

Evaluación de materiales oxídicos para la remoción de iones hierro y cobre en aguas naturales

Evaluation of oxide materials for the removal of iron and copper ions in natural waters



José G. Prato¹

jose.prato@unach.edu.ec

<https://orcid.org/0000-0001-8381-404X>

Luis Sagnay Yasaca²

sagnayyasaca@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-5711-7870>

Fernando Millán³

millanacademico@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-6829-6168>

Carla Silva Padilla⁴

carla.silva@unach.edu.ec

<https://orcid.org/0000-0002-2105-7263>

Recibido: 11/10/2023; Aceptado: 13/12/2023

RESUMEN

La presencia natural de hierro y cobre en el agua es esencial para procesos ambientales, pero su explotación minera excesiva causa concentraciones elevadas, amenazando los ecosistemas debido a su capacidad de bioacumulación. El presente estudio se enfocó en evaluar la eficacia de sustratos adsorbentes elaborados a partir de materiales oxídicos de carga variable (SA, SCR, RV), para la remoción de hierro y cobre de soluciones acuosas. Los lechos fueron evaluados de forma natural y desprotonados mediante la activación con NaOH. Además, se examinó el equilibrio del proceso de adsorción de estos metales. Los resultados revelaron que el material natural SCR exhibe una destacada capacidad para retener tanto hierro (2.65 mg/100g) como cobre (17.89 mg/100g). Tras el tratamiento alcalino, se observó un aumento significativo en la capacidad de adsorción de los materiales, atribuida a la presencia de sesquióxidos en su estructura, siendo los materiales SCR (46.88 mg/100g, para hierro) y SA (38.24 mg/100g, para cobre) los más eficaces. Este aumento evidencia la

¹ PhD Contaminación Ambiental, Universidad Nacional Chimborazo, Ecuador

² Ingeniero Ambiental, Universidad Nacional Chimborazo, Ecuador

³ PhD Química Aplicada, Instituto Universitario Politécnico Santiago Mariño, Venezuela

⁴ Master Hidrología y Gestión de los Recursos Hídricos, Universidad Nacional Chimborazo, Ecuador

versatilidad de estos sustratos de carga variable, en la remoción de iones metálicos. Los modelos de equilibrio sugieren que la adsorción es principalmente química y ocurre en una monocapa homogénea en la superficie del material. Esta investigación muestra que los materiales oxídicos naturales y activados son eficientes en la remoción de hierro y cobre, lo que es crucial para el tratamiento de aguas contaminadas por metales pesados.

Palabras clave: Adsorción, Cobre, Hierro, Material Oxídico, Isotermas

ABSTRACT

The natural presence of iron and copper in water is essential for environmental processes, but their excessive mining causes high concentrations, threatening ecosystems due to their bioaccumulation capacity. The present study focused on evaluating the effectiveness of adsorbent substrates made from oxidic materials of variable charge (SA, SCR, RV), for the removal of iron and copper from aqueous solutions. The beds were naturally evaluated and deprotonated by activation with NaOH. Furthermore, the equilibrium of the adsorption process of these metals was examined. The results revealed that the natural SCR material exhibits an outstanding capacity to retain both iron (2.65 mg/100g) and copper (17.89 mg/100g). After the alkaline treatment, a significant increase in the adsorption capacity of the materials was observed, attributed to the presence of sesquioxides in their structure, the materials being SCR (46.88 mg/100g, for iron) and SA (38.24 mg/100g, for copper) the most effective. This increase shows the versatility of these variable charge substrates in the removal of metal ions. Equilibrium models suggest that adsorption is primarily chemical and occurs in a homogeneous monolayer on the surface of the material. This research shows that natural and activated oxidic materials are efficient in removing iron and copper, which is crucial for the treatment of water contaminated by heavy metals.

Keywords: Adsorption, Copper, Iron, Oxide Material, Isotherms.

Introducción

La presencia de metales pesados en el entorno natural es motivo de creciente preocupación debido a su innegable toxicidad y su amenaza tanto para la vida humana como para el equilibrio ecológico. Los iones metálicos, por su propia naturaleza, son intrínsecamente no biodegradables, y su acumulación más allá de ciertos niveles puede resultar en consecuencias perjudiciales (Al-Saydeh et al., 2017; Khan et al., 2021).

En los últimos años, ha surgido un profundo interés en la investigación destinada a la eliminación efectiva de iones de metales pesados, especialmente en aguas residuales y vertidos industriales y mineros. Se han desarrollado diversas estrategias fisicoquímicas para tratar aguas contaminadas, incluyendo neutralización, precipitación, intercambio iónico, electrólisis, adsorción, procesos de membrana, entre otros (Al-Saydeh et al., 2017; Carbonel Ramos, 2018; Millan et al., 2019; Prato et al., 2023; Renu et al., 2017). La elección del método adecuado no solo depende de la concentración de metales pesados en las aguas superficiales, sino también de consideraciones económicas.

La adsorción se destaca como un método efectivo y económicamente viable para la eliminación de metales pesados. Entre los adsorbentes más estudiados se encuentran zeolitas, carbón activado, arcillas, materiales oxídicos, diversos óxidos e hidróxidos, polímeros, etc. (Al-Saydeh et al., 2017; Carbonel Ramos, 2018; Khan et al., 2021; Millán et al., 2013).

