg, C.; Sjöstedt, C.; Persson, I.; Gustafsson, J., (2013), "Phosphate effects on copper(II) and lead(II) sorption to ferrihydrite", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120, 140-157.
- Voloshina, E., (2017), "Hematite, Its stable surface terminations and their reactivity toward water". Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier.
- Wang, K.; Xing, B., (2004), "Mutual effects of cadmium and phosphate on their adsorption and desorption by goethite", *Environmental Pollution*, 127, 13–20.
- Xu, R.; Li, C.; Ji, G., (2004), "Effect of low-molecular-weight organic anions on electrokinetic properties of variable charge soils", *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 243–247.
- Yoon, T.; Johnson, S.; Musgrave, C.; Brown, G., (2004), "Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: I. ATR-FTIR spectroscopic and quantum chemical study of oxalate adsorbed at boehmite/water and corundum/water interfaces", *Geochim. Cosmochim.*, 68, 4505–4518.
- Zhao, G.; Zhang, H.; Fan, Q.; Ren, X.; Li, J.; Chen, Y.; Wang, X., (2010), "Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite–polyacrylamide Composites", *Journal of Hazardous Materials*, 173, 661–668.