



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ADSORCIÓN DE IONES Pb(II) PRESENTES EN
SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE LOS OXIHIDRÓXIDOS:
BOEHMITA (γ -AlOOH), GOETITA (α -FeOOH) Y
MANGANITA (γ -MnOOH)**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

ING. JESUS ENRIQUE ARREOLA LEYVA

DIRIGIDA POR:

DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ

DR. FRANCISCO GRANADOS CORREA

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO 2013





3° (EV. DE GRADO)
OFICIO NO 299/2013

Toluca, México, 10 de julio de 2013

P. DE MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES
JESUS ENRIQUE ARREOLA LEYVA
FACULTAD DE QUIMICA
P R E S E N T E

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dr. Cheikh Fall
PRESIDENTE

Dra. Patricia Balderas Hernández
SECRETARIO

Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz
PRIMER VOCAL

Dra. Gabriela Roa Morales
SEGUNDO VOCAL

Dr. Francisco Granados Correa
TERCER VOCAL

Dr. Julian Cruz Olivares
SUPLENTE

Dra. Edith Erielia Gutiérrez Segura
SUPLENTE

FIRMA

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO

"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enríquez"

M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ
DIRECTORA



U. A. E. M.
FACULTAD DE QUIMICA
DIRECCION

c.c.p. Archivo

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ EN LAS INSTALACIONES DEL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES (ININ) DENTRO DEL PROYECTO CB-207 (ETAPAS I Y II) Y EN LOS LABORATORIOS DE CIENCIAS AMBIENTALES DEL CENTRO CONJUNTO EN QUÍMICA SUNTENTABLE UAEM-UNAM (CCIQS) DENTRO DE LOS PROYECTO CONACYT-UAEM 153828/2011 y 3409/2013M UAEM, BAJO LA LÍNEA DE INVESTIGACIÓN, PREVENCIÓN, CONTROL Y EFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN Y CALIDAD DEL AGUA. ADEMÁS SE CONTÓ CON EL APOYO ECONÓMICO DEL CONSEJO NACIONAL DE CIENCA Y TECNOLOGÍA (CONACYT) CON LA BECA No. 410763.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por su apoyo incondicional durante todo el proceso para obtener este logro, ya que no es un logro individual, es un logro en familia, gracias a la motivación y ejemplo de vida que son para mí.

A Jaqueline por su apoyo, comprensión, ayuda, paciencia y por siempre estar conmigo en las buenas y en las malas, este logro también es tuyo porque sin ti no hubiera sido posible.

A mis directores de tesis por su disposición, ayuda, paciencia y apoyo brindado en cada etapa de esta investigación.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) por el apoyo brindado para la realización de esta investigación.

Al Centro Conjunto de Investigaciones en Química Sustentable (CCIQS) y al Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), por el apoyo ofrecido para la culminación de la presente investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo otorgado mediante la beca número 410763.

RESUMEN

La boehmita, goetita y manganita fueron sintetizadas por diferentes métodos y caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (IR), estudio termogravimétrico (TGA-DSC), mediciones de fisisorción de N_2 , microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis elemental semicuantitativo (EDS), además como estudios complementarios se determinó la concentración de sitios activos superficiales y del punto de carga cero (zpc) por sus sigla en inglés. Por otro lado, se estudió la capacidad de adsorción de los iones $Pb(II)$ presentes en solución acuosa sobre estos materiales mediante experimentos tipo lote a temperatura ambiente, como una función del tiempo de contacto entre las fases del sistema sólido-líquido (cinética de adsorción), concentración inicial del adsorbato (isotermas de adsorción), pH y temperatura. Se encontró que el equilibrio de los procesos de adsorción en los sistemas estudiados se logró a 60 minutos para la boehmita y a 30 minutos para la goetita y manganita respectivamente después de poner en contacto las fases sólido-líquido de los sistemas. La capacidad de adsorción de los iones plomo sobre estos materiales adsorbentes dependió de la concentración del plomo, del pH y de la temperatura de los sistemas. Se evaluaron sus capacidades de adsorción de plomo en estos materiales a diferentes tiempos de contacto usando una concentración inicial de 20 mg/L de iones $Pb(II)$ a $pH = 4$, los resultados de los tres sistemas se ajustaron al modelo cinético de pseudo segundo orden. Con respecto a los estudio del efecto de la concentración del adsorbato, los sistemas boehmita- $Pb(II)$ y goetita- $Pb(II)$ se ajustaron al modelo de isoterma de Langmuir, el cual propone que la adsorción se lleva a cabo en una monocapa, por otra parte el sistema manganita- $Pb(II)$ se ajustó al modelo de isoterma de Tempkin, el cual asume que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa disminuye linealmente con la cobertura debido a las interacciones adsorbente-adsorbato, y que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de enlace. Al estudiar el efecto del pH de las solución de iones $Pb(II)$ sobre la capacidad de adsorción de estos materiales adsorbentes, se encontró que conforme se incrementa el pH de

la solución de plomo, se incrementa su capacidad de adsorción teniendo como máximos los valores de pH entre 4 y 6. Al determinar los parámetros termodinámicos de cada sistema en función de la temperatura se encontró que los tres sistemas estudiados proceden mediante mecanismos de fisisorción, son reacciones endotérmicas y espontáneas. En conclusión estos materiales sintetizados y caracterizados pueden ser empleados eficientemente en la remoción de iones Pb(II) en medio acuoso y son útiles para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados.

ABSTRACT

Boehmite, goethite and manganite were synthesized by different methods and characterized using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric study (TGA-DSC), N₂ physisorption measurements, scanning electron microscopy (SEM), semiquantitative elemental analysis (EDS), as well as additional studies were determined the surface active sites concentration and zero point of charge. Furthermore, we studied the Pb(II) ion adsorption capacity present in aqueous solution on these synthesized materials by batch-type experiments at room temperature, as a function of contact time between the phases liquid-solid system (adsorption kinetics), initial concentration of the adsorbate (adsorption isotherms), pH and temperature. The adsorption equilibrium time of adsorption processes in these studied systems was found at 60 minutes for boehmite and 30 minutes for goethite and manganite respectively after contacting the solid-liquid phase systems. The adsorption capacity of the lead ions on these adsorbent materials depended of lead concentration, pH and temperature of the systems. Were evaluated lead adsorption capacities in these materials to different contact times using an initial concentration of 20 mg/L of Pb(II) ions at pH = 4, the results of three systems were adjusted to second pseudo kinetic model order. With respect to the study of the adsorbate concentration effect, boehmite-Pb(II) and goethite-Pb(II) systems were adjusted to Langmuir isotherm model which proposes that the adsorption is carried out in a monolayer, moreover manganite-Pb(II) system was adjusted Tempkin isotherm model, which assumes that the adsorption heat of all the molecules in the layer decreases linearly with coverage due to adsorbent-adsorbate interactions and adsorption is characterized by a uniform distribution of the binding energies. Were studied the pH effect of Pb(II) ions solution on the adsorption capacity of such adsorbents, it was found that as the pH increases lead solution, increases its adsorption capacity and maximum values having pH between 4 and 6. Thermodynamic parameters of each system according to the temperature were determined, it was found that the three systems studied proceed by physisorption mechanisms are spontaneous and endothermic

reactions. In conclusion these materials synthesized and characterized can be used efficiently in the Pb(II) ions removal in aqueous medium and are useful for treating wastewater contaminated with heavy metals.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	11
1. ANTECEDENTES.....	13
1.1 Contaminación del agua por metales pesados	13
1.1.2 El problema de la contaminación por plomo.....	13
1.2 Propiedades fisicoquímicas y toxicológicas del plomo	14
1.3 Métodos de tratamiento de aguas contaminadas.....	15
1.3.1 Tipos de adsorción	16
1.4 Materiales adsorbentes	17
1.5 Oxihidróxidos	18
1.6 Justificación	18
1.7 Hipótesis	20
1.8 Objetivos	20
1.8.1 Objetivo general.....	20
1.8.2 Objetivos particulares	20
2. MÉTODOLÓGÍA	21
2.1 Síntesis de los oxihidróxidos: boehmita, goetita y manganita	23
2.1.1 Síntesis de boehmita	23
2.1.2 Síntesis de goetita.....	23
2.1.3 Síntesis de manganita	24
2.2 Caracterización de los oxihidróxidos	24
2.2.1 Difracción de rayo X (DRX)	25
2.2.2 Espectroscopia infrarroja (IR).....	25
2.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA-DSC).....	26
2.2.4 Mediciones de fisisorción de N ₂	26
2.2.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	27
2.2.6 Análisis elemental semicuantitativo (EDS)	28
2.2.7 Sitios activos	28
2.2.8 Punto de carga cero	29
2.3 Experimentos de adsorción de Pb(II)	30

2.3.1	Efecto del tiempo de contacto (Cinéticas de adsorción).....	30
2.3.2	Efecto de la concentración (Isotermas de adsorción).....	30
2.3.3	Efecto del pH.....	31
2.3.4	Efecto de la temperatura	31
2.3.4.1	Parámetros termodinámicos	31
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
3.1	Artículo enviado.....	34
3.2	Artículo por enviar	55
4.	DISCUSIÓN GENERAL.....	55
5.	CONCLUSIONES	79
	Referencias	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Diagrama de flujo experimental.....	22
-----------	-------------------------------------	----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Características físico-químicas del plomo	15
----------	---	----

INTRODUCCIÓN

Durante la historia de la humanidad, a la par del desarrollo tecnológico, se han incrementado los efectos nocivos sobre el ambiente dando como resultado una problemática ambiental. Una parte importante de esta problemática mundial, es la contaminación de los mantos acuíferos de los cuales depende toda la vida en el planeta.

Actualmente la globalización ha permitido a la industria distribuirse por todo el mundo e igualmente manejar todo tipo de materiales químicos, los cuales muchas veces no son tratados de forma debida lo cual contribuye de manera importante a la contaminación del ambiente.

Muchos países entre ellos México sufren los estragos de verter las aguas de los procesos industriales y municipales a un manto acuífero, sin darles el debido tratamiento, lo que desencadena que estas aguas contaminadas transfieran contaminantes tanto al suelo, plantas, animales y hasta al agua potable, provocando graves efectos nocivos al ambiente y a los seres vivos.

Con la finalidad de resolver esta problemática ambiental a nivel mundial, actualmente se están aplicando diversas tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas, entre ellas se encuentra el proceso de adsorción, esta tecnología es empleada comúnmente para remover una gran cantidad de contaminantes tóxicos en medios acuosos, mediante el empleo de diversos materiales orgánicos e inorgánicos como adsorbentes.

Recientemente, existe un gran interés en encontrar materiales adsorbentes de bajo costo, con altas áreas superficiales, con características químicas, estructurales, texturales y morfológicas, que permitan remover eficientemente los

contaminantes tóxicos en medios acuosos tanto de interés nuclear como ambiental. Por lo tanto muchos materiales naturales y sintéticos han sido probados por varios investigadores en la remoción de una gran cantidad de contaminantes en sistemas adsorbente-adsorbato, estos resultados han sido ampliamente reportados en la literatura especializada, contribuyendo con cada estudio a un conocimiento nuevo en la solución de esta problemática mundial.

Por tal motivo la presente investigación busca generar un conocimiento científico que contribuya a la tecnología del tratamiento de aguas contaminadas, mediante el estudio sistemático y completo que permita determinar el comportamiento de adsorción de los iones Pb(II) en medio acuoso sobre materiales inorgánicos novedosos como son los oxihidróxidos de aluminio, hierro y manganeso: boehmita (γ -AlOOH), goetita (α -FeOOH) y manganita (γ -MnOOH) que fueron sintetizados y caracterizados.

1. ANTECEDENTES

1.1 Contaminación del agua por metales pesados

En los últimos años, se han dado muchos casos de daños a la salud humana por el consumo de aguas contaminadas por metales pesados y otros materiales tóxicos, generando una diversidad de efectos nocivos a la salud tales como: insuficiencia renal, cirrosis hepática, pérdida de cabello, anemia crónica y cáncer entre otros. La incidencia anormal de estos daños a la salud, está relacionada con los residuos químicos de las actividades industriales que vierten materiales peligrosos y tóxicos en las aguas ([Salem et al., 2000](#)).

La Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (EPA), por sus siglas en inglés, define a los metales pesados como a los elementos metálicos de alto peso atómico, entre ellos: cadmio, cromo, mercurio, arsénico y plomo, que incluso a niveles bajos de concentración estos metales pueden dañar a los seres vivos. Ellos no se descomponen y tienden a bioacumularse en plantas, animales y seres humanos causando problemas de salud ([EPA, 2011](#)).

Entre los metales pesados muy tóxicos y abundantes en las aguas mexicanas, se encuentra el plomo, ya que el Instituto Nacional de Ecología reporta que está presente en la mayoría de los 23 giros industriales más importantes del país ([INE, 2011](#)).

1.1.2 El problema de la contaminación por plomo

Entre los metales pesados el plomo es uno de los más tóxicos para los seres vivos, debido a que aún a dosis relativamente bajas puede causar daños a

la salud, encontrándose en muchos cuerpos de agua como es el caso específico del río Lerma, en el Estado de México, (Zarazua *et al.*, 2006) y en el de Taxco, Guerrero (Arcega-Cabrera *et al.*, 2009), así también como se encuentra presente en algunos alimentos como ha sido reportados en varios lugares alrededor del mundo, por ejemplo: en carne de cerdo, ovejas, pescado, y vegetales (Wang *et al.*, 2006; González-Weller *et al.*, 2007; Alibabić *et al.*, 2007). Desde el punto de vista de contaminación de efluentes, es de importancia mundial eliminar el plomo del medio acuoso con la finalidad de que este tóxico no llegue a la cadena trófica y provoque daños tanto a la salud humana como a los ecosistemas.

1.2 Propiedades fisicoquímicas y toxicológicas del plomo

El plomo es un metal gris-azulado suave y muy resistente a la corrosión, que permanece naturalmente en pequeñas cantidades en la corteza terrestre. Entre los daños a la salud que provoca el plomo, podemos mencionar la presencia de cólicos, pigmentación de la piel, parálisis, edema cerebral, cáncer y alteraciones menstruales e infertilidad (Albert, 1988). El plomo está presente en pinturas, gasolina, loza vidriada y soldadura entre otros múltiples usos, la exposición a este contaminante usualmente se encuentra al respirar el aire contaminado de las grandes ciudades con alta actividad industrial y cuando se consumen alimentos, se toma agua o se usan remedios caseros que contienen plomo, asimismo al estar en contacto con pinturas con plomo o alguna industria que maneje este elemento (Plunkett, 1987). La toxicidad del plomo se deriva de sus propiedades físico-químicas, las cuales se presentan en la **Tabla 1** (Lenntech, 2011).

Tabla 1. Características físico-químicas del plomo

Características	Valor
Número atómico	82
Valencia	2,4
Estado de oxidación	+2
Radio covalente (Å)	1.47
Radio iónico (Å)	1.20
Radio atómico (Å)	1.75
Masa atómica (g/mol)	207.19
Densidad (g/mL)	11.4
Punto de ebullición (°C)	1725
Punto de fusión (°C)	327.4
Presión de vapor (Pa a 600 K)	4.21×10^{-7}

1.3 Métodos de tratamiento de aguas contaminadas

Existen diversas tecnologías para la remoción de contaminantes presentes en el agua, entre las que se encuentran la precipitación, electrólisis, coagulación, filtración de arena, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción, entre otras, siendo la adsorción una de las más eficientes y económicas para la eliminación de este metal pesado de los medios acuosos. Por lo tanto, la adsorción es uno de los métodos más empleados dentro de los procesos de tratamiento del agua. Por esta razón, la mayoría de los desechos acuosos son tratados por este proceso, empleando una gran variedad de materiales orgánicos e inorgánicos como adsorbentes, este proceso se define como:

La unión de iones, moléculas o partículas de un soluto en un gas o líquido (adsorbato) a la superficie de un sólido (adsorbente) como resultado de las interacciones intermoleculares (Perry et al., 2000).

Los procesos de adsorción son de gran importancia en la regularización de muchas especies químicas contaminantes presentes en solución acuosa. Recientemente se han desarrollado estudios para entender y conocer las interacciones entre los contaminantes del agua y la superficie de los adsorbentes (Spanos *et al.*, 1995; Granados-Correa y Jiménez-Becerril, 2004; Granados-Correa *et al.*, 2006; Granados-Correa y Jiménez-Reyes, 2011).

El empleo de materiales inorgánicos como materiales adsorbentes de contaminantes, ha sido estudiado por distintos grupos de investigadores. Estos estudios han sido catalogados dentro de la “química ambiental”. Las investigaciones sobre el tratamiento y disposición de aguas y efluentes industriales que contienen metales pesados, sustancias radiactivas y contaminantes orgánicos (pesticidas, herbicidas, fertilizantes y entre otras sustancias) son de particular interés y están adquiriendo mucha importancia, debido a que cada vez son más rígidas las regulaciones ambientales y el acelerado incremento de las actividades industriales. Por tal motivo, se están llevando a cabo intensas investigaciones para identificar nuevos y económicos materiales con características y propiedades adsorbente que nos permitan remover eficazmente a los contaminantes presentes en solución acuosa (Hernández-Barrales y Granados-Correa, 1999; Granados-Correa *et al.*, 2004; Granados-Correa y Jiménez-Becerril, 2004; Granados-Correa y Serrano-Gómez, 2006; Bonifacio-Martinez *et al.*, 2009; Granados-Correa *et al.*, 2009a; Serrano-Gómez *et al.*, 2010; Granados-Correa *et al.*, 2010).

1.3.1 Tipos de adsorción

La adsorción depende del tipo de atracción entre el soluto y el adsorbente, estas atracciones pueden ser de tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química, y son las que definen el tipo de adsorción:

- **Adsorción física, fisisorción o fisiadsorción:** Se le denomina así a la adsorción que ocurre cuando el adsorbato y la superficie del adsorbente sólo interactúan por las fuerzas de Van der Waals.
- **Adsorción química, quimisorción o quimiadsorción:** Esta ocurre cuando moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, en este caso se forman y se rompen enlaces, el calor de adsorción tiene intervalos de valores análogos a los de una reacción química hasta unas 100 Kcal.

1.4 Materiales adsorbentes

En un proceso de adsorción es de vital importancia usar materiales adsorbentes, los materiales sólidos empleados como adsorbentes son productos naturales o sintéticos de tipo orgánico e inorgánico que debido a sus características químicas, estructurales y superficiales, se pueden considerar como posibles materiales adsorbentes, para ser aplicados en la remoción de contaminantes presentes en solución acuosa.

Recientemente, a nivel mundial, se han llevado a cabo diversas investigaciones relacionadas con el empleo de materiales orgánicos e inorgánicos naturales o sintéticos para la remoción de sustancias tóxicas presentes en el agua, entre ellos podemos mencionar: cáscaras de frutos y vegetales, huesos de frutos y de animales, óxidos metálicos, carbones activados, zeolitas, fosfatos calcinados (hidroxiapatitas), hidrotalcitas, entre otros (Nelson *et al.*, 2003; Satapathy *et al.*, 2005; Granados-Correa *et al.*, 2009b; Tangjuank *et al.*, 2009), sin embargo, con la finalidad de identificar y probar nuevos materiales adsorbentes económicos que permitan remover o inmovilizar eficientemente a contaminantes tóxicos presentes en el agua, se están llevando a cabo intensas investigaciones a nivel internacional.

En particular, los oxihidróxidos metálicos son materiales que presentan muchas aplicaciones potenciales como en catálisis, aditivos refractarios, en pinturas y productos superconductores, entre otros, aunque en años recientes, dichos materiales inorgánicos han despertado considerable interés por sus aplicaciones como materiales adsorbentes en la remoción de metales pesados y desechos tóxicos presentes en solución acuosa.

1.5 Oxihidróxidos

Los oxihidróxidos de aluminio, hierro y manganeso son de amplia presencia en los suelos, rocas y sedimentos (Banfield *et al.*, 2000; Carbone *et al.*, 2005). Su disolución en soluciones en el suelo libera iones que pueden ser esenciales para el crecimiento de las plantas o que puede interactuar con otros nutrientes modificando su disponibilidad para las plantas (Sidhu *et al.*, 1981). Estos materiales están constituidos por la unión de un óxido metálico y un hidróxido, recientemente estos materiales han sido estudiados y su interés se ha enfocado a su uso como adsorbentes para la eliminación de contaminantes presentes en solución acuosa (Matocha *et al.*, 2001; Dong *et al.*, 2006; Granados-Correa y Jiménez-Becerril, 2011). Por otra parte, los oxihidróxidos metálicos han mostrado ser materiales inorgánicos adsorbentes resistentes a los cambios químicos, a las altas temperaturas y a la radiación, estos oxihidróxidos pueden obtenerse en el laboratorio de manera convencional mediante diferentes métodos de síntesis, con apropiadas propiedades texturales y estructurales (Granados-Correa *et al.*, 2011).

1.6 Justificación

El desarrollo de las actividades humanas ha provocado un grave deterioro del ambiente, en gran medida a través de la contaminación de los manto acuíferos

con todo tipo de residuos tanto orgánicos como inorgánicos, así también podemos encontrar en esta a los metales pesados en altas concentraciones, que causan graves daños a la salud humana y al ecosistema en general, por lo que resulta muy importante remover de estos medios acuosos los contaminantes presentes.

En la actualidad se sufren los estragos de la industrialización a través de la contaminación del agua que es causante de muchas enfermedades a los seres vivos. Hasta el 2006, en México según el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), estima que sólo se trata el 20% del agua residual generada, muchas de esta aguas residuales por consecuencia contienen un gran número de sustancias inorgánicas muy tóxicas como: Pb, Cr, Co, Cd y Li entre otras, las cuales llegan a contaminar también el agua potable y presentar línea directa de contaminación a los seres humanos ([INEGI, 2006](#)).

Cada vez es más común ver reformas legales en materia de aguas residuales en todos los países, lo que demuestra un cambio en las legislaciones de cada país hacia una ley más dura y más exigente en estos aspectos. En México la NOM-001-ECOL-1996 establece los límites permisibles de los metales pesados, entre los que se encuentra el plomo, siendo el límite permisible diario en aguas para uso público urbano un 0.2 mg/L que en muchas de la ocasiones es superado, por tal motivo es necesario encontrar medidas para poder retirar el plomo de las aguas contaminadas.

Por otra parte, aunque existen diversos métodos para eliminar los contaminantes del agua, la adsorción ha demostrado ser un método eficiente, debido a su bajo costo y a los buenos resultados obtenidos en el empleo de materiales adsorbentes, sin embargo existe la necesidad de encontrar nuevos materiales adsorbentes que tengan adecuadas propiedades físico-químicas, que logren remediar la problemática ambiental.

En este contexto, el presente trabajo se enfocó en la obtención de los oxihidróxidos: boehmita (γ -AlOOH), goetita (α -FeOOH) y manganita (γ -MnOOH) que fueron preparados y caracterizados mediante el empleo de diferentes técnicas para posteriormente ser utilizados en la remoción de iones Pb(II) presentes en solución acuosa. Para nuestro conocimiento la adsorción comparativa de iones Pb(II) usando boehmita (γ -AlOOH), goetita (α -FeOOH) y manganita (γ -MnOOH) no ha sido reportada en la literatura por lo que se pretende estudiar estos materiales adsorbentes. El Pb(II) ha sido escogido en esta investigación debido a que es usado tecnológicamente en muchos procesos nucleares e industriales y es un elemento extremadamente tóxico a dosis relativamente bajas, y es un contaminante común del agua.

1.7 Hipótesis

Los oxihidróxidos boehmita, goetita y manganita adsorben eficientemente a los iones Pb(II) presentes en solución acuosa.

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo general

Estudiar el comportamiento de adsorción de los iones Pb(II) presentes en solución acuosa sobre los oxihidróxidos: boehmita, goetita y manganita.

1.8.2 Objetivos particulares

- Sintetizar los oxihidróxidos: boehmita, goetita y manganita.

- Caracterizar química, estructural, superficial, textural y morfológica de los oxihidróxidos sintetizados mediante DRX, IR, TGA-DSC, mediciones de fisisorción de N₂, MEB, EDS.
- Investigar el comportamiento de adsorción de iones Pb(II) presentes en solución acuosa en los oxihidróxidos sintetizados mediante estudios tipo lote como una función del tiempo de contacto adsorbente-adsorbato, concentración del adsorbato, pH de la solución y temperatura.
- Determinar los parámetros cinéticos de los sistemas de adsorción, usando modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula.
- Explicar el comportamiento de adsorción en función del empleo de modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Freundlich-Langmuir y Tempkin.
- Determinar los parámetros termodinámicos de los sistemas de adsorción estudiados (entalpía, entropía y energía libre de Gibbs).
- Realizar un estudio comparativo de adsorción de iones Pb(II) presentes en solución acuosa sobre los oxihidróxidos porosos sintetizados.

2. METODOLOGÍA

El presente proyecto fue desarrollado en dos años que comprenden tres etapas con sus respectivas actividades que se muestran en el siguiente diagrama de flujo de la [Fig. 1](#) y que se describen a continuación:

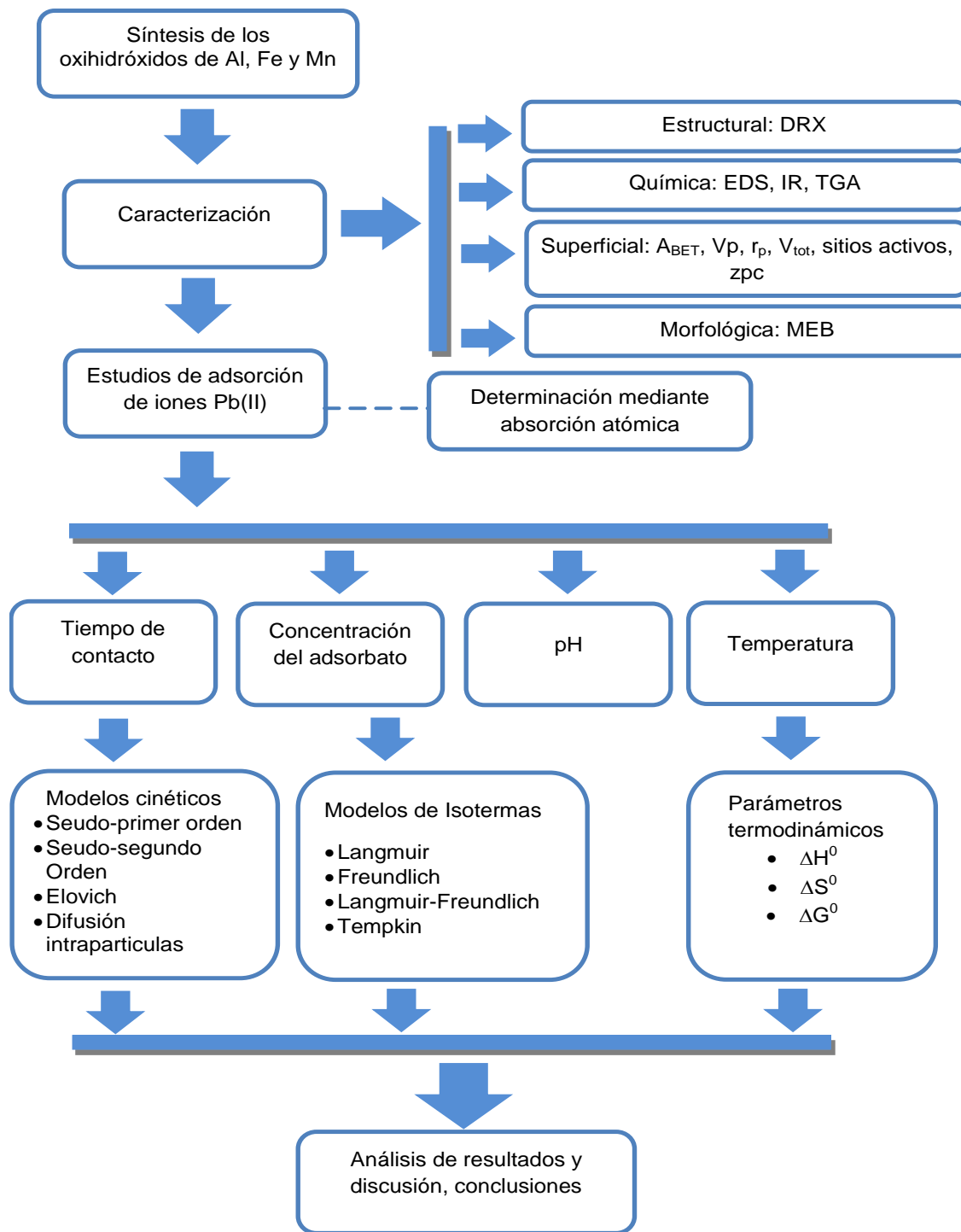


Figura 1. Diagrama de flujo experimental

2.1 Síntesis de los oxihidróxidos: boehmita, goetita y manganita

Se prepararon los oxihidróxidos: boehmita, goetita y manganita mediante los métodos de síntesis reportados en la literatura especializada. La boehmita fue sintetizada por método sol-gel descrito por [Granados-Correa y Jiménez-Becerril, 2004](#). La goetita se preparó de acuerdo al procedimiento reportado por [Gilbert *et al.*, 2008](#) por medio de la hidrólisis de sales de Fe(II). La manganita fue sintetizada por el método descrito por [Giovanoli and Leuenberger, 1969](#).

2.1.1 Síntesis de boehmita

La boehmita fue sintetizada por el método sol-gel, utilizando reactivos de grado analítico. Para obtener 9 g de boehmita se emplearon 18 g de isopropóxido de aluminio y 150 mL de isopropanol. Los reactivos fueron mezclados en un matraz de bola a temperatura ambiente con agitación continua por 30 minutos, para garantizar la homogeneización, posteriormente, se añadió a la suspensión obtenida una mezcla de agua e isopropanol (75 mL de agua/18 mL de isopropanol) el gel resultante se dejó reposar por 24 horas. El gel fue separado de la fase líquida a través de una serie de lavados con agua destilada y mediante centrifugación hasta la ausencia de olor a isopropanol. El producto obtenido fue secado por 12 h a 60 °C, para obtener boehmita pura y seca.

2.1.2 Síntesis de goetita

Por el método de hidrólisis de sales de Fe(II), se obtuvieron 7 g de goetita. Los reactivos empleados fueron de grado analítico. Se prepararon 500 mL de las soluciones de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e NaOH, 0.5 M y 0.2 M respectivamente, dichas soluciones fueron mezcladas para obtener 1000 mL de una suspensión, misma

que se mantuvo en agitación continua a 70 rpm por 20 horas a temperatura ambiente. Los precipitados obtenidos fueron separados mediante lavados con agua destilada y centrifugación, con el propósito de eliminar las impurezas, como los iones SO_4^{2-} y Na^+ , resultantes del proceso de síntesis, finalmente los precipitados obtenidos fueron secados a 60 °C.

2.1.3 Síntesis de manganita

La manganita fue sintetizada empleando una solución de 10.141 g (0.06 M) de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aforado a 1 L, a la cual se añadió 20.4 mL de H_2O_2 . Posteriormente se le agregó una solución de NH_3 concentrado de 0.2 mol/L (1.12 mL) aforada a 300 mL. La solución obtenida fue mantenida en agitación constante por 95 °C durante 6 h, para una posterior filtración de la solución y una serie de lavados hasta conseguir un pH casi neutro, para luego dejarlo a secar a temperatura ambiente.

2.2 Caracterización de los oxihidróxidos

Los polvos de los oxihidróxidos sintetizados en la etapa anterior fueron caracterizados química, superficial, estructuralmente y morfológicamente utilizando diferentes técnicas analíticas: Difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (IR), estudio termogravimétrico (TGA-DSC), mediciones de fisisorción de N_2 , microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis elemental semicuantitativo (EDS), además como estudios complementarios se determinó la concentración de sus sitios activos y punto de carga cero (zpc) por sus siglas en inglés.

2.2.1 Difracción de rayo X (DRX)

La difracción de Rayos X es un método utilizado para la determinación de la estructura atómica y molecular de un cristal, que mediante la incidencia de un haz de rayos X a la muestra, se difracta en muchas direcciones específicas, mediante la medición de los ángulos e intensidades de estos haces difractados, un cristalógrafo puede producir una imagen tridimensional de la densidad de electrones en el cristal. De esta densidad de electrones, las posiciones medias de los átomos en el cristal pueden ser determinadas, así como sus enlaces químicos.

Se empleó un difractómetro de SIEMENS D-5000 en el cual se colocaron 0.3 g de los oxihidróxidos sintetizados por separado, entre dos vidrios biselados de 5 cm de diámetro, uno sobre otro, con la finalidad de extender la muestra, posteriormente se tomó el vidrio que contenía la muestra y se colocó en un goniómetro donde se indujo en el haz de rayos x sobre la muestra. Se realizó un barrido de 5° a 70° en ángulo de 2θ de donde se obtuvieron los difractogramas, que fueron comparados con las tarjetas JCPDS (Joint Committe on Powder Diffraction Standards) correspondientes.

2.2.2 Espectroscopia infrarroja (IR)

El análisis IR es simplemente, la medición de la absorción de diferentes frecuencias rayos infrarrojos de una muestra situado en la trayectoria de un haz de rayos infrarrojos cuyo objetivo principal es determinar los grupos químicos funcionales en la muestra ya que diferentes grupos funcionales absorben frecuencias características de radiación IR.

Este análisis se llevó a cabo empleando un espectrofotómetro de rayos infrarrojos marca Nicolette 550, con un método convencional de disco KBr se llevó a cabo el análisis IR con la finalidad de identificar la intensidad y frecuencias vibracional de las principales bandas de adsorción que nos indican los principales grupos funcionales que tiene cada oxihidróxido sintetizado.

2.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA-DSC)

Los análisis termogravimétrico (TGA) y calorimétrico diferencial de barrido (DSC) son métodos para investigar las características térmicas de diverso materiales. El TGA mide la cantidad y la tasa de cambio en el peso de un material como una función de la temperatura o el tiempo en una atmósfera controlada. Las mediciones se utilizan principalmente para determinar la composición de los materiales y para predecir su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1000 °C. La técnica puede caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación. El DSC se utilizar para obtener los puntos térmicos críticos como punto de fusión, calor de entalpía específica o la temperatura de transición vítrea de sustancias.

Los análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial de barrido (TGA-DSC) se realizaron colocando una muestra de cada material sintetizado en un calorímetro SDT Q600 TA Instrument-Waters en el intervalo de temperatura de 25 a 1000 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en atmósfera de aire.

2.2.4 Mediciones de fisisorción de N₂

Las mediciones de fisisorción de N₂ nos permite determinar diversos parámetros importantes para acerca de características de los materiales, que ayudaran a entender su comportamiento como adsorbente, entre estas se pueden

mencionar el área superficial (A_{BET}) por el método BET (Brunauer Emmett Teller), volumen promedio de poro (V_p), diámetro promedio de poro (r_p), isothermas de adsorción-desorción de N_2 y dimensión fractal (D_f) por el método empleado por [Pernyeszi y Dékány, 2002](#). Este análisis se llevó a cabo en un equipo de fisisorción BEL Japan INC modelo Belsorp Max, donde se colocó por separado una muestra de 0.1g de cada oxihidróxido sintetizado y fueron previamente calentadas a vacío a 200 °C por 2 h,

Posteriormente para el cálculo de la Dimensión fractal (D_f) se empleó la ecuación de Pfeifer (1) a partir de grafica de las presiones parciales contra los volúmenes de gas N_2 adsorbidos y empleando la ecuación de la línea recta de donde se despeja la D_f quedando como $D_f = (3 \times m) + 3$, para obtener así el valor de la dimensión fractal ([Ismail and Pfeifer, 1994](#)).

$$\ln(V/V_m) = constant + \frac{D_f - 3}{3} [\ln \ln(p^o/p)] \quad (1)$$

2.2.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica analítica que utiliza un haz de electrones de alta energía para examinar objetos muy pequeños Este análisis puede proporcionar información sobre la topografía (características de la superficie), la morfología (forma y tamaño de las partículas), por mencionar algunas. Por tanto para identificar la morfología y tamaño de las partículas se empleó un Microscopio electrónica de alto vacío modelo JEOL-JMS 5900LV en el cual se colocó por separado una muestra de 0.1 g de cada oxihidróxidos sintetizado.

2.2.6 Análisis elemental semicuantitativo (EDS)

El análisis EDS puede proporcionar un análisis químico rápido de la composición elemental in situ de partículas, que permite identificar que elementos particulares están presentes en la muestra y así también sus proporciones relativas (por ejemplo % atómico).

El análisis EDS se realizó con un equipo JEOL-JMS 5900 LV el cual se llevó a cabo al finalizar el MEB debido a que se realizan en el mismo equipo. Con este equipo se identificaron las composiciones químicas respectivas de cada material sintetizado.

2.2.7 Sitios activos

En el caso de los óxidos metálicos no contienen sitios activos como tal, ya que solo poseen principalmente grupos Hidroxilo (OH^-), debido a que cuando se introduce en agua, los óxidos metálicos tienden a absorber fuertemente moléculas de H_2O , Las cuales son disociadas en OH^- y H^+ , formando grupos hidroxilo y sitios de oxígeno de la superficie con la superficie del material. Esta moléculas de agua también están asociadas a los grupos hidroxilo de la superficie a través de enlaces de hidrógeno en la esfera externa de varias capas. Por lo tanto, los grupos hidroxilo quimiasorbidos dominan las propiedades de la interface óxido-agua (Zhang *et al.*, 2008). Estos grupos hidroxilo son lo encargado de las atracciones electrostáticas con los cationes presentes en medios acuosos, en diversos procesos como es la adsorción.

La concentración de grupos hidroxilo se obtuvo a través de titulaciones potenciométrica empleando soluciones de NaOH y HCl 0.1 M respectivamente, y

fenolftaleína, registrando el volumen de cada solución añadida y el valor del pH hasta lograr un cambio de coloración.

2.2.8 Punto de carga cero

El punto de carga cero (zpc) por sus siglas en inglés, fue determinado a través de titulaciones potenciométrica, por medio de mediciones de pH en función del porcentaje de masa, indicándonos estas mediciones la concentración de H^+ y OH^- adsorbidos por la superficie del material, este parámetro es muy importante ya nos indica la carga superficial que tendrá nuestro material en función del pH, por tanto podemos también conocer su afinidad hacia cationes o aniones.

El procedimiento consistió en colocar por separado 0.1 g de cada oxihidróxidos sintetizados en un vial de vidrio, al cual se le agregaron 20 mL de una solución 0.1 M de KOH-KCl bajo agitación constante por 24 h, para posteriormente titular con una solución de HCl 0.1 M usando una bureta, manteniendo un flujo constante de gas N_2 en la solución con la finalidad de evitar la formación de carbonatos (CO_3^{2-} y HCO_3^-) registrándose el pH final a cada adición de 0.1 mL de la solución de HCl, así también como el volumen final adicionado de la solución de HCl. Por otra parte se lleva a cabo un blanco, que consiste en el mismo procedimiento pero sin el material adsorbente. Finalmente el zpc fue determinado gráficamente al comparar la curva generada por el volumen adicionado de la solución de HCl y el pH de la muestra titulada contra el blanco e identificando el punto de intersección de las dos curvas el cual corresponde al zpc.

2.3 Experimentos de adsorción de Pb(II)

Con la finalidad de conocer y evaluar la capacidad de adsorción de los oxihidróxidos sintetizados se realizaron por duplicado experimentos de adsorción de iones Pb(II), de tipo batch colocando por separado 100 mg de cada material sintetizado en un tubo de plástico de 15 mL al cual se le agregaron 10 mL de una solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a diferentes tiempos de contacto, concentraciones, pH y temperaturas, para luego ser separada la parte líquida del sólido por medio de centrifugación a 60000 rpm. La lectura de los sobrenadantes se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo A300 a una longitud de onda de 283.3 nm.

2.3.1 Efecto del tiempo de contacto (Cinéticas de adsorción)

Para conocer el tiempo de equilibrio del sistema se llevaron a cabo estudios cinéticos de adsorción de iones Pb(II) variando el tiempo de contacto (10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 y 180 min), colocando por separado una muestra de 100 mg de cada material sintetizado en un tubo de plástico con 10 mL de una solución de 20 mg/L de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ajustada a un pH de 4.5.

2.3.2 Efecto de la concentración (Isotermas de adsorción)

Se realizaron una serie de experimentos de adsorción de Pb(II) sobre los oxihidróxidos sintetizados en función de la concentración del adsorbato, los cuales se llevaron a cabo a temperatura ambiente y a pH 4. Probando diferentes concentraciones (5, 10, 20, 30 y 40 mg/L) al tiempo de equilibrio obtenido previamente en los estudios cinéticos, con los resultados obtenidos fueron

probados diferentes modelos de isotermas como Langmuir, Freundlich Langmuir-Freundlich y Tempkin.

2.3.3 Efecto del pH

El pH es un factor significativo en los sistemas de adsorción en medio acuoso, por tanto con el fin de conocer el pH óptimo es decir el que presente la máxima eficiencia en la remoción de iones Pb(II) en medio acuoso empleado boehmita, goetita y manganita se realizaron experimentos tipo lotes a temperatura ambiente tomando en 10 ml de solución de $Pb(NO_3)_2$ a 20 mg/L ajustada a diferentes valores de pH (2-6), con 100 mg de cada material sintetizado por separado al tiempo de equilibrio correspondiente para cada sistema, posteriormente la fase líquida fue separada de la fase sólida de acuerdo al procedimiento seguido con los experimentos anteriores

2.3.4 Efecto de la temperatura

Para evaluar la capacidad de adsorción de los oxihidróxidos boehmita, goetita y manganita se llevaron a cabo una serie de experimentos en función de la temperatura del sistema a valores de 20, 30, 40 y 50 °C, manteniendo constantes las otras variables como concentración (20 mg/L), pH = 4.5, cantidad de material adsorbente (100 mg), volumen añadido de la solución de Pb(II) (10 mL) y tiempo de equilibrio obtenido para cada sistema.

2.3.4.1 *Parámetros termodinámicos*

Para los procesos de adsorción la temperatura juega un rol muy importante, por lo que se obtuvieron los parámetros termodinámicos del sistema, entalpía (ΔH°), energía libre de Gibbs (ΔG°) y entropía (ΔS°), a partir de los estudios de adsorción

en función de la temperatura, de las diferentes temperaturas probadas (20, 30 40 y 50 °C), con la finalidad de entender y explicar los mecanismo adsorción llevados a cabo por el sistema empleando las ecuaciones siguientes ([Granados-Correa et al., 2011](#)):

$$\log K_d = \frac{\Delta H^0}{2.303R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^0}{2.303 R} \quad (2)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (3)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4)$$

Donde ΔH^0 , ΔS^0 y ΔG^0 son, respectivamente, el cambio de entalpia, el cambio de entropía, la energía libre de Gibbs de la adsorción mientras que V y T es la temperatura absoluta en grados Kelvin y R es la constante universal de los gases (8.314 kJ/mol). El coeficiente de distribución distribución, K_d (ml/g), se calculó a partir de la relación entre la concentración de equilibrio del adsorbato en el adsorbente y la concentración en el líquido ([Xu et al., 2008](#)), emplenado la ecuación 5. El cambio de entalpia fue calculado usando la pendiente de la línea recta obtenida al graficar $\log K_d$ vs $1/T$, en función de la ecuación de Van't Hoff en su forma lineal (ecuación 6).

$$K_d = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_f} \right) \left(\frac{V}{m} \right) \quad (5)$$

$$\log K_d = \frac{-\Delta H^0}{2.303RT} + Constante \quad (6)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de esta investigación originaron 2 artículos, el primero contiene los resultados pertenecientes a la síntesis y caracterización de los oxihidróxidos boehmita, goetita y manganita el cual se envió a la revista indexada Applied Physics A la cual tiene un factor de impacto de 1.63 hasta el 2011, este documento se presenta en la sección 3.1, también se encuentra en revisión un segundo artículo el cual se pretende enviar a la revista Chemical Engineering Research and Design con un factor de impacto de 1.968, este segundo artículo se exhibe en la sección 3.2, el cual contiene los resultados obtenidos de los estudios de adsorción de iones Pb(II) en medio acuoso empleando los oxihidróxidos boehmita, goetita y manganita, en función de diferentes variables como es el tiempo de equilibrio, la concentración del adsorbato, el pH y la temperatura de cada sistema.

3.1 Artículo enviado

Applied Physics A

Surface fractal dimension analysis and characterization of synthesized oxyhydroxide powders: boehmite, goethite and manganite

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Full Title:	Surface fractal dimension analysis and characterization of synthesized oxyhydroxide powders: boehmite, goethite and manganite
Article Type:	Regular papers
Corresponding Author:	Francisco Granados-Correa, Ph.D. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares México, D.F., México, MEXICO
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Jesus Enrique Arreola-Leyva, M.in Sci.
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Jesus Enrique Arreola-Leyva, M.in Sci. Francisco Granados-Correa, Ph.D. Carlos Eduardo Barrera-Díaz, Ph.D.
Order of Authors Secondary Information:	
Abstract:	Oxyhydroxide powders of aluminum (boehmite), iron (goethite) and manganese (manganite) were successfully synthesized by different processing methods in order to investigate their physicochemical properties for adsorption purposes. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDX) Fourier transform infrared spectroscopy (TFIR), thermogravimetric analysis and differential thermal analysis (TGA-DSC), N ₂ physisorption measurements, and N ₂ adsorption-desorption isotherms were used to characterize the materials. Furthermore, complementary tests as surface fractal dimensions (D _f), zero point of charge (pH _{zpc}), and concentration of surface hydroxyl groups were also conducted. The results reveals that these materials are pure and mesoporous. The X-ray for structural analysis show that the synthesized boehmite is amorphous and that the goethite and manganite are highly crystalline, respectively. The synthesized materials exhibited high specific surface areas from 187.51 to 412.75 m ² /g values. Surface fractal dimension results indicate that all these as-prepared materials have smooth surfaces that played a significant role in surface hydroxyl group content. Finally, the obtained zero point of charge values for these materials were 9.25, 12.36 and 2.22 for boehmite, goethite, and manganite respectively. The results reveal that the synthesized oxyhydroxides, exhibit excellent physicochemical properties for adsorbent applications and their characteristics are influenced principally by their synthesis method.

Manuscript

[Click here to download Manuscript: Manuscript-AP.doc](#)

[Click here to view linked References](#)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Surface fractal dimension analysis and characterization of synthesized oxyhydroxide powders: boehmite, goethite and manganite

J.E. Arreola-Leyva^{1,2}, F. Granados-Correa^{1*}, C.E. Barrera-Díaz²

¹*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, A.P.18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11801, México, D.F., México.*

²*Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón intersección Paseo Tolloca S/N, C.P. 50120, Toluca, Estado de México, México.*

Abstract

Oxyhydroxide powders of aluminum (boehmite), iron (goethite) and manganese (manganite) were successfully synthesized by different processing methods in order to investigate their physicochemical properties for adsorption purposes. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDX) Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis and differential thermal analysis (TGA-DSC), N₂ physisorption measurements, and N₂ adsorption-desorption isotherms were used to characterize the materials. Furthermore, complementary tests as surface fractal dimensions (D_f), zero point of charge (pH_{ZPC}), and concentration of surface hydroxyl groups were also conducted. The results reveals that these materials are pure and mesoporous. The X-ray for structural analysis show that the synthesized boehmite is amorphous and that the goethite and manganite are highly crystalline, respectively. The synthesized materials exhibited high specific surface areas from 187.51 to 412.75 m²/g values. Surface fractal dimension results indicate that all these as-prepared materials have smooth surfaces that played a significant role in surface hydroxyl group content. Finally, the obtained zero point of charge values for these materials were 9.25, 12.36 and 2.22 for boehmite, goethite, and manganite respectively. The results reveal that the synthesized oxyhydroxides, exhibit excellent physicochemical properties for adsorbent applications and their characteristics are influenced principally by their synthesis method.

Keywords: Oxyhydroxides; Synthesis; Characterization; Fractal dimension analysis; XRD;

Zero point of charge

*Corresponding author: Tel.: + (55) 53297200; fax: + (55) 53297301.

E-mail address: francisco.granados@inin.gob.mx (F. Granados-Correa).

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1. Introduction

Recently, synthetic oxyhydroxide minerals have been of considerable interest and have been studied for a very wide variety of technical applications, such as pigments, electrochemical reactions, electrochromic applications, sources to produce lithium ion batteries, catalysis, and adsorption technologies, among others [1-2]. These materials play an important role as scavengers of contaminants in wastewater due to high surface areas, and high surface reactivity; in addition, they are resistant to high temperature and radiation, present structural flexibility, and are relatively cheap [3]. Nevertheless, in order to apply them in wastewater treatment we need to gain deeper knowledge of oxyhydroxides composition, surface physicochemical properties, surface properties, and morphology.

Oxyhydroxide minerals contain elements such as aluminum, iron, and manganese, as well as hydrogen and oxygen. These minerals are present in soils, rocks, and sediments [4-5]. Structurally, boehmite (γ -AlOOH) consists of $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ octahedral layers and its crystallinity is known to be determinate by preparation methods used [6]. Goethite (α -FeOOH) is one of the most common and stable crystalline iron oxides found in sediments and natural systems; its ferric oxyhydroxide structure is described using the linkages of FeO_6 octahedral units, which are linked by corners, edges, or faces to form different structural arrays, which are maintained even in an amorphous state [7]. Finally, manganite (γ -MnOOH) is composed of Mn^{3+}O_6 octahedral that are edge and corner-shared and which form a 1 x 1 tunnel in which hydrogen atoms reside [8].

Thus, the objective of this study is to investigate the surface, textural, and structural characteristics of boehmite, goethite and manganite, such as specific surface area, mean

1
2
3
4 pore diameter, total pore volume, fractal dimension, hydroxyl groups, zero point of charge,
5
6 grain size and sharp, purity, thermo-stability and crystallinity. Material tested will consist
7
8 of boehmite, goethite, and manganite powders derived from different processing methods
9
10 sol-gel, Fe(II) salt hydrolysis, and oxidizing Mn(II) which will be evaluated through a
11
12 systematic comparative study and followed by a discussion of the fundamental
13
14 physicochemical parameters that govern each substance's adsorption properties.
15
16
17
18
19
20

21 **2. Experimental methods**

22 *2.1 Chemical and reagents*

23
24 The chemicals used in this study were of analytical grade from commercial sources and
25
26 used without further purification: $C_9H_{21}AlO_3$ (Aldrich A.C.S. reagent 99.9 wt. % purity),
27
28 $(CH_3)_2CHOH$ (Baker A.C.S. reagent 99.8 wt. % purity), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Baker A.C.S. 99 wt.
29
30 % purity), NaOH (Merck A.C.S. reagent 99 wt. % purity), $MnSO_4 \cdot H_2O$ (Baker A.C.S.
31
32 reagent 99.22 wt. % purity), H_2O_2 (Merck A.C.S. reagent 25 wt. % purity) and NH_3 (Merck
33
34 A.C.S. reagent 25 wt. % purity). Solutions were prepared with deionized water.
35
36
37
38
39
40
41
42

43 *2.2 Oxyhydroxide synthesis*

44
45 Boehmite was synthesized by sol-gel method in accordance with the method proposed by
46
47 Granados-Correa and Jiménez-Becerril [9], which employs stoichiometric amounts of
48
49 aluminum isopropoxide and isopropanol-water solutions under vigorous stirring for 30
50
51 minutes at room temperature and pressure. The resulting gel was aged at 25 °C for 24
52
53 hours. Then, the boehmite gel was separated by centrifugation and repeatedly washed with
54
55 deionized water; the obtained product was dried for 12 hours at 60 °C. Goethite compound
56
57 was conducted in accordance with Gilbert et al. [10] by using the Fe(II) salts hydrolysis
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4 method with 0.5 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 0.2 M NaOH solutions. The chemical precursors were
5
6 mixed under constant stirring for 20 hours at room temperature. The obtained precipitates
7
8 were washed and dried at 50 °C in an oven. The manganite sample was synthesized through
9
10 the oxidization Mn(II) method proposed by Giovanoli and Leuenberger [11] by adding 0.2
11
12 M NH_3 to 0.06 M $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with 30% of H_2O_2 solution under vigorous stirring. The
13
14 resulting suspension was heated to 95 °C for 6 hours. The products were filtered, washed
15
16 repeatedly with deionized water, and dried at room temperature. Finally, the final products
17
18 were ground using an agate mortar. All these obtained powders were systematically
19
20 physicochemical characterized and compared to those presented herein.
21
22
23
24
25
26
27

28 *2.3 Characterization of materials*

29
30 The physicochemical properties of as-prepared oxyhydroxide powders were determined by
31
32 using different analytical techniques:
33
34
35
36
37

38 *2.3.1 XRD analysis*

39
40 The as-prepared oxyhydroxide powders were structurally characterized by X-ray diffraction
41
42 (XRD) using a Siemens D-5000 diffractometer coupled to a copper anode tube. The $K\alpha$
43
44 wavelength was selected using a bean monochromator. Diffractograms were obtained in a
45
46 step scanning mode (0.02° for 3 s) 5° to 70° at a 2θ angle; the resulting phase compounds
47
48 were identified by the corresponding Joint Committee on Powder Diffraction Standards
49
50 (JCPDS) in the conventional method.
51
52
53
54
55
56
57

58 *2.3.2 SEM-EDX analysis*

1
2
3
4 The morphology and chemical elemental composition of as-prepared powders were
5
6 obtained by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry
7
8 (SEM-EDX) studies, which were performed in an electron microscope JEOL JMS-5900 LV
9
10 system.
11
12

13 14 15 16 *2.3.3 FTIR analysis*

17
18
19 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was obtained with a Nicolette IR 550
20
21 spectrophotometer and the samples were mixed to KBr in the conventional method.
22
23

24 25 26 *2.3.4 TGA-DSC analysis*

27
28
29 Thermogravimetric and thermal analysis (TGA-DSC) were performed in the temperature
30
31 range of 25 to 1000 °C at a heating rate of 10 °C min⁻¹ under air atmosphere using a SDT
32
33 Q600 TA Instrument-Waters calorimeter.
34
35

36 37 38 *2.3.5 N₂ physisorption measurements and N₂ adsorption-desorption isotherms*

39
40
41 The Brunauer-Emmet-Teller (BET) specific surface areas, total pore volumes, and mean
42
43 pore diameters were determined by N₂ physisorption measurements. N₂ adsorption-
44
45 desorption isotherms were also determined on a physisorption equipment Belsorp BEL
46
47 Japan Inc. Max. All samples were previously degasified at 200 °C for 2 hours in vacuum.
48
49

50 51 52 53 54 55 *2.3.6 Surface fractal dimension (D_f)*

The values of the surface fractal dimensions (D_f) of synthesized materials were calculated from the slopes of the linear section (Eq. 1) according to theory of Pfeifer and Cole [12].

$$\ln(V/V_m) = \text{constant} + \frac{D_f - 3}{3} [\ln \ln(P^0/P)] \quad (1)$$

2.3.7 Zero point of charge and surface hydroxyl group content

The zero point of charge (pH_{zpc}) and surface hydroxyl group content of as-prepared powders were determined by potentiometric titration methods [13-14]. A digital pH-meter (Cole-Parmer potentiometer model 05669-20), combined with a glass electrode, was used for these measurements.

3. Results and discussions

3.1 XRD analysis

The XRD pattern of boehmite powder, which present characteristic peaks associated with the amorphous phase (γ -AlOOH) according JCPDS card 21-1307, is shown in Fig. 1a, and our results agree with those reported by Tanada et al. [15]. The goethite sample spectrum (Fig. 1b) shows a fully crystalline phase that was identified as α -FeOOH (JCPDS card 81-0462) and this result is in agreement with those obtained by Brigante et al. [16]. Figure 1c shows the manganite spectrum and corresponds to γ -MnOOH, which is the most stable trivalent manganese hydroxide, yielding a highly crystalline phase and coinciding with the manganite pattern described in JCPDS card 41-1379. This result is similar to those reported by Chen et al. [17]. In general, the XRD results show characteristic crystalline structures in each of these metallic oxyhydroxides.

3.2 SEM-EDX analysis

Figure 2 shows micrographs at 100x of the as-synthesized oxyhydroxides. As shown in Fig. 2a, the boehmite powders consist of irregular, smooth-surfaced, grains with particle sizes between 10 and 200 μm , whereas goethite powders (Fig. 2b), appear as irregular, large, agglomerated particles, each grain of which is composed of very porous, fine particles about 40 to 500 μm in size. In the SEM examinations of manganite powders (Fig. 2c), no substantial difference in the particle morphology was observed; the particle morphology of this sample exhibited flakes of irregular sharpness with a wide range of particle sizes from 30 to 400 μm . Comparatively, all the as-prepared oxyhydroxide materials are composed mainly of homogeneous amorphous particles with similar particle sizes, according to the results observed in the SEM studies.

EDX analysis of the obtained samples revealed the presence of only C and O elements and the following characteristic metallic element of each material: in boehmite, 29.26% element Al; goethite, 60.68% element Fe; and, in manganite, 65.02% element Mn. These results demonstrate that the synthesized materials had good purity and that no contamination was detected.

3.3 FTIR analysis

Figure 3 shows the FTIR spectrum of each synthesized oxyhydroxide material. The main bands characterizing the boehmite are 611 and 482 cm^{-1} , which may be attributed to the reflection in the angular plane OH-AL = O, while band 1072 cm^{-1} may be attributed to symmetric and asymmetric bending of AlOH [18]. For goethite sample, its major bands are 399 and 635 cm^{-1} , which are caused by FE-O bonds and Fe-O-OH. In addition, goethite has

7

1
2
3
4 additional bands according to Ghosh et al. [19]. In the manganite, bands at 796 and 839 cm^{-1}
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

additional bands according to Ghosh et al. [19]. In the manganite, bands at 796 and 839 cm^{-1} correspond to OH groups while, in Fig. 3c, the peaks at 364, 447, 489, and 594 cm^{-1} corresponding to the Mn-O vibrations resemble the typical FTIR of manganite [20]. Moreover, the absorption band at around 2100 cm^{-1} was reported in previous investigations of manganite and the bands around 1000-1200 cm^{-1} can be attributed to three O-H benign modes; specifically, γ -OH, δ -2-OH, and δ -1-OH [8]. The three samples have a strong band at around 3400 cm^{-1} that can be attributed to the stretching vibration of H₂O molecules or the surface OH groups [19] and bands around 1600 cm^{-1} are due to the presence of OH groups.

3.4 TGA-DSC analysis

Fig. 4 shows the TGA-DSC curves of boehmite, goethite, and manganite powders. The boehmite TGA curve sample (Fig. 4a) shows mainly three weight loss steps at temperature ranges of 10-210, 210-390, and 390-550 $^{\circ}\text{C}$, respectively. The first significant weight loss for this sample was between 10-210 $^{\circ}\text{C}$ with 24.20% of weight loss due to the water evaporation and residual alcohol contained in the sample according to Teoh et al. [21], while the second weight loss steps occurred at about of 210-390 $^{\circ}\text{C}$ with a 7.0% weight loss that corresponds to the material dehydroxylation. The third mass loss step for boehmite sample is in the temperature range of 390-550 $^{\circ}\text{C}$ with a 4.93% weight loss that is attributable to a structural conversion from γ -AlOOH to γ -Al₂O₃, according to Kim et al. [22]. The DSC curve for boehmite, which is observed in Fig. 4a, shows an endothermic peak at 88.18 $^{\circ}\text{C}$ that can be assigned to elimination of adsorbed water and alcohol used as chemical reactant in the synthesis sol-gel method along with a second endothermic peak at

1
2
3
4 400°C that is due to conversion of the crystalline phase of γ -AlOOH to γ -Al₂O₃, which
5
6 involves the elimination of hydrogen bonds that can result in structure and chemical
7
8 composition change [23]. The goethite TGA curve (Fig. 4b) shows a 1.48% weight loss in
9
10 temperature range of 10 to 160 °C due to the physical desorption of water. This TGA curve
11
12 also shows that the goethite sample loses about 6.78% in weight upon heating to 160 °C. A
13
14 third weight loss occurs at a temperature range of 350-540 °C due to the loss of structural
15
16 hydroxyl groups content according to Betancur et al. [25]. Also for goethite, the DSC curve
17
18 (Fig 4b) shows two main sets of endothermic peaks. The first two endothermic peaks, at
19
20 255.94 and 286.21 °C, are due to the dehydration of goethite and its transformation to
21
22 hematite ((Fe³⁺)₂O₃), which is similar to the results reported by Rădițoiu et al. [26], while
23
24 the other endothermic peaks (above 400 °C) indicated the conversion of hematite to
25
26 magnetite (Fe₃O₄) [27]. The manganite powder TGA curve (Fig. 4c) presented four
27
28 significant weight loss steps at the temperature ranges of 20-150, 160-340, 330-500, and
29
30 500-590 °C respectively. The first weight loss, which was very small (about 1.4%) and
31
32 occurred at 50–150 °C, resulted from surface water desorption, according to Yuan *et al.*
33
34 [28]. A second weight loss was observed at temperature range 160-340 °C, indicating the
35
36 structural conversion of MnOOH to MnO₂. The third weight loss was observed at the range
37
38 of 500-590 °C and is generally associated with MnO₂ conversion to Mn₂O₃ [29]. The
39
40 manganite DSC curve (Fig. 4c) exhibited one main endothermic peak at 274.89 °C that
41
42 related to the structural conversion of MnOOH to Mn₃O₄; a second minor, at 437 °C that
43
44 corresponds with Mn₃O₄ conversion to Mn₂O₃; and a third exothermic peak at 550 °C that
45
46 is due to a transition from Mn₂O₃ to well-crystallized α -MnO₂. The TGA-DSC analysis of
47
48 the as-prepared materials shows that oxyhydroxides are thermodynamically stable and
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4 represents goods prospects in adsorption applications considering their high productivity
5
6 and low cost as well as the ease with which they can be synthesized.
7
8
9

10 3.5 N_2 physisorption measurements and N_2 adsorption-desorption isotherms

11
12 BET surface areas for synthesized boehmite, goethite and manganite were 379.58, 412.75,
13
14 and 187.51 m^2/g respectively, and these values obtained are within the values reported in
15
16 the literature [30-31]. The surface parameter the result from each material's respective
17
18 synthesis method; however the values obtained indicates that the materials analyzed are
19
20 good candidates for use as adsorbents [32]. Mean pore diameter values for boehmite
21
22 powders were found to be 4.55 nm, for goethite 33.87 nm, and for manganite 33.33 nm.
23
24 According to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), these
25
26 materials are classified as mesoporous materials ($2\text{ nm} < \text{size} < 50\text{ nm}$) [33]. Interestingly, the
27
28 pore diameter of the goethite and manganite are very similar, which may be due to the
29
30 similarity of their methods of synthesis. The total pore volume of the synthesized ceramics
31
32 obtained were 0.4318, 0.3392, and 0.3802 cm^3/g for boehmite, goethite, and manganite,
33
34 respectively. These values suggest that the boehmite has a greater pore volume and
35
36 therefore, is a more efficient adsorbent in comparison to the other synthesized materials.
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50

51 Figure 5 shows the N_2 adsorption-desorption isotherms of as-prepared materials. According
52
53 to the IUPAC, these materials presented type IV isotherms with hysteresis loop
54
55 characteristic of mesoporous materials [34]. As was noted in past research, the N_2
56
57 adsorption-desorption hysteresis is quite large for boehmite and smaller for goethite and
58
59
60
61

1
2
3
4 manganite, indicating that the samples are also microporous [35]. In general, these isotherm
5
6 types are usually associated with macro-and mesoporous materials in which unrestricted
7
8 monolayer-multilayer retention can occur.
9

10 11 12 13 *3.6 Surface fractal dimension (D_f)*

14
15
16 In order to obtain the N_2 adsorbed volume (V_{ads}) and relative pressure (p/p_0) values, simple
17
18 N_2 adsorption isotherms were used by fitting straight lines to the values in the appropriate
19
20 range using (Eq. 1), $\ln(V/V_m)$ versus $\ln(\ln(p^0/p))$ with determination coefficients (R^2) closed
21
22 to unity [35]. Surface fractal dimensions determined for boehmite, goethite and manganite
23
24 were 1.339, 1.177, and 1.331 respectively, indicating that these material surfaces are
25
26 relatively smooth, according to Pernyeszi and Dékány [36]. The results clearly indicate the
27
28 non-differences among the surface roughnesses of oxyhydroxides. In the case of the
29
30 adsorption process, the fractal dimension is associated with surface active sites (functional
31
32 groups as carbonyl, carboxyl, and hydroxyl, among others) and is present on a solid
33
34 adsorbent surface that is available for intimate chemical, physical, or mechanical
35
36 interaction with a variety of chemical species (anions or cations) present in aqueous
37
38 solutions [37].
39
40
41
42
43
44
45
46
47

48 49 *3.7 Zero point of charge and hydroxyl group concentration*

50
51 The pH value where the net total particle charge is zero is called zero point of charge
52
53 (pH_{zpc}). This surface parameter is one of the most important surface characteristic to
54
55 describe variations in electric charge that are responsible for the interaction between the
56
57 material surface and ions present in aqueous solution [38]. The pH_{zpc} value indicate that net
58
59 surface charge is positive when $pH < pH_{zpc}$ and negative at $pH > pH_{zpc}$. This designates its
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4 electrostatic affinity to ions or cations depending on the pH of the solution; therefore,
5 adsorbent surfaces can bear net negative, positive, or no charge [39]. Then, the zero point
6 of charge of the as-synthesized materials was determined through a potentiometric titration
7 method as described above in experimental section. The obtained values were 9.25 for
8 boehmite, 12.36 for goethite, and 2.22 for manganite. According to the obtained results,
9 boehmite and goethite have more affinity through the anion adsorption present in aqueous
10 solutions because their surface charge is more positive than negative. However, manganite
11 is suitable for cation adsorption, since its surface charge distribution tends to be negatively
12 charged. In general, all as-prepared materials can include both anion and cation behavior
13 adsorption according to the zero point of charge concept.

14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Surface hydroxyl group concentration results for the as-prepared materials, show that goethite has the highest amount of hydroxyl groups per gram of material (1.706 meq OH⁻/g) compared with the other materials. The hydroxyl group concentration is considered as surface active sites that are important because they can attract ions present in aqueous solution. Thus, goethite has larger ions attract to its surface than either boehmite (1.163 meq OH⁻/g) or manganite (0.005 meq OH⁻/g).

4. Conclusions

In this study, we present the synthesis and physicochemical characteristics of boehmite, goethite and manganite powders. XRD patterns indicated that these synthesized oxyhydroxides were of fully crystalline structure except for amorphous boehmite. SEM-EDAX showed that as-prepared oxyhydroxide materials have amorphous particles with similar particle sizes of between 10 to 400 μ m. TGA-DSC curves indicated that these

1
2
3
4 synthesized oxyhydroxides undergo structural changes associated mainly with
5
6 dehydroxylation in ranges from 100 to 300 °C and 400 to 600 °C which results in phase
7
8 conversions. N₂ physisorption measurements and N₂ adsorption-desorption isotherms
9
10 demonstrated that the materials are composed of fine mesoporous powders with higher
11
12 specific surface areas (187.51 to 412.75 m²/g). Surface fractal dimension showed that these
13
14 materials have smooth surfaces, and goethite was found to relatively superficial amount of
15
16 hydroxyl groups (1.706 meq OH⁻/g). According to the zero point of charge concept, these
17
18 materials will have more affinity to adsorb cations present in aqueous media, except the
19
20 manganite sample, which showed a low value (pH_{ZPC}= 2.2). Therefore, the metallic
21
22 oxyhydroxides possess appropriate physicochemical characteristic for use as adsorbents of
23
24 contaminants that are present in aqueous media. Indeed, this study suggests that
25
26 characteristics of each material are influenced principally by their synthesis method.
27
28
29
30
31
32
33
34
35

36 Acknowledgements

37
38 The authors acknowledge the financial support of ININ (Project CB 904), UAEMex
39
40 (CONACYT project 153828), and CONACYT for the scholarship that made this research
41
42 possible.
43
44
45
46
47

48 References

- 49 1. X. Liu, G. Qiu, A. Yan, Z. Wang, X. Li, J. Alloys Compd. **433**, 216 (2007)
- 50 2. X. Wang, M. He, C. Lin, Y. Gao, L. Zheng, Chem. Erde-Geochem. **72**, 41 (2012)
- 51 3. F. Granados-Correa, N.G. Corral-Capulin, M.T. Olguin, C.E. Acosta-Leon, Chem.
52 Eng. J. **171**, 1027 (2011)
- 53 4. C. Carbone, F. Di Benedetto, P. Marescotti, C. Sangregori, L. Sorace, N. Lima, Miner.
54 Petrol. **85**, 19 (2005)
- 55 5. X. Dong, X. Zhang, B. Liu, H. Wang, Y. Li, Y. Huang, J. Nanosci. Nanotechnol. **6**,
56 818 (2006)
- 57
58
59
60
61
62
63
64
65

- 1
 - 2
 - 3
 - 4
 - 5
 - 6
 - 7
 - 8
 - 9
 - 10
 - 11
 - 12
 - 13
 - 14
 - 15
 - 16
 - 17
 - 18
 - 19
 - 20
 - 21
 - 22
 - 23
 - 24
 - 25
 - 26
 - 27
 - 28
 - 29
 - 30
 - 31
 - 32
 - 33
 - 34
 - 35
 - 36
 - 37
 - 38
 - 39
 - 40
 - 41
 - 42
 - 43
 - 44
 - 45
 - 46
 - 47
 - 48
 - 49
 - 50
 - 51
 - 52
 - 53
 - 54
 - 55
 - 56
 - 57
 - 58
 - 59
 - 60
 - 61
 - 62
 - 63
 - 64
 - 65
6. K. Okada, T. Nagashima, Y. Kameshima, A. Yasumori, T. Tsukada, *J. Colloid. Interf. Sci.* **253**, 308 (2002)
 7. K. Inoue, S.K. Kwon, S. Suzuki, M. Saito, Y. Waseda, *Mater. T. Jim.* **47**, 243 (2006)
 8. V.M.B. Crisostomo, J.K. Ngala, S. Alia, A. Doble, C. Morein, C. Chen, X. Shen, L.S. Suib, *Chem. Mater.* **19**, 1832 (2007)
 9. F. Granados-Correa, J. Jiménez-Becerril, *J. Ceram. Process. Res.* **12**, 1 (2011)
 10. Gilbert F., Refait P., Lévêque F., Remazeilles C., Conforto E.: *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2124 (2008)
 11. R. Giovanoli, U. Leuenberger, *Helv. Chim. Acta* **52**, 2333 (1969)
 12. P. Pfeifer, M.W. Cole, *New J. Chem.* **14**, 221 (1990)
 13. M. Kosmulski, *J. Colloid. Interf. Sci.* **275**, 214 (2004)
 14. H.P. Boehm, M. Voll, *Carbon* **8**, 702 (1970)
 15. M. Brigante, G. Zanini, M. Avena, *J. Hazard. Mater.* **184**, 241 (2010)
 16. S. Tanada, M. Kabayama, N. Kawasaki, T. Sakiyama, T. Nakamura, M. Araki, T. Tamura, *J. Colloid. Interf. Sci.* **257**, 35 (2003)
 17. W. Chen, N. Wang, L. Liu, Y. Cui, X. Cao, Q. Chen, L. Guo, *Nanotechnology* **20**, 1 (2009)
 18. A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, P. Berthet, A.M. Huntz, P. Roy, R. Tétot, *J. Solid State Chem.* **182**, 1171 (2009)
 19. M.K. Ghosh, G.E.J. Poinern, T.B. Issa, P. Sing, *Korean J. Chem. Eng.* **29**, 95 (2012)
 20. F. Li, J. Wu, Q. Qin, Z. Li, X. Huang, *J. Alloys Compd.* **492**, 339 (2010)
 21. G.L. Teoh, K.Y. Liew, W.A.K. Mahmood, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **44**, 177 (2007)
 22. S.M. Kim, Y.J. Lee, K.W. Jun, J.Y. Park, H.S. Potdar, *Mater. Chem. Phys.* **104**, 56 (2007)
 23. X.Y. Chen, Z.J. Zhang, X.L. Li, S.W. Lee, *Solid State Commun.* **145**, 368 (2008)
 24. J.D. Betancur, C.A. Barrero, J.M. Greneche, G.F. Goya, *J. Alloys Compd.* **369**, 247 (2004)
 25. V. Rădițoiu, L. Diamandescu, M.C. Corobea, A. Rădițoiu, N. Popescu-Pogrion, C.A. Nicolae, *J. Cryst. Growth* **348**, 40 (2012)
 26. Y.H. Chen, *J. Alloys Compd.* **553**, 194 (2013)
 27. Z.Y. Yuan, T.Z. Ren, G.H. Du, B.L. Su, *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.* **80**, 743 (2005)
 28. T. Gao, P. Norby, F. Krumeich, H. Okamoto, R. Nesper, H. Fjellvåg, *J. Phys. Chem. C* **114**, 922 (2010)
 29. P.K. Sharma, M.S. Whittingham, *Mater. Lett.* **48**, 319 (2001)
 30. F. Granados-Correa, J. Jiménez-Becerril, *J. Hazard. Mater.* **162**, 1178 (2009)
 31. P.J. Swedlund, G.J. Webster, G.M. Miskelly, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **73**, 1548 (2009)
 32. IUPAC. Manual of symbols and terminology, Appendix 2, Pt. 1, *Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem.* **31**, 578 (1972)
 33. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press Inc, London, 1982
 34. K.S.W. Sing, *J. Porous. Mater.* **2**, 5 (1995)
 35. I.M.K. Ismail, P. Pfeifer, *Langmuir* **10**, 1532 (1994)
 36. T. Pernyeszi, I. Dékány, *Colloid. Polym. Sci.* **281**, 73 (2002)
 37. D. Farin, D. Avnir, *The Fractal Approach of Heterogeneous Chemistry: Surfaces, Colloids, Polymers*, 1st. ed., John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1989

- 1
2
3
4 38. F.I. Morais, A.L. Page, L.J. Lund, Soil Sci. Soc. Am. J. **40**, 521 (1976)
5 39. C. Appel, L.Q. Ma, R.D. Rhue, E. Kennelley, Geoderma **113**, 77 (2003)
6
7
8
9

10 **Figure captions:**
11

12 **Fig. 1.** X- ray diffraction patterns of synthesized oxyhydroxide powders.

13 **Fig. 2.** SEM images at 100x and EDX studies of synthesized oxyhydroxides: a) boehmite,
14 b) goethite, and c) manganite.
15

16 **Fig. 3.** FTIR spectrums of synthesized oxyhydroxides.

17 **Fig. 4.** TGA-DSC curves of as-prepared boehmite, goethite, and manganite powders.

18 **Fig. 5.** N₂ adsorption-desorption isotherms and linear adjustment of the surface fractal
19 dimensions of as-prepared oxyhydroxides products: a) boehmite, b) goethite, and c)
20 manganite.
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

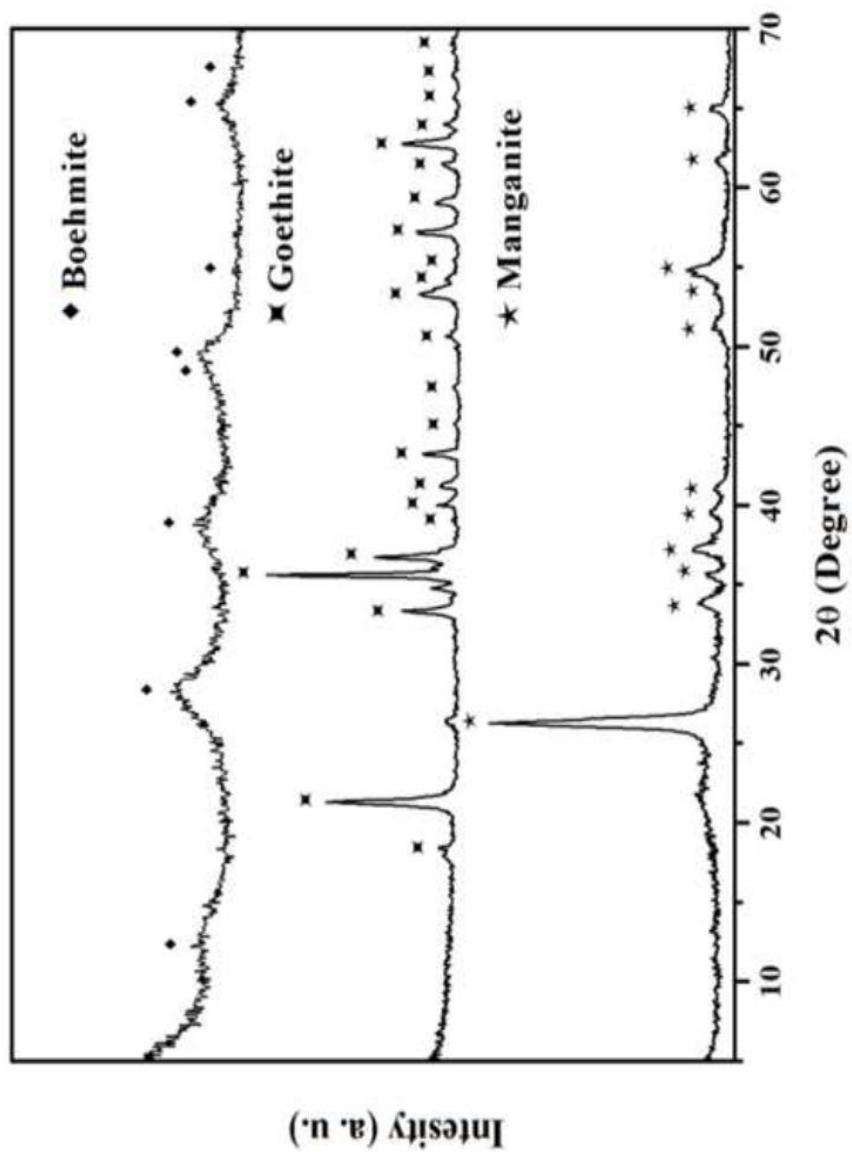


Figure 1
[Click here to download high resolution image](#)

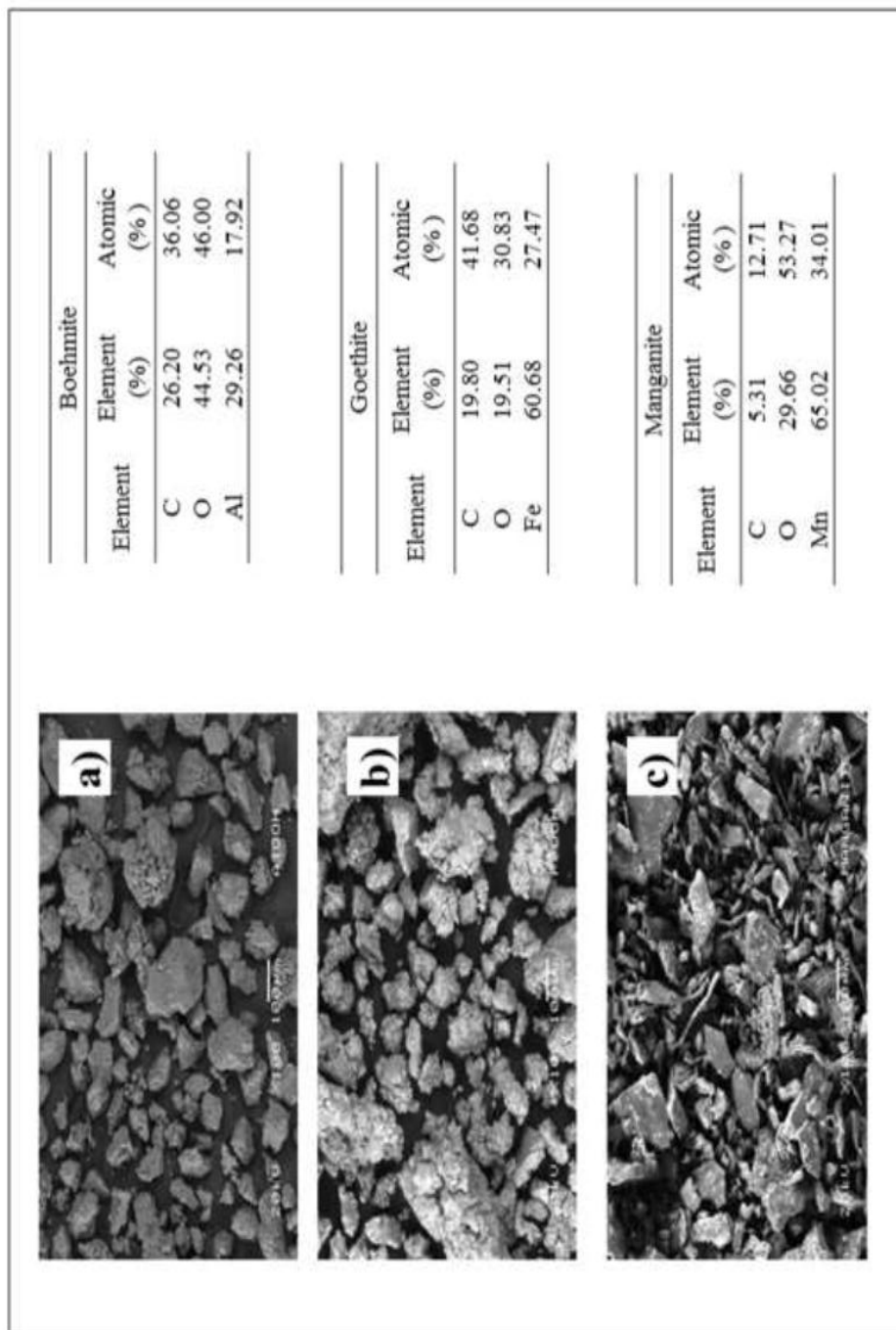


Figure 2
[Click here to download high resolution image](#)

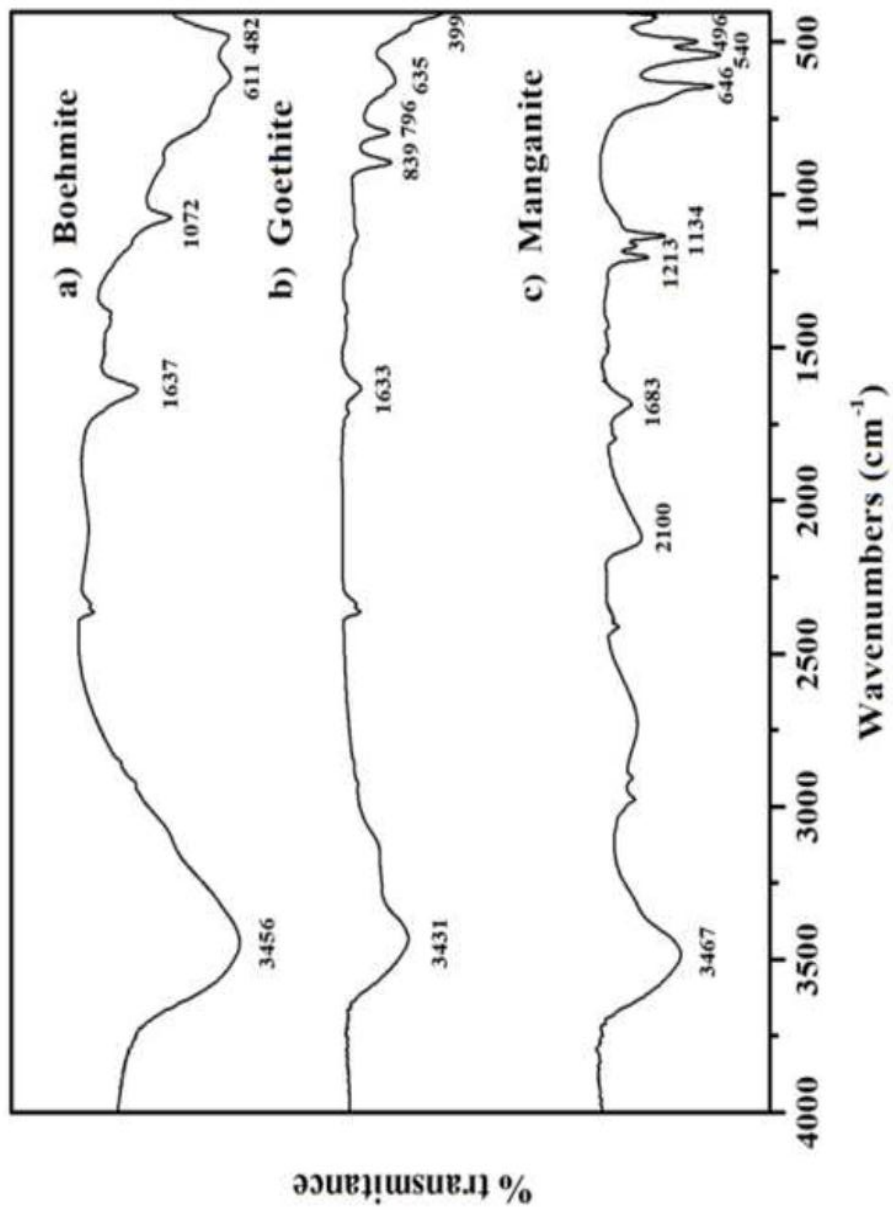
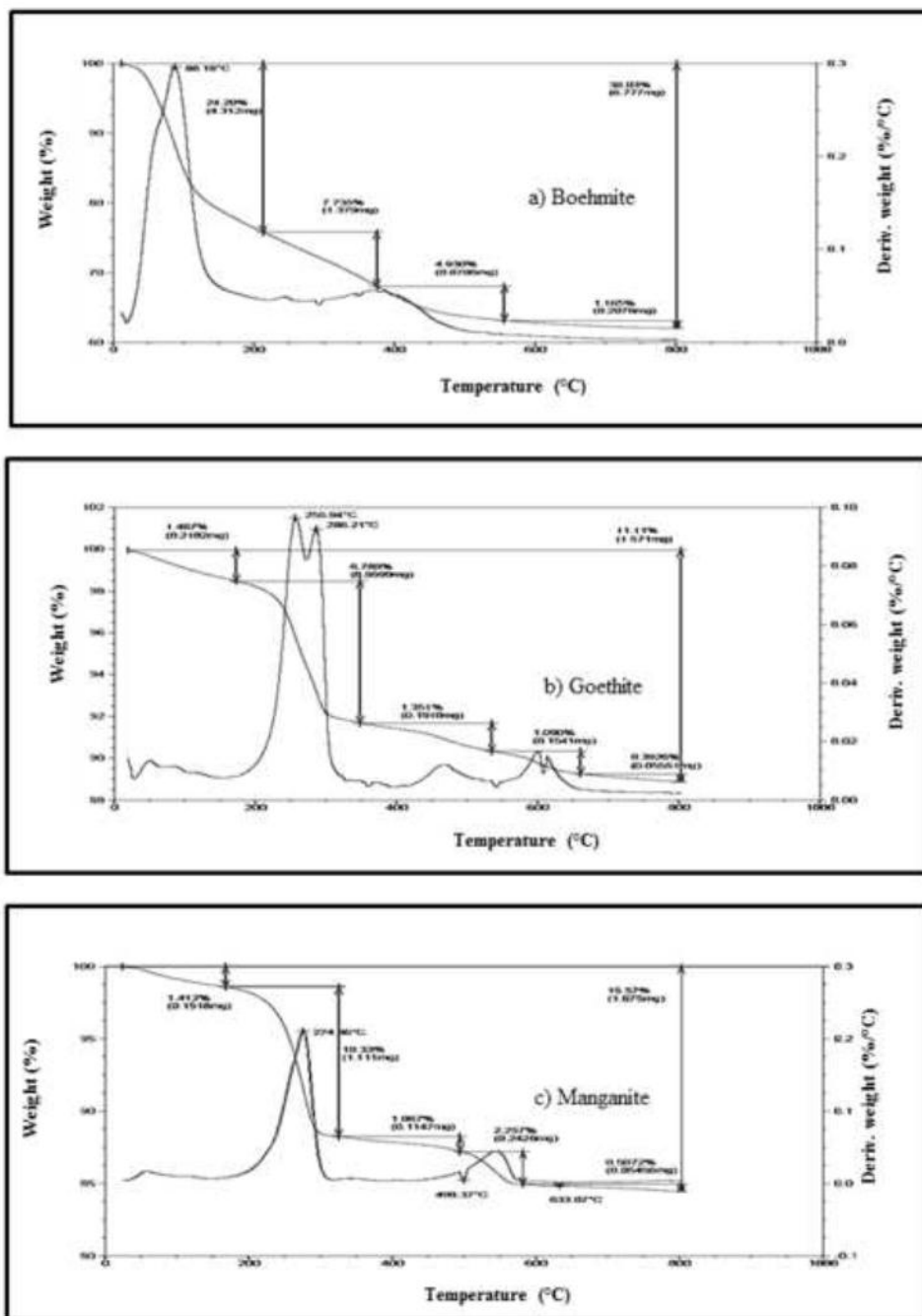


Figure 3
[Click here to download high resolution image](#)

Figure 4
[Click here to download high resolution image](#)



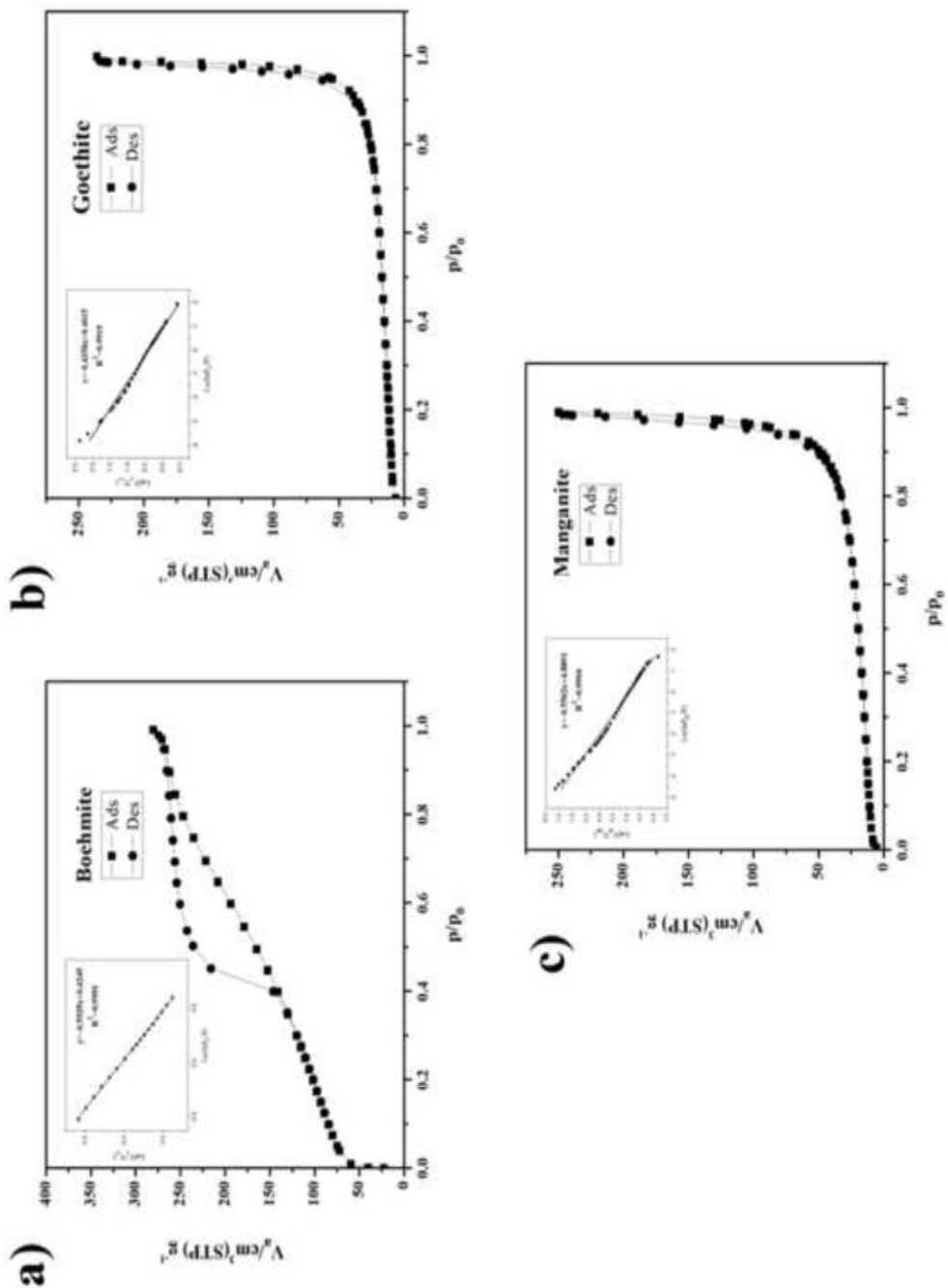


Figure 5
[Click here to download high resolution image](#)

3.2 Artículo por enviar

Comparative study of Pb(II) ion adsorption from aqueous solutions onto metal oxyhydroxide systems in a batch method

Jesus E. Arreola-Leyva^{a,b}, Francisco Granados-Correa^{a*}, Carlos E. Barrera-Díaz^b

^a*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química, A.P.18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11801, México, D.F., México.*

^b*Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón intersección Paseo Tolloca S/N, C.P. 50120, Toluca, Estado de México, México.*

Abstract

Pb(II) ions adsorption behaviour onto different metal oxyhydroxides systems has been investigated as a function of appropriate equilibrium contact time, Pb(II) ions concentration, pH and temperature of the systems solid-liquid in a batch system. Different kinetic and isotherm models were tested. It was found equilibrium times of 60 min for goethite and boehmite systems, and 30 min for manganite system. Pseudo second-order kinetic was well-adjusted for boehmite, goethite and manganite, with maximum Pb(II) adsorption capacities of 0.96 mg/g, 1.07 mg/g and 1.27 mg/g respectively. Langmuir isotherm data were well-fitted to boehmite and goethite, suggesting a monolayer adsorption, while that manganite was described with Tempkin isotherm model. The obtained thermodynamics parameters of enthalpy, entropy and Gibbs free energy, indicated that these studied systems are endothermic, spontaneous and physisorption process.

Keywords: Oxyhydroxides; Pb(II) adsorption; Kinetic; Isotherms; pH effect; Thermodynamic.

*Corresponding author: Tel.: + (55) 53297200; fax: + (55) 53297301.

E-mail address: francisco.granados@inin.gob.mx (F. Granados-Correa).

1. Introduction

The pollution of wastewater with heavy metals is an increasing problem around of world. Recently has been reported serious adverse health effects caused by increased environmental pollution especially by heavy metals such as Cd, Cu, Cr, Zn and, Pb among others (Ninga et al., 2011; Wang et al., 2012). Specifically, the lead is one of the most toxic heavy metals in relatively low dosages, and due to their physic-chemical properties, this heavy metal can be accumulated in bones, and cause constipation, anemia, tenderness nausea, vomiting and gradual paralysis in the muscles (Chand and Pakade, 2013). In consequence, this extremely toxic element would be removed from water and wastewater in order to protect public health. In view of the above, many contaminants have been removed from aqueous media by using several methods such as precipitation, membrane separation, chemical treatment, and adsorption using various natural y synthetic adsorbent materials. Among them, recently the adsorption process has been identified as an easy, economically feasible and efficient method to treat the metal contaminated water. Therefore, the adsorption process is used especially in the water treatment field and attempts have been made to identify inexpensive and efficient adsorbents. For this purpose, recent technologies in synthesis of ion exchange materials was attempted to find alternative new materials with physical-chemical properties suitable for environmental remediation purposes such as water purification and heavy metal removal from wastewater (Sari et al., 2007a; Lugo-Lugo et al., 2009).

On the other hand, boehmite (γ -AlOOH), goethite (α -FeOOH), and manganite (γ -MnOOH), are widely present in soils, rocks and sediments (Banfield et al., 2000; Carbone et al., 2005). However, in the specialized literature have been reported their synthesis by mean of different methods such as hydrothermal, microemulsion, steam, among others, allowing to obtain materials whit higher specific surface area and structures that makes it very suitable as solid adsorbents (Dong et al., 2006). Additionally, those oxyhydroxides have multiple technological applications such in electrochemical reactions catalysis, and others due to their chemical, thermal and radioactivity stability (Fang et al., 2007; El-Deab et al., 2009; Wang et al., 2012).

The aim of the present study is to evaluate the Pb(II) ion adsorption properties from aqueous solution onto boehmite, goethite and manganite systems. The influence of several variables such as agitation time, adsorbate concentration, pH and temperature were investigated in batch systems. The kinetics, isotherm and thermodynamics of Pb(II) adsorptions, respectively, from the aqueous solutions by the metal oxyhydroxides are also considered.

2. Experimental methods

2.1 Chemical and reagents

In this investigation, all chemical reagents used were of analytical grade without further purification. All working lead solutions of desired concentrations were prepared by proper dilution of the Pb(NO₃)₂ stock solution with distilled water.

2.2 Metal oxyhydroxide synthesis

In the present work aluminum, iron, and manganese oxyhydroxides were synthesized from different methods. Fine boehmite powders, were prepared by sol-gel method already described by [Granados-Correa and Jiménez-Becerril, \(2011\)](#), by mixing $C_9H_{21}AlO_3$ and $(CH_3)_2CHOH$ with deionized water under stirring constant for 30 minutes at room temperature and pressure. The resulting gel was aged at 25 °C by 24 hours and later separated by centrifugation, then, filtered, washed with abundant deionized water, and finally dried at 40 °C. Goethite powders was synthesized by hydrolysis of Fe(II) salts method based on [Gilbert et al., \(2008\)](#) work, adding in continuously stirring, solutions of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.5 M) in NaOH (0.2 M) for 20 h at room temperature. Manganite sample was prepared by oxidizing of Mn(II) method described by [Giovanolli and Leuenberger, \(1969\)](#), this method consisted to mix solutions of 0.2 M NH_3 to 0.06 M $MnSO_4 \cdot H_2O$ with 30% of H_2O_2 solutions under vigorously stirring and heated at 95 °C for 6 hours. The obtained precipitates were filtered and washed with deionized water, and then dried at room temperature. All the dry as-prepared solids were promptly used for characterization and for further experiments.

2.3. Metal oxyhydroxides characterization

The prepared materials were characterized through of several analytical techniques: their particle size and morphology powders was observed by scanning electron microscopy (SEM) analysis using an electron microscope JEOL JMS-5900 LV. X-ray diffraction

(XRD) was employed for crystalline phase development by using a Siemens D-5000 diffractometer coupled to a tube of copper anode.

2.4. Batch adsorption experiments

Application of the prepared materials for the removal of lead from aqueous solution was performed. Then, batch adsorption experiments were conducted in duplicate form: in separate experiments; in polyethylene conic tubes 0.1 g of each synthesized oxyhydroxide was shaken with 10 mL of aqueous lead solution (20 mg/L), after the liquid phases were separated from the solid phases by centrifugation at 60000 rpm for 5 min. Following this procedure, different parameters on the Pb(II) adsorption as: contact times, lead concentrations, pH effect of the solution and as well temperature effect, were carried out over all studied systems. Lead concentrations in the initial and remaining solutions were determined by using an atomic absorption spectrometer Varian SPECTRAA 240 at 283.3 nm of wavelength, and using an air/acetylene flame according to standard method [APHA, \(1995\)](#). A standard calibration curve was previously prepared according to this standard method. The adsorbed lead on adsorbents (q_e) was calculated from the difference between the initial C_o and final C_f lead concentrations in aqueous solution by using the following equation:

$$q_e = \frac{(C_o - C_f)}{w} V \quad (1)$$

where, V is the volume of lead solution in L and w is the mass of the adsorbent in grams.

2.5. Kinetic of adsorption

In order to analyze the Pb(II) adsorption kinetics over the synthesized metal oxyhydroxides batch experiments were performed by using different agitation time intervals (10, 15, 30 45 60, 90, 120, and 180 min) at 20 ± 1 °C and fixed lead concentration (20 mg/L). Equilibrium pH of solutions were adjusted around 3.5-4 and the used mass for each sample was 0.1 g. Pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion kinetic models were applied to understand the Pb(II) adsorption kinetic data, in order to obtain information about as chemical reaction, diffusion control and mass transfer (Özacar and Sengil, 2005).

2.5.1. Pseudo-first order kinetic model

The pseudo-first-order is a simple kinetic adsorption model and their linear equation is given in a Table 1, where q_t and q_e are the amount of adsorbate adsorbed (mg/g) at time t and at equilibrium, k_1 is the rate constant (min^{-1}), these kinetic constants were calculated from the intercept and slope of plot $\log (q_e - q_t)$ versus t .

3.2.5.2. Pseudo-second order kinetic model

The linear equation of pseudo second-order model is presented in a Table 1, where q_e is the equilibrium sorption capacity and k_2 is the second-order constant (g/mg min), that can be determined experimentally from the slope and intercept of plot t/q_t versus time (t) (Zheng et al., 2009).

2.5.3. Elovich kinetic model

The Elovic kinetic model and their linear equation also is given in Table 1, where α (mg/g min) is the initial sorption rate, and β is related to the extent of surface coverage, and E_{ac} is the activation energy for chemisorption (g/mg) (Özacar and Sengil, 2005).

2.5.4. Intraparticle diffusion kinetic model

The equation that described intraparticle diffusion model can be observed in a Table 1, where k_{ip} is the intraparticle diffusion rate constant (mg/g min^{1/2}) and C_i is the intercept present plot of q_t versus \sqrt{t} at room temperature.

Table 1. List of parameters and kinetic models tested

Kinetic model	Nonlinear form	Linear form	Parameters	Plot
<i>Pseudo-first Order</i>	$\frac{dq_e}{dt} = K_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e + k_1 t$	q_e, K_1	t vs $\ln(q_e - q_t)$
<i>Pseudo-second Order</i>	$\frac{dq_e}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t$	q_e, K_2	t vs t/q_t
<i>Elovich</i>	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$	$q_t = \beta \ln(\alpha) + \beta \ln(t)$	α, β	$\ln t$ vs q_t
<i>Intraparticle diffusion</i>	$q_t = k_{ip}\sqrt{t} + C_i$	-	q_e, K_{ip}	\sqrt{t} vs q_t

2.6. Adsorption isotherms

Due to that an adsorption process dependent on the initial heavy metal concentration. Then, adsorption isotherms were obtained by equilibrating each synthesized metal oxyhydroxide with lead solutions of various initial concentrations (5, 10, 20, 30 and 40 mg/L) for a

corresponding contact time, and at room temperature. After solid-liquid separation by centrifugation, the final lead concentrations in the solutions were measured. The isotherm models are usually used to describe data for adsorption process as a function of adsorbate concentration; by an isotherm model their parameters express the surface properties and affinity for the sorbent at a fixed temperature (Ho and Wang, 2008). Were tested different adsorption isotherms models such as Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich and Tempkin in order to describe the Pb(II) adsorption behavior onto metal oxyhydroxides synthesized, these models are defined according to (Hamdaouia and Naffrechoux, 2007; Foo and Hameed, 2010; Chan et al., 2012).

2.6.1 Langmuir isotherms model

The Langmuir model proposed a theory to describe the adsorption of molecules onto adsorbent surfaces, in which assumes uniform energies of adsorption onto the surface. Theoretically, the adsorbent has a finite capacity adsorption for the adsorbate, when complete a monolayer. The equation that defines this model is shown in Table 2, where q_e is the adsorbed amount at equilibrium (mg/g), C_e is the equilibrium concentration (mg/L), q_m is the predicted maximum capacity adsorbed on a monolayer of adsorbent (mg/g), and b is the characteristic constant of Langmuir adsorption isotherm (L/mg).

Table 2. List of isotherm models tested.

<i>Isotherm model</i>	<i>Nonlinear form</i>	<i>Linear form</i>	<i>Parameters</i>	<i>Plot</i>
<i>Langmuir</i>	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m}$	q_m, b	C_e/q_e vs C_e
<i>Freundlich</i>	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log(q_e) = \frac{1}{n} \log(C_e) + \log(K_F)$	K_F, n	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$
<i>Langmuir-Freundlich</i>	$q_e = \frac{K_s C_e^\beta}{1 + A_s C_e^\beta}$	$\beta \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{K_s}{q_e}\right) + \ln(A_s)$	K_s, A_s, β	$\ln K_s/q_e$ vs $\ln C_e$
<i>Tempkin</i>	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	A_T, b_T	q_e vs $\ln C_e$

2.6.2 Freundlich isotherms model

The Freundlich adsorption isotherm equation is an empirical model which can be applied to non-ideal adsorption on heterogeneous surfaces as well as multilayer, this model assumes that as the adsorbate concentration increases, the concentration of adsorbate on the adsorbent surface also increases due to non-uniform distribution of adsorption heat and affinities over the heterogeneous surface. The equation that describing this model is presented in Table 2, where K_F is a constant indicative of the relative adsorption capacity of the adsorbent ($\text{mg/g (L/mg)}^{1/n}$), and n is a constant indicative of the adsorption intensity.

2.6.3 Langmuir-Freundlich isotherms model

Langmuir-Freundlich isotherm is also known as Sips isotherm (Ho and Wang, 2008), this model is a combined form of Langmuir and Freundlich expressions deduced for predicting the heterogeneous adsorption systems. The equation that describes this model is presented in Table 2, its linear equation presents three parameters: K_s , A_s , and β , where K_s is the total number of binding sites (L/g), A_s is Sips isotherm constant, and β is dimensionless parameter associated with the heterogeneity. At low adsorbate concentrations can be reduce to a Freundlich isotherm, while that at higher adsorbate concentrations; it predicts a monolayer sorption capacity characteristic of the Langmuir isotherm (Chan et al., 2012). It is very important to consider the general rule that the parameters are always influenced by the operating conditions such as pH, temperature and concentration.

2.6.4 Tempkin isotherms model

The Tempkin isotherm model assumes that the adsorption heat of all molecules in the layer decreases linearly with coverage due to adsorbent–adsorbate interactions, and that the adsorption is characterized by a uniform distribution of the binding energies, up to some maximum binding energy (Hamdaouia and Naffrechoux, 2007). Their linear equation is shown in Table 2, where R is the universal gas constant (kJ/mol K), T is the absolute temperature (K), b_T is related to adsorption energy (kJ/mol), and A_T is the Tempkin equilibrium constant (L/mg). This isotherm model contains a factor that explicitly taking into the account of adsorbent–adsorbate interactions. Then, by ignoring the extremely low and large value of concentrations, the model assumes that heat of adsorption (function of

temperature) of all molecules in the layer would decrease linearly rather than logarithmic with coverage (Foo and Hameed, 2010).

2.7. pH Effect on Pb(II) adsorption

In order to optimize the pH for maximum Pb(II) adsorption efficiency, batch experiments were conducted in the pH range of 2-6. After contacting, the suspensions were separated by centrifugation and the residual metal concentrations were analyzed by atomic absorption spectrometry in the same way previously described.

2.8. Temperature effect on adsorption

Temperature effect on lead adsorption process was investigated by performing batch adsorption experiments at 293, 303, 313 and 323 K in temperature, and using an initial metal ion concentration of 20 mg/L at pH= 4, and equilibrium time corresponding for each system.

3. Results and discussions

3.1 Characterization of aluminum, iron and manganese oxyhydroxides

The crystalline phases of as-synthesized oxyhydroxides were identified and confirmed by XRD analysis. Fig.1 shows XRD spectras of synthetic boehmite, goethite and manganite samples respectively. Fig. 1a, showed characteristics broader peaks, which correspond to boehmite phase through comparing with JCPDS card 21-1307, also, XRD pattern, revealed that the synthesized material exhibited a single amorphous structure and our results are in

close agreement with the reported by Tanada et al., (2003). Fig. 1b show the XRD pattern for synthesized goethite powders with characteristics well-defined intense peaks which corresponds at the goethite crystalline phase according to JCPDS card 81-0462, this results also is agree with the reported by Brigante et al., (2010). In Fig. 1c, it can be observed in XRD pattern all well defined peaks which correspond to crystalline phase of manganite when was compared with the JCPDS card 41-1379, these structure phase coinciding with reported by Chen et al., (2009).

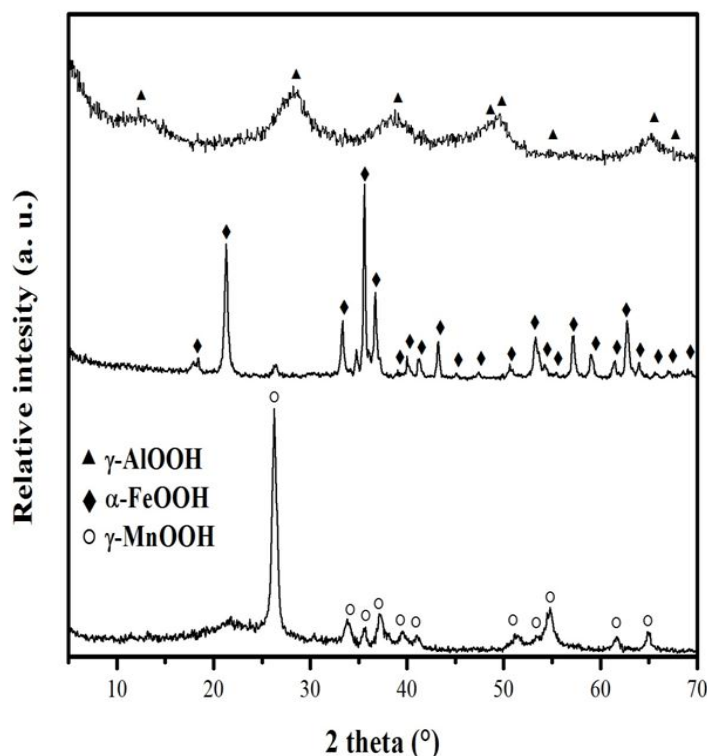


Fig. 1. X- Ray diffraction patterns of synthesized oxyhydroxide powders.

SEM images of studied metal oxyhydroxides samples are presented in Fig. 2. The boehmite sample (Fig. 2a) present irregular grains of smooth surfaces with some agglomerates and

sizes around to 80 μm . In the SEM examinations of goethite sample (Fig. 2b) were observed irregular particles composed by agglomerates of fine porous with particle sizes around 100 μm . It is clearly observed in a Fig. 2c, that the surface of synthesized manganite powders is smooth without others particles presents in their surface, and their particle sizes were bigger than boehmite and goethite powders.

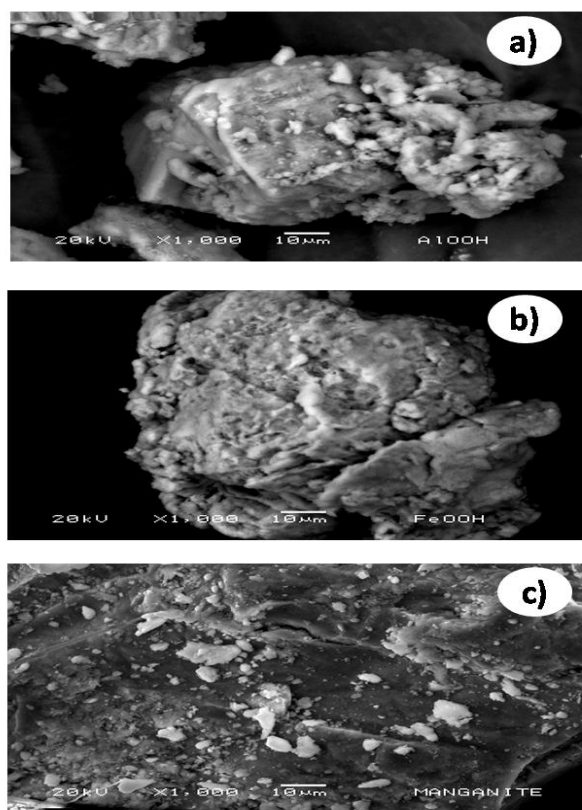


Fig. 2. SEM micrographs at 1000x of synthesized oxyhydroxides: a) boehmite, b) goethite, and c) manganite.

3.2. Kinetic of Pb(II) adsorption

Kinetic study on the lead adsorption onto as-prepared oxyhydroxides was studied. It was found that the Pb(II) adsorption by boehmite, goethite, and manganite occurs in one fast step and the adsorption increased with shaking time until reach an equilibrium. For boehmite system the equilibrium was attained in 60 min with a maximum Pb(II) adsorption capacity of 0.96 mg/g, while that for both goethite and manganite systems the equilibrium was attained in 30 minutes with maximum Pb(II) adsorption capacities of 1.07 mg/g and 1.27 mg/g, respectively. Consequently, those obtained equilibrium times for the three systems were adopted in the next experiments. The Pb(II) adsorption by the as prepared oxyhydroxides was also evaluated by pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich, and intraparticle mass diffusion kinetics models to fit the experimental data. Their respective kinetic parameters and correlation coefficients (R^2) were calculated are shown in [Table 3](#).

According to the obtained correlation coefficients (R^2) for each studied kinetic model ([Table 3](#)), we can consider that the best-fitting model for the three studies systems with correlation coefficients R^2 between 0.99 to 1.00 was the pseudo second order kinetic model. However, for the goethite also was well-fitted the pseudo first-order model and intraparticle diffusion in its first phase, but due that this calculation will be used fewer points according to traditional procedure and because they are more dependable the results obtained with the largest amount of data and the absence of a significant difference in the correlation coefficients can say that the pseudo second-order model fits the three systems studied.

Then, pseudo second order model suggest a chemisorption process where the valence forces play an important role.

Table 3. Kinetic parameters determined for each model tested.

Material	<i>pseudo-first order kinetic model</i>	<i>pseudo-second order kinetic model</i>	<i>Elovich kinetic model</i>	<i>Intraparticle diffusion model</i>		
				<i>First step</i>	<i>Second step</i>	<i>Third step</i>
Boehmite	$R^2= 0.98$	$R^2= 0.99$	$R^2= 0.84$	$R^2= 0.97$	$R^2= 0.54$	-
	$q_e= 0.98$	$q_e= 1.05$	$\beta= 0.21$	$q_e= 1.00$	$q_e= -0.03$	-
	$K_1= -0.04$	$K_2= 0.06$	$\alpha= 3.58$	$K_{ip}= 0.12$	$K_{ip}= 0.004$	-
Goethite	$R^2= 1.00$	$R^2= 0.99$	$R^2= 0.72$	$R^2= 1.00$	$R^2= 0.97$	$R^2= 0.008$
	$q_e= 0.25$	$q_e= 1.08$	$\beta= 0.00$	$q_e= 0.88$	$q_e= 0.45$	$q_e= 0.004$
	$K_1= -0.03$	$K_2= 0.78$	$\alpha= 8.91E+05$	$K_{ip}= 0.28$	$K_{ip}= 0.12$	$K_{ip}= 0.001$
Manganite	$R^2= 1.00$	$R^2= 1.00$	$R^2= 0.83$	$R^2= 1.00$	$R^2= 0.95$	-
	$q_e= 0.51$	$q_e= 1.28$	$\beta= 0.012$	$q_e= 1.24$	$q_e= 0.02$	-
	$K_1= -0.43$	$K_2= 2.10$	$\alpha= 1.01E+46$	$K_{ip}= 0.39$	$K_{ip}= 0.001$	-

3.3. Isotherms of adsorption

It's important to investigate the isotherms models because isotherm model expresses the relation between the adsorbate amounts (mg) removed from the liquid phase by unit of mass of adsorbent (g) at constant temperature. The data of the fitted models are presented in [Table 4](#). As can see, the best R^2 values for these studied systems were found to be 0.99, 0.95 for boehmite and goethite respectively with Langmuir isotherm model, and 0.95 for manganite using a Tempkin isotherm model. These obtained results indicate that the

Langmuir isotherm model described the relationship between the amounts of adsorbed Pb(II) ions with boehmite and goethite, and their equilibrium concentrations in the solution, therefore indicated that these materials chemically adsorbed lead ions in aqueous solutions forming a fully monolayer in the surface of boehmite and manganite. On the other hand, the Pb(II) adsorption isotherm on manganite, follows the Tempkin isotherm model to mean which that heat of adsorption as a function of temperature of all molecules in the layer would decrease linearly rather than logarithmic with coverage according to Dada et al., (2012), in some studies this model is associated to chemisorption processes (Febrianto et al., 2009). These results are valid only under the ranges studied.

Table 4. Isotherm parameters determined for each model tested

<i>Adsorbent</i>	<i>Langmuir</i>	<i>Freudlich</i>	<i>Tempkin</i>	<i>Langmuir-Freudlich</i>
<i>Boehmite</i>	$q_m = 3.76$ $K_L = 0.32$ $R^2 = 0.99$	$n = 2.01$ $K_F = 1.05$ $R^2 = 0.91$	$b_T = 2.96$ $K_T = 3.30$ $R^2 = 0.98$	$\beta_s = 2.01$ $K_s = 1.64$ $A_s = 1.22$ $R^2 = 0.91$
<i>Goethite</i>	$q_m = 1.50$ $K_L = 2.90$ $R^2 = 0.94$	$n = -3.10$ $K_F = 0.59$ $R^2 = 0.40$	$b_T = -2.98$ $K_T = 0.29$ $R^2 = 0.61$	$\beta_s = -3.10$ $K_s = 0.72$ $A_s = -4.282$ $R^2 = 0.405$
<i>Manganite</i>	$q_m = 0.44$ $K_L = -0.75$ $R^2 = 0.57$	$n = -0.68$ $K_F = 0.16$ $R^2 = 0.74$	$b_T = -0.90$ $K_T = 0.69$ $R^2 = 0.95$	$\beta_s = -0.68$ $K_s = 0.23$ $A_s = -2.94$ $R^2 = 0.74$

3.4. pH effect on adsorption

The pH plays the most important role with respect to the adsorption process of heavy metals in aqueous solution (Ho et al., 2005; Du et al., 2011). Lead adsorption studies as a function of different pH values are shown in Fig. 3. It is clear that the lead is removed much faster at the lower pH. Then, higher Pb(II) adsorption capacity on boehmite sample was observed at pH lower than 6, while for goethite and manganite, showed maximum Pb(II) adsorption capacity at pH values close to 3. Additionally, Figure 3 shows an upward trend indicates that at pH greater retention capacity is increased but those cases are due to the surface precipitation of lead chemical aqueous species according to medusa program (El-Ashtouky et al., 2008).

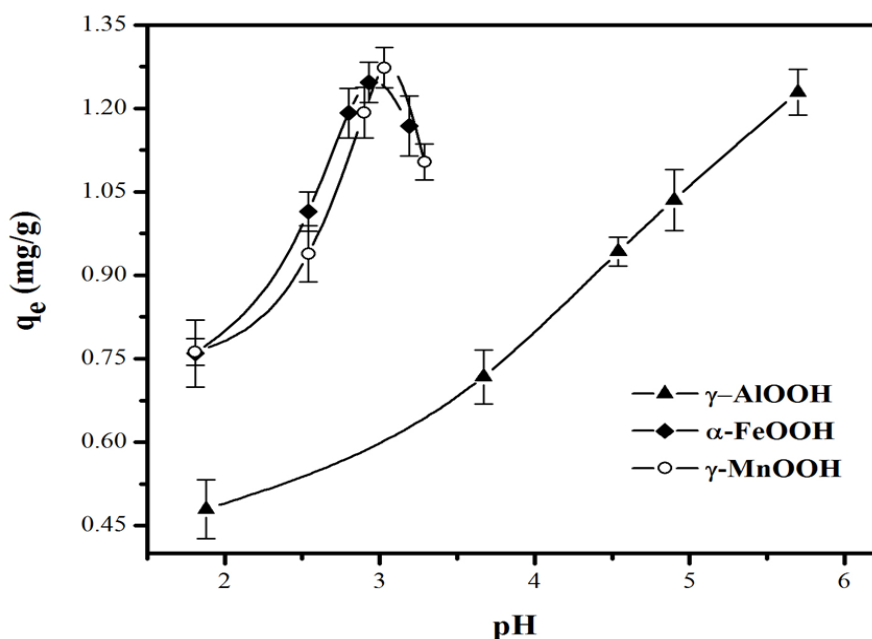


Fig 3. Influence of the equilibrium pH on the Pb(II) adsorption by synthesized oxyhydroxides; boehmite, goethite, and manganite.

3.5. Temperature effect on Pb(II) adsorption

Thermodynamic parameters such as standard enthalpy (ΔH°), Gibbs free energy (ΔG°) and entropy (ΔS°) changes for the Pb(II) adsorption reaction over the metallic synthesized oxyhydroxides was calculated using the following equations:

$$\log K_d = \frac{\Delta H^\circ}{2.303} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{2.303 R} \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (3)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (4)$$

where T is the temperature in kelvin, R is the universal gas constant (8.314 J/mol K) and K_d (mL/g), is the equilibrium constant adsorption or distribution coefficient, this coefficient was calculated from the relationship between the equilibrium concentration in the solid phase and concentration in the liquid phase. [Figure 4](#) show the linear plots between $\log K_d$ and $1/T$, from these graphs were obtained the enthalpy change values by the slopes of the straight-line plots.

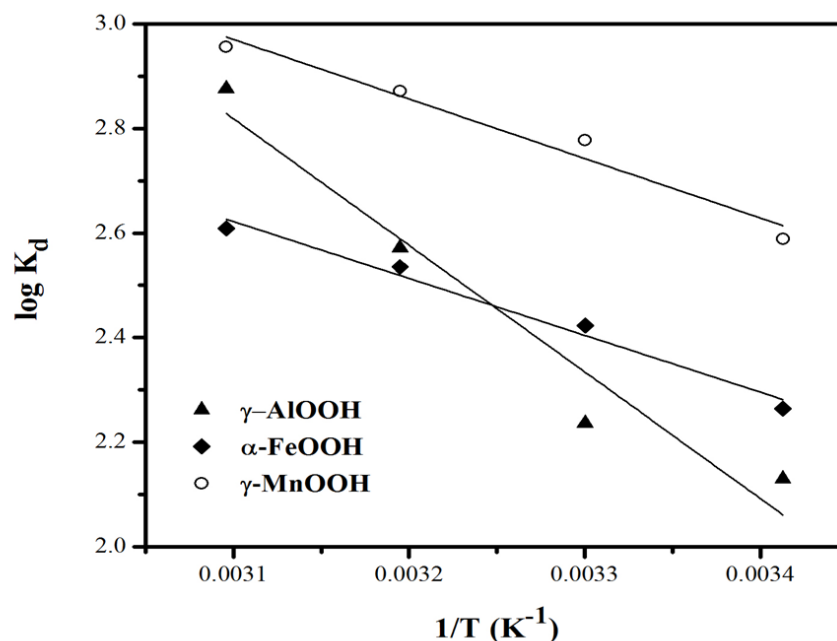


Fig. 4. Plot of distribution constant (K_d) vs. $1/T$ for the estimations of the thermodynamic parameters for the Pb(II) adsorption on synthesized oxyhydroxides; boehmite, goethite, and manganite.

The thermodynamic parameters for Pb(II) adsorption are summarized in Table 5. The positive standard enthalpy change suggests that these adsorption process are endothermic, which means that as temperature increases also increases the adsorption of Pb(II), this value for enthalpy change also suggest physisorption due to the magnitude is bonding strengths of <84 kJ/mol according to Kuo et al., (2008). As can seen from Table 5, the negative standard Gibbs energy changes indicated that adsorption is thermodynamically feasible and the spontaneous nature in all studied systems, and also confirms the possibility of physical adsorption as with increase in temperature of the system (Sari et al., 2007b). The positive value of standard entropy change suggest that these systems are a spontaneous process, may be due to the release of water molecule produced by reaction between the adsorbate and the

functional groups on the surfaces of synthesized oxyhydroxides according to explain for Li et al., (2005). The positive value of ΔS° reflects the affinity of these materials for Pb(II) ions and suggested some structural changes in metal and adsorbent according Özer et al., (2004). In general, the above results will be used for application of the model to soils with basic oxyhydroxides components boehmite, goethite and manganite.

Table 5. Thermodynamics parameters obtained for each system studied

Adsorbent	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	R^2	ΔG° (kJ/mol)			
				293 K	303 K	313 K	323 K
Boehmite	20.43	0.10	0.950	-11.949	-12.968	-15.404	-17.779
Goethite	20.80	0.114	0.981	-12.702	-14.057	-15.549	-16.130
Manganite	21.77	0.124	0.968	-14.519	-16.273	-17.205	-18.276

4. Conclusions

The obtained results in this study demonstrated that the boehmite, goethite and manganite successfully synthesized are potential adsorbents for Pb(II) ions removal from aqueous solutions. The isotherms studies shows that, Pb(II) adsorption processes were a monolayer in a surface of adsorbent material for boehmite and goethite, while for manganite was showed that, the heat of adsorption decrease in all molecules of the layer. These materials presents a great affinity for Pb(II) adsorption ions in aqueous solution, with maximum

Pb(II) adsorption capacities of 0.96 mg/g, 1.07 mg/g and 1.27 mg/g, for boehmite, goethite and manganite respectively, within a short contact time of 60 min for boehmite and 30 min for goethite and manganite. The thermodynamics parameters indicated that these studied systems are endothermic, spontaneous and physisorption process.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the support from the Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Project CB 904, Universidad Autónoma del Estado de México, (UAEMex), project 153828), and Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), escholarship 410763.

References

- APHA, AWWA, 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Nineteen ed., American Public Health Association, Washington DC.
- Banfield, J.F., Welch, S.A., Zhang, H., Ebert, T.T. 2000. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. *Science* 289, 751-754.
- Carbone, C., Di Benedetto, F., Marescotti, P., Sangregori, C., Sorace, L., Lima, N. 2005. Natural Fe-oxide and-oxyhydroxide nanoparticles: an EPR and SQUID investigation. *Miner. Petrol.* 85, 19-32.
- Chan, L.S., Cheung, W.H., Allen, S.J., McKay, G. 2012. Error Analysis of Adsorption Isotherm Models for Acid Dyes onto Bamboo Derived Activated Carbon. *Chin. J. Chem. Eng.* 20, 535-542.
- Chand, P., Pakade, Y.B. 2013. Removal of Pb from Water by Adsorption on Apple Pomace: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics Studies. *J. Chem.* Article ID 1645751, 8 pages.
- Chen, W., Wang, N., Liu, L., Cui, Y., Cao, X., Chen, Q., Guo, L. 2009. Facile Synthesis of manganite nanowires: phase transition and their electrocatalysis performance. *Nanotechnology* 20, 1-8.

- Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., DADA, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Tempkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *J. Appl. Chem.* 3, 38-45.
- Dong, X., Zhang, X., Liu, B., Wang, H., Li, Y., Huang, Y. 2006. Controlled synthesis of manganese oxohydroxide (MnOOH) and Mn_3O_4 nanorods using novel reverse micelles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6, 818-822.
- Du, Y., Lian, F., Zhu, L. 2011. Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells. *Environ. Pollut.* 159, 1763–1768.
- El-Ashtoukhy, E.-S.Z., Amin, N.K., Abdelwahab, O. 2008. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination* 223, 162–173.
- El-Deab, M.S. 2009. Electrocatalytic Oxidation of Methanol at γ -MnOOH Nanorods Modified Pt Electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.* 4, 1329-1338.
- Fang, Z., Tang, K., Gao, L., Wang, D., Zeng, S., Liu, Q. 2007. Facile and large-scale synthesis of single-crystalline manganese oxyhydroxide/oxide nanostructures. *Mater. Res. Bull.*, 42, 1761-1768.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N., Ismadji, S. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.* 162, 616-645.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2-10.
- Gilbert, F., Refait, P., Lévêque, F., Remazeilles, C., Conforto, E. 2008. Synthesis of goethite $Fe(OH)_2$ precipitates: Influence of Fe(II) concentration and stirring speed. *J. Phys. Chem. Solids* 69, 2124-2130.
- Giovanoli, R., Leuenberger, U. 1969. Oxidation of manganese oxide hydroxide. *Helv. Chim. Acta* 52, 2333-2347.
- Granados-Correa, F., Jiménez-Becerril, J. 2011. The effect of the calcination temperature of boehmite on its Co(II) adsorption properties. *J. Ceram. Process. Res.* 12, 1-7.
- Hamdaouia, O., Naffrechoux, E. 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. *J. Hazard. Mater.* 147, 401-411.
- Ho, Y.S. 2005. Effect of pH on lead removal from water using tree fern as the sorbent. *Bioresour. Technol.* 96, 1292-1296.
- Ho, Y.S., Wang, C.C. 2008. Sorption equilibrium of mercury onto ground-up tree fern. *J. Hazard. Mater.* 156, 398-404.
- Kuo, C.Y., Wu, C.H., Wuc, J.Y. 2008. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *J. Colloid Interface Sci.* 327, 308-315.
- Li, Y.H., Di, Z., Ding, J., Wu, D., Luan, Z., Zhu, Y. 2005. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb^{2+} on carbon nanotubes. *Water Res.* 39, 605-609.
- Lugo-Lugo, V., Hernández-López, S., Barrera-Díaz, C., Ureña-Núñez, F., Bilyeu, B. 2009. A comparative study of natural, formaldehyde-treated and copolymer-grafted

- orange peel for Pb(II) adsorption under batch and continuous mode. *J. Hazard. Mater.* 161, 1255-1264.
- Ninga, L., Liyuana, Y., Jiruib, D., Xugui, P. 2011. Heavy Metal Pollution in Surface Water of Linglong Gold Mining Area, China. *Procedia Environ. Sci.* 10, 914-917.
- Özacar, M., Sengil, I.A. 2005. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochem.* 40, 565–572.
- Özer, A., Özer, D., Özer, A. 2004. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochem.* 39, 2183–2191.
- Sari, A., Tuzena, M., Soylakb, M. 2007b. Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay. *J. Hazard. Mater.* 144, 41–46.
- Sari, A., Tuzena, M., Citaka, D., Soylakb, M. 2007a. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *J. Hazard. Mater.* 149, 283-291.
- Tanada, S., Kabayama, M., Kawasaki, N., Sakiyama, T., Nakamura, T., Araki, M., Tamura, T. 2003. Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* 257, 35–140.
- Wang, J., Liu, R., Yu, P., Tang, A., Xu, L., Wang, J. 2012. Study on the Pollution Characteristics of Heavy Metals in Seawater of Jinzhou Bay. *Procedia Environ. Sci.* 13, 1507–1516.
- Wang, X., He, M., Lin, C., Gao, Y., Zheng, L. 2012. Antimony(III) oxidation and antimony(V) adsorption reactions on synthetic manganite. *Chem. Erde-Geochem.* 41–47.
- Zheng, H., Liu, D., Zheng, Y., Liang, S., Liu, Z. 2009. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *J. Hazard. Mater.* 167, 141–147.

4. DISCUSIÓN GENERAL

Los oxihidróxidos boehmita, goetita y manganita fueron exitosamente sintetizados y caracterizados empleando diferentes técnicas analíticas y pruebas complementarias, que nos ayudaron a determinar su viabilidad para su aplicación como materiales adsorbentes de contaminantes en medio acuoso. La boehmita presentó una estructura amorfa mientras que la goetita y manganita presentaron estructuras cristalinas, además los resultados muestran que estos materiales son puros y estables a alta temperatura, los estudios de fisisorción de N_2 mostraron que la boehmita presentó una mayor área superficial de $379.58 \text{ m}^2/\text{g}$ así también como el mayor volumen promedio de poro de $0.431 \text{ cm}^3/\text{g}$, y que todos estos materiales mostraron superficies lisas con aglomerados. En general los materiales sintetizados mostraron apropiadas propiedades fisicoquímicas para ser empleados como adsorbentes.

Los estudios cinéticos de la adsorción de iones Pb(II) sobre los tres materiales estudiados se ajustaron al modelo cinético de pseudo segundo orden. Se encontraron máximas capacidades de adsorción de plomo sobre estos materiales de 0.96, 1.07 y 1.27 mg/g para la boehmita, goetita y manganita respectivamente. La boehmita y la goetita se ajustaron al modelo de isoterma de Langmuir que propone adsorción en monocapa, mientras que la manganita se ajustó al modelo de isoterma de Tempkin que establece que el calor de adsorción disminuye linealmente con la cobertura debido a las interacciones adsorbente-adsorbato, y tiene una distribución uniforme de las energías de enlace, se comprobó que a medida que incrementa el valor de pH de la solución de plomo, se incrementa la capacidad de adsorción en estos materiales sintetizados. Los parámetros termodinámicos encontrados mostraron que los procesos de adsorción de plomo llevados a cabo en estos materiales fueron endotérmicos y espontáneos, y se llevan a cabo mediante un mecanismo de fisisorción.

5. CONCLUSIONES

Los resultados de los estudios experimentales llevados a cabo en la presente investigación nos llevaron a las siguientes conclusiones generales:

Los oxihidróxidos boehmita, goetita y manganita, fueron exitosamente sintetizados y caracterizados mediante el empleo de diferentes técnicas analíticas, cada material mostró diferentes propiedades fisicoquímicas y en general son óptimas las que permiten ser empleados como adsorbentes de contaminantes presentes en medios acuosos.

Con respecto a los estudios de adsorción de iones Pb(II) en estos materiales, se encontró que la manganita fue el material adsorbente que presentó la mayor capacidad de adsorción de iones Pb(II) presentes en solución acuosa de 1.27 mg/g, después la goetita con 1.07mg/g y finalmente la boehmita con 0.96 mg/g respectivamente.

Los parámetros termodinámicos obtenidos de los tres sistemas estudiados, mostraron que estos sistemas de adsorción de iones Pb(II) sobre los materiales sintetizados son endotérmicos, espontáneos y proceden de procesos de fisisorción.

Todos los resultados obtenidos contribuyen a la solución de problemáticas ambientales para su la aplicación como materiales efectivos y de bajo costo.

Referencias

- Albert L. (1988) *Toxicología Ambiental, 2da edición*. Limusa. Mexico.
- Alibabić V., Vahčić N., Bajramović M. (2007) Bioaccumulation of Metals in Fish of Salmonidae Family and the Impact on Fish Meat Quality. *Environ Monit. Assess.* 131, 349–364.
- Arcega-Cabrera F., Armienta M.A., Daesslé L.W., Castillo-Blum S.E., Talavera O., Dótor A. (2009) Variations of Pb in a mine-impacted tropical river, Taxco, Mexico: Use of geochemical, isotopic and statistical tools. *Appl. Geochem.* 24, 162–171.
- Banfield J.F., Welch S.A., Zhang H., Ebert T.T., Penn R.L. (2000) Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. *Science* 289, 751-754.
- Bonifacio-Martinez J., Serrano-Gómez J., López-Reyes M.C., Granados-Correa F. (2009) Mechano-chemical effects on molybdate compensation on hydrotalcite. *Clay Miner.* 44, 311-317.
- Carbone C., Di Benedetto F., Marescotti P., Sangregorio C., Sorace L., Lima N., Romanelli M., Lucchetti G., Cipriani C. (2005) Natural Fe-oxide and oxyhydroxide nanoparticles: an EPR and SQUID investigation. *Miner. Petrol.* 85, 19-32.
- Dong X., Zhang X., Liu B., Wang H., Li Y., Du Z. (2006) Controlled synthesis of Manganese oxohydroxide (MnOOH) and Mn₃O₄ nanorods using novel reverse micelles. *Nanosci. Nanotechnol.* 6, 818-822.
- EPA. <http://water.epa.gov/drink/info/well/glossary.cfm>, Junio 2011.
- Gilbert F., Refait P., Lévêque F., Remazeilles C., Conforto E.J. (2008) Synthesis of goethite from Fe(OH)₂ precipitates, influence of Fe(II) concentration and stirring speed. *Phys. Chem. Solids* 69, 2124-2130.
- Giovanoli R., Leuenberger U. (1969) Oxidation of manganese oxide hydroxide. *Helv. Chim. Acta* 52, 2333-2347.
- González-Weller D., Karlsson L., Caballero A., Hernández F., Gutiérrez A., González-Iglesias T., Marino M., Hardisson A. (2007) Lead and cadmium in meat and meat products consumed by the population in Tenerife Island, Spain. *Food Addit. Contam.* 23, 757-763.
- Granados-Correa F., Bertin V., Bulbulian S. (2004) Speciation and adsorption of trace-level fission product of ¹³²Te, ⁹⁵Zr, ⁹⁹Mo and ¹⁰³Ru on inorganic materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 260, 379-388.

- Granados-Correa F., Bertin V., Bulbulian S., Solache-Ríos M. (2006) ^{60}Co aqueous speciation and pH effect on the adsorption behavior on inorganic materials. *Applied Radiat. Isotopes*. 64, 291-297.
- Granados-Correa F., Bonifacio-Martínez J., Serrano-Gómez J. (2009a) Adsorción de Cr(VI) en solución acuosa sobre fosfato de calcio sintético. *Rev. Soc. Quím. Perú* 75, 201-212.
- Granados-Correa F., Bonifacio-Martínez J., Serrano-Gómez J. (2009b) The ball milling effect on tribasic calcium phosphate and its chromium (VI) ion. *J. Chil. Chem.* 54, 252-255.
- Granados-Correa F., Bonifacio-Martínez J., Serrano-Gómez J. (2010) Synthesis and characterization of calcium phosphate and its relation to Cr(VI) adsorption properties. *Rev. Inter. Contam. Amb.* 26, 129-134.
- Granados-Correa F., Corral-Capulin N.G., Olgún M.T, Acosta-León C.E. (2011) Comparison of the Cd(II) adsorption processes between boehmite (γ -AlOOH) and goethite (α -FeOOH). *Chem. Eng. J.* 171, 1027-1034.
- Granados-Correa F., Jiménez-Becerril J. (2004) Adsorption of $^{60}\text{Co}^{2+}$ on hydrous manganese oxide powder from aqueous solution. *Radiochim. Acta*. 92, 105-110.
- Granados-Correa F., Jiménez-Becerril J. (2011) *The effect of the calcination temperature of boehmite on its Co(II) adsorption properties*. *J. Ceram. Process. Res.* 12, 1-7.
- Granados-Correa F., Jiménez-Reyes M. (2011) Combustion synthesis of BaCO_3 and its application for Eu(III) adsorption from aqueous solution. *Sep. Sci. and Technol.* 46, 1-7.
- Granados-Correa F., Serrano-Gómez J. (2006) Kinetic and thermodynamic parameters of ^{99}Mo sorption on thermally treated hydrotalcite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 268, 95-101.
- Hernández-Barrales E., Granados-Correa F. (1999) Sorption on radioactive cobalt in natural mexican clinoptil-lite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 242, 111-114.
- INE, <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/327/v.html>, Mayo 2011.
- INEGI, <http://www.inegi.gob.mx/inegi/contenidos/espanol/prensa/contenidos/estadisticas/2006/agua2006.pdf>, junio 2006.
- Ismail I.M.K., Pfeifer P. (1994). Fractal analysis and surface roughness of nonporous carbon fibers and carbon blacks. *Langmuir* 10, 1532-1538.
- Lenntech, <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/pb.htm>, Julio 2011.

- Matocha C.J., Elzinga E.J., Sparks D. (2001) Reactivity of Pb(II) at the Mn(III,IV) (oxyhydr)oxide-water interface. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2967-2972.
- Nelson J., Tapia H., Muñoz J.C., Torres F., Yarango A. (2003) Biosorción de Pb(II) por cascara de naranja, citrus cinesis, modificada. *Per. Quím. Ing. Quím.* 5, 48-53.
- Pernyeszi T., Dékány I. (2002) Surface fractal and structural properties of layered clay minerals monitored by small-angle X-ray scattering and low-temperature nitrogen adsorption experiments. *Colloid. Polym. Sci.* 281, 73-78.
- Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O. (2000) *Manual del ingeniero químico, 6ta edición.* McGraw Hill. Mexico.
- Plunkett E.R. (1987) Handbook of industrial toxicology. 3er edición, Edward Arnold. London, UK.
- Salem H.M., Eweida A., Farag A. (2000) Heavy metals in drinking water and their environmental impact on human health. *ICEHM: International Conference for Environmental Hazard Cairo University*, 542- 556.
- Satapathy D., Natarajanb G.S., Patilc S.J. (2005) Adsorption characteristics of Cr(VI) on granular activate carbon. *J. Chin. Chem. Soc.* 52, 35-44.
- Serrano-Gómez J., Ramírez-Sandoval J.L., Bonifacio-Martínez J., Granados-Correa F., Badillo-Almaráz V.E. (2010) Uptake of CrO_4^{2-} ions by Fe-treated tri-calcium phosphate. *J. Mex. Chem. Soc.* 54, 34-39.
- Sidhu P.S., Gilkes R.J., Cornell R.M., Posner A.M., y Quirk J.P. (1981) Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids. *Clays Clay Miner.* 29, 269-274.
- Spanos N., Slavov S., Kordulis Ch., Lycourghiotis A. (1995) Mechanistic aspects of the deposition of the Cr(VI) species on the surface of TiO_2 and SiO_2 . *Colloid. Surface* 97, 109-117.
- Tangjuank S., Insuk N., Tontrakoon J., Udeye V. (2009) Adsorption of lead(II) and cadmium(II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon prepared from cashew nut shells. *WASET.* 52, 110-116.
- Wang G., Su M. Y., Chen Y.H., Lin F.F., Luo D., Gao S.F. (2006) Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China. *Environ. Pollut.* 144, 127-135.
- Xu D., Tan X.L., Chen C.L., Wang X.K. (2008) Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Appl. Clay Sci.* 41, 37-46.

- Zarazua G., Ávila-Pérez P., Tejeda S., Barcelo-Quintal I., Martínez T. (2006) Analysis of total and dissolved heavy metals in surface water of a Mexican polluted river by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochim. Acta* 61, 1180–1184.
- Zhang T., Li C., Ma J., Tian H., Qiang Z. (2008) Surface hydroxyl groups of synthetic α -FeOOH in promoting OH generation from aqueous ozone: Property and activity relationship. *Appl. Catal., B Environ.* 82, 131-137.