

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE FOSFORO EN SEDIMENTOS DEL ESTUARIO DE MARACAIBO (LAGO DE MARACAIBO)¹ /

D. LOPEZ-HERNANDEZ*
F. ROTONDO**
T. HERRERA***

Summary

Eight sediment samples from Maracaibo's estuary (Lago de Maracaibo) were assessed for their capacity to sorb different amounts of added phosphate, the results were studied according with the Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption models. The experimental information adjusted Freundlich isotherm in the whole range of concentration used (0-250 ppm). Langmuir model, although convenient at lower concentration, deviate from linearity at higher P level used, presumably due to interactions occurring among the highly charged orthophosphate already sorbed. Temkin's isotherm do not describe as well the interrelationships between surface-solution as previously found in agricultural soils. The time of equilibrium was found to be dependent on reactive surfaces, particularly those related to amorphous forms of aluminium.

Introducción

Desde el trabajo de Olsen y Watanabe (13) sobre el uso de las isotermas de adsorción en la caracterización de los fenómenos de quimiadsorción de fósforo en suelos, han sido numerosos los estudios que han enfocado, utilizando los diferentes modelos de adsorción y la interrelación superficie adsorbente con solutos en solución.

La investigación no sólo se ha limitado a suelos o sedimentos (5, 9) sino también a componentes minerales más específicos tales como arcillas o filosilicatos y óxidos de hierro y aluminio (7).

De las especies que se adsorben se han estudiado aniones, cationes simples y polivalentes y sustancias exotéricas al ambiente, tales como herbicidas y pesticidas (2).

La adsorción de fósforo en suelos, es en muchos casos, bien caracterizada por los modelos de adsorción de Freundlich y Langmuir, aunque algunos autores abogan que un modelo como el propuesto por la isoterma de Temkin describe bien la gran gama de concentraciones que eventualmente puedan existir en el ambiente radicular. En fin, la literatura sobre adsorción de P en suelo está bien documentada, no así para un material capaz de desorber fósforo también con gran facilidad, como los sedimentos de lagos y estuarios. Para estos ecosistemas, la interrelación fósforo-sedimento tiene notable incidencia en los niveles de fósforo que estarían en el cuerpo de agua superficial y en consecuencia controlando el grado de posible eutroficación del cuerpo de agua.

Al igual que para los suelos, los modelos de adsorción propuestos, se ajustan a la descripción de la interacción del fósforo disuelto con los sedimentos. Unos cuantos estudios sobre el particular han sido presentados para lagos de zonas templadas (5, 6, 8, 12, 15).

¹ Recibido para publicación el 29 de noviembre de 1983. Se agradece la colaboración financiera del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT), (Proyecto 0460).

* Laboratorio de estudios ambientales. Izt. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.

** Núcleo de Maracay, Universidad de Carabobo. Maracay, Venezuela.

*** Instituto de Edafología, Facultad de Agronomía. Universidad Central de Venezuela.

En esta contribución se presenta información sobre la adsorción del ortofosfato en diferentes sedimentos del Lago de Maracaibo.

Materiales y métodos

Las muestras de sedimentos fueron recolectadas por medio de una draga Echmann, en diferentes sitios y profundidades del Sistema de Maracaibo. Se procedió a almacenarlas en su estado húmedo natural en bolsas de polietileno y se mantuvieron a temperaturas por debajo de 0°C, para evitar la oxidación por el aire y la descomposición por actividad bacteriana. En el Cuadro 1 aparecen algunas características generales de dichas muestras.

Cinética de adsorción de fosfato

Una cantidad de muestra húmeda equivalente a aproximadamente 5 g de muestra seca, se sometió a agitación continua durante un cierto periodo de tiempo, con 100 ml de una solución acuosa conteniendo KH_2PO_4 2.5×10^{-3} M y KCl 2.0×10^{-2} M y en presencia de 2 gotas de cloroformo, a una temperatura de $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Los periodos de agitación estuvieron comprendidos entre 1 y 96 horas. El KCl se utilizó para mantener una fuerza iónica constante y el cloroformo para evitar la actividad bacteriana.

