

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Determinación de la reactividad superficial
del mineral α -oxihidróxido de hierro(III),
goetita, en función de su área superficial
específica, y las causas de su variabilidad.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A:

AYAX PÉREZ GALLEGOS



MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

Presidente	Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña
Vocal	Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldivar
Secretario	Dr. Mario Villalobos Peñalosa
1er. Suplente	Dr. Jesús Gracia Mora
2º Suplente	M. en C. María Guadalupe Lemus Barajas

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA), del Instituto de Geografía de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor del tema: Dr. Mario Villalobos Peñalosa _____

Sustentante: Ajax Pérez Gallegos _____

Dedicatoria.

A Margarita Gallegos, Alejandra Saavedra y Erik Couttolenc Saavedra.

A Thalia Martínez y Ajax Pérez Martínez.

A Amparo Martínez y Raquel Gallegos.

A Perla Martínez y Rosa Velia Martínez.

A Octavio (el Tavo) y Alejandra Bejarano.

A Javier Borau (el Vikingo), Ariel Baltazar Cardona (el Manito) y Enrique Hebert (el Quique).

A Pedro Escobedo (el Peter), Gonzalo Gio (el Guns) y Daniel Ibarra (el Lion).

A Carlos Nuñez (el Negro), Javier Peñalosa (el Peña), Pedro Antonio García (el Diablo) y Francisco Gallo (el Gallo).

A Ilse Salas, María Fernanda de la Peza y Daniela Moguel.

A Paola Arévalo (la Manita), Fernando Ramos (el Oso Grande), Esteban Padilla (el Stevie), Otto Hahn y Ruy Cervantes (el Mijo).

Al Dr. Rafael Moreno Esparza (el Güero), a la Dra. Norma Ortega Villar y al Dr. Alejandro Baeza.

Al Dr. Hugo Torrens y su laboratorio 209.

A todos, gracias por su amor y alegría.

Agradecimientos.

Al Dr. Mario Villalobos Peñalosa por su confianza, apoyo e instrucción en mi formación como investigador.

Al Dr. Jorge Alcaraz del Laboratorio de Ingeniería en Superficies de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por las mediciones de área superficial específica BET-N₂.

Al Dr. Marcos A. Cheney del Departamento de Física Médica, Geoquímica Médica y Mineralógica de la Universidad de Nevada (Las Vegas) por los patrones de difracción de rayos X.

A la M. en C. Yolanda Hornelas del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología (CU) de la Universidad Nacional Autónoma de México por las micrografías electrónicas de barrido.

Al I. Q. Guillermo Pérez Quintero del Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente del Instituto de Geografía de la Universidad Nacional Autónoma de México por su asesoría y apoyo en las técnicas electroquímicas de polarografía diferencial de pulsos utilizadas.

A la M. en C. María del Pilar Fernández Lomelín del Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente del Instituto de Geografía de la Universidad Nacional Autónoma de México por su asesoría y apoyo en las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica utilizadas.

A la Q. María de la Paz Orta Pérez del Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente del Instituto de Geografía de la Universidad Nacional Autónoma de México por su asesoría y apoyo en las técnicas de espectrofotometría de emisión atómica por plasma inducido (ICP-AES) utilizadas.

Índice.

Resumen.	1
I. Antecedentes.	3
I.1. Adsorción: definiciones y terminología.	3
I.2. La interfaz mineral-agua.	8
I.3. Los óxidos de hierro.	12
I.4. La goetita.	17
I.5. Iones Adsorbato.	27
II. Planteamiento del Problema.	31
III. Objetivos.	31
III.1. Objetivo General.	31
III.2. Objetivos Particulares.	31
IV. Hipótesis.	32
V. Metas.	33
VI. Materiales y Métodos.	34
VI.1. Preparación y calibración de reactivos.	34
VI.2. Preparación y caracterización de las suspensiones coloidales de goetita.	36
VI.3. Determinación de la densidad y concentración de sólidos de las suspensiones.	38
VI.4. Adsorción de cromato.	39
VI.5. Determinación de la densidad de sitios activos (N_s).	45
VI.6. Cinética de máxima adsorción.	48
VI.7. Adsorción de plomo.	49
VII. Resultados.	53
VII.1. Caracterización de las suspensiones de goetita.	53
VII.1.1. Área superficial específica.	53
VII.1.2. Naturaleza química y estabilidad cristalográfica.	56
VII.1.3. Relación tamaño de partícula/área superficial específica.	60
VII.2. Adsorción de cromato.	62

VII.3. Determinación de la densidad de sitios activos (N_s).	64
VII.4. Cinética de máxima adsorción.	66
VII.5. Adsorción de plomo.	68
VIII. Discusión.	71
VIII.1. Comportamiento de adsorción del cromato.	71
VIII.2. Comportamiento de adsorción del plomo.	79
VIII.3. Implicaciones respecto a una densidad de sitios activos variable, evidencias anteriores y discusión de posibles explicaciones.	83
IX. Conclusiones.	90
X. Bibliografía.	92

Índice de Tablas y Figuras.

Tablas

Tabla I.1. Los óxidos de hierro	13
Tabla VI.1. Reacciones y constantes de equilibrio del cromato en disolución acuosa.	42
Tabla VII.1. Área superficial específica (método N ₂ -BET) de las preparaciones de goetita.	54
Tabla VII.2. Principales picos en la difracción de rayos X de las preparaciones de goetita.	59
Tabla VII.3. Concentraciones máximas adsorbidas de Cr(VI) sobre las preparaciones de goetita GOE50, GOE70 y GOE94. Normalización con base en la cantidad de adsorbente.	65
Tabla VII.4. Concentraciones máximas adsorbidas de Cr(VI) sobre las preparaciones de goetita GOE50, GOE70 y GOE94. Normalización con base en el área superficial.	65
Tabla VII.5. Densidad de sitios activos (N _s) mínima hacia el cromato de las preparaciones de goetita GOE50, GOE70 y GOE94.	66
Tabla VIII.1. Valores de N _s calculados a partir de datos de máxima adsorción de iones adsorbato muy reactivos sobre diferentes preparaciones de goetita sintética, clasificados en función de su área superficial específica.	85

Figuras

Figura I.1. Localización en la interfaz de los complejos de adsorción superficiales.	4
Figura I.2. Contorno de adsorción y envoltura de adsorción.	6
Figura I.3. Grupos genéricos de isoterma de adsorción.	7
Figura I.4. La doble capa eléctrica en la interfaz mineral-agua.	9
Figura I.5. Desarrollo de una carga superficial variable en la interfaz mineral-agua.	10

Figura I.6. Formas de coordinación de los grupos hidroxilo superficiales en los óxidos de hierro.	15
Figura I.7. Estructura de la goetita.	19
Figura I.8. Tipos de uniones en la unidad estructural básica y distancias $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ para la goetita.	20
Figura I.9. Configuración de los grupos hidroxilos superficiales en las caras cristalinas (110) y (021) de la goetita.	21
Figura I.10. Principales formas cristalinas y planos superficiales dominantes de la goetita sintética en función del tamaño de partícula.	22
Figura I.11. Comparación de la capacidad de carga protónica por m^2 de tres preparaciones de goetita de diferente A_s .	23
Figura I.12. Comparación de la capacidad de adsorción de fosfatos por m^2 dos preparaciones de goetita de diferente A_s .	24
Figura I.13. Recubrimiento superficial, bajo condiciones de máxima saturación, de una gran variedad de especies adsorbato sobre preparaciones de goetita de diferente A_s .	25
Figura I.14. Concentraciones experimentales de carbonato total adsorbido sobre tres preparaciones de goetita de diferente A_s . Normalización con base en: (a) el área superficial; (b) el porcentaje de la fracción molar de sitios ocupados.	26
Figura I.15. Estructura superficial de los complejos superficiales de Cr(VI) sobre goetita determinados mediante espectroscopía EXAFS.	29
Figura I.16. Estructura y asignación de carga para el complejo superficial ternario de Pb(II)- CO_3 sobre goetita.	30
Figura VI.1. Diagrama de Pourbaix para la especiación del Cr en función del pH y del potencial.	42
Figura VI.2. Variación de las especies de Cr(VI) en función del pH. $\text{pCr(VI)} = 5.3$	44
Figura VII.1. Gráfica BET de una muestra de la preparación de goetita GOE50 contenida en una suspensión a pH 6.5	55

Figura VII.2. Gráfica BET de una muestra de la preparación de goetita GOE50 contenida en una suspensión a pH 4.0	56
Figura VII.3. Difractogramas de rayos X de polvos de las preparaciones de goetita: a) GOE 50; b) GOE70; c) GOE94.	57
Figura VII.4. Micrografías electrónicas de barrido (X 40,000) de las preparaciones de goetita a) GOE 94; b) GOE70; c) GOE50.	61
Figura VII.5. Fracción de Cr(VI) total adsorbido sobre goetita en función del pH y bajo una atmósfera libre de CO ₂ .	64
Figura VII.6. Cinética de adsorción de cromato sobre goetita bajo condiciones de máxima saturación superficial.	67
Figura VII.7. Comportamiento de la densidad mínima de sitios activos ocupados por el cromato respecto al tiempo de reacción.	69
Figura VII.8. Fracción de Pb(II) total adsorbido sobre goetita en función del pH y en un sistema en equilibrio con el CO ₂ atmosférico.	70
Figura VIII.1. Concentración de Cr(VI) adsorbido en función del pH sobre las preparaciones de goetita GOE50 y GOE70. Normalización respecto a: (a) la masa del adsorbente; (b) el área superficial específica de la preparación.	72
Figura VIII.2. Concentración de Cr(VI) adsorbido en función del pH sobre las preparaciones de goetita GOE50 y GOE70, en unidades porcentuales de la fracción mol de sitios ocupados.	78
Figura VIII.3. Concentración de Pb(II) adsorbido en función del pH sobre las preparaciones de goetita GOE50, GOE70, y GOE94. Normalización respecto a: (a) la masa del adsorbente; (b) el área superficial específica de la preparación.	80
Figura VIII.4. Concentración de Pb(II) adsorbido en función del pH sobre las preparaciones de goetita GOE50, GOE70, GOE94, en unidades porcentuales de la fracción mol de sitios ocupados.	82
Figura VIII.5. Representación esquemática de los planos (110) y (021) de la superficie de la goetita	87

Abreviaturas.

A_s	Área superficial específica
BET	Brunauer, Emmett y Teller
MCS	Modelos de Complejación Superficial
DRX	Difracción de Rayos X
N_s	Densidad de sitios activos
XAS	Espectroscopía de Absorción de Rayos X
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
np	nanopura
p/p_0	cantidad de sorbato adsorbido en relación a la presión relativa
LAFQA	Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente
MFA	Microscopía de Fuerza Atómica

Resumen.

Las reacciones de transformación, transporte y transferencia de especies químicas entre los diferentes compartimentos geoquímicos y hacia los seres vivos, se llevan a cabo, de manera heterogénea, en la región conocida como la interfaz mineral-agua, donde entran en contacto diversas fases minerales y el agua,. Estas reacciones, de adsorción y de desorción, implican la formación y rompimiento de distintos tipos de interacciones moleculares, las cuales se establecen entre los grupos funcionales superficiales del adsorbente y las moléculas del adsorbato; éstas últimas, pueden representar desde un nutriente hasta compuestos e iones tóxicos, como son los metales pesados, metaloides, hidrocarburos, y plaguicidas.

El mineral goetita (α -FeOOH), es un *óxido de hierro* representativo del sistema suelo-agua debido a su abundancia y estabilidad. Se encuentra como partículas de tamaños coloidales y nanométricos, siendo responsable de muchos procesos mediados en superficie, incluyendo retención y movilidad de iones. Para los cristales de goetita, tanto naturales como sintéticos, existe una gran variedad de morfologías y áreas superficiales específicas, pero se han llevado a cabo poco estudios para comparar la reactividad superficial de diferentes preparaciones en relación a su tamaño y a sus propiedades cristalinas de superficie, y no se ha encontrado una descripción cuantitativa convincente, respecto a su reactividad superficial variable en relación a su área superficial específica.

En general, se considera que a medida que el tamaño de las partículas de un sólido disminuye, su reactividad superficial aumenta debido a un aumento proporcional de su área superficial específica: la magnitud del área que, por unidad de masa del adsorbente, queda expuesta para reaccionar. Sin embargo, esta consideración es cierta, siempre y cuando las características y la distribución de los sitios activos sobre los diferentes planos superficiales del sólido, no varíe con el tamaño de sus partículas; es decir, siempre y cuando el número de sitios activos por unidad de superficie del adsorbente, conocido como la densidad de sitios activos, se mantenga constante, independientemente del tamaño y la morfología de las partículas sólidas.

En particular, este trabajo presenta evidencia experimental contraria a la esperada teóricamente: la existencia de una relación inversa entre la capacidad de adsorción de iones (reactividad de superficie) y el área superficial específica de tres preparaciones sintéticas de

goetita que cubren un intervalo de área superficial específica de 50 a 94 m²/g, caracterizadas por medio del método BET-N₂, difracción de rayos X de polvos y microscopía electrónica de barrido.

Consecuentemente, el objetivo principal del presente trabajo de investigación, fue determinar, macroscópicamente, si esta variabilidad en la reactividad superficial de la goetita, y su singular comportamiento, se deben, principalmente, a una diferencia de afinidad química, o a una variación en el número de especies superficiales reactivas de una preparación a otra, directamente proporcional al tamaño y morfología de las partículas. Para llevar a cabo esto, se investigó, individualmente, la reactividad superficial en función del pH de las tres preparaciones de goetita hacia el ion cromato, como anión adsorbato de estudio, y hacia las especies catiónicas de Pb(II). Así mismo, mediante experimentos cinéticos y al equilibrio, bajo las condiciones de pH y concentración de adsorbato apropiadas para una máxima saturación superficial, se determinó la máxima capacidad de adsorción, y su correspondiente valor de densidad de sitios activos, de cada una de las tres preparaciones de goetita hacia el ion cromato.

Finalmente, con base en los resultados obtenidos, se propone explicar y unificar este comportamiento contra-intuitivo de reactividad superficial observado para la goetita, utilizando como parámetros de normalización de los datos de adsorción, los valores de densidad de sitios activos determinados para cada preparación. De esta manera, la fracción mol de sitios activos ocupados, resulta una unidad termodinámica más adecuada para describir concentraciones adsorbidas en goetita, que aquella dada por área superficial. Evidencia experimental publicada previamente para protones y carbonatos, así como de capacidades de adsorción máxima para otros adsorbatos iónicos, respaldan esta explicación, y sugieren una predominancia de las caras cristalinas terminales (210) y/o (010) en las goetitas de baja área superficial específica y gran reactividad superficial.

I. Antecedentes.

I.1. Adsorción: definiciones y terminología.

El límite entre dos fases se conoce como una superficie o interfaz. A pesar de que las dos palabras se utilizan como sinónimos, se prefiere el término *interfaz* para describir una delgada capa tridimensional entre dos fases condensadas en contacto y en aquellos casos en los cuales las dos fases se nombran explícitamente; si sólo se nombra una fase condensada es preferible utilizar el término *superficie*. Consecuentemente, la región del espacio que comprende la frontera o el límite físico de una fase, dentro de la cual las propiedades físicas y químicas del material son significativamente diferentes respecto a las observadas en el seno o grueso de las fases contiguas, se conoce como la *capa interfacial*.¹

Así, la *adsorción*, es un proceso a través del cual una especie química se acumula en la frontera de dos fases contiguas debido a factores electrostáticos y/o de afinidad química. Si la reacción produce un enriquecimiento de la sustancia en dicha capa interfacial, el proceso se define como una *adsorción positiva*. Si, por el contrario, a partir de dicha reacción no se produce un aumento de la sustancia, e incluso ocurre una disminución de la misma, el proceso se denomina *adsorción negativa*. En este punto, es importante señalar que la *desorción* es un proceso que implica un cambio en las condiciones de la reacción de adsorción, lo cual provoca que una especie ya adsorbida sobre la superficie de una fase condensada, quede disuelta o adsorbida en la otra fase condensada que constituye la interface; por otro lado, la adsorción negativa implica la no adsorción de una especie química debido a la repulsión electrostática que se presenta cuando la carga de la especie química y la carga superficial de la fase condensada adsorbente son iguales.²

Si una de las fases contiguas implicadas en la reacción de adsorción es sólida y la otra un fluido, la fase sólida se denomina *adsorbente* y la especie química que se acumula en su superficie es un *adsorbato*. Las especies químicas presentes en la fase fluida como solutos y que potencialmente pueden ser adsorbidas se conocen como *adsortivos*.¹

Si el adsorbato permanece inmóvil sobre la superficie del adsorbente por un tiempo mayor al que rige los movimientos de difusión de los adsortivos, el adsorbato, junto con el sitio activo de la superficie del adsorbente al cual se encuentra enlazado, forman un *complejo de adsorción*.