Los materiales oxídicos se caracterizan por un alto contenido de hierro anfótero y aluminio, así como óxidos de titanio y manganeso, con cargas superficiales variables dependientes del pH, que pueden ser ajustadas y por lo tanto, estos materiales litológicos son versátiles para preparar sustratos adsorbentes calcinados eficaces en la retención de sales disueltas en el agua (Millan et al., 2019; Prato, Millán, Ríos, et al., 2022; Ugwu & Igbokwe, 2019; Xu et al., 2016). Como consecuencia de esta propiedad particular, se han aplicado en ablandamiento de agua (Prato, Millán, Ríos, et al., 2022), en procesos de adsorción aniónica (Abdelwaheb et al., 2019; Prato, Millán, González, et al., 2022) y en la eliminación de iones metálicos (Márquez et al., 2020; Millán et al., 2013; Novikova & Belchinskaya, 2016; Prato et al., 2023; Renu et al., 2017; Ugwu & Igbokwe, 2019; Xu et al., 2009). El principal objetivo del presente trabajo es evaluar la aplicabilidad de lechos de adsorción preparados con materiales oxídicos de la geografía ecuatoriana como una alternativa para eliminar cobre y hierro del agua. Esta técnica se considera favorable debido a la diversidad geológica del país y el potencial para obtener resultados con alta eficiencia.

Metodología

Preparación de los lechos de adsorción

Los materiales oxídicos se recolectaron manualmente con la ayuda de paletas y picos de mano y conservadas en bolsas hasta su traslado al laboratorio, en tres diferentes minas naturales, el material Santa Clara Roja (SCR) proviene de la Provincia de Pastaza, Cantón Santa Clara (coordenadas UTM: 846701.10 E – 9855139.1 N), los materiales Santa Ana (SA) y Santa Teresa (ST) se obtuvieron de la Provincia de Chimborazo, Cantón Guamote (coordenadas UTM: 756875 E - 9785697 N y UTM: 755463 E - 9781900 N, respectivamente). Una submuestra fue sometida a un proceso de trituración y tamizado para obtener fracciones granulométricas de 150 y 75 μm , por medio de tamices marca Tyler (EE.UU).

La fracción tamizada se mezcló con agua destilada para obtener una pasta homogénea y fácilmente moldeable., con la cual se prepararon tiras cilíndricas por extrusión, que se cortaron manualmente en gránulos de aproximadamente 4 - 5 mm de longitud. Luego los lechos húmedos se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas, y finalmente, se calcinaron durante 4 horas a 800 °C en una mufla Thermolyne F30428C, marca Thermo Scientific, para obtener lechos resistentes al agua.

Análisis fisicoquímico de los materiales oxídicos y de los lechos de adsorción

En la caracterización de los materiales oxídicos naturales se evaluó el pH y el Punto de Carga Neta Cero (PCNC), además, se determinó la granulometría promedio de los medios de adsorción. El pH se midió en una relación másica suelo: agua de 1:2.5 de acuerdo al estándar francés AFNOR NF X-31-103 (Pansu & Gautheyrou, 2006), se pesaron 10 g de cada material oxídico en vasos de precipitación de 100 mL y se añadieron 25 mL de agua destilada. La mezcla se agitó durante 30 minutos y luego se midió el pH utilizando el equipo pH Seven Compact siguiendo el método electrométrico 4500-H+ (B) (Rice et al., 2017).

La determinación del PCNC, se realizó por medio de titulación potenciométrica, sobre cada material adsorbente según procedimiento descrito en la literatura (Marcano-Martinez & McBride, 1989; Márquez et al., 2020), utilizando soluciones de HCl 0.01 N, NaOH 0.01 N, KCl 2 N y agua destilada. Para el estudio de la granulometría de los lechos se tomaron aleatoriamente 50 gránulos de cada lecho de los tres materiales oxídicos y se midieron sus

dimensiones (largo y ancho) utilizando un calibrador Vernier (Mitutoyo Absolute Digimatic), luego se determinó el tamaño promedio y la desviación estándar.

Ensayos de adsorción

Los experimentos de adsorción se desarrollaron sistemas de lechos fijo empleando columnas de vidrio de 3 cm de diámetro y 60 cm de longitud. La columna está equipada con una llave de paso para controlar el flujo de salida y se colocó una malla de poliéster en la base, para prevenir obstrucciones. Se introdujo el lecho en la columna hasta alcanzar una altura de 20 cm. Las pruebas se realizaron empleando dos tipos de lechos: naturales, sin ninguna modificación solamente lavados con agua destilada para eliminar el material suelto y activados, es decir, lechos tratados con una solución de NaOH al 0.01 N hasta saturación y lavados con agua destilada antes de su uso.

Para los ensayos experimentales se emplearon soluciones patrón de 10 mg/L de hierro y cobre, preparadas a partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ respectivamente, reactivos grado pro análisis. Durante los experimentos, se reguló el flujo entre 0.8 y 0.9 mL/s y se tomaron muestras de 30 mL para su análisis a diferentes intervalos hasta alcanzar el equilibrio. La concentración de iones de cobre y hierro retenidos por los lechos de adsorción se determinó utilizando métodos de balance de masa. Esto implicó medir la concentración inicial y final de cada muestra tomada durante la prueba de adsorción. Se aplicó el método colorimétrico de Ortofenantrolina SM 3500-Fe B para el hierro (Rice et al., 2017), midiendo la absorbancia a 510 nm con un espectrofotómetro HACH modelo DR/2010. La concentración de equilibrio de Cu^{+2} se determinó mediante el sistema complejométrico. Titulación a pH 10 con una solución estándar de EDTA 0.01 N y murexida como indicador metalocrómico.

Determinación de isothermas de adsorción

El estudio de las isothermas de adsorción es esencial para comprender la capacidad de retención de un lecho y el tipo de interacción entre el adsorbato y la superficie de adsorción (Al-Ghouti & Da'ana, 2020; Prato, Millán, González, et al., 2022). Se realizaron ensayos por

lotes en condiciones isotérmicas (18 ± 2 °C), agregando a 40 mL de solución de concentración inicial (C_i) de 10 mg/L del ion metálico a una serie de muestras de masas crecientes de sustratos calcinados activados (1, 2, 3, 4, 5, 7 y 10 g), las suspensiones se agitaron periódicamente durante 24 horas y se determina la concentración de equilibrio (C_{eq}). Se asumió que las diferencias entre la C_i y C_{eq} se debían a la adsorción.

Se emplearon los modelos matemáticos de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para relacionar la cantidad de cobre y hierro adsorbido con la concentración restante del ion en la solución. Estos modelos se evaluaron utilizando datos de equilibrio de adsorción, y se seleccionó el modelo más adecuado mediante un ajuste lineal con los datos experimentales y la evaluación del valor de R^2 para determinar su factibilidad de ajuste a los resultados experimentales.

La isoterma de Freundlich es un modelo empírico que supone un proceso de adsorción caracterizado por una adsorción multicapa sobre superficies heterogéneas. El modelo se describe mediante la ecuación 1 y la forma lineal mediante la ecuación 2 (Al-Ghouti & Da'ana, 2020; Prato, Millán, Ríos, et al., 2022; Rahman et al., 2021).

$$q_e = K_F * C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_{eq}) \quad (2)$$

En las ecuaciones (1) y (2), C_{eq} es la concentración de equilibrio de adsorbato en solución después de la adsorción (mg/L), q_e es la cantidad adsorbida por unidad de peso de adsorbente (mg/g), K_F es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción y n es una constante relacionada con la homogeneidad energética de los sitios activos de adsorción o la intensidad de adsorción.

El modelo de Langmuir describe un proceso con la formación de monocapas de adsorbato en la superficie del adsorbente. La expresión matemática del modelo del modelo y su linealización se describen en las ecuaciones (3) y (4) respectivamente (Al-Ghouti & Da'ana, 2020; Ayawei et al., 2017; Prato et al., 2023).

$$q_e = \frac{q_m * K_L * C_{eq}}{1 + K_L * C_{eq}} \quad (3)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_m * K_L} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (4)$$

donde q_e es la cantidad adsorbida por unidad de peso de adsorbente (mg/g), C_{eq} es la concentración de equilibrio de adsorbato en solución después de la adsorción (mg/mL), K_L es la constante de Langmuir (L/mg), y q_m es la cantidad de adsorción correspondiente a la cobertura monocapa (mg/g).

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica de los materiales oxídicos y lechos de adsorción

La Tabla 1 muestra los resultados de la caracterización fisicoquímica de los materiales oxídicos sin calcinar y de los medios de adsorción preparados con estos. Los materiales presentan diferentes valores de pH, siendo ligeramente alcalino el material SA, ligeramente ácido para la roca volcánica y fuertemente ácido el material SCR, esta discrepancia influye sobre la capacidad de intercambio catiónico de los sustratos adsorbentes. Estudios sobre la adsorción de iones metálicos disueltos en agua, han mostrado que cuando el pH es extremadamente alcalino o ácido, se reduce la capacidad de retención del material oxídico (Xu et al., 2016; Millán et al., 2019; Prato et al 2021).

1. Tabla 1: Caracterización de los materiales oxídicos y lechos de adsorción

Material Oxídico	pH	PCNC	Dimensiones de Lechos (mm)	
			Longitud	Diámetro
Roca Volcánica (RV)	6.48	4.56	6.30 ± 1.06	4.19 ± 0.77
Santa Ana (SA)	9.17	5.24	4.30 ± 0.58	2.44 ± 0.30
Santa Clara Roja (SCR)	4.84	4.45	4.44 ± 0.82	2.99 ± 0.51

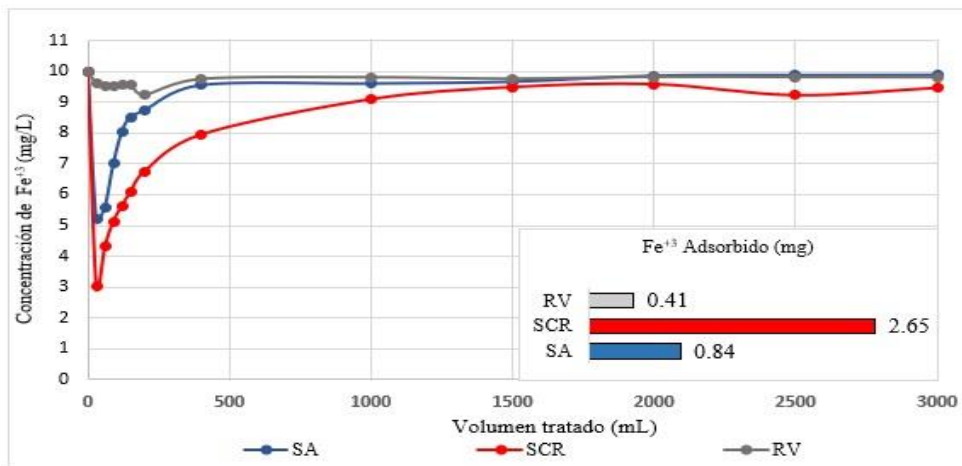
Fuente: elaboración propia

Los valores de los PCNC obtenidos para los cuatro materiales estudiados son similares y caen en la región ácida de la escala de pH. Debido a que el pH del material oxidico es mayor que el PCNC, la superficie de las partículas presenta una carga neta negativa por lo que la adsorción catiónica es más probable en relación a la adsorción aniónica (Márquez et al., 2020; Tan, 2005; Xu et al., 2009; Xu et al., 2016; Yang et al., 2017).

Los lechos preparados manualmente, presentaron granulometrías similares, por lo tanto, los rendimientos en la remoción de los metales hierro y cobre, no están influenciados por la diferencia de tamaño de los gránulos de adsorción, y dependen específicamente de las características fisicoquímicas de cada material oxidico.

Ensayos de adsorción

A continuación, se reportan los resultados de los experimentos de adsorción en lecho fijo para la remoción de hierro y cobre del agua sintética, usando lechos naturales, y activados químicamente con NaOH. En la Figura 1 se muestran las curvas de adsorción de iones hierro en las columnas de sustrato natural calcinado, se observa que inicialmente se produce una adsorción rápida, alcanzándose la mayor remoción de ion metálico alrededor de los 50 mL percolados, siendo los materiales SCR y SA los que mayor capacidad de retención poseen, logrando reducir la concentración de hierro desde 10 hasta 3 mg/L, para el caso del material SCR, y hasta 5 mg/L lecho SA, luego a medida que avanzan las pruebas de adsorción, los lechos se van saturado gradualmente, reduciendo la tasa de adsorción de iones metálicos.



Prato, Sagnay, Fernando, Silva.

Evaluación de materiales oxidicos para la remoción de iones hierro y cobre en aguas naturales

Figura 1: Retención de iones hierro del agua sintética empleando lechos naturales

Fuente: Elaboración propia

Al finalizar las pruebas de adsorción se obtuvo que el material SCR logra adsorber 2.65 mgFe⁺³/100 g de lecho, el material SA presenta una capacidad de retención similar siendo de 0.84 mgFe⁺³/100 g de lecho, mientras que el material RV adsorbe una menor cantidad de iones metálicos (0.41 mgFe⁺³/100 g de lecho).

Los materiales oxídicos estudiados muestran una mejor afinidad natural para la retención de los iones cobre que para el hierro como se observa en los resultados reportados en la Figura 2, donde se ve que el material SCR tiene la mayor eficacia en la adsorción de iones Cu⁺², disminuyendo rápidamente la concentración del ion metálico de 10 mg/L hasta 3 mg/L al inicio del proceso de tratamiento, posteriormente va perdiendo reduciendo la capacidad de adsorción de manera progresiva hasta saturarse alrededor de los 9500 mL de agua tratada, logrando adsorber 17.29 mgCu⁺²/100 g de lecho.

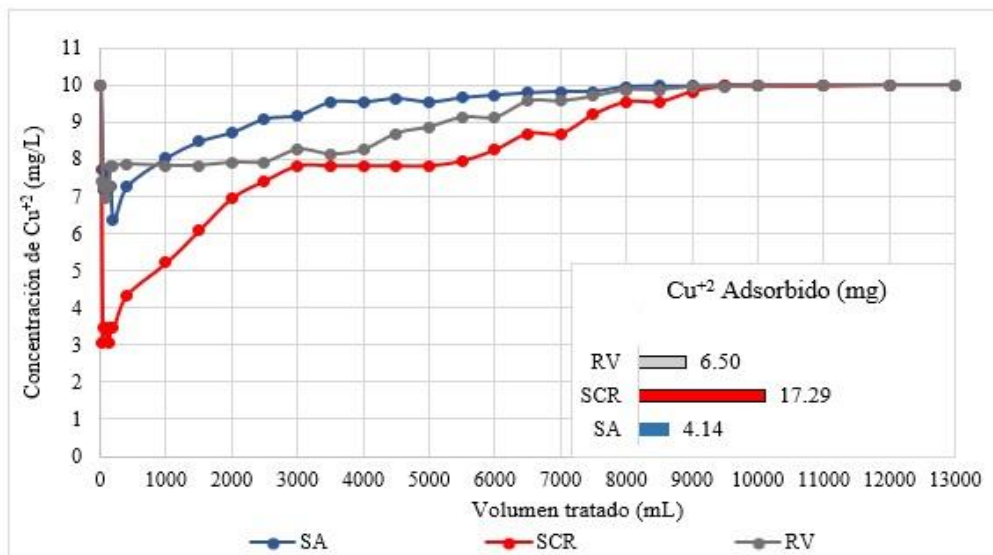


Figura 2: Retención de iones cobre del agua sintética empleando lechos naturales

Fuente: Elaboración propia

Las rocas RV inicialmente presenta el mismo rendimiento menor, pero su capacidad de retención disminuye en menor nivel que el material oxídico SA, saturándose al cabo de 8000

mL de agua tratada, logrando adsorber $6.50 \text{ mgCu}^{+2}/100 \text{ g}$ lecho. El material SA presenta la menor la capacidad de adsorción, reteniendo hasta saturación $4.14 \text{ mgCu}^{+2}/100 \text{ g}$ lecho.

Estos resultados muestran que los materiales oxídicos retienen de forma natural los iones hierro y cobre con diferentes niveles de eficacia. La discrepancia obtenida en los rendimientos de los materiales oxídicos puede deberse principalmente, a las características estructurales y de composición química, que permiten al material SCR generar una mejor adsorción. Resultados similares han sido reportados en la disminución de iones disueltos en el agua al usarse sustratos de carga variable, ricos en óxidos anfóteros, aumentando su capacidad de adsorción con el contenido de elementos metálicos (Millan et al., 2019; Novikova & Belchinskaya, 2016; Prato, Millán, González, et al., 2022; Xu et al., 2016).

La presencia de sesquióxidos en la superficie del material oxídico influyen en la cantidad de sitios activos en los que se realiza la adsorción (Carbonel Ramos, 2018; González-Costa et al., 2017; Millan et al., 2019; Ugwu & Igbokwe, 2019; Xu et al., 2016). La capacidad natural de retención de los metales sobre los sustratos adsorbentes también depende de la carga superficial, como se reportó en la Tabla 1, los tres materiales tienen PCNC ácidos por lo que se favorece la adsorción catiónica (Guaya et al., 2015; Rahman et al., 2021; Xu et al., 2016).

Al comparar los resultados de las Figuras 1 y 2, se puede observar que los materiales oxídicos adsorben mayor cantidad de iones Cu^{+2} que de iones Fe^{+3} , esta diferencia puede deberse a que el cobre presenta una mayor capacidad de formar enlaces covalentes que el hierro, principalmente por el mecanismo de formación de complejo de esfera interna, que dependen de la fuerza iónica del medio, como ha sido descrito en procesos de adsorción de metales de transición sobre diversos tipos de materiales oxídicos (Gu et al., 2019; Novikova & Belchinskaya, 2016; Ugwu & Igbokwe, 2019)

La capacidad de adsorción de estos lechos podría ser mejorada si se les realiza un tratamiento químico de deprotonación, aumentando la densidad de cargas superficiales negativas que puede incrementar la adsorción catiónica de los metales hierro y cobre (Chen et al., 2021; Millan et al., 2019; Prato, Millán, Ríos, et al., 2022; Wang et al., 2009). En la Figura 3 se observan los resultados de las pruebas de adsorción de los iones hierro al emplear los lechos de los materiales activados, después de una reacción de deprotonación con NaOH.

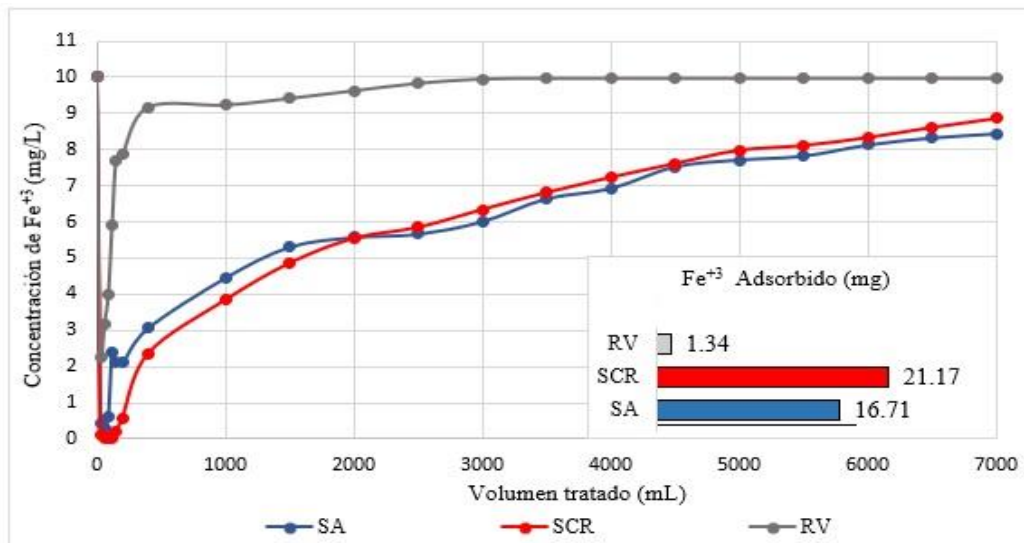


Figura 3: Retención de iones hierro del agua sintética empleando lechos activados
Fuente: Elaboración propia

Los resultados de la Figura 3, muestran que el proceso de activación favorece la retención de los iones Fe^{+3} sobre los materiales oxidicos, inicialmente remueven casi la totalidad del hierro presente en el agua, posteriormente van reduciendo su capacidad de adsorción, los materiales SCR y SA no llegan a saturarse al tratar un volumen de agua de 7000 mL. Una vez finalizado el experimento el material SCR presenta la mayor eficacia removiendo 21.17 $\text{mgFe}^{+3}/100$ g lecho, seguido del material SA con una adsorción de 16.71 $\text{mgFe}^{+3}/100$ g lecho y las rocas volcánicas RV con una retención de 1.34 $\text{mgFe}^{+3}/100$ g lecho.

El proceso de activación también favorece la adsorción del cobre en los materiales oxidicos, incrementándose las retenciones de iones metálicos hasta 66.48 $\text{mg Cu}^{+2}/100$ g lecho en los sustratos SA, 51.93 $\text{mg Cu}^{+2}/100$ g lecho para el material SCR, y en con las RV se obtiene 4.55 $\text{mg Cu}^{+2}/100$ g lecho (Figura 4).

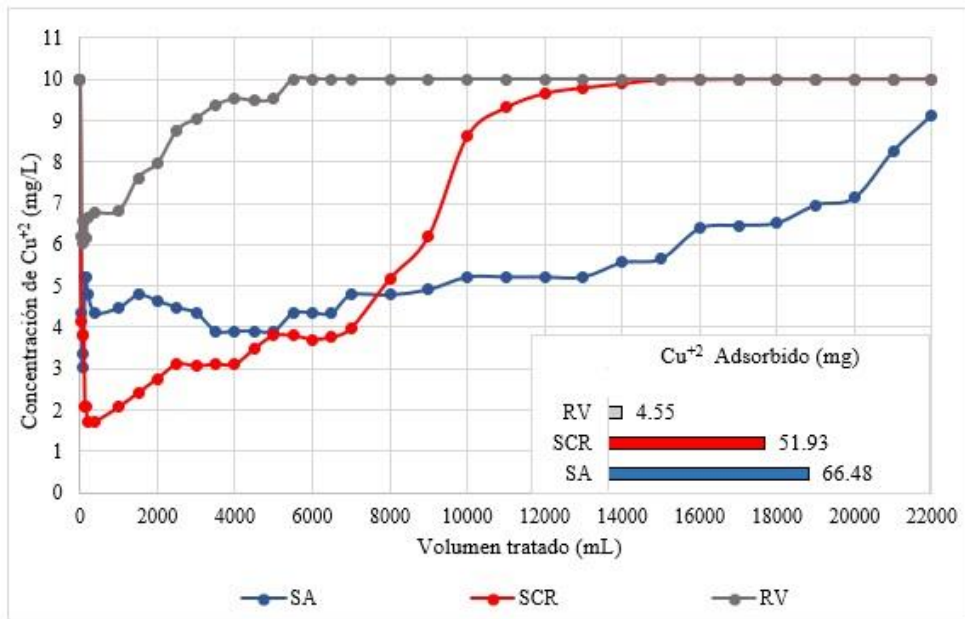


Figura 4: Retención de iones cobre del agua sintética empleando lechos activados
Fuente: Elaboración propia

La mejor eficiencia de adsorción de los metales con los sustratos activados está relacionada con la generación de sitios activos, obtenidas durante las pruebas de desprotonación de los lechos (Gu et al., 2019; Khatri et al., 2017; Márquez et al., 2020; Millan et al., 2019; Prato, Millán, Ríos, et al., 2022; Ugwu & Igbokwe, 2019). La variación en la eficacia del proceso de adsorción utilizando lechos activados puede deberse a la mineralogía de cada material oxidico (Gu et al., 2019; Márquez et al., 2020; Prato et al., 2023; Renu et al., 2017; Xu et al., 2009).

Isotermas de adsorción

La Tabla 2 muestra los parámetros de la linealización de los modelos matemáticos de las isotermas de Freundlich y Langmuir para retención de iones hierro. Los ajustes lineales en todos los casos son valores aceptables que muestran un buen ajuste con los datos experimentales, aunque la isoterma de Langmuir permite predecir las concentraciones adsorbidas con mayor exactitud para materiales oxidicos estudiados, lo que indica la adsorción específica de los iones hierro por la formación de monocapas de adsorbato en la

Prato, Sagnay, Fernando, Silva.

superficie de los adsorbentes (Ayawei et al., 2017; Guaya et al., 2015; López-Luna et al., 2019; Seliem & Komarneni, 2016). Resultados similares han sido reportados en la adsorción de iones hierro sobre diferentes tipos de arcillas y zeolitas, donde se reporta un mejor ajuste de la isoterma de Langmuir (Bhattacharyya & Gupta, 2006; Seliem & Komarneni, 2016).

Tabla 2: Parámetros de las isotermas de adsorción del Fe⁺³ en los lechos activados

Isoterma	Parámetros	Materiales oxidicos		
		SA	SCR	RV
Langmuir	K _L (L/mg)	0.047	0.045	0.008
	q _m (mg/g)	0.104	0.113	0.00018
	R ²	0.908	0.937	0.920
Freundlich	K _F (mg/g)/(mg/L) ⁿ	0.021	0.031	0.00012
	1/n	3.335	1.538	1.057
	R ²	0.865	0.893	0.862

En la adsorción de los iones cobre sobre los materiales oxidicos activados se obtiene que los dos modelos de isotermas evaluados podrían ser empleados para predecir las concentraciones adsorbidas con cierta precisión. En general, los valores de R² para el modelo de Langmuir presentan un mejor ajuste a los datos experimentales (Tabla 3).

Tabla 3: Parámetros de las isotermas de adsorción del Cu⁺² en los lechos activados

Isoterma	Parámetros	Materiales oxidicos		
		SA	SCR	RV
Langmuir	K _L (L/mg)	0.133	0.126	0.011
	q _m (mg/g)	0.248	0.233	0.006

	R^2	0.981	0.974	0.961
Freundlich	$K_F \text{ (mg/g)/(mg/L)}^n$	0.022	0.037	0.009
	$1/n$	2.304	1.725	1.105
	R^2	0.905	0.931	0.942

El modelo de Langmuir permite predecir la formación de una monocapa saturada de iones de cobre en la superficie limitada probablemente a través de una esfera interior complejo (Gu et al., 2019; Jiang et al., 2010). Además, los sustratos activados tienen una mejor capacidad de adsorción debido a la mayor densidad de carga negativa creada por la reacción de desprotonación mediante tratamiento alcalino como se evidencia en los valores de las constantes de adsorción (Chen et al., 2021; Millán et al., 2013; Prato et al., 2023).

Conclusiones

La retención de iones hierro y cobre sobre los materiales oxídicos está relacionada con las características fisicoquímicas de los sustratos, comprobándose un incremento en la adsorción iónica al generarse cargas superficiales por reacciones de desprotonación al ser tratados en medio alcalino.

Las adsorciones de los iones metálicos sobre los diferentes sustratos se ajustan mejor al modelo de la isoterma Langmuir, lo que sugiere un proceso de retención en monocapa y de quimisorción.

El uso de materiales oxídicos de carga variable como medios de adsorción es una alternativa sostenible para la remoción de iones hierro y cobre del agua, por ser de fácil preparación y aplicación, siendo apropiados para la depuración de aguas residuales con metales pesados.

Referencias bibliográficas

- Abdelwaheb, M., Jebali, K., Dhaouadi, H., & Dridi-dhaouadi, S. (2019). Adsorption of nitrate, phosphate, nickel and lead on soils: Risk of groundwater contamination. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 179(April), 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.04.040>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393(November 2019), 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Al-Saydeh, S. A., El-Naas, M. H., & Zaidi, S. J. (2017). Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.026>
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, ID 3039817. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Carbonel Ramos, D. (2018). Cadmium, copper and lead adsorption on natural and modified bentonite, kaolin and zeolite: A review of process parameters, isotherms and kinetics. *Ingeniería*, 23(3), 252–273. <https://doi.org/https://doi.org/10.14483/23448393.13418>
- Chen, L., Zhao, Y., Bai, H., Wen, T., Ai, Z., & Song, S. (2021). Effect of protonation and deprotonation reactions of clay on regulating pyrite flotation in the presence of clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 609(January), 125654. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125654>
- González-Costa, J. J., Reigosa, M. J., Matías, J. M., & Fernández-Covelo, E. (2017). Analysis of the importance of oxides and clays in Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn adsorption and retention with regression trees. *PLoS ONE*, 12(1), 1–25. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0168523>
- Gu, S., Kang, X., Wang, L., Lichtfouse, E., & Wang, C. (2019). Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2), 629–654. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0813-9>
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., Armijos, C., & Cortina, J. L. (2015). Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 271, 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.003>
- Jiang, J., Xu, R., & Li, S. (2010). Effect of Ionic strength and mechanism of Cu(II) adsorption by goethite and γ -Al₂O₃. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(12), 5547–5552. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jc100271u>
- Khan, J., Lin, S., Nizeyimana, J. C., Wu, Y., Wang, Q., & Liu, X. (2021). Removal of copper ions from wastewater via adsorption on modified hematite (α -Fe₂O₃) iron oxide coated sand.

Journal of Cleaner Production, 319(August), 128687.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128687>

Khatrri, N., Tyagi, S., & Rawtani, D. (2017). Recent strategies for the removal of iron from water: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 19(13), 291–304.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.08.015>

López-Luna, J., Ramírez-Montes, L. E., Martínez-Vargas, S., Martínez, A. I., Mijangos-Ricardez, O. F., González-Chávez, M. del C. A., Carrillo-González, R., Solís-Domínguez, F. A., Cuevas-Díaz, M. del C., & Vázquez-Hipólito, V. (2019). Linear and nonlinear kinetic and isotherm adsorption models for arsenic removal by manganese ferrite nanoparticles. *SN Applied Sciences*, 1(8), 1–19. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0977-3>

Marcano-Martínez, E., & McBride, M. B. (1989). Comparison of the titration and ion adsorption methods for surface charge measurement in oxisols. *Soil Science Society of America Journal*, 53(4), 1040–1045.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300040009x>

Márquez, A., Millán, F., Prato, J. G., & La Cruz, C. (2020). Adsorción de iones Cr(VI) sobre lechos adsorbente calcinados con superficie de carga variable químicamente modificada. *Revista Técnica de Ingeniería de La Universidad Del Zulia*, 43(2), 72–81.
<https://doi.org/10.22209/rt.v43n2a03>

Millán, F., Prato, J. G., García, M., Díaz, I., & Sánchez-Molina, J. (2013). Adsorption of Cu and Zn by variable charge lithologic materials from soils of Merida state, Venezuela. *Revista Técnica de Ingeniería de La Universidad Del Zulia*, 36(3), 195–201.
<https://produccioncientificaluz.org/index.php/tecnica/article/view/6918>

Millan, F., Prato, J. G., González, L. C., Márquez, A., & Djabayan, P. (2019). Quimioadsorción de Cu⁺² sobre un sustrato calcinado preparado con un material litológico refractario de carga variable. *Revista Técnica de Ingeniería de La Universidad Del Zulia*, 42(1), 10–18.

Novikova, L., & Belchinskaya, L. (2016). Adsorptions of Industrial Pollutions by Natural and Modified Aluminosilicates. In G. Morari do Nascimento (Ed.), *Clays, Clay Mineral and Ceramic Materials Based on Clay Minerals* (pp. 89–128). IntechOpen.
<https://doi.org/https://doi.org/10.5772/61678>

Pansu, M., & Gautheyrou, J. (2006). Handbook of soil analysis: Mineralogical, organic and inorganic methods. In *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-31211-6>

Prato, J. G., Millán, F., González, L. C., Ríos, A. C., López, E., Ríos, I., Navas, S., Márquez, A., Carrero, J. C., & Díaz, J. I. (2022). Adsorption of phosphate and nitrate ions on oxidic substrates prepared with a variable-charge lithological material. *Water (Switzerland)*, 14(16). <https://doi.org/10.3390/w14162454>

Prato, J. G., Millán, F., Rangel, M., Márquez, A., González, L. C., Ríos, I., García, C., Rondón, C.,
Prato, Sagnay, Fernando, Silva.

Evaluación de materiales oxidicos para la remoción de iones hierro y cobre en aguas naturales

- & Wang, E. (2023). Adsorption of Pb (II) ions on variable charge oxidic calcined substrates with chemically modified surface. *F1000Research*, 12(ii), 747. <https://doi.org/10.12688/f1000research.132880.1>
- Prato, J. G., Millán, F., Ríos, A., & González-Ramírez, L. C. (2022). Uso de materiales litológicos oxidicos para la reducción de la dureza en aguas naturales. *Información Tecnológica*, 33(2), 145–156. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642022000200145>
- Rahman, A., Lamb, D., Kunhikrishnan, A., & Rahman, M. M. (2021). Kinetics, isotherms and adsorption-desorption behavior of phosphorus from aqueous solution using zirconium–iron and iron modified bosolid biochars. *Water*, 13, 3320. <https://doi.org/10.3390/w13233320>
- Renu, Agarwal, M., & Singh, K. (2017). Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: A review. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(4), 387–419. <https://doi.org/10.2166/wrd.2016.104>
- Rice, E. W., Baird, R. D., & Eaton, A. D. (2017). Standard methods. In E. W. Rice, R. D. Baird, & A. D. Eaton (Eds.), *Standard methods for the examination of water and wastewater. In Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23rd ed). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. <https://www.awwa.org/Store/Product-Details/productId/6526629>
- Seliem, M. K., & Komarneni, S. (2016). Equilibrium and kinetic studies for adsorption of iron from aqueous solution by synthetic Na-A zeolites: Statistical modeling and optimization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 228, 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.04.010>
- Tan, K. H. (2005). *Soil sampling, preparation and analysis* (2nd ed.). CRC Press.
- Ugwu, M., & Igbokwe, A. (2019). Sorption of heavy metals on clay minerals and oxides: A review. In S. Edebal (Ed.), *Advanced Sorption Process Applications* (pp. 1–23). <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.80989>
- Wang, Y., Jiang, J., Xu, R., & Tiwari, D. (2009). Phosphate adsorption at variable charge soil/water interfaces as influenced by ionic strength. *Australian Journal of Soil Research*, 47, 529–536. <https://doi.org/10.1071/SR08181>
- Xu, R. K., Qafoku, N. P., Ranst, E. Van, Li, J., & Jiang, J. (2016). Adsorption properties of subtropical and tropical variable charge soils: Implications from climate change and biochar amendment. In *Advances in Agronomy* (Vol. 135). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2015.09.001>
- Xu, Ren Kou, Wang, Y., Tiwari, D., & Wang, H. (2009). Effect of ionic strength on adsorption of As(III) and As(V) on variable charge soils. *Journal of Environmental Sciences*, 21(7), 927–932. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62363-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62363-3)
- Yang, L., Yang, M., Xu, P., Zhao, X., Bai, H., & Li, H. (2017). Characteristics of nitrate removal

from aqueous solution by modified steel slag. *Water (Switzerland)*, 9(10).
<https://doi.org/10.3390/w9100757>