Al final del periodo de agitación, las suspensiones se centrifugaron por 10 minutos, se filtraron y la concentración de fósforo en la solución se determinó por el método de Fogg y Wilkinson (3). La cantidad de fósforo retenido por los sedimentos se toma como la diferencia entre las cantidades inicial y final en la solución. Debido a la alta capacidad de retener fósforo

de las muestras AO-2 y LLADNA-114 (10, 11) se utilizó una cantidad de muestra húmeda equivalente a 1 g de muestra seca.

Isotermas de adsorción de fósforo

Una cantidad de muestra húmeda equivalente a aproximadamente 5 g de muestra seca, se sometió a agitación continua con 100 ml de una solución acuosa de KH_2PO_4 y KCl en presencia de 2 gotas de cloroformo, durante un periodo de tiempo igual al tiempo necesario para que la reacción de adsorción llegara al equilibrio. Las condiciones bajo las cuales se obtuvo las isotermas de adsorción fueron las mismas que las empleadas en los experimentos de cinética, a excepción de las concentraciones de KH_2PO_4 iniciales utilizadas, las cuales estuvieron comprendidas entre 5.0×10^{-4} y 2.5×10^{-2} M; la concentración de KCl fue de 2.0×10^{-2} M.

El método de recuperación y análisis del sobrenadante fue el mismo empleado en la cinética y cada punto de las isotermas se hizo por duplicado. Asimismo, para las muestras AO-2 y LLADNA-114 se utilizó una cantidad de muestra húmeda equivalente a aproximadamente a 1 g de muestra seca

Resultados y discusión

Determinación del tiempo de equilibrio. En la Figura 1 aparecen los resultados obtenidos en la determinación del tiempo de equilibrio para la adsorción de P. En las primeras horas se notó un rápido incremento de la cantidad de P adsorbido; al cabo de cierto tiempo (característico de cada muestra) la velocidad de adsorción disminuyó progresivamente hasta llegar a un valor constante. La única muestra en la

Cuadro 1. Características generales de los sedimentos analizados.

Muestra	pH	Pérdida por ignición (%)	C %	Fe %	Al %	Mn ppm	P ppm	Arcilla %	Índice de adsorción de P
M2	6.9	12.7	6.5	6.5	3.9	6	820	23	6.2
UDCZ-90	7.4	1.8	0.5	1.4	1.8	1	710	0	7.4
La Caleta	8.5	13.1	2.5	5.2	2.0	3	1 110	35	14.5
AO1	5.3	12.4	5.3	4.6	9.6	2	690	19	27.8
AO2	5.8	14.6	4.2	5.0	18.6	3	1 060	53	120.0
Bobures	5.0	18.2	8.3	5.0	16.8	48	680	43	21.0
M17	6.2	19.4	5.2	5.3	15.5	8	550	44	6.4
Lladna-114	6.6	15.3	4.3	9.5	4.4	4	2 170	30	120.0

NOTA: Los valores suministrados para los diferentes elementos corresponden al contenido total. La denominación de las muestras coincide con los sitios o estaciones de muestreo que mantiene el Instituto Nacional de Canalizaciones en el Lago de Maracaibo.

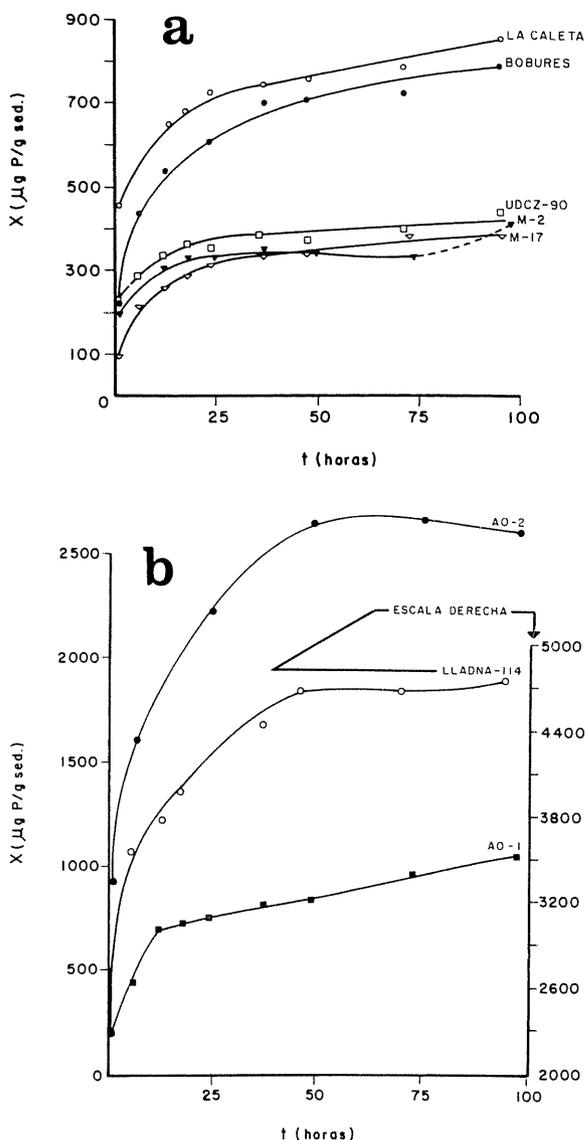


Fig. 1. Tiempo de equilibrio requerido por las muestras bajo estudio; a) a baja concentración, b) a elevada concentración.

cual no se obtuvo este valor casi constante de fósforo adsorbido con el tiempo fue la AO-1. Después de transcurridas unas 75 horas se observó en todas las muestras, con la excepción de AO-2, un ligero aumento en la pendiente en la zona final de la curva, indicando un pequeño incremento en la cantidad de fosfato adsorbido. El tiempo de equilibrio se tomó en el punto donde la curva alcanzó una pendiente con valor prácticamente cero.

La rápida adsorción inicial se podría asociar en una baja saturación de la superficie adsorbente (6). Esta situación provoca que la retención de P se vea favorecida en las primeras horas del experimento. En la

medida en que los sitios de adsorción van siendo ocupados, la velocidad de adsorción disminuye hasta que se alcanza una situación de equilibrio en la cual no hay adsorción neta, o, ésta es muy baja.

Tal situación es posible se deba, no solo a la disminución de sitios activos disponibles para la adsorción, sino también al incremento de las repulsiones entre las especies sorbidas. Estas repulsiones pueden derivarse de interferencias estéricas o electrostáticas entre los iones ortofosfato, cargados negativamente.

Mientras que el pequeño aumento en las pendientes de la curvas (observado en las últimas horas del experimento) podría ser atribuido a procesos de oxidación, que tienen lugar al cabo de tiempos de contacto relativamente prolongados (3 días o más) de las muestras con la solución acuosa de fosfato y el aire, y que traen como consecuencia la transformación del Fe (II), el cual no es un buen sorbente de fosfato, a Fe (III), el cual es un sorbente muy efectivo de fosfato. Por otra parte, también puede suceder que al cabo de cierto tiempo, el anión ortofosfato, además de ser retenido en sitios superficiales de las partículas pueda migrar a sitios (amorfo) de adsorción más internos. Un alto índice de correlación obtenido entre el tiempo de equilibrio para la adsorción y la concentración de Al extraído por oxalato de amonio, (0.81^{XX}) implica que el material amorfo presente en los sedimentos tiene influencia sobre la obtención del equilibrio en la adsorción, principalmente el Al amorfo. El Fe y Mn amorfos tienen una influencia menor (0.24^{NS} y 0.33^{NS} respectivamente).

Isotermas de adsorción de fosfato

Se llevó a cabo un análisis de los datos de adsorción obtenidos, de acuerdo a los modelos de Langmuir, Temkin y Freundlich. De las muestras estudiadas, sólo UDCZ-90 mostró una adsorción que se ajustaba al modelo de Langmuir en todo el intervalo de concentraciones estudiadas, ya que los datos de adsorción dieron una recta al graficar C/X en función de C (Figura 2). A concentraciones medias y altas hubo, en general, desviaciones del modelo de Langmuir. En ninguno de los casos estudiados se observó que la adsorción se ajustara al modelo de Temkin en el intervalo completo de concentraciones utilizadas, aunque sí se puede observar que la mayoría de las muestras cumple en determinados intervalos de concentración con dicho modelo (Figura 3).

El modelo de Freundlich es el que describe mejor, para todo el rango de concentraciones ensayadas, la adsorción de fosfato en las diferentes muestras (Figura 4). La muestra AO-2 cumple con este modelo en el intervalo completo de concentraciones

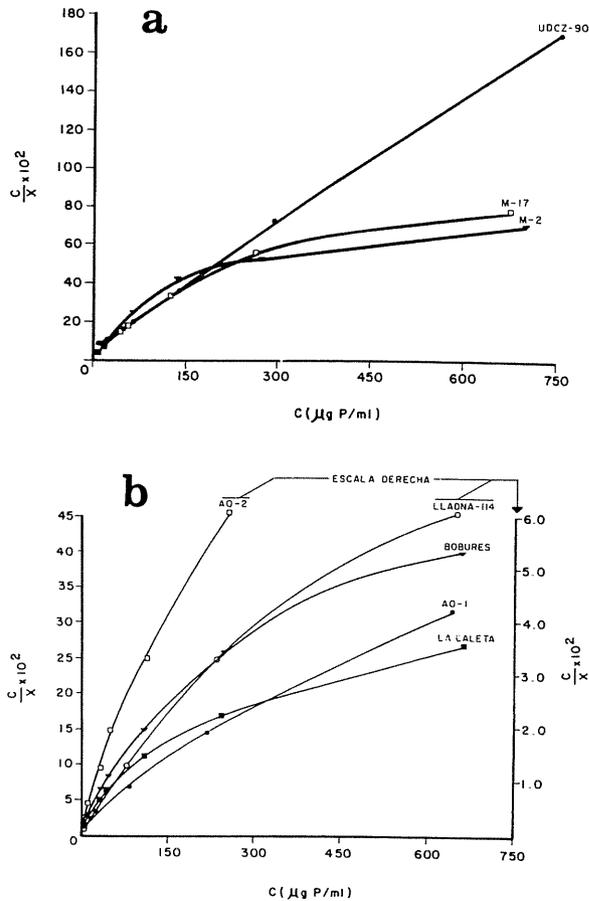


Fig. 2. Empleo del Modelo Langmuir de isothermas de absorción de fosfato. a) muestras 4UDCZ-20, M-17 y M-2, b) otras muestras.

empleadas, las muestras LLADNA-114 y BOBURES lo cumplen casi completamente, sólo se observan pequeñas desviaciones en sus isothermas a altas concentraciones. Además, las muestras AO-1 y M-17 siguen este modelo a concentraciones bajas y medias de P.

Los datos de adsorción de las muestras se ajustan al modelo de Langmuir a concentraciones relativamente bajas de fósforo, resultado que concuerda con lo reportado por Kuo y Lotse (6) para sedimentos lacustres y por muchos autores en el caso de suelos. Este comportamiento puede atribuirse al hecho de que, a bajas concentraciones de fosfato, debe haber una superficie adsorbente relativamente poco cubierta, lo cual trae como consecuencia que los aniones ortofosfato adsorbidos bajo estas condiciones ocupen sitios de adsorción, lo suficientemente alejados entre sí, como para hacer mínimas las repulsiones entre ellos. Por tanto, el modelo de Langmuir se cumple bajo estas condiciones bastante bien. El aumento

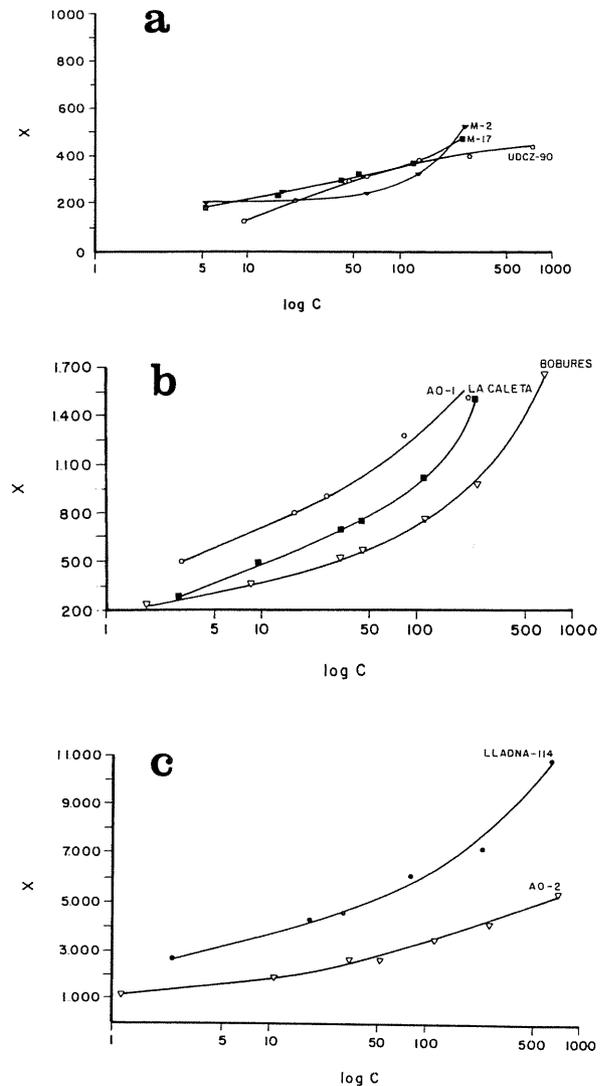


Fig. 3. Empleo del Modelo de Temkin de isothermas de absorción de fosfato.

de la concentración de fósforo trae consigo una mayor superficie cubierta y un incremento en las repulsiones entre las especies sorbidas, provocando así una desviación del modelo de Langmuir. Considerando a la muestra UDCZ-90, cuya adsorción cumple con el modelo de Langmuir en el intervalo completo de concentraciones empleadas (Cuadro 1), se puede observar que tiene menor contenido de materia orgánica, Fe, Al y Mn, materiales que constituyen los sitios de adsorción más importante a considerar en la retención de P en suelos o sedimentos (14). Si los sitios de adsorción están distribuidos en las partículas de sedimentos, y el número de esos sitios es bajo, se puede suponer que los centros donde se lleva a cabo la adsorción

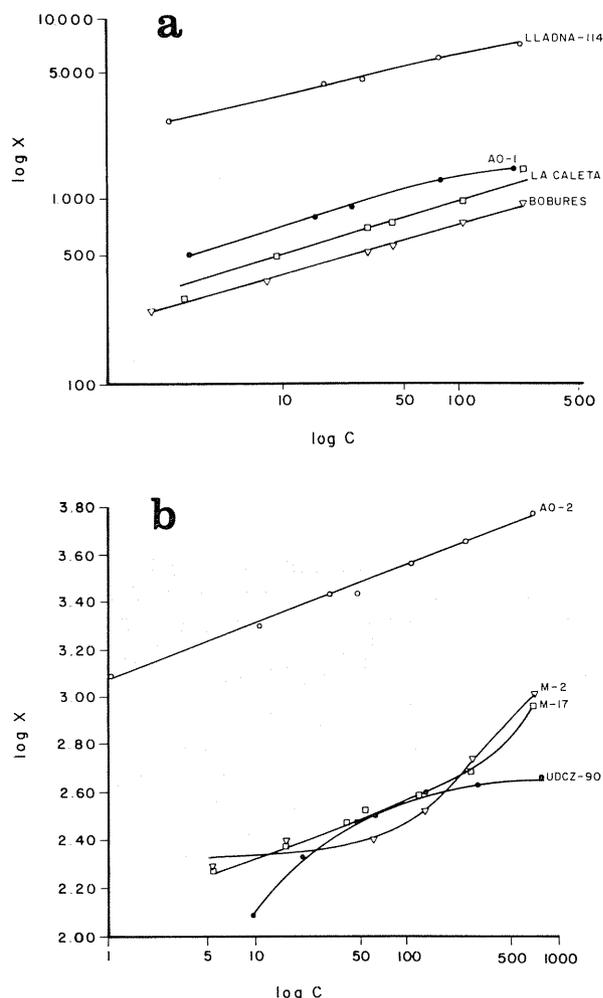


Fig. 4. Empleo del modelo de Freundlich de isotermas de absorción de fósforo.

se encuentran lo suficientemente alejados entre sí, de tal manera los aniones ortofosfato adsorbidos en sitios de adsorción adyacentes, viéndose favorecidas las condiciones para que se cumpla el modelo.

Además, la curva de saturación X en función de C correspondiente a la UDCZ-90 (Figura 5) muestra como la cantidad de P adsorbido tiende a alcanzar un valor máximo con el aumento de la concentración de fósforo, lo cual concuerda con la idea de un máximo de adsorción según este modelo. En el Cuadro 1 se puede observar que las muestras AO-2, LLADNA-114 y BOBURES, cuyos datos de adsorción se ajustan al modelo de Freundlich, presentan los contenidos más altos de materia orgánica, Fe, Al y Mn, lo cual les debe aportar un gran número de sitios de adsorción. Tal situación provoca interacciones

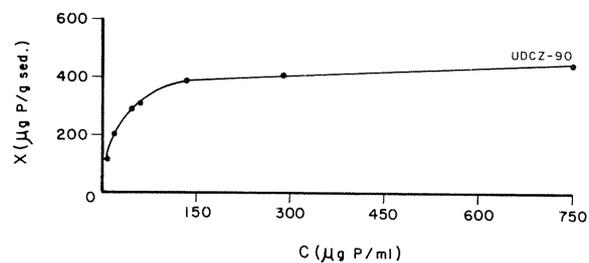


Fig. 5. Isoterma de absorción de fósforo.

de repulsión entre los aniones ortofosfato adsorbidos, una vez que dichas especies se ubican en centros de adsorción cercanos entre sí, o sea, cuando la superficie adsorbente cubierta es alta.

Conclusiones

Los sedimentos de lagos y estuarios al igual que los suelos son capaces de retener cantidades variables de ortofosfato añadido, la variabilidad en la adsorción es consecuencia de la relativa abundancia de las formas del Fe, Al, Mn y Ca, elementos metálicos, principalmente responsables de la inmovilización del fosfato (1, 7, 9). La quimisorción del anión ortofosfato puede ser descrita mediante los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich observándose en el caso de los sedimentos analizados las desviaciones esperadas, en particular, cuando la superficie adsorbente está muy saturada. Los resultados presentados son similares a los reportados por Kuo y Lotse (6) para sedimentos húmedos del Lago Sabaticook, Maine, quienes señalan que el modelo de Langmuir se ajusta bien a bajas concentraciones de fósforo añadida, mientras que el modelo de Freundlich se cumpliría para todo el rango de concentraciones ensayadas (0-250 ppm).

El tiempo de equilibrio de la reacción también difiere de muestra a muestra. Como es de esperarse, el mismo debe ser función de la capacidad reactiva del sedimento, así la muestra UDCZ-90, la cual es una arena con una capacidad adsorbente muy baja y tiene un tiempo de equilibrio para el proceso de adsorción de 24 horas, mientras que las muestras más ricas en formas amorfas de Fe y Al tienen tiempos de equilibrio mayores. La interacción entre el fósforo y el sedimento en períodos de más de 3 días estaría afectada por fenómenos de envejecimiento y difusión de iones a las superficies más amorfas del material (1, 9).

Resumen

A ocho muestras escogidas del estuario Maracaibo Lago de Maracaibo, se les determinó su capacidad

para retener diferentes concentraciones de fosfato. Los resultados fueron estudiados con los modelos de adsorción propuestos por Langmuir, Freundlich y Temkin. Se encontró que el modelo de adsorción de Freundlich es el que describe mejor, para todo el rango de concentraciones ensayadas (0-250 ppm) la adsorción de fosfato. Los datos de adsorción se ajustan al modelo de Langmuir a concentraciones relativamente bajas, en donde es menor la interacción entre los iones adsorbidos. El modelo de Temkin no describe bien la interrelación superficie adsorbente-solución. El tiempo de equilibrio de la reacción de adsorción es función de la capacidad reactiva del sedimento, en particular de la abundancia de formas amorfas del aluminio.

Literatura citada

- 1 BURNHAM, C P y LOPEZ-HERNANDEZ, D. Phosphate retention in different soil taxonomic classes. *Soil Science* 134:376-380. 1982.
- 2 BURNS, I. G., HAYES, M. H. y STACEY, M. Some physico-chemical interactions of paraquat with soil organic materials and model compounds. II Adsorption and desorption equilibria in aqueous suspensions. *Weed Research* 13:79-90. 1973.
- 3 FOGG, D. N. y WILKINSON, N. T. The colorimetric determination of phosphorus. *Analyst* 83:406-414. 1958.
- 4 HARTER, R. Adsorption of phosphorus by lake sediments. *Soil Science Society of America Proceedings* 32:514-518. 1968.
- 5 HARTIKAINEN, H. Phosphorus and its reactions in terrestrial soils and lake sediments. *Journal Science Agricultural Society of Finland*. 51:537-624. 1979.
- 6 KUO, S. y LOTSE, E. G. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by lake sediments. *Soil Science Society of America Proceedings* 38:50-54. 1974.
- 7 LARSEN, S. Soil of phosphorus. *Advances in Agronomy* 19:191-210. 1967.
- 8 LI, W. C., ARMSTRONG, D. E., WILLIAMS, J. D., HARRIS, R. F. y SYERS, J. K. Rate and extent of inorganic phosphate exchange in lake sediments. *Soil Science Society of America Proceedings* 36:279-285. 1972.
- 9 LOPEZ-HERNANDEZ, D. La química del fósforo en suelos ácidos. Edic. Biblioteca Universidad Central de Venezuela. 1977. 123 p.
- 10 LOPEZ-HERNANDEZ, D., HERRERA, T. y ROTONDO, F. Phosphate adsorption and desorption in a Tropical Estuary (Maracaibo System). *Mar. Env. Res.* 4:153-163. 1980.
- 11 LOPEZ-HERNANDEZ, D., HERRERA, T. y ROTONDO, F. El proceso de adsorción y de desorción de fósforo en un estuario tropical (Sistema de Maracaibo). *Tropical Ecology* 23:173-192. 1982.
- 12 NORVELL, W. A. Insolubilization of inorganic phosphate by anoxic lake sediments. *Soil Science Society of America Proceedings* 38:441-445. 1974.
- 13 OLSEN, S. R. y WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society of America Proceedings* 21:144-149. 1957.
- 14 UPCHURCH, J. B., EDZWALD, J. K. y O'MELIA, R. Phosphate in sediments of Pamlico Estuary. *Environmental Science of Technology* 8:56-58. 1974.
- 15 WILLIAMS, J. D. H., SYERS, J. K., ARMSTRONG, D. E. y HARRIS, R. F. Characterization of inorganic phosphate in non-calcareous lake sediments. *Soil Science Society of America Proceedings* 35:556-561. 1971a.