Los complejos de adsorción pueden clasificarse como complejos superficiales de esfera

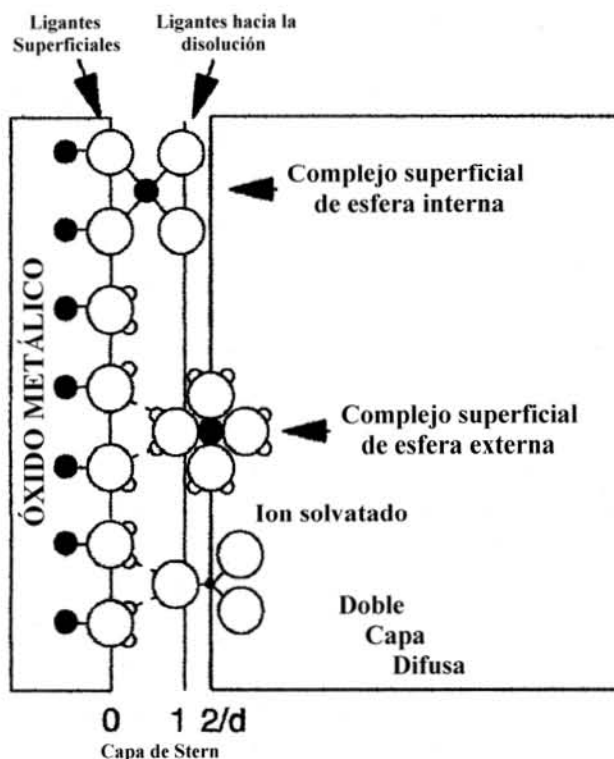


Figura I.1. Esquema de la localización en la interfaz de los complejos de adsorción superficiales. Los complejos superficiales de esfera interna están más cerca de la superficie, dentro de la capa de Stern, y presentan uno o más ligantes en la misma posición electrostática que los grupos funcionales superficiales (e.g. oxígenos e hidroxilos para los óxidos metálicos). Los otros ligantes de un complejo superficial de esfera interna, se cree que se encuentran en un plano dentro de la región de la capa de Stern, denominado plano I. Los complejos superficiales de esfera externa, se encuentran en una posición determinada por la distancia mínima a la cual se pueden acercar los iones solvatados respecto de la superficie del óxido metálico y, en los MCS, se les considera, igual que a los iones en la doble capa difusa, como cargas puntuales (Tomada de Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W. H. J. *Colloid Interface Sci.* **1996**, 179, 488).

externa o complejos superficiales de esfera interna (Figura I.1). En analogía con sus contrapartes en disolución acuosa, un *complejo superficial de esfera externa* tiene, al menos, una molécula de agua interponiéndose entre el adsorbato y el sitio activo del adsorbente al cual se encuentra enlazado para formar el complejo de adsorción; es decir, un complejo superficial de esfera externa se encuentra enlazado a una superficie mediante fuerzas de atracción electrostática débiles y contiene una especie adsorbato solvatada, cuya esfera de solvatación limita su acercamiento hacia la superficie de la partícula a distancias mayores de 0.3 nm (aproximadamente el diámetro de una molécula de agua). Complejos similares a los complejos de esfera externa pero que se localizan más lejos de la superficie de la partícula (a más de 0.6 nm) se conocen como *complejos de la capa difusa*, y son retenidos por la superficie mediante fuerzas de atracción electrostática aún más débiles. Por

el contrario, un *complejo superficial de esfera interna* no tiene ninguna molécula de agua interpuesta entre el adsorbato y el sitio activo del adsorbente al cual se encuentra enlazado; es decir, en los complejos superficiales de esfera interna los iones o moléculas adsorbatos comparten sus primeras esferas de coordinación con los grupos reactivos superficiales y, por lo tanto, este tipo de complejos superficiales, se forman mediante interacciones covalentes o de atracción electrostática fuertes, con iones que muestran una gran afinidad por lo sitios activos superficiales. Aunque la formación de un complejo superficial de esfera interna implica una especie adsorbato desolvatada, por lo general ésta se encuentra parcialmente solvatada por moléculas de agua que no intervienen en el enlace al sitio activo del adsorbente.²

La estructura de los complejos superficiales se aduce a partir del monitoreo de experimentos de adsorción y de datos espectroscópicos, aunque se requiere conocer previamente la superficie adsorbente. Particularmente, es necesario estudiar la reactividad y estequiometría de sus *grupos funcionales superficiales*, las unidades moleculares que en la estructura interna y en la periferia del adsorbente controlan la mayoría de los procesos químicos y físicos que ocurren en los *sitios activos*, término utilizado en la literatura para establecer los puntos en la superficies de una partícula donde la estructura (localización, arreglo geométrico de los átomos superficiales, accesibilidad), composición y comportamiento químico de los grupos funcionales superficiales, es adecuada para que ocurra una reacción.³

Los experimentos de adsorción por lo general se llevan a cabo en una secuencia de tres pasos esenciales: (1) *reacción* de un adsorbato con un adsorbente en una fase fluida de composición conocida por un periodo de tiempo prescrito, bajo temperatura y presión aplicada constantes. El paso de reacción por lo general se lleva a cabo en sistemas cerrados (reactores) bajo una atmósfera de composición conocida, y puede proceder a lo largo de periodos de tiempo bastante cortos (experimentos de cinética de adsorción) o muy largos (experimentos de equilibrio de adsorción) en comparación con las escalas de tiempo necesarias para alcanzar una composición estable en la fase fluida reactiva; (2) *separación* del adsorbente de la fase fluida después de la reacción, cuyo método experimental dependerá de las características físicas y químicas del sistema reactivo, siendo los más convenientes la centrifugación, la filtración y la sedimentación gravimétrica; y (3)

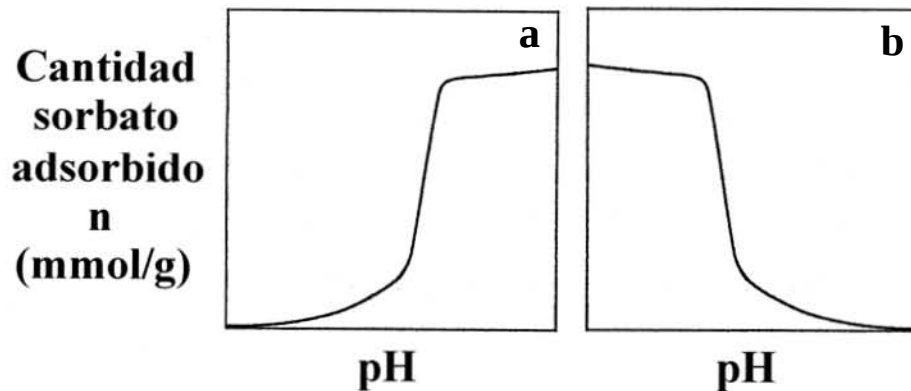


Figura I.2. Diagrama de: (a) un contorno de adsorción (e.g. adsorción de un catión metálico sobre goetita); (b) una envoltura de adsorción (e.g. adsorción de un oxianión sobre goetita).

cuantificación de la sustancia química que experimenta la adsorción, si es posible tanto en la fase fluida sobrenadante (moles de adsorbtivo sin reaccionar) como en el adsorbente recién separado (moles de adsorbato). En los experimentos de adsorción es importante establecer las condiciones adecuadas y verificar que éstos no se vean afectados por reacciones secundarias no deseadas, tales como la precipitación del adsorbtivo o la disolución del adsorbente.²

Las reacciones de adsorción, cuando se llevan a cabo a temperatura y presión constante, generalmente se monitorean en función de cambios impuestos en el pH o en la concentración del adsorbtivo en la disolución acuosa sobrenadante. Una gráfica de la cantidad de moles o fracción molar adsorbida de una especie, cuya cantidad de moles totales en el sistema se mantiene constante, que despliega, en función del pH, una curva con forma de S, se denomina *contorno de adsorción*, mientras que una gráfica que exhibe la imagen especular de esta curva S, se denomina *envoltura de adsorción* (Figura I.2).

Si por el contrario, la gráfica es en función de la concentración del adsorbtivo en la disolución acuosa, entonces se denomina *isoterma de exceso superficial* o, menos formal, una *isoterma de adsorción*, cuyo conjunto de datos también se clasifica en grupos genéricos en función de las distintas formas de sus gráficas (Figura I.3).

Existe una variedad de ecuaciones y modelos matemáticos que representan estas formas, y métodos que se pueden aplicar para normalizar los datos de adsorción. De esta manera, se puedan calcular, al modificar la composición de la suspensión (cantidad y características del adsorbente, concentración de adsorbato, pH, electrolito de fondo, fuerza iónica, etcétera), el adsorbente o el adsorbato, los parámetros empíricos que utilizan los diferentes

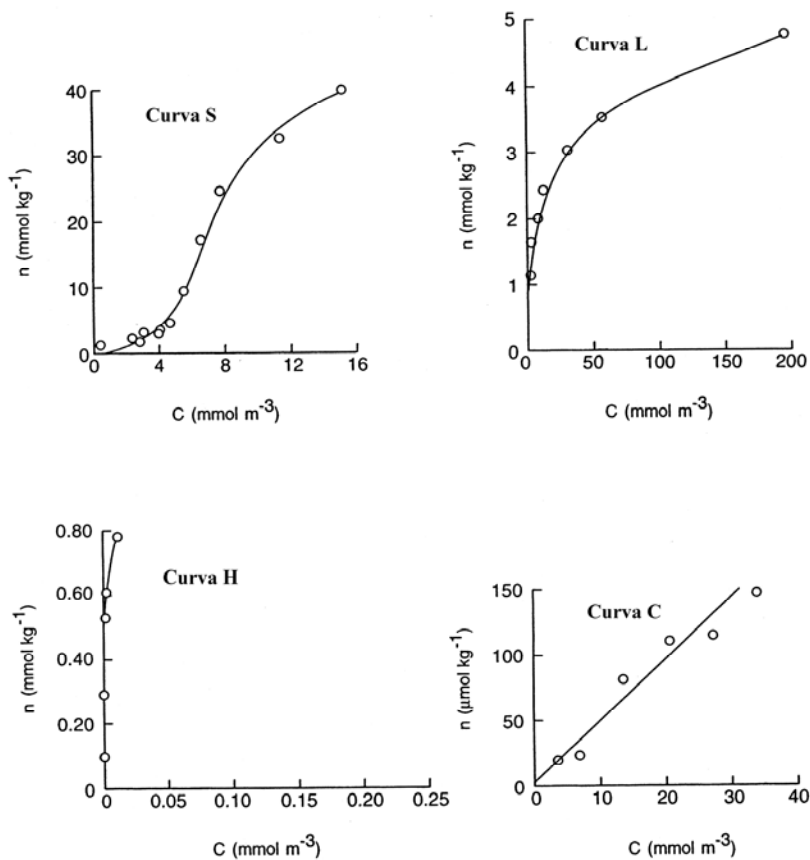


Figura I.3. Los cuatro grupos genéricos de isoterma de adsorción (Tomada de Sposito, G. *The surface chemistry of natural particles*; Oxford University Press: New York, 2004).

MCS[‡] para evaluar las propiedades termodinámicas del sistema. Entre los métodos utilizados, destacan la normalización de los datos de adsorción respecto a la masa o al área superficial total del adsorbente presente en la suspensión de reacción.²

Por otro lado, cuando dos fases se ponen en contacto, la composición del grueso de una o ambas fases, puede cambiar mediante la distribución entre dichas fases de uno o más componentes; la transferencia de un componente desde el seno de una fase hacia el grueso de la otra se denomina *absorción*, y cuando ésta ocurre, la estructura del absorbente y/o la naturaleza química del adsorativo pueden modificarse. En algunas ocasiones resulta difícil, e incluso imposible, discernir experimentalmente entre la adsorción y la absorción, o bien, se

[‡] Los modelos de complejación superficial son, esencialmente, extensiones de los modelos de asociación iónica en disolución acuosa modificados con algunos principios de la química de superficies, y se diferencian principalmente en cómo describen física y matemáticamente la superficie, sus propiedades eléctricas y la distribución de la carga superficial y de los iones o moléculas presentes en la interfaz partícula cargada-agua.

cuenta con evidencia experimental contundente de que ambos procesos ocurren simultáneamente; en tales casos resulta conveniente utilizar un término menos comprometedor como el de *sorción* (junto con sus términos derivados *sorbente*, *sorbato* y *sortivo*).¹

I.2. La interfaz mineral-agua.

La interacción del agua con las partículas minerales juega un papel crítico en la definición de las propiedades físicas y químicas de la interfaz mineral-agua, la cual es, probablemente, la sub-disciplina más importante de la química ambiental y la geoquímica: controla la retención, transformación, y transporte de nutrientes y contaminantes; provee un soporte físico para plantas y microorganismos; influye en la calidad del agua continental y oceánica; participa en la formación y preservación de yacimientos mineros y de hidrocarburos; y en un sentido más global, regula los ciclos biogeoquímicos de los elementos. Sin embargo, a pesar de su inmenso alcance y obvia complejidad, el estudio de la interfaz mineral-agua se cimenta en sólo dos mecanismos fundamentales, la sorción y desorción de las especies químicas sobre y desde las superficies minerales.³

Considerando que la interacción con el agua de éstas superficies, hidrofílicas, es, evidentemente, polar, tanto la estructura como las propiedades moleculares del agua interfacial son diferentes en relación al seno de la disolución acuosa (Figura I.4). Una de las propiedades cuyo cambio es más significativo para la reactividad de esta interfaz es la constante de disociación del agua, cuyo valor es mayor sobre las superficies minerales que en la disolución, lo cual provoca la protonación e hidroxilación de estas superficies, y es, precisamente, la distribución de estos grupos H^+ y OH^- , la que determina la carga superficial total de una partícula mineral, y la que le confiere a los sitios activos superficiales, finitos y específicos, extraordinarias propiedades hacia los procesos de sorción. Evidentemente, las diferencias entre las propiedades del agua en la interfase y en el seno de la disolución, disminuyen conforme la densidad de adsorción o el recubrimiento superficial aumentan.^{4,5}

La reactividad, es una de las propiedades químicas más importante de cualquier material, y si cualquier reacción de un sólido con otro compuesto debe iniciar sobre su superficie, entonces resulta fundamental para la química, describir su reactividad superficial

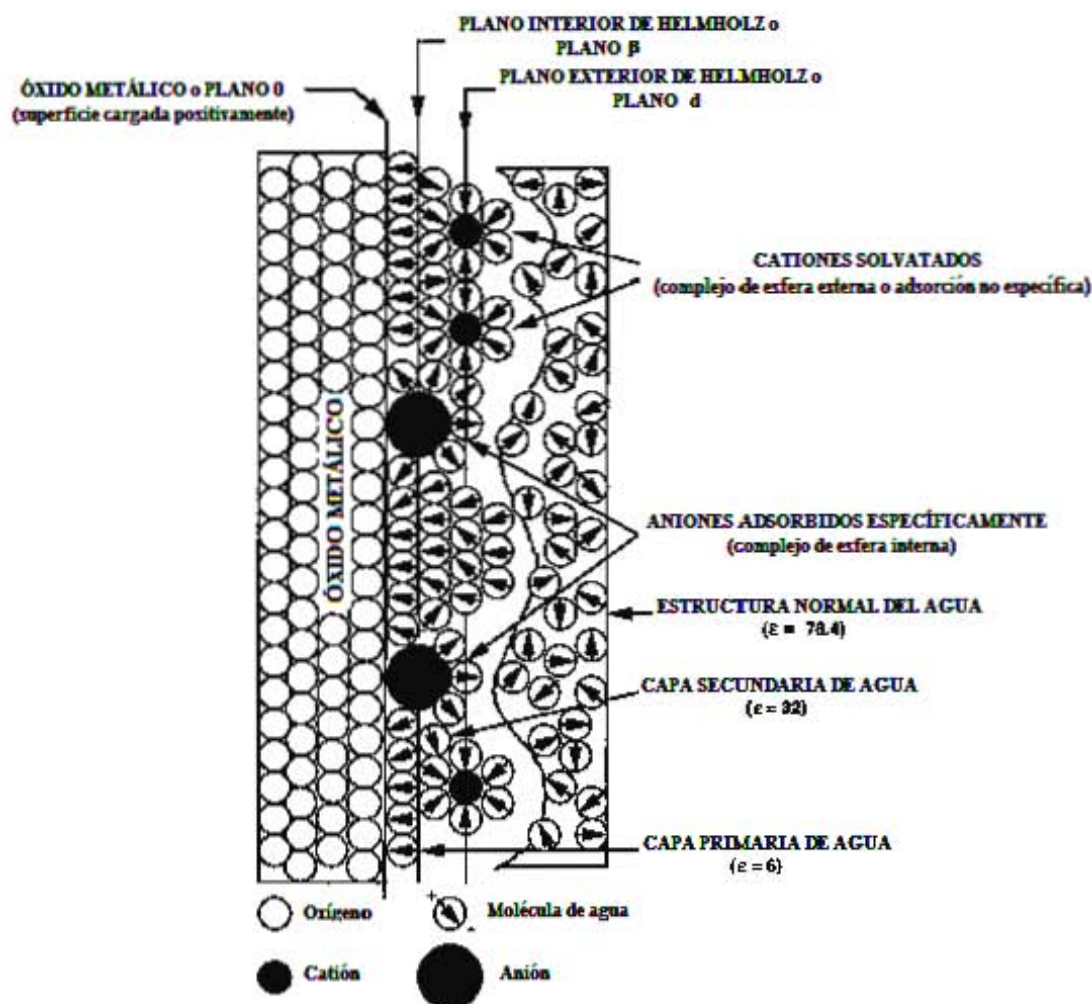


Figura I.4. Modelo esquemático de la doble capa eléctrica en la interfaz mineral-agua, con elementos del modelo de Gouy-Chapman-Stern, incluyendo aniones adsorbidos específicamente y cationes solvatados adsorbidos no específicamente. El óxido metálico, o plano 0, es definido por la localización de los sitios superficiales, los cuales pueden estar protonados o desprotonados. El plano interior de Helmholtz, o plano β , está definido por los centros de los aniones y cationes adsorbidos específicamente. El plano exterior de Helmholtz, o plano d , corresponde al inicio de la capa difusa de los contraiones. También se indican estimaciones de la constante dieléctrica del agua en la primera y la segunda capa de moléculas de agua respecto a la interfase, y en la disolución (Tomada de Brown Jr., G. E. *et al.*; *Chem. Rev.* 1999, 99, 77).

y establecer las características de las cuales ésta depende, pues las capas atómicas exteriores, aquellas que forman parte de la interfaz, se localizan en un ambiente químico considerablemente diferente al de los átomos justo debajo de ésta, cuyo ambiente de coordinación es, a su vez, diferente al de los átomos en el seno de su estructura interna.⁴

Las partículas minerales poseen sitios activos altamente reactivos debido a su gran densidad de carga superficial, que se desarrolla, principalmente, como consecuencia de la interacción de sus grupos funcionales superficiales con el agua, y debido a su gran área

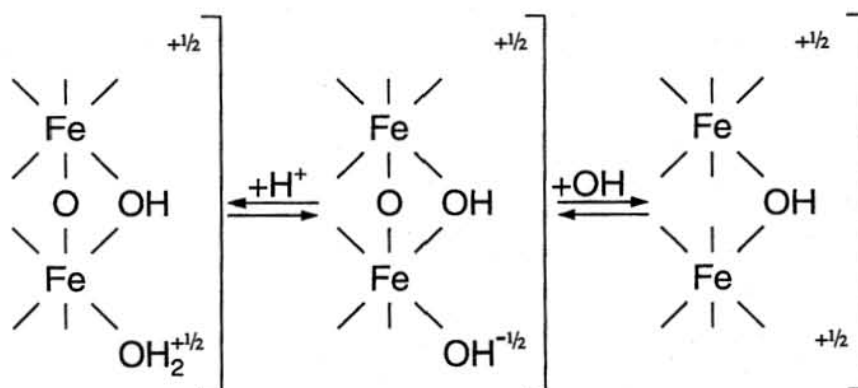


Figura I.5. Diagrama de los procesos que provocan el desarrollo de una carga superficial variable en la interfaz mineral-agua (Tomada de Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*; VCH: Weinheim, 1996).

superficial, la cual resulta del pequeño tamaño de sus partículas (por lo general de menos de $2\ \mu\text{m}$ de diámetro); es decir, las partículas minerales, se caracterizan por presentar una gran carga eléctrica distribuida sobre una gran área superficial. Varios métodos, incluyendo evaluaciones geométricas e isothermas de sorción, son empleados para definir áreas superficiales, defectos, porosidad, y/o factores de rugosidad relacionados con la microtopografía superficial. Sin embargo, los parámetros superficiales reactivos, determinados mediante métodos de sorción, pueden variar dependiendo del tamaño y de las propiedades químicas de los iones o moléculas utilizados para el análisis.⁶

Los minerales se pueden clasificar, con base en el origen de sus cargas superficiales, en dos categorías: minerales de carga constante con cargas superficiales permanentes, y minerales de carga variable con cargas superficiales permanentes y/o variables. La carga superficial permanente, se origina a partir de sustituciones isomórfica y sitios vacantes en la estructura cristalina interna; mientras que la carga superficial variable, se desarrolla, principalmente, debido a la protonación y desprotonación de los grupos funcionales superficiales presentes en las diferentes caras cristalinas de sus partículas, lo cual supone la posibilidad de encontrar, en un mismo mineral, tipos diferentes de estos grupos, dependiendo del ambiente de coordinación en el que se localicen (Figura I.5). La reacción con especies iónicas presentes en la disolución acuosa, también confiere a los minerales una carga superficial variable. Es decir, la naturaleza y magnitud de la carga permanente y de la variable, dependen del desorden estructural, incluyendo defectos, que impera en el grueso del material y en sus diferentes superficies o caras cristalinas.⁷

En los minerales, los grupos funcionales presentes en la interfaz acuosa son, en su mayoría, grupos hidroxilo. La localización de estos grupos en determinados planos cristalinos, puede implicar que con base en el número de enlaces que forman con las unidades catiónicas, no se balancee la carga negativa del oxígeno (como sí ocurre en el seno de la estructura), y que, en disolución, puedan presentar una carga parcial negativa o una carga parcial positiva, dependiendo si se encuentran desprotonados o protonados (Figura I.5). Entonces, debido al carácter anfótero de este grupo, una de las características más importantes en lo que se refiere a la reactividad de estas partículas naturales, es el desarrollo de una carga superficial que varía con el pH.⁸ Una medida de la afinidad relativa de la superficie de una partícula hacia los H^+ y OH^- , está dada por el punto de carga cero (pcc), que se define como el pH al cual la magnitud de las cargas superficiales positivas es igual a la de las carga superficiales negativas, es decir, el valor de pH al cual la carga total de una partícula es igual a cero.²

Evidentemente, las características electrostáticas, estructurales y químicas de la interfaz mineral-agua, así como las propiedades del medio, imponen condiciones únicas en la termodinámica de los procesos de sorción. Todas las reacciones de adsorción involucran en su descripción energética dos componentes de energía libre de Gibbs: uno electrostático – resultado del trabajo realizado para acercar el ion o molécula a través del gradiente de potencial que se establece sobre la superficie debido a su carga– y otro de afinidad química –donde se considera la estabilidad de la interacción y/o de los enlaces de las especies químicas superficiales formadas y sus efectos en las propiedades de la superficie;⁹ entonces, la reactividad superficial de un mineral es consecuencia de: 1) la composición química y los enlaces rotos que se generan en su superficie; 2) de la sustitución química de las unidades estructurales aniónicas y/o de los centros metálicos localizados en la estructura atómica de la interfase; 3) de la morfología de la superficie y de los defectos microtopográficos que en ella ocurren; y 4) de las propiedades del disolvente. Por lo tanto, la interfaz mineral-agua es reactiva debido a la química ácido-base, al intercambio de ligantes y/o a los procesos redox en los que intervienen, además de los grupos reactivos superficiales, protones, grupos hidroxilo, iones metálicos y especies orgánicas presentes en la disolución, así como los complejos que estas especies acuosas puedan formar entre ellas. Consecuentemente, la localización interfacial, o adsorción, de una especie química sobre

una superficie, puede ser consecuencia de interacciones hidrofóbicas, electrostáticas, y/o de complejación química.^{6,‡}

I.3. Los óxidos de hierro.

Los ciclos biogeoquímicos de los nutrientes y de los elementos traza en suelos y ambientes acuáticos se ven afectados, en todas las escalas y cada vez en mayor medida, por las actividades antropogénicas. Uno de los principales objetivos de la geoquímica es caracterizar estos cambios y predecir la respuesta de los sistemas naturales a estas perturbaciones, sobre todo si consideramos que la movilidad y la biodisponibilidad de los nutrientes y de los elementos traza, esenciales, no esenciales y tóxicos, hacia los organismos vivos en sistemas acuáticos, suelos y sedimentos, dependen, principalmente, de la naturaleza y de la fuerza de la interacción de estas especies con ligantes orgánicos (sustancias húmicas) y/o con superficies minerales, tales como arcillas, óxidos y oxihidróxidos de aluminio, hierro y manganeso, principalmente.¹⁰

Los óxidos de hierro son partículas poco solubles, estables en condiciones aeróbicas, de tamaño coloidal y subcoloidal (*i.e.* de dimensiones menores a un micrómetro), muy reactivos y ubicuos en suelos y ambientes acuáticos (el hierro es el metal de transición más abundante en la corteza terrestre, donde representa el 6% de su composición química), por lo cual participan activamente en las múltiples interacciones y procesos geoquímicos que ocurren entre las diferentes capas y compartimentos terrestres: sorción de nutrientes, metales y oxoaniones, aceptación de electrones provenientes de la respiración microbiana, reducción fotoquímica y otros procesos redox, catálisis heterogénea, etcétera. Además, tienen numerosas aplicaciones en pigmentos, productos farmacéuticos, abrasivos, y sorbentes para la purificación de agua y aire; están relacionados con procesos no deseados en materiales como la corrosión y el desgaste, son productos secundarios de la actividad minera, y representan peligrosos contaminantes de materias primas como el caolín. Consecuentemente, resultan de gran interés para muchas disciplinas científicas, provocando una fructífera interacción y comunicación interdisciplinaria. Específicamente, la reactividad superficial de los óxidos de hierro es fundamental para la ciencia de suelos, la química

[‡] En la literatura se clasifican los modos de interacción mediante los cuales ocurre la adsorción en una interfaz mineral-agua como (1) polaridad, (2) carga superficial, (3) acidez de Lewis y (4) basicidad de Lewis.

Tabla I.1. Los óxidos de hierro

Oxihidróxidos e hidróxidos	Óxidos
Goetita α -FeOOH	Hematita α -Fe ₂ O ₃
Lepidocrocita γ -FeOOH	Magnetita Fe ₃ O ₄
Akagenita β -FeOOH	Magemita γ -Fe ₂ O ₃
Schwertmanita Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z · nH ₂ O	β -Fe ₂ O ₃
δ -FeOOH	ϵ -Fe ₂ O ₃
Feroxihita δ' -FeOOH	Wüstita FeO
FeOOH de alta presión	
Ferrihidrita Fe ₅ HO ₈ · 4H ₂ O	
Bernalita Fe(OH) ₃	
Fe(OH) ₂	

ambiental y la geoquímica, aunque ésta también se aprovecha en muchos procesos industriales que implican catálisis y fotólisis.^{3,11}

La formación inicial de los óxidos de hierro implica la oxidación aeróbica, en presencia de agua, de rocas magmáticas tanto en ambientes terrestres como marinos, seguida de su redistribución química, consecuencia de procesos de disolución reductiva y reprecipitación oxidativa en los que interviene la actividad microbiana, o mecánica, debida a la erosión natural que ejercen el viento y el agua. El hombre participa en estos procesos no sólo como un organismo vivo, sino también como un consumidor de hierro metálico y óxidos de hierro para varios propósitos industriales (v. *gr.* producción de acero). El resultado general de todos estos procesos es un continuo aumento en la cantidad de óxidos de hierro presentes en el sistema terrestre a expensas del hierro contenido en las rocas magmáticas.

Se conocen dieciséis óxidos de hierro (Tabla I.1). Estos compuestos son, en realidad, óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos, pero en la literatura se refiere a ellos conjuntamente como óxidos de hierro. Prácticamente todos ellos existen en forma cristalina, aunque su tamaño y el grado de orden estructural dependen absolutamente de las condiciones bajo las cuales son formados.¹¹

Los óxidos de hierro están compuestos por iones Fe, principalmente en su estado trivalente, y por O y/o grupos OH. Estructuralmente, como los aniones presentan un mayor tamaño que los cationes (el radio del ion O²⁻ es 0.14 nm, mientras que el del Fe^{III} y Fe^{II} son 0.065 y 0.082 nm, respectivamente), el arreglo de los aniones impone la estructura

cristalina de los óxidos de hierro y la facilidad de interconversión topológica entre ellos.

Los óxidos de hierro presentan un arreglo compacto de aniones O^{2-} y/o OH^- , en el cual las compactas capas de aniones se disponen tridimensionalmente en un empaquetamiento tipo ABAB..., correspondiente a la estructura hexagonal compacta (hc), o en un empaquetamiento tipo ABCABC..., correspondiente a la estructura cúbica compacta (cc), en los cuales los intersticios octaédricos y, en algunos casos, los intersticios tetraédricos, se encuentran parcialmente ocupados con átomos de Fe trivalentes o divalentes, dependiendo de la naturaleza del óxido (hay el doble de intersticios entre las capas de aniones que aniones en una capa).

En los óxidos de hierro, los iones Fe^{III} ($[Ar]3d^5$) están siempre en un estado de alto spin, con cinco electrones d desapareados, independientemente de si se encuentran coordinados octaédrica o tetraédricamente, es decir, no presentan energía de estabilización del campo cristalino y, consecuentemente, no hay una clara preferencia por uno u otro tipo de intersticio. Para los iones Fe^{II} ($[Ar]3d^6$) la energía de estabilización del campo cristalino es mayor para la coordinación octaédrica que para la tetraédrica, por lo cual la primera coordinación se ve favorecida.¹¹

Se ha observado que las capas de aniones en los óxidos de hierro se acomodan a lo largo de una dirección cristalográfica en particular, con una distancia entre ellas de 0.23-0.25 nm, y se mantienen unidas debido a los cationes y/o mediante enlaces hidrógeno. Idealmente, en un empaquetamiento compacto, la distancia O-O para un Fe^{II} coordinado octaédricamente es 0.304 nm, mientras que para un Fe^{III} en una coordinación octaédrica y tetraédrica es 0.29 nm y 0.33 nm, respectivamente. Sin embargo, el empaquetamiento para la mayoría de los óxidos de hierro no es completamente regular y presenta distorsiones debido a que los cationes son ligeramente más grandes que los intersticios. Para compuestos con iones Fe^{III} , los requerimientos de balance de carga garantizan que únicamente una proporción de los intersticios puede ser ocupada, lo cual posibilita varios arreglos diferentes de cationes entre las capas de aniones, es decir, las diferencias entre las estructuras de los óxidos de hierro se deben, principalmente, a variaciones en los arreglos de los cationes en los intersticios y, en menor medida, a diferencias en el empaquetamiento de las capas de aniones.¹¹

Se han reportado cinco variedades polimórficas de $FeOOH$ y cuatro de Fe_2O_3 . Los oxihidróxidos son deshidroxilados fácilmente a sus contrapartes totalmente oxidadas

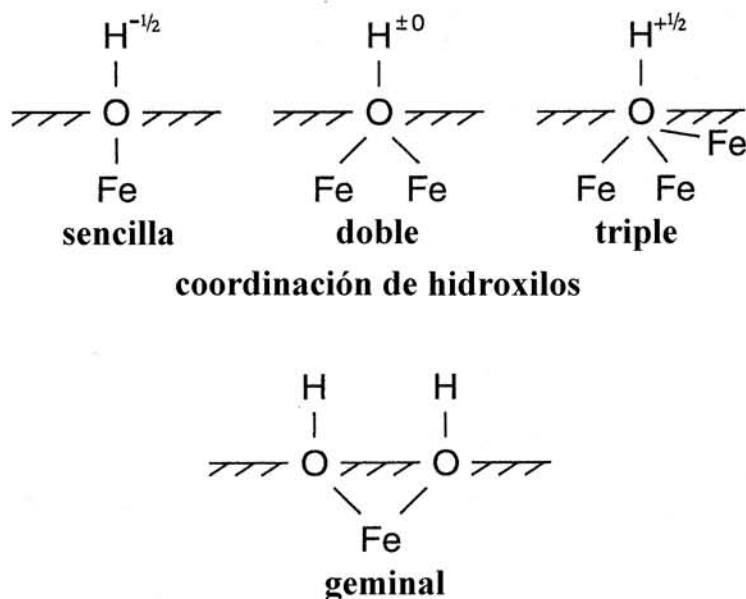


Figura I.6. Formas de coordinación de los grupos hidroxilo superficiales en los óxidos de hierro (Tomada de Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*; VCH: Weinheim, 1996).

debido a la similitud de sus estructuras aniónicas, requiriendo únicamente la energía necesaria para que se lleve a cabo el re arreglo de los cationes y la pérdida de los grupos OH, procesos que dan lugar a la transformación. Sin embargo, debido a su alta energía de cristalización, estos compuestos son termodinámicamente muy estables, prácticamente insolubles en agua, y por lo general forman cristales muy pequeños tanto en ambientes naturales como cuando son sintetizados en el laboratorio. Es decir, presentan una gran área superficial específica, la cual rige mucho de su comportamiento químico, debido a que las reacciones en la interfaz sólida/acuosa influyen sobre sus procesos de cristalización/disolución, su mecanismo de deshidroxilación, estabilidad, reología y en su reactividad hacia la sorción de especies iónicas. Las reacciones de adsorción son precursoras de muchos de estos procesos y en particular, se cree que regulan la retención y movilidad iónica en muchos ambientes acuosos, influenciando radicalmente los ciclos biogeoquímicos de muchas especies químicas importantes.¹²

Consideraciones cristalográficas indican que los grupos hidroxilo superficiales pueden estar coordinados a uno, dos o tres átomos de Fe (Figura I.6). Si al átomo de oxígeno se le asocia una carga parcial de -2, y se asigna una carga de +1/2 a cada enlace Fe-O (suponiendo un átomo de Fe(III) y una coordinación octaédrica) y de +1 al enlace O-H, entonces los tres

tipos de grupos OH superficiales presentan una carga de $-1/2$, 0 y $+1/2$, respectivamente. La densidad total de estos grupos depende tanto de la estructura cristalina como del desarrollo de las diferentes caras cristalinas, y su reactividad hacia la adsorción dependerá de la naturaleza del adsorbato y de las condiciones experimentales. Además de los grupos hidroxilo estructurales que quedan expuestos en las caras cristalinas de las partículas, las superficies de los óxidos de hierro también se hidroxilan y adquieren su carácter anfotérico rápidamente, debido a que los átomos metálicos superficiales presentan orbitales atómicos desocupados y, por lo tanto, en sistemas acuosos se comportan como ácidos de Lewis, coordinándose con iones hidroxilo o con moléculas de agua.¹¹

Para la interpretación del comportamiento de un sólido en una reacción de adsorción es esencial conocer su área superficial específica, pues en la literatura se establece como axioma que el número de sitios reactivos disponibles por unidad de masa de un adsorbente es proporcional a la magnitud de su área superficial. El A_s de un sólido, es el área superficial expuesta por unidad de masa del material, que usualmente se expresa como m^2/g . Evidentemente, existe una relación inversa entre el área superficial y el tamaño de partícula. Como el tamaño y la cristalinidad de una partícula dependen principalmente del ambiente químico en el cual ocurre el crecimiento cristalino, el A_s de los óxidos de hierro sintéticos depende del método de síntesis. Desafortunadamente, el área superficial es una propiedad que depende, en gran medida, de la técnica que se utilice para determinarla. Aquellas áreas que se determinan por métodos que implican la adsorción de un gas, por lo general varían con el tamaño y la naturaleza de la molécula utilizada para el análisis y de la porosidad del sólido, mientras que en los métodos en los que se utiliza la adsorción de una molécula o ion sonda a partir de una disolución saturada no se determina propiamente el A_s , sino el número de grupos reactivos superficiales que participan en esa reacción particular de complejación superficial. Además, las diferentes técnicas utilizadas para medir el área superficial, tienen asociadas un gran número de incertidumbres, debido a que la aplicación estricta de cualquier método, está basada en ciertas suposiciones y requiere que se cumplan un número de condiciones, que no es siempre el caso. A pesar de estas consideraciones, determinar el A_s de un adsorbente siempre es útil para el análisis de los resultados de una reacción de adsorción.^{11,13}

El A_s de los óxidos de hierro se determina comúnmente mediante el método BET

(Brunauer, Emmett y Teller, 1938)⁵ utilizando N₂ como el adsorbato. Este método implica la medición de la cantidad de N₂ adsorbido (a la temperatura de ebullición del N₂ líquido, 77 K) sobre una masa conocida de sólido seco y desgasificado (para remover el agua adsorbida), como una función de la presión relativa, p/p_0 , es decir, la isoterma de adsorción; donde p es la presión parcial del adsorbato y p_0 es su presión de vapor en el equilibrio. La siguiente relación lineal, conocida como ecuación BET, existe entre el volumen de gas adsorbido a la presión de trabajo p , v (cm³/g), y la presión de vapor relativa p/p_0

$$\frac{1}{v \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad [1]$$

donde v_m es la capacidad de adsorción de una monocapa, es decir, el volumen de gas adsorbido en una monocapa, y c la constante BET. Los valores de c y v_m se obtienen, aritméticamente, a partir de la pendiente, m , y de la ordenada al origen, b , de la ecuación generada por la regresión lineal de la curva descrita por los datos experimentales, al graficar el volumen de gas adsorbido a la presión de trabajo p (*i.e.* término a la izquierda de la igualdad planteada en la ecuación BET [1]) en función de la presión relativa, p/p_0 . Así, $v_m = (m+b)^{-1}$ y $c = m/b + 1$. Entonces, el área superficial se calcula a partir de v_m y el área ocupada por una molécula del adsorbato, por ejemplo 0.162 nm²/molécula para el N₂. La constante BET, c , está relacionada con la energía de adsorción, es decir, la diferencia entre el calor molar de adsorción de la primera capa y el calor molar de condensación del adsorbato.¹³

I.4. La goetita.

La goetita, uno de los óxidos de hierro más representativo de los ambientes naturales, es el oxihidróxido de hierro mineral de mayor estabilidad termodinámica y, consecuentemente, es el más abundante en suelos y sedimentos de climas templados y húmedos, por lo cual podría ser responsable de muchos procesos biogeoquímicos mediados por superficies.¹²

La goetita sintética, que cristaliza de forma acicular, muestra una estructura cristalina relativamente simple y bien definida, cuya caracterización ha permitido el estudio de su estructura y reactividad de superficie desde la perspectiva de la química ambiental y la

geoquímica. Tiene una celda unitaria ortorrómbica, cuyas dimensiones son $a = 0.4608$ nm, $b = 0.9956$ nm y $c = 0.3021$ nm, con un grupo espacial Pbnm (sistema Hermann-Mauguin), indicando una celda unitaria primitiva y la presencia de dos planos de deslizamiento (b , componente $b/2$; n , componente $a^+c/2$) y uno de espejo y ejes de rotación, ó D_{2h}^{16} (sistema Schoenflies), indicando la presencia de un eje de rotación C_2 y un plano espejo, ambos perpendiculares al eje de rotación principal. Hay cuatro unidades de fórmula por celda unitaria. La longitud de los cristales de goetita varía entre algunas decenas de nanómetros y varias micras.

La estructura de la goetita consiste en un arreglo de aniones (O^{2-} y OH^-) hexagonal compacto, ordenado a lo largo de la dirección [001], con los iones Fe^{III} ocupando la mitad de los intersticios octaédricos dentro de una capa y ordenados en filas dobles separadas por filas dobles de sitios vacíos (Figura I.7a-c); en la superficie de los cristales de goetita los sitios vacíos se observan como ranuras o surcos (Figura I.7d).

Cada ión de Fe^{III} está rodeado por tres O^{2-} y tres OH^- para dar como unidad estructural al octaedro $FeO_3(OH)_3$. Cadenas dobles de estos octaedros unidos por una arista se disponen paralelas a la dirección [001]. Estas cadenas están unidas a cadenas dobles adyacentes que se unen por un vértice, con una cadena desplazada por un factor de $c/2$ con respecto a sus cadenas vecinas (Figura I.8). Esta disposición de las cadenas dobles impone la simetría ortorrómbica. Por lo tanto, la estructura consiste en cadenas dobles de octaedros alternadas con cadenas dobles de sitios vacíos; aunque este arreglo puede dar la impresión de establecer “túneles” en la Figura I.7d, se puede observar en la disposición del empaquetamiento compacto de aniones (Figura I.7a) que no son “túneles” verdaderos. La Figura I.7f muestra el arreglo atómico en el plano (110).¹¹

En la estructura de la goetita, los átomos de oxígeno pueden presentar una coordinación sencilla (FeO), doble (Fe_2O) o triple (Fe_3O), de tal manera que se pueden distinguir dos tipos diferentes de átomos de O designados como O_I y O_{II} (Figura I.7e). En el sitio O_{II} , el átomo de O es compartido por dos octaedros de diferentes cadenas dobles y se encuentra desprotonado, mientras que el átomo O_I es compartido por octaedros de la misma cadena y está unido a un protón. Mediante dispersión de neutrones, se ha demostrado que la distancia O_I-O_I es más corta que la distancia de otras uniones O-O en la estructura. Como resultado, las cadenas dobles de octaedros se doblan ligeramente (Figura I.7d,e).¹⁰

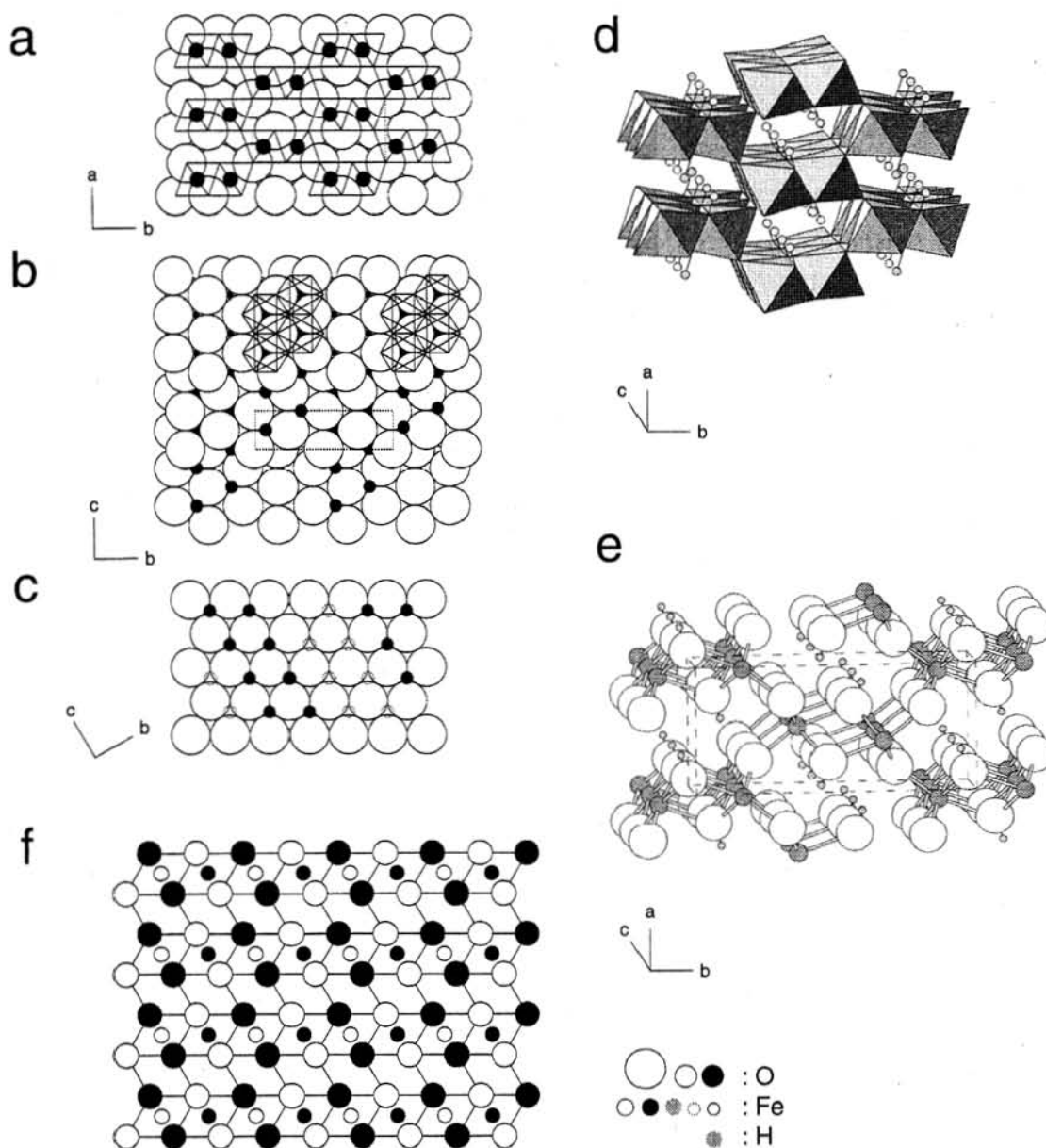


Figura 1.7. Estructura de la goetita.

- Arreglo hexagonal compacto de aniones y distribución de cationes en los intersticios octaédricos; proyección sobre el plano (001) con los pares catiónicos indicados y la celda unitaria esbozada.
- Proyección sobre el plano (100) con la celda unitaria y el arreglo octaédrico indicados.
- Proyección a lo largo de la dirección [100]. Los círculos punteados representan átomos de Fe^{III} en la capa inferior.
- Arreglo de las cadenas dobles de octaedros. También se muestran los átomos de H.
- Modelo de esferas y barras con la celda unitaria esbozada.
- Proyección de la estructura atómica en la cara (110). Círculos negros y blancos indican aniones y átomos de Fe^{III} en capas diferentes.

(Tomada de Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*; VCH: Weinheim, 1996).

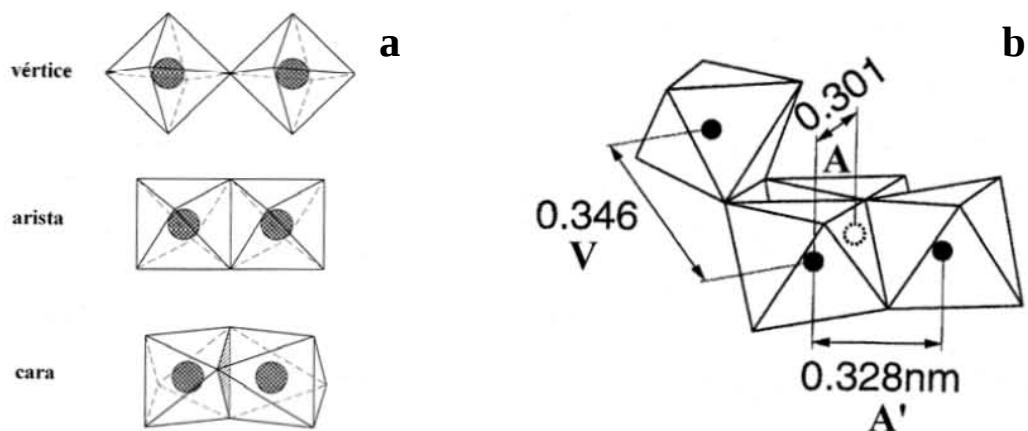


Figura I.8. a) Tipos de uniones entre las unidades estructurales básicas en los óxidos de hierro (*i.e.* octaedros para Fe^{III}); b) Unidad estructural básica y distancias $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ para la goetita (Tomadas de Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*; VCH: Weinheim, 1996).

Enlaces de hidrógeno no lineales se localizan diagonalmente a través de los intersticios catiónicos vacíos de la estructura. Estos enlaces ayudan a unir las cadenas de octaedros: un enlace de hidrógeno une un O_{I} de un octaedro con un O_{II} de un octaedro en una cadena diagonalmente opuesta. El átomo de H no se localiza sobre el vector $\text{O}_{\text{I}}\text{-O}_{\text{II}}$, sino que forma un ángulo de 11.6° con él. Debido a que el átomo de H está localizado más cerca del átomo O_{I} , toda la entidad puede considerarse como un grupo OH. La distancia $\text{O}_{\text{I}}\text{-H}\dots\text{O}_{\text{II}}$ es 0.276 nm y la distancia $\text{O}_{\text{I}}\text{-H}$ es 0.099 nm. Todos los enlaces de hidrógeno son estructuralmente equivalentes pero apuntan en dos direcciones diferentes.

Los planos superficiales o caras dominantes de la goetita sintética que determinan la configuración y densidad de los grupos funcionales superficiales (Fe-OH) son el (110) y el (021). Se ha demostrado mediante diferentes técnicas de microscopía electrónica que el plano superficial (110), que corre paralelo al eje largo de los cristales, es el que predomina (80 – 95% del área superficial total). Esta morfología debe de ser adoptada en respuesta a que las cadenas dobles de octaedros compartidos por el vértice corren y crecen paralelas a la dirección [001]. En sus terminaciones las cadenas están enlazadas por planos superficiales (021), mucho más cortos. Debido a su forma de agujas y a su estructura, la goetita altamente cristalina presenta una pequeña proporción de grupos hidroxilo de coordinación sencilla y de gran afinidad, localizados a lo largo de la longitud de las cadenas y planos aciculares, *i.e.* cara (110), y una gran proporción de estos grupos hidroxilo de

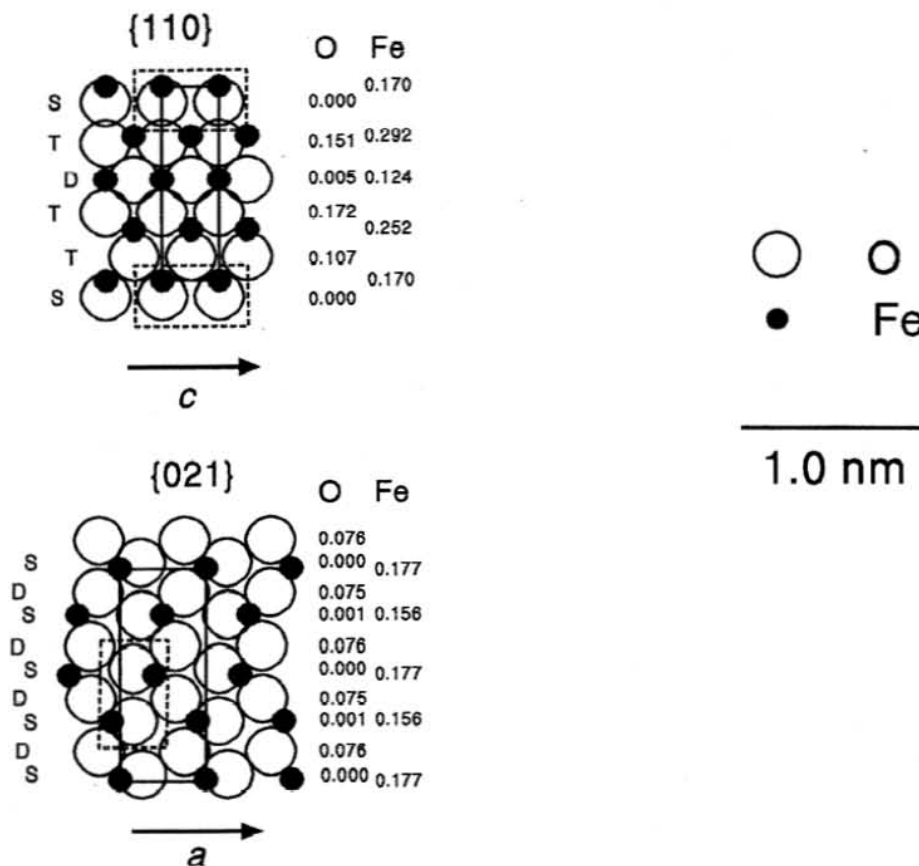


Figura I.9. Configuración de los grupos hidroxilos superficiales en las caras cristalin {110} y {021} de la goetita. Las distancias de los iones O y Fe respecto del plano de proyección están indicadas a un lado de la correspondiente fila de iones. Las filas de iones O de coordinación sencilla, doble y triple se indican como S, D y T, respectivamente. Rectángulos de línea sólida representan la celda unitaria en dos dimensiones (sobre la superficie). Rectángulos de líneas punteadas muestran hidroxilos de coordinación sencilla y gran reactividad en un mismo plano y adyacentes (Tomada de Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*; VCH: Weinheim, 1996).

coordinación sencilla en las caras terminales, *i.e.* cara {021} (Figura I.9). Conforme aumenta el tamaño de los cristales, éstos desarrollan una mayor variedad de planos superficiales, especialmente de planos terminales (Figura I.10).¹¹

Por lo general, debido a las condiciones en las que ocurre su crecimiento cristalino, los cristales de goetita sintéticos contienen subunidades paralelas o *dominios* que se extienden a lo largo del eje acicular (eje *c*) separados por pequeñas fisuras. Estos dominios miden de 10 a 30 nm de largo pero en un mismo cristal varían en su tamaño, por lo cual generan cristales con terminaciones irregulares dominadas principalmente por caras {021}.³

Los protocolos de síntesis de la goetita en el laboratorio están bien establecidos y han sido ampliamente utilizados para investigar su reactividad y comportamiento hacia la

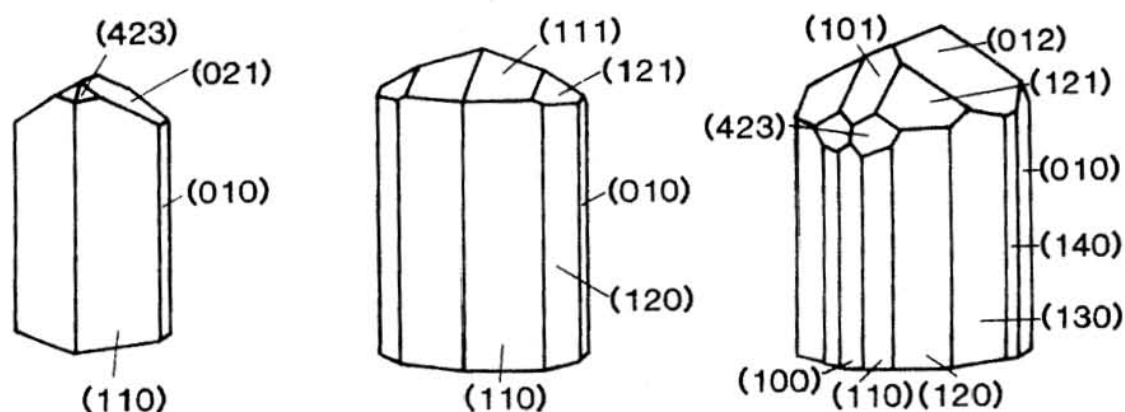


Figura I.10. Modelos, en función del tamaño de partícula, de las principales formas cristalinas y planos superficiales dominantes de la goetita sintética (Tomada de Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*; VCH: Weinheim, 1996).

sorción. La síntesis de goetita en su forma pura es relativamente simple y usualmente implica la disolución de un precursor de ferrihidrita seguida de la precipitación de la goetita.¹¹ Uno de los procedimientos más populares de síntesis de goetita para su uso en estudios de sorción es el método desarrollado originalmente por Atkinson *et al.* (y algunas variaciones del mismo),¹⁴ el cual implica la neutralización de una solución de Fe(III) con un exceso de hidróxido de sodio y su reposo a 60-70 °C durante varios días. A partir de lo publicado en la literatura, se sabe que la capacidad de carga superficial, la forma cristalina y el tamaño de las partículas de goetita resultantes, dependen del método de síntesis y de condiciones experimentales tales como la velocidad de adición y total de base añadida, de la presencia de iones sortivos, y del tiempo de reposo.^{11,21}

A partir de estudios de DRX de polvos, no se han reportado efectos importantes en la pureza mineralógica y en la caracterización cristalográfica de la goetita sintética como consecuencia de las diferencias morfológicas de sus cristales, a excepción de ciertos efectos de orientación preferidos y ensanchamientos de líneas.¹⁵ Sin embargo, el tamaño de los cristales, evidentemente afecta, entre otras características físicas, la magnitud del A_s de las partículas de goetita obtenidas mediante los diferentes métodos de síntesis en el laboratorio, de tal manera que se han reportado áreas superficiales, determinadas mediante el método BET, en un intervalo entre 8 y 200 m²/g.¹¹

Entonces, para explicar la gran variación en el A_s de las partículas sintéticas de goetita,

se podría invocar simplemente la relación inversamente proporcional entre el tamaño de partícula y el A_s . Sin embargo, esta variación está más asociada a importantes diferencias en la morfología superficial de las partículas y en su forma cristalina,¹⁵⁻¹⁸ y a diferencias en su reactividad superficial.¹⁹⁻²²

Es claro que el estudio de partículas sintéticas de goetita con variabilidad en sus propiedades superficiales, tiene implicaciones directas para la goetita que se encuentra en el ambiente, debido a que los cristales naturales presentan grandes variaciones en tamaño y morfología;¹⁷ sin embargo, hasta hace algunos años se había prestado poca atención a la relación entre las diferencias en las propiedades cristalinas de superficie de la goetita y la variación en su reactividad de superficie, y tan sólo un número limitado de estudios que comparaban goetitas con diferente A_s , revelaron que la capacidad de carga protónica por m^2 (consecuentemente, la densidad de carga superficial), era considerablemente mayor para las preparaciones de goetita con áreas superficiales específicas menores a $50 \text{ m}^2/\text{g}$,^{12,20-22} conformadas por grandes cristales multidomeinicos,^{16,17,23,24} que para las de mayores áreas superficiales (Figura I.11). Es decir, la goetitas que al sintetizarse quedan conformadas por cristales más grandes, presentan una menor A_s , determinada experimentalmente mediante isothermas de adsorción BET con N_2 como adsorbato, pero muestran una mayor reactividad normalizada respecto al área superficial, que aquellas que están conformadas por cristales de goetita pequeños y bien formados, con una gran A_s .

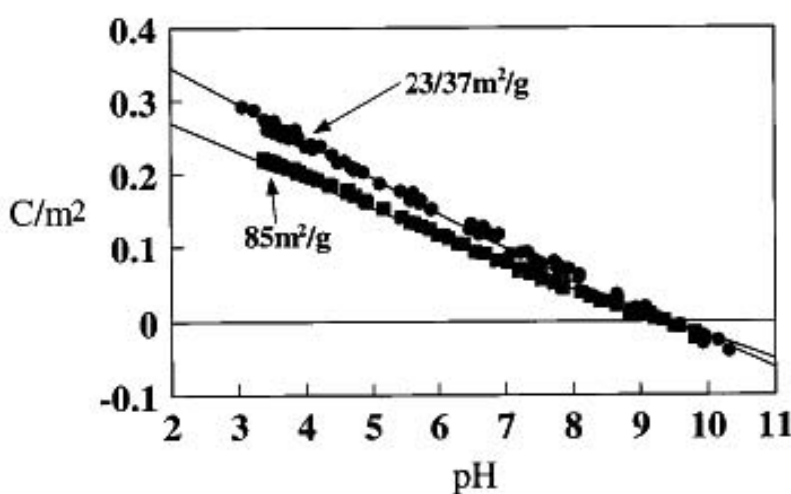


Figura I.11. Comparación de la capacidad de carga protónica por m^2 de tres preparaciones de goetita de diferente A_s : 23, 37 y $85 \text{ m}^2/\text{g}$. $C_s = 10 \text{ g/L}$, en $I = 0.1 \text{ M}$ de NaNO_3 y a 25°C (Tomada de Boily, J.-F. *et al.*; *Colloids Surf. A* **2001**, 179, 11).

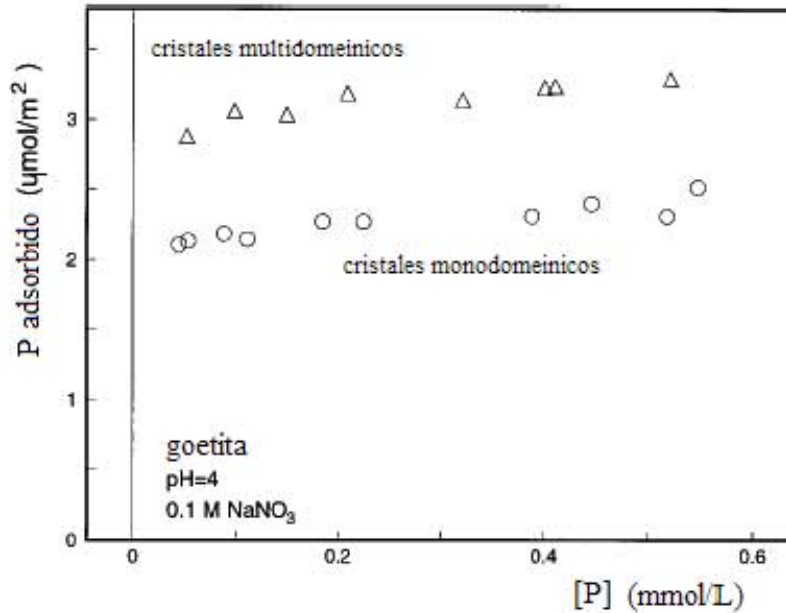


Figura I.12. Comparación de la capacidad de adsorción de fosfatos (ortofosfato) por m^2 de una goetita monodomeinica, con una baja densidad de carga superficial (190 mC/m^2) y gran A_s ($105 \text{ m}^2/\text{g}$), y de una goetita multidomeinica, con una gran densidad de carga superficial (300 mC/m^2) y baja A_s ($38 \text{ m}^2/\text{g}$), a pH 4, en 0.1 M de NaNO_3 , en función de la concentración total de ortofosfato (Tomada de Hiemstra, T. *et al.*; *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 179, 488).

También se ha reportado información experimental adicional que confirma el comportamiento anteriormente descrito con otros iones adsorbato (Figura I.12). En ella, se establece que las preparaciones de goetita de menor A_s , compuestas también por grandes cristales multidomeinicos, muestran una mayor capacidad de adsorción de iones carbonato,¹² fosfatos,^{21,25} flururos,²² y benzenocarboxilatos.²⁶

Este extraño comportamiento se ha atribuido a imperfecciones en la superficie y a características de sólido amorfo,^{17,22} o bien, a una cierta rugosidad de la superficie, debido a que no se han observado diferencias significativas en la proporción relativa de microporos entre las preparaciones de goetita de diferente área superficial.²⁰ Sin embargo, la aparente relación inversa entre el A_s y la reactividad es contra intuitiva, y no puede ser explicada por las teorías actuales de complejación superficial, por lo cual surgieron y permanecen algunas preguntas respecto a por qué las hipótesis con las que se pretende explicar la mayor reactividad (*e.g.* rugosidad de la superficie), no se traducen en una mayor medición experimental del A_s .

Aparentemente, el problema radica en que a pesar de que existen evidencias de una morfología cristalina variable,²⁷ es una práctica común en estas teorías el generalizar las

suposiciones respecto a la composición y estructura superficial de la goetita, que se establecen con base en consideraciones cristalográficas de caras cristalinas bien definidas.^{10,28} Un estudio y análisis de los datos reportados en la literatura, respecto al recubrimiento superficial, bajo condiciones de máxima saturación, de una gran variedad de especies adsorbato, altamente reactivas, sobre preparaciones de goetita de diferente A_s , sustenta las diferencias de reactividad descritas anteriormente y sugiere una relación inversa entre la N_s (el recubrimiento superficial del adsorbente bajo condiciones de máxima capacidad de adsorción del adsorbato) y el A_s (Figura I.13).²⁹

Recientemente, se investigó la reactividad superficial de la goetita sintética hacia protones e iones carbonato utilizando tres preparaciones de goetita de A_s baja, intermedia y alta.¹² En este estudio, al observar que ni la normalización de los datos de adsorción respecto al área superficial ni respecto a la masa de adsorbente, daban lugar a una congruencia entre las curvas de adsorción, éstos fueron interpretados en función de dos parámetros claves de los MCS: la capacitancia electrostática y la N_s total (Figura I.14).

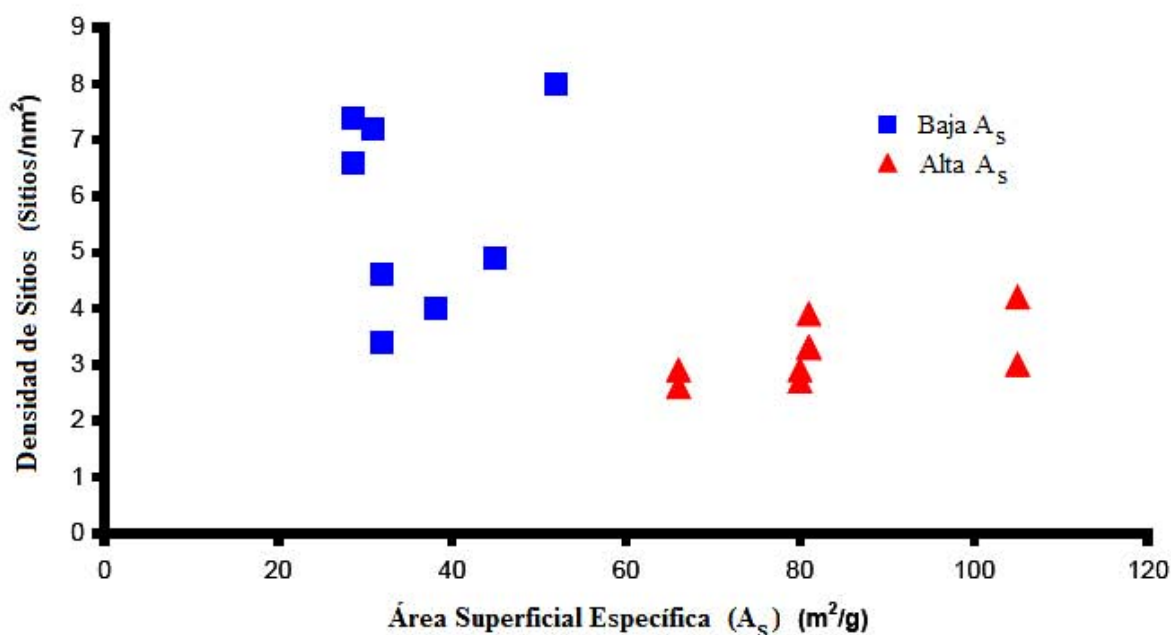
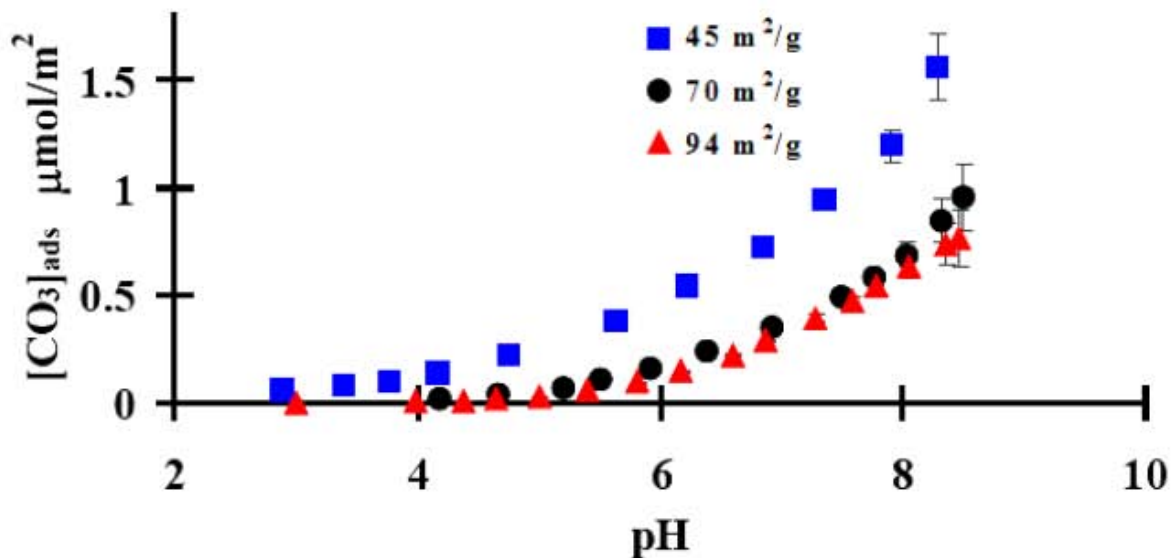
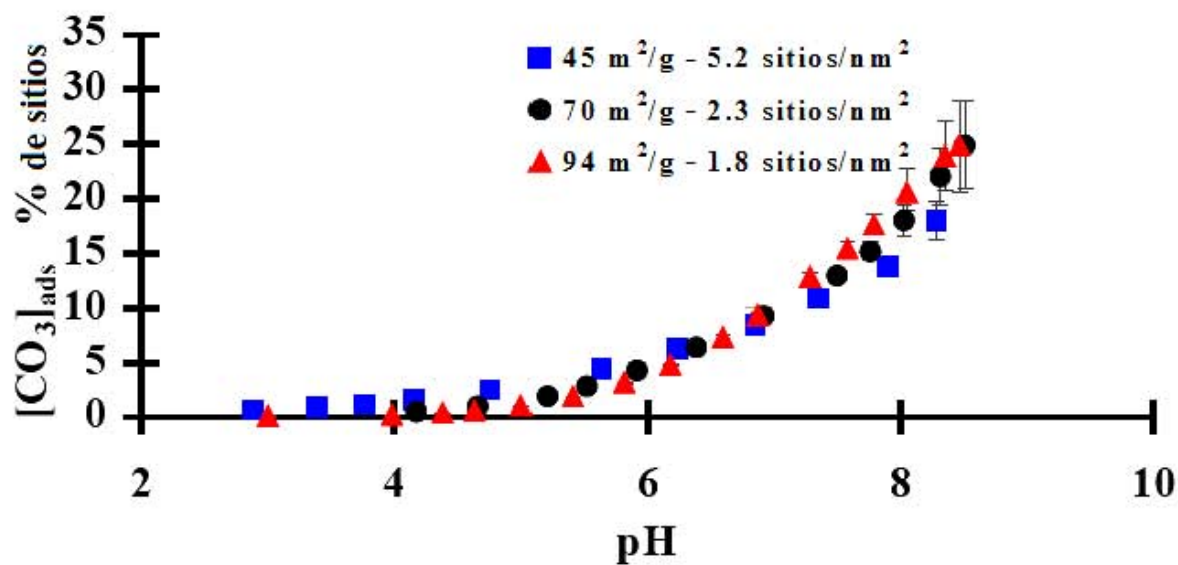


Figura I.13. Recubrimiento superficial, bajo condiciones de máxima saturación, de una gran variedad de especies adsorbato (Pb(II), F^- , fosfatos, oxalatos, cromatos, citratos, selenitos, y molibdatos) sobre preparaciones de goetita de diferente A_s (Tomada de Villalobos, M. In *Surface complexation modeling*; Lützenkirchen, J., Ed.; Academic Press, Elsevier: Amsterdam, 2006).



(a)



(b)

Figura I.14. Concentraciones experimentales de carbonato total adsorbido sobre tres preparaciones diferentes de goetita en función del pH bajo un sistema abierto al CO_2 atmosférico y $I = 0.1 \text{ M}$: (a) normalización con base en el área superficial; (b) normalización con base en el porcentaje de la fracción molar de sitios ocupados (Tomada de Villalobos, M. *et al.*; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 268, 273).

Estos modelos, los cuales han alcanzado un considerable nivel de sofisticación, simulan los datos de adsorción considerando para las preparaciones ya sea: (1) un único valor de N_s y diferentes parámetros de afinidad, o (2) parámetros de afinidad únicos y valores diferentes de N_s . Un sitio reactivo, por mayor afinidad que presente hacia el adsorbato, no

puede formar más de un complejo superficial bajo condiciones de saturación superficial, de tal manera que cada molécula del adsorbtivo que se adsorbe en la superficie del sólido representa, como mínimo, un sitio reactivo.

Al confirmarse experimentalmente una relación inversa entre el A_s y la capacidad de adsorción de protones y carbonato normalizada respecto al área superficial, se ha sugerido como parámetro de normalización una N_s variable sobre la superficie de goetitas con diferente A_s , pero proporcional a su capacidad de adsorción de protones y carbonatos.¹² Las proporciones entre las N_s de las preparaciones de goetita establecidas en el trabajo de Villalobos *et al.*,¹² fueron obtenidas mediante el ajuste independiente de los datos experimentales respecto a un estándar impuesto arbitrariamente, no determinadas directamente, y cualquier conjunto de N_s que guarde las mismas proporciones, dará lugar al mismo traslapamiento o congruencia de las curvas, por lo cual, no corresponden a las N_s reales de las preparaciones. Sin embargo, estos valores empíricos demostraron que la normalización de los datos experimentales con base en la ocupación de sitios reactivos superficiales (*i.e.* mol de sitios activos ocupados por el adsorbato/mol de sitios reactivos) es eficaz para hacer congruente la capacidad de adsorción de protones y carbonato de diferentes preparaciones de goetita (Figura I.14), y para modelar estos datos de adsorción, dentro de los parámetros del modelo de la triple capa, con un mismo conjunto de valores de constantes de afinidad para todas las preparaciones de goetita.

I.5. Iones adsorbato.

I.5.1. Cromato

Entre los iones de los metales de transición de la serie $3d$, el cromo tiene una posición particular para la química en general, debido a la variabilidad que presenta en su estado de oxidación (Cr^{n+} con $n = 2, 3, 4, 5$, y 6), número de coordinación ($2, 3, 4, 5$, y 6) y estructura molecular (cromato, dicromato, tricromato, etcétera).³⁰

Desde el punto de vista ambiental, el cromo, que en algunos de sus estados de oxidación es un potente cancerígeno, representa uno de los principales metales contaminantes de ecosistemas, zonas de agricultura y ganadería, y mantos acuíferos. En ambientes acuáticos y en disolución, los estados de oxidación más importantes son Cr^{6+} , Cr^{3+} (los iones Cr^{2+} (d^4) son reductores fuertes y sólo son estables en ausencia de oxígeno), los cuales exhiben

características contrastantes. Los iones de Cr^{6+} (con una estructura de la capa de valencia d^0) por lo general se encuentran coordinados tetraédricamente y tienden a formar polioxoaniones, mientras que el Cr^{3+} (con una estructura de la capa de valencia d^3) generalmente presenta una geometría de coordinación local octaédrica y, al ser el estado de oxidación más estable, se encuentra en disolución como un catión con seis moléculas de agua en su esfera de solvatación.^{30,31}

Particularmente, el ion cromato es un agente tóxico ampliamente distribuido en el ambiente, debido a su presencia en los desechos de procesos industriales, metalúrgicos y mineros. Es un ion representativo de los oxianiones inorgánicos de fuerza de enlace intermedia hacia la superficie de los óxidos metálicos. Así, el sistema cromato-goetita es ambientalmente relevante y representa un gran grupo de adsorbatos y adsorbentes.^{31,32}

En general, los procesos de adsorción y el comportamiento de la carga superficial en la interfaz mineral-disolución acuosa, se interpretan mediante los MCS, los cuales asumen que la adsorción implica tanto una reacción de coordinación en sitios superficiales específicos como una interacción electrostática entre los iones adsorbentes y la superficie cargada, y requieren la determinación de diferentes parámetros a partir de los datos experimentales, e información molecular y estructural respecto a el(los) complejo(s) superficial(es).

La adsorción de cromato sobre goetita ha sido estudiada previamente mediante las técnicas convencionales de los experimentos de adsorción; en dichos estudios, se mide la cantidad o concentración de cromo que queda en la disolución, después de cumplirse el tiempo establecido de equilibramiento para su proceso de adsorción desde la fase acuosa. Así, se ha observado que las envolturas de adsorción del ion cromato sobre goetita, que muestran la dependencia de la adsorción respecto al pH de un adsorbente aniónico sobre un adsorbato de carga variable, ocurren entre pH 7 y 11 en ausencia de CO_2 y carbonatos, y aparecen a pH más bajos conforme aumenta la presión parcial de CO_2 en el sistema, debido a la competencia por los sitios activos entre los cromatos y los iones carbonato.¹⁴ Recientemente, a partir de un estudio de espectroscopía EXAFS, se reportó que el cromato se coordina directamente a los átomos metálicos superficiales (no a los grupos funcionales), mediante un enlace químico, formando tres diferentes complejos superficiales de esfera interna sobre la goetita (Figura I.15): un monodentado mononuclear ($d_{\text{Fe(III)}-\text{Cr(VI)}} = 3.63 \text{ \AA}$),

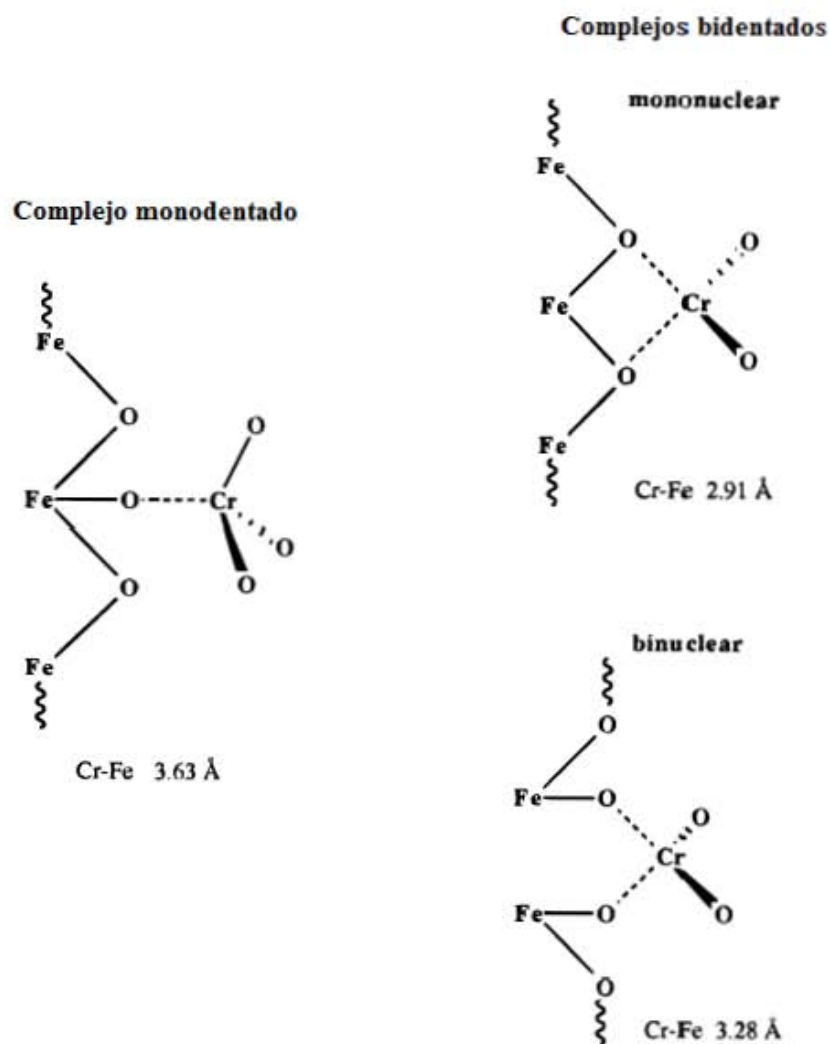


Figura I.15. Ilustración esquemática de la estructura superficial de los complejos superficiales de Cr(VI) sobre goetita en relación al ambiente de coordinación local determinado mediante espectroscopía EXAFS (Tomada de Fendorf, S.; Eick, M. J.; Grossl, P.; Sparks, D. L. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 314).

un bidentado binuclear ($d_{\text{Fe(III)-Cr(VI)}} = 3.29 \text{ Å}$) y un bidentado mononuclear ($d_{\text{Fe(III)-Cr(VI)}} = 2.91 \text{ Å}$).^{31,33}

I.5.2. Pb(II)

Las interpretaciones, basadas en los MCS, respecto a la adsorción de iones de metales pesados sobre óxidos que se pueden encontrar en la literatura, consideran: las posibles interacciones electrostáticas de las especies superficiales y sus consecuencias en las propiedades de carga de la interfaz; y la influencia de la hidrólisis de los iones metálicos y sus reacciones con carbonatos y otros aniones en la concentración de las especies adsorbato



Figura I.16. Estructura y asignación de carga para el complejo superficial ternario de Pb(II)-CO₃ sobre goetita (Tomada de Villalobos, M.; Trotz, M. A.; Leckie, J. O. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 3849).

en el seno de las disoluciones.

El Pb(II), que se une fuertemente a las superficies de los óxidos minerales, muestra una pronunciada hidrólisis en las disoluciones acuosas, la cual permite distinguir entre los diferentes mecanismos posibles respecto a la adsorción de las especies plúmbicas. Así, a concentraciones bajas del adsorbato (menores a 10^{-4} M de Pb), bajo una atmósfera inerte y en una disolución libre de carbonatos, el recubrimiento superficial (la cantidad de adsorbato por área superficial) de las especies catiónicas del Pb(II) sobre la superficie de la goetita, aumenta de pH 3 (donde es nulo) hasta pH 7 (a partir del cual es total), y los contornos de adsorción y la distribución de la carga en dicha interfaz son representados óptimamente utilizando el complejo SO^-PbOH^+ de esfera interna como especie superficial dominante (donde “S” denota un átomo metálico central sobre la superficie del sólido).³⁴ Es importante señalar que el recubrimiento superficial es máximo a partir de un valor de pH donde la interacción electrostática entre los iones adsortivos y la superficie de la goetita, cargada positivamente ($\text{pH}_{\text{pcc}} \approx 9$), es todavía repulsiva, lo cual refleja la gran afinidad de estas especies hacia las reacciones de complejación con los sitios superficiales reactivos (grupos hidroxilo) de la goetita.

Por otro lado, la adsorción de carbonatos sobre goetita aumenta en presencia de Pb(II), pero la cantidad de Pb(II) adsorbido sobre goetita en un sistema en presencia de carbonatos, no cambia con respecto al sistema en ausencia de dichas especies aniónicas, por lo cual, la simulación adecuada de este comportamiento implica establecer la formación de un complejo superficial ternario $\text{SeO-Pb-CO}_3 \cdots \text{HOS}$, resultado razonable si se considera que la especiación en disolución acuosa del Pb(II), en presencia de carbonatos y concentraciones atmosféricas de CO₂, muestra un rápido incremento, conforme aumenta el pH, en la contribución de los complejos acuosos Pb-CO₃ a la concentración total de Pb(II).³⁴ Evidencia obtenida mediante estudios de espectroscopía de FT-IR y XAS, sugiere también la formación de un complejo superficial ternario Pb(II)-CO₃ (Figura I.16).³⁵

II. Planteamiento del Problema.

La goetita sintética muestra una relación inversamente proporcional entre la capacidad de adsorción de protones e iones carbonato y el A_s . Este comportamiento se puede modelar utilizando MCS, ya sea considerando para cada goetita diferentes constantes de afinidad química hacia dichas especies (que varían de manera inversamente proporcional al A_s), pero manteniendo la N_s constante; o considerando una variabilidad en la N_s inversamente proporcional al A_s , pero con la misma afinidad química. La variabilidad en la adsorción de otros iones en función del A_s no se ha investigado, ni la relación que pueda existir en dicha variabilidad entre los distintos iones.

III. Objetivos.

III.1. Objetivo General.

Obtener evidencia experimental para determinar si la variabilidad de la reactividad superficial de la goetita se debe principalmente a una diferencia de afinidad superficial o a una diferencia en la densidad de sitios activos.

III.2. Objetivos Particulares.

- Investigar la reactividad superficial de la goetita hacia los iones cromato en función del pH (comportamiento de adsorción respecto al pH).
- Determinar el número de sitios activos de la goetita sintética que reaccionan ante el ion cromato y su densidad superficial, investigando el comportamiento de adsorción (cinética y equilibrio), de dicho oxianión, bajo condiciones de máxima saturación.
- Investigar la reactividad superficial de la goetita hacia las especies catiónicas de Pb(II) en función del pH (comportamiento de adsorción respecto al pH).
- Unificar la reactividad superficial de la goetita para aniones y cationes, en función de su comportamiento de adsorción hacia iones cromato y Pb(II).

IV. Hipótesis.

- La densidad de sitios activos de la goetita sintética variará en relación inversa a su área superficial específica.
- La reactividad superficial de la goetita hacia los iones cromato en función del pH, variará de manera inversa a su área superficial específica.
- La reactividad superficial de la goetita hacia las especies catiónicas de Pb(II) en función del pH, variará de manera inversa a su área superficial específica.
- Se obtendrá una congruencia en la reactividad superficial de la goetita para aniones y cationes al considerar la fracción de sitios activos ocupados como parámetro de normalización y unificación de su comportamiento de adsorción.

V. Metas.

- Caracterización de tres goetitas sintéticas: A_s , estructura, morfología y tamaño de partícula, por medio del método BET, DRX y MEB, respectivamente.
- Estudio de la reactividad de superficie hacia los iones cromato en función del pH (comportamiento de adsorción respecto al pH), de dos goetitas sintéticas de A_s de 50 y 70 m²/g (bajo una atmósfera inerte y en una disolución libre de carbonatos).
- Estudio del comportamiento de adsorción (cinética y equilibrio) del ion cromato sobre tres goetitas sintéticas de A_s de 50, 70, y 94 m²/g, bajo condiciones de máxima saturación y a pH ácido (en una atmósfera inerte y disolución libre de carbonatos), para determinar el número de sitios activos que reaccionan ante dicho oxianión y su densidad superficial.
- Estudio de la reactividad de superficie hacia las especies catiónicas de Pb(II) en función del pH (comportamiento de adsorción respecto al pH), de tres goetitas sintéticas de A_s de 50, 70, y 94 m²/g (en presencia de carbonatos y condiciones abiertas a CO₂).
- Utilización de las densidades de sitios reactivos superficiales totales obtenidas en el estudio del comportamiento de adsorción del ion cromato bajo condiciones de máxima saturación y a pH ácido, para aplicar en los comportamientos de adsorción en función del pH del cromato y de las especies catiónicas de Pb(II), y convertir las concentraciones adsorbidas a unidades de sitios ocupados. Con esto, se pretende unificar el comportamiento de adsorción de las tres goetitas ante aniones y cationes, siempre y cuando se logre una congruencia en los respectivos datos de adsorción.

VI. Materiales y Métodos.

VI.1. Preparación y calibración de reactivos.

Todo el material de vidrio, después de eliminar los residuos grasos con Hyclyn (jabón libre de fosfatos) y enjuagarse con agua de la llave, se lavó sumergiéndolo, durante al menos 24 h, en una tina de lavado de HNO_3 10% y se enjuagó perfectamente, primero con agua destilada y luego con agua np ($17.5 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). Para lavar el material de plástico se llevó a cabo el mismo procedimiento pero se utilizó una tina de lavado de HCl 10%.

Durante los experimentos y calibraciones se mantuvo una temperatura de $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Para monitorear gravimétricamente los experimentos, todo el material volumétrico de vidrio se calibró gravimétricamente con agua np a temperatura conocida. Todas las disoluciones de reactivos necesarias para llevar a cabo estos experimentos se prepararon en el material volumétrico calibrado gravimétricamente, por lo cual fue posible calcular la densidad de las mismas. La masa de las alícuotas introducidas en los reactores se registró para llevar a cabo el control analítico del volumen total añadido y poder determinar, con mayor precisión, la cantidad de analitos introducidos en las suspensiones y la concentración total de los mismos al inicio de las reacciones. Todas las determinaciones de masa se llevaron a cabo en una balanza analítica digital Sartorius 205 (precisión $\pm 0.0005 \text{ g}$).

Todos los reactivos utilizados para el desarrollo del trabajo experimental eran de grado analítico, y todas las disoluciones y suspensiones se prepararon utilizando agua de alta pureza libre de iones (np, $17.5 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). En los casos en que se requirió la ausencia de iones carbonato dentro del sistema experimental, se aseguró agua np con un contenido mínimo de CO_2 ($P_{\text{CO}_2} \leq 5 \text{ }\mu\text{atm}$), mediante el calentamiento a ebullición, bajo agitación magnética fuerte, y su posterior enfriamiento bajo burbujeo y contención en una atmósfera de N_2 para uso cromatográfico (pureza ≥ 0.999 , Praxair). El éxito de este procedimiento radica en que conforme aumenta la temperatura del sistema, disminuye el valor de la constante de Henry para el CO_2 en agua y, consecuentemente, disminuye la cantidad de CO_2 disuelta en ésta, proceso que, además, se ve favorecido por el efecto físico del burbujeo que ocurre durante la ebullición y después, durante el proceso de enfriamiento con burbujeo de N_2 , los cuales aseguran el desplazamiento de cualquier otro gas del seno del líquido y el establecimiento de una atmósfera inerte dentro y sobre del reservorio.

En los experimentos bajo atmósfera inerte, se utilizó N_2 para uso cromatográfico (pureza

≥ 0.999 , Praxair), el cual además, antes de introducirlo a cualquier sistema, se purifica burbujeándolo en una trampa de NaOH 5 M para eliminar, como CO_3^{2-} , las trazas de CO_2 que pudieran encontrarse dentro del tanque o dentro del sistema de flujo del gas en el laboratorio. Finalmente, se humedece en una trampa de agua np baja en carbonatos, considerando que cualquier gas que se burbujea “seco” en una disolución acuosa acarrea consigo, al hidratarse, moléculas del líquido, lo cual supone que conforme aumenta el tiempo de burbujeo se presenta una disminución considerable del volumen de dicha disolución, una causa grave de errores sistemáticos en cualquier trabajo analítico bajo atmósfera inerte.

Para medir potenciométricamente el pH durante los experimentos de adsorción, se utilizó un electrodo combinado de vidrio (Orion, Ross Combination pH Electrode, 0-14 pH, glass body), cuya disolución interna (3 M KCl, Orion 810007) presentaba un flujo de 0.02 a 0.03 mL/h, y un potenciómetro para efectuar la medición del pH (Beckman Φ 720 pH Meter) acoplado a un termopar (TMD). El electrodo debió recibir un tratamiento de limpieza y mantenimiento constante para lo cual se le introducía en una disolución de HCl 0.1 M durante media hora y en disolución de almacenamiento (Electrode Storage Solution, Orion 910001) durante al menos una hora; además, antes de cada serie de mediciones se calibró potenciométricamente con disoluciones amortiguadoras de concentración conocida. Las calibraciones de pH se llevaron a cabo utilizando 3 diferentes disoluciones amortiguadoras comerciales (pH 4, 7, 10 Color Coded, J.T. Baker) que comprendían el intervalo de pH de trabajo; se utilizaron muestras frescas para llevar a cabo cada calibración a partir de dichas disoluciones antes y después de cada experimento, obteniéndose una variación máxima de 0.02 unidades de pH. La disolución de KCl 3 M de la cámara de referencia se drenó y se renovó periódicamente con disolución fresca (Ross Filling Solution, Orion 810007).

El pH se midió durante al menos 30 min después de la adición de una alícuota de cualquier reactivo dentro del sistema, y se monitoreó durante 10 min antes de la toma de cualquier muestra.

Para ir aumentando progresivamente el pH de una suspensión durante el monitoreo de una reacción de adsorción de cualquier especie química en un sistema libre de CO_2 , es necesario utilizar una disolución estándar de NaOH libre de carbonatos, por lo cual se

utilizaron disoluciones Dilut-It (carbonate free NaOH Analytical Concentrate, 0.1 N, J.T. Baker, Prod. No. 4687, CAS. No. 1310-73-2).

VI.2. Preparación y caracterización de las suspensiones coloidales de goetita.

Para llevar a cabo este trabajo se utilizaron tres preparaciones de goetita diferentes, sintetizadas previamente y caracterizadas mediante DRX, determinaciones de área superficial BET, y titulaciones potenciométricas ácido-base.^{14,34,36} Dichas preparaciones fueron sintetizadas mediante una ligera variación del método de Atkinson *et al.*,³⁷ en el cual, una disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ se neutraliza con un exceso de NaOH libre de CO_2 (4 mol NaOH:1 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), según la relación estequiométrica (3 mol NaOH:1 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) requerida para formar goetita. La mezcla se calienta inmediatamente a 60 °C y se mantiene a esta temperatura durante 24 horas. Las suspensiones resultantes se neutralizan con ácido y se dializan contra agua de alta pureza libre de iones (Milli Q) y baja en CO_2 con el objeto de remover las potenciales sales presentes en la suspensión de forma iónica.

A lo largo de toda la síntesis se mantiene una atmósfera de N_2 o Ar dentro del sistema experimental para excluir el CO_2 y evitar la adsorción inicial de carbonatos sobre la superficie de las diferentes preparaciones de goetita.

A partir de lo reportado en la literatura se sabe que la forma cristalina y el tamaño de las partículas de goetita resultantes (que afecta, entre otras características, la magnitud del A_s) dependen de condiciones experimentales tales como la velocidad de adición y total de base añadida, la presencia de sorbatos, y el tiempo de añejamiento.^{11,24} Así, la única diferencia entre los tres procedimientos experimentales, a partir de los cuales se obtuvieron las preparaciones de goetita en estudio, fue la velocidad de adición de la disolución de NaOH 5 N libre de CO_2 durante la precipitación inicial de ferrihidrita. Una adición relativamente rápida dio lugar a una preparación de goetita (GOE50) de baja A_s , concretamente, 50 m^2/g ;¹⁴ a partir de una velocidad de adición cercana a los 5 mL/min, se obtuvo una preparación de goetita (GOE94) de alta A_s , 94 m^2/g ;³⁴ y una velocidad intermedia produjo una goetita de 70 m^2/g de A_s (GOE70).³⁶ Estas observaciones concuerdan con el concepto de crecimiento cristalino respecto a que la velocidad de cristalización de la goetita aumenta conforme se adiciona más rápido la disolución de NaOH durante su síntesis, y por lo tanto, los cristales tienden a ser más pequeños.

Para asegurar la pureza de las tres suspensiones “madre” de goetitas, éstas se limpiaron y dializaron con agua np hasta que su conductividad y pH se mantuvieron constantes ($18\ \Omega\cdot\text{cm}$, y pH 7.5 – 8), y se llevaron a un volumen adecuado para su empleo durante todo el trabajo experimental. Para almacenar las suspensiones de goetita de trabajo se utilizaron botellas de boca ancha de teflón FEP o de policarbonato (Nalgene).

Las suspensiones, antes de ser utilizadas, se agitaban durante 2 horas a 250 rpm (14 G) para asegurar su homogenización y equilibrio térmico con el ambiente.

Aunque no se ha observado que la magnitud del A_s de una preparación de goetita que se mantiene a temperatura ambiente o en refrigeración varíe con el tiempo debido a procesos de agregación, disolución, o cambios de fase, con el objeto de confirmar o rectificar los parámetros físicos superficiales reportados previamente en la literatura para cada una de las preparaciones de trabajo,¹² se cuantificó la magnitud del A_s mediante el método BET, utilizando N_2 gas (99.999% puro) como adsorbato. Este estudio se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación en Procesos, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM (CU); en un analizador de área superficial y tamaño de poro Quantachrome Autosorb-1-C (Quantachrome Instruments). Los procedimientos de desgasificación, de 12-19 horas para cada muestra, se llevaron a cabo a $80\ ^\circ\text{C}$ y en ellos se utilizó Ar como gas acarreador y se aplicó, en intervalos pequeños al inicio del proceso, un alto vacío de 5×10^{-5} torr. El análisis de todas las muestras se llevó a cabo a 77.35 K (temperatura de ebullición del N_2 líquido), con N_2 gas como adsorbato (área de la sección transversal por molécula: $16.2\ \text{\AA}^2/\text{molécula}$, y masa molecular: $28.0134\ \text{g/mol}$). Normalmente se trabaja en el intervalo en que se cumple la linealidad de la ecuación BET en función de la presión relativa, p/p_0 , es decir, para el N_2 gas como adsorbato en el intervalo de p/p_0 entre 0.05 y 0.3. Para la determinación del área superficial BET de cada preparación de goetita se llevaron a cabo cinco mediciones del volumen de N_2 gas adsorbido en el intervalo de presión relativa $0.100 < p/p_0 < 0.310$, es decir, una medición aproximadamente cada 0.05 unidades de p/p_0 (3 horas de tiempo de equilibrio), y se utilizó el modelo matemático de múltiples puntos para determinar el A_s de acuerdo a la ecuación BET.

Asimismo, para verificar la naturaleza química y la estabilidad cristalográfica de las preparaciones, éstas se analizaron nuevamente por DRX de polvos. Este estudio lo llevó a

cabo el Dr. Marcos A. Cheney de la Universidad de Nevada (Las Vegas), Departamento de Física Médica, Geoquímica Médica y Mineralógica, en un difractómetro de rayos X PANalytical X'Pert PRO con fuente (material del ánodo) de cobre (radiación Cu-K α ; generador: 40 mA, 40 kV), y un detector de estado sólido X'Celerator, utilizando un monocromador del haz incidente, entre 10° y 90° 2 θ , a una velocidad de análisis de 0.008 °2 θ /50 s, y a una temperatura de 25 °C. Las muestras se prepararon suspendiendo los óxidos secos en etanol, y depositando la suspensión en un portamuestras de silicio de bajo fondo. La identificación de fases, se realizó utilizando el Centro Internacional de base de Datos de Difracción (ICDD) para datos de difracción de polvos, y la identificación cristalina de picos se llevó a cabo utilizando la Base de Datos Internacional de Estructura Cristalina (ICSD).

Finalmente, se realizaron observaciones directas de las partículas para estimar tamaños promedio y morfologías superficiales mediante un estudio de MEB realizado por la M. en C. Yolanda Hornelas, del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM (CU). Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6360LV y se aplicó previamente a cada muestra un recubrimiento fino de oro con un recubridor iónico (JEOL fine coat ion sputter JFC-1100), ambos del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM (CU)

Las muestras de las tres preparaciones de goetita necesarias para los estudios BET, de DRX y MEB, se prepararon siguiendo dos procedimientos diferentes con el objeto de establecer, a partir de los resultados obtenidos, si las diferencias de magnitud entre el A_s de dichas preparaciones se debían o no a la ocurrencia de artefactos durante el proceso de secado de las muestras.

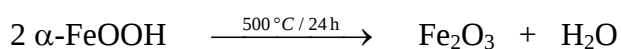
Así, sin modificar el pH al equilibrio de las suspensiones, se tomaron 2 alícuotas de 30 mL de cada una de las preparaciones y se formaron triadas compuestas por una muestra de cada preparación. Uno de los dos conjuntos representativos se burbujeó con N₂ para uso cromatográfico durante 12 h y, posteriormente, se secó a 105 °C durante 24 h, mientras que el otro, antes de experimentar el mismo proceso de secado, se aciduló hasta pH 4 y se burbujeó con N₂ para uso cromatográfico durante 12 h.

VI.3. Determinación de la densidad y concentración de sólidos de las suspensiones.

Para llevar a cabo cualquier experimento de adsorción se deben formalizar las suspensiones del adsorbente, es decir, se debe determinar la densidad y la concentración de

sólidos de las suspensiones de trabajo o *stock*.

Para determinar la densidad y la concentración de sólidos de las preparaciones de goetita, se llevó a cabo por triplicado el siguiente procedimiento: con una pipeta volumétrica de aproximadamente 5 mL adecuada para trabajar con suspensiones y calibrada gravimétricamente con agua a temperatura conocida, se tomó 1 alícuota de cada una de las preparaciones de goetita y éstas se pesaron húmedas, para calcular la densidad de las suspensiones conociendo la masa y el volumen de la alícuota; después se secaron calentándolas a 105 °C durante 24 horas (conociendo la masa de la alícuota seca es posible establecer una concentración de sólidos aproximada); y, finalmente, se sometieron a un calentamiento de 500 °C durante 24 horas para provocar la total deshidroxilación de las muestras sólidas de goetita (sólido amarillo ocre) a hematita (sólido rojizo) según la siguiente ecuación química:



Entonces, la masa de hematita presente en la alícuota permite calcular, a partir de las relaciones estequiométricas de esta reacción, los moles y gramos de goetita que reaccionaron y que estaban presentes en cada una de las muestras. Por lo tanto, conociendo el peso y volumen iniciales de las muestras se puede determinar la concentración de goetita en las suspensiones de trabajo tanto en g/kg como en g/L.

Se utilizaron crisoles de porcelana calibrados a peso constante para llevar a cabo todos los procesos de calentamiento y las determinaciones gravimétricas.

VI.4. Adsorción de cromato.

Los experimentos de adsorción de cromato sobre goetita en función del pH, se llevaron a cabo con las preparaciones de goetita de 50 y 70 m²/g de A_s, y corresponden a una ligera variación del método experimental planteado por A. van Geen *et al.*¹⁴ Ellos utilizaron la misma goetita de 50 m²/g de A_s utilizada en el presente trabajo, con el objeto de comparar los contornos de adsorción del ion cromato en un sistema bajo diferentes presiones parciales de CO₂ y así describir cuantitativamente y modelar termodinámicamente el efecto de los iones carbonato en la adsorción de oxianiones metálicos sobre dicha superficie. De esta manera, establecieron que conforme aumenta la presión parcial de CO₂ en el sistema experimental y, consecuentemente, aumenta la concentración de especies carbonato en la

suspensión, disminuye el pH de 50% de adsorción (pH_{50}). Por lo tanto, los contornos de adsorción, que presentan la disminución prevista de la fracción adsorbida de un anión como el CrO_4^{2-} conforme se aumenta el pH de una suspensión de un óxido metálico, se recorren hacia pH más bajos debido a que el recubrimiento superficial por parte de las especies carbonato adsorbidas provoca que haya menos sitios reactivos superficiales disponibles y que el potencial superficial, el cual adquiere un marcado carácter negativo, sea menos favorable para la adsorción de un anión.

Así, los resultados reportados por A. van Geen *et al.*¹⁴ respecto al experimento bajo una atmósfera libre de CO_2 ($P_{\text{CO}_2} \leq 5 \mu\text{atm}$, límite de detección del CO_2 mediante un espectrofotómetro no dispersivo de IR para gases) se utilizaron como referencia experimental para establecer la eficiencia de nuestro sistema de trabajo.

Considerando que el diagrama de zonas de predominio del sistema $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_3^{2-}$ indica que a un $\text{pH} < 6.3$ predomina el H_2CO_3 , en el intervalo de $6.3 < \text{pH} < 10.3$ predomina el HCO_3^- , y que a un $\text{pH} > 10.3$ predomina el CO_3^{2-} ; entonces, para favorecer la formación de ácido carbónico a partir del bicarbonato y carbonato presentes en una suspensión de goetita, ésta se acidula con HClO_4 2 M hasta pH 4 (no menor, pues a $\text{pH} < 3$ ocurren procesos de disolución y descomposición de la goetita);¹¹ posteriormente, y tomando en cuenta que en disolución el ácido carbónico se disocia en agua y dióxido de carbono, mediante un fuerte y prolongado burbujeo de N_2 purificado y humedecido, se puede desplazar con mayor rapidez dicho equilibrio de disociación hacia los productos al remover eficazmente el CO_2 del sistema, descarboxinando así la suspensión de reacción.

Así, para descarboxinar las preparaciones madre de goetita antes de llevar a cabo los experimentos, éstas se acidularon hasta pH 4 con aproximadamente 100 μL de HClO_4 2 M, y se burbujearon durante 24 h con N_2 para uso cromatográfico, purificado y humedecido. Durante todo el experimento se mantiene un flujo constante de N_2 a través de las suspensiones y en los alrededores de las mismas.

Entonces, en un reactor de policarbonato de 250 mL (Nalgene 3140-0250) se colocaron 150 mL de una suspensión de 10 g/L de la preparación de goetita libre de carbonatos, se estableció una $I = 0.1$ M con NaClO_4 como electrolito de fondo y una concentración de $\text{Cr(VI)}_{\text{T}} 5 \times 10^{-6}$ M (donde $[\text{Cr(VI)}]_{\text{T}} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-]$)

Para preparar, por separado, 150 mL de una suspensión de 10 g/L de cada una de las preparaciones de goetita, GOE50 y GOE70, libres de carbonatos, con una $I = 0.1$ M con NaClO_4 como electrolito de fondo y una concentración de $\text{Cr(VI)}_T 5 \times 10^{-6}$ M, se colocaron, en su reactor de policarbonato correspondiente, 1.5 g de goetita, los cuales se agregaron suspendidos en 123 mL (119 g) de la preparación GOE50 ($C_s = 12.2$ g/L, $\rho = 1.033$ g/mL), y en 38.5 mL (37 g) de la preparación GOE70 ($C_s = 38.8$ g/L, $\rho = 1.039$ g/mL). Posteriormente, se añadieron en sendos reactores, 3 mL de una disolución 5 M de NaClO_4 (cuya preparación implicó disolver en un matraz volumétrico de 25 mL, utilizando agua np descarbonatada, 15.6 g de NaClO_4 , Sigma-Aldrich, 98%), y se adicionó agua np descarbonatada hasta completar 150 mL de cada suspensión, las cuales se mantuvieron bajo una agitación magnética vigorosa y un flujo fuerte de N_2 , purificado y humedecido, durante 24 h para asegurar su homogenización sin poner en riesgo su carácter inerte. Habiéndose cumplido dicho intervalo, y sin haberse observado un aumento significativo del pH de las suspensiones, éste se aumentó aproximadamente a pH 7, utilizando para ello 100 μL de una disolución de NaOH 2 M Dilut-it libre de carbonatos (J.T. Baker).

Para agregar el CrO_4^{2-} a la mezcla de reacción en todos los experimentos en los que éste se utilizó como ion de prueba, se utilizó una disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (patrón primario que para secarse se debe calentar 3 h a 120 °C y mantenerse en un desecador bajo vacío), considerando que a bajas concentraciones (menores de 0.1 M) y en un amplio intervalo de pH, el ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), en disolución acuosa, forma el ion cromato ácido (HCrO_4^-) y/o el ion cromato (CrO_4^{2-}), dependiendo del pH del medio, según los equilibrios químicos representativos de las especies de Cr(VI) en disolución (Tabla VI.1).

Es decir, la especiación de los estados de oxidación y estructuras moleculares del cromo en una disolución acuosa depende del pH, de la concentración inicial de dichas especies, y del potencial redox. Por ejemplo, el Cr(VI) en una disolución acuosa puede estar presente como cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), y/o como cromato ácido (HCrO_4^-) (el ácido crómico (H_2CrO_4), el dicromato ácido (HCr_2O_7^-), el tricromato ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$), y el tetracromato ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) sólo han sido detectados en disoluciones de $\text{pH} < 0$ o a concentraciones de Cr(VI) mayores de 1 M), pero podría experimentar su reducción a Cr(III) si se imponen las condiciones adecuadas. Este comportamiento puede describirse cualitativamente considerando el diagrama de Pourbaix presentado en la Figura VI.I.

Tabla VI.1. Reacciones y constantes de equilibrio del cromato en disolución acuosa.

Reacción	Constante de equilibrio *
	pK_a
$H_2CrO_4 \leftrightarrow HCrO_4^- + H^+$	0.74
$HCrO_4^- \leftrightarrow CrO_4^{2-} + H^+$	6.51
	$\log K$
$2 CrO_4^{2-} + 2 H^+ \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$	14.55
$Cr_2O_7^{2-} + OH^- \leftrightarrow HCrO_4^- + CrO_4^{2-}$	
$Cr_2O_7^{2-} + 2 OH^- \leftrightarrow 2 CrO_4^{2-} + H_2O$	
$Na^+ + CrO_4^{2-} \leftrightarrow NaCrO_4^-$	0.71
$K^+ + CrO_4^{2-} \leftrightarrow KCrO_4^-$	0.60

* Datos tomados del Handbook of Chemistry and Physics, Lide, D. R., 88th Edition, CRC, 2007.

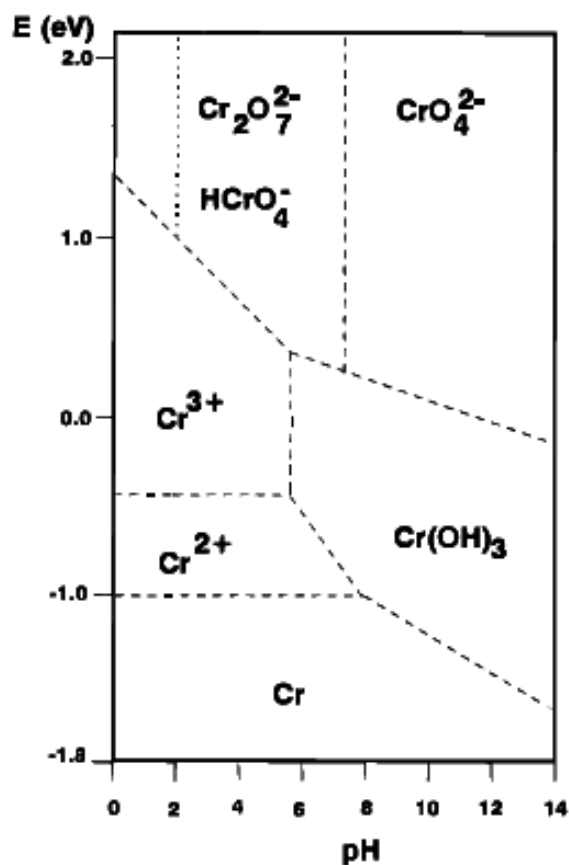


Figura VI.1. Diagrama de Pourbaix en el cual se muestra la especiación del Cr en función del pH y del potencial ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Tomada de Weckhuysen, B. M.; Wachs, I. E.; Schoonheydt, R. A. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3327).

Así, en una disolución acuosa a un $\text{pH} > 7$, como el de nuestras suspensiones de reacción, de las diferentes especies de Cr(VI) que se podrían encontrar en disolución, sólo el cromato es estable, y conforme el pH disminuye, en la región de pH de 2 a 6, el equilibrio puede desplazarse hacia el dicromato si la concentración de Cr(VI) es suficientemente alta.

A partir del diagrama de Pourbaix también puede establecerse que en ausencia de agentes reductores o de un potencial reductor, las especies de Cr(VI) son termodinámicamente estables en el intervalo de pH en el cual las especies de Cr(III) tienden a precipitar como fases poco solubles, por ejemplo $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Por otro lado, a pesar de que las especies de Cr(VI) son oxidantes fuertes, se requiere un medio fuertemente ácido para provocar su reducción a Cr^{3+} , pues el potencial redox depende del pH.

Por lo tanto, considerando que en los experimentos se impuso una concentración total de Cr(VI) de 5×10^{-6} M, la especiación de Cr(VI) en nuestra suspensión de reacción se puede describir cuantitativamente, tal y como se muestra en la Figura VI.2, en la cual se observa que CrO_4^{2-} y HCrO_4^- son la especies acuosas de Cr(VI) dominantes a lo largo de todo el intervalo de pH en el cual se monitoreó la reacción de adsorción de Cr(VI) sobre goetita. El porcentaje de contribución relativa de NaCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y H_2CrO_4 a la especiación de Cr(VI) en dicho intervalo de pH siempre es mucho menor de 1.

Entonces, cuando el pH de las suspensiones se estabilizó, se agregaron 75 μL de una disolución 5×10^{-3} M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (cuya preparación implicó disolver en un matraz volumétrico de 100 mL, utilizando agua np descarbonatada, 147 mg de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, J.T. Baker) para imponer una $[\text{Cr(VI)}]_{\text{T}} = 5 \times 10^{-6}$ M.

Para llevar a cabo el monitoreo de la reacción de adsorción de cromato sobre goetita en el intervalo de pH de 7 a 11, el pH de la suspensión se ajustó a los valores de pH adecuados mediante una disolución de NaOH 2 M Dilut-it libre de carbonatos (J.T. Baker), y, utilizando una pipeta automática, se tomaron alícuotas de 10 mL que se transfirieron a tubos de centrífuga de policarbonato de 50 mL, los cuales, sellados bajo una atmósfera inerte de N_2 gas, se agitaron a 250 rpm (14 G) durante 2 h como tiempo de equilibrio. El volumen preciso de cada una de las muestras se calculó a partir de su masa y la densidad de la suspensión de reacción. Al finalizar el tiempo de agitación, se determinó el pH al equilibrio de todas las muestra bajo agitación magnética fuerte.

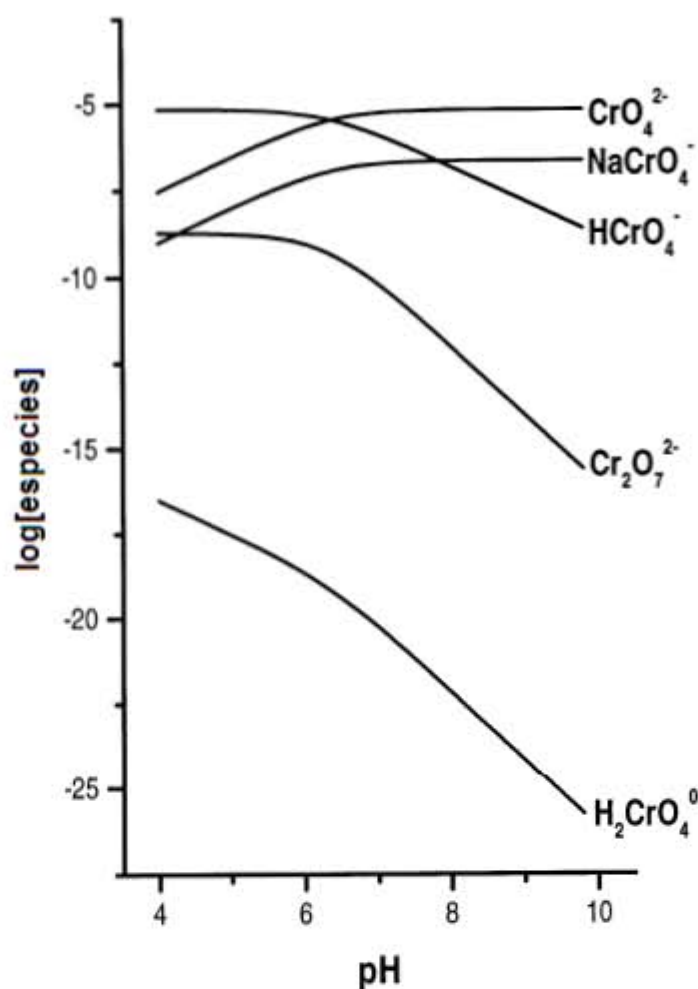


Figura VI.2. Variación de las especies de Cr(VI) en función del pH. $\text{pCr(VI)} = 5.3$. Los cálculos se llevaron a cabo utilizando los datos de la Tabla VI.1.

Inmediatamente después de determinar el pH al equilibrio, las muestras se centrifugaron durante 10 minutos a 3000 rpm (2033 G), para separar el adsorbente de la suspensión y coleccionar los sobrenadantes, los cuales, a su vez, se filtraron a través de membranas de nitrocelulosa de 0.05 μm de diámetro de poro (Swinnex-Gasket, Millipore SX0002501, con membranas de nitrocelulosa Millipore 9004-70-0 *filter type* de 0.05 μm y $d = 25 \text{ mm}$).

La adsorción de cromato sobre goetita en función del pH se monitoreó cuantificando la concentración de Cr(VI) remanente en el sobrenadante de cada una de las muestras, mediante la metodología electroquímica diseñada y propuesta para polarografía diferencial de pulsos (PDP) por Cruz-Mendiola.³⁸ Es decir, la concentración superficial de Cr(VI) sobre goetita, para cada muestra, se calculó como la diferencia entre la concentración total

de Cr(VI) en la suspensión de reacción y la concentración de Cr(VI) en el sobrenadante de la muestra después de 2 h de reacción; la fracción de Cr(VI) adsorbida, se calculó dividiendo la concentración superficial de Cr(VI) sobre goetita para cada muestra entre la concentración total de Cr(VI) en la suspensión.

Se utilizó un polarógrafo Stand VA 694 (Metrohm) acoplado a un procesador de datos Stand VA 693 (Metrohm), con electrodo goteante de mercurio como electrodo de trabajo, con una celda Ag/AgCl como electrodo de referencia y con un electrodo de Pt⁰ como electrodo auxiliar (LAFQA). Para la especiación de Cr(VI) mediante el modo diferencial de pulsos de la polarografía se utiliza como electrolito soporte una disolución amortiguadora de amonio/amoniaco (electrolito amoniacal, 0.25 M NH₄OH, 0.25 M NH₄Cl) al 5% v/v en las muestras, y la cuantificación se lleva a cabo en el intervalo de potencial de -150 a -400 mV ($v_{\text{barrido}} = 20 \text{ mV/s}$; $t_{\text{medición}} = 20 \text{ ms}$; $t_{\text{pulso}} = 40 \text{ ms}$, $U_{\text{paso}} = 10 \text{ mV}$) con $U_{\text{medición}} = 320 \pm 15 \text{ mV}$.

La curva de calibración de Cr(VI) para la PDP se construyó, antes del análisis de las muestras de cada experimento, imponiendo una $I = 0.1 \text{ M}$ con NaClO₄ como electrolito de fondo y un pH 9 para considerar en las lecturas las interferencias en la señal de respuesta debidas a la matriz, y abarcó concentraciones de Cr(VI) de $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ a $5 \times 10^{-6} \text{ M}$.

VI.5. Determinación de la densidad de sitios activos (N_s).

Diferentes estudios respecto al efecto de la concentración de adsorbato muestran que la adsorción de cromato sobre goetita, en un amplio intervalo de pH y de concentraciones de adsorbato y adsorbente, es consistente con las características de una isoterma de tipo Langmuir.³³ Es decir, a un pH que imponga una carga superficial electrostáticamente favorable para la adsorción de un anión sobre la goetita ($\text{pH} \ll \text{pH}_{\text{pcc}}$), y a bajas densidades de adsorción,[‡] la concentración en disolución del adsorbato es pequeña respecto a la concentración del adsorbente y, por lo tanto, el recubrimiento superficial es bajo; entonces, la adsorción de cromato sobre goetita es proporcional a la concentración en disolución del adsorbato (comportamiento de Langmuir). Sin embargo, conforme aumenta la relación adsorbato/adsorbente, se observa una disminución gradual de la fracción adsorbida hasta

[‡] menores a 5% de Γ_{max} , donde Γ es la densidad de adsorción o recubrimiento superficial para un ion específicamente adsorbido sobre una superficie que se define operacionalmente como la cantidad de ion adsorbido por unidad de superficie del adsorbente, $\mu\text{mol/m}^2$

que se alcanza una distintiva e inconfundible saturación de la superficie.

Por lo tanto, es posible determinar la N_s de cada preparación de goetita para la adsorción de cromato, utilizando las condiciones experimentales de máxima saturación superficial establecidas en las isotermas de adsorción de este oxianión sobre goetita reportadas por Measure *et al.*³⁹

La determinación de la N_s , se llevó a cabo con las preparaciones de goetita de 50, 70 y 94 m²/g de A_s . Este procedimiento, se llevó a cabo ocho veces con cada preparación de goetita, para establecer y asegurar, respectivamente, la precisión y reproducibilidad de los resultados obtenidos.

Así, en un reactor de policarbonato de 50 mL, se colocaron 30 mL de una suspensión de 1.8 g/L de la preparación de goetita libre de carbonatos, en la cual, previamente, se impuso una $I = 0.1$ M con NaClO_4 como electrolito de fondo.

Para preparar, por separado, ocho muestras de 30 mL de una suspensión de 1.8 g/L de cada una de las preparaciones de goetita, libres de carbonatos, con una $I = 0.1$ M con NaClO_4 como electrolito de fondo y una concentración de Cr(VI) total de 4×10^{-3} M, se colocaron, en su reactor de policarbonato correspondiente, 54 mg de goetita, los cuales se agregaron suspendidos en 8.6 mL (8.74 g) de la preparación GOE50 ($C_s = 6.25$ g/L, $\rho = 1.013$ g/mL), en 4.1 mL (4.19 g) de la preparación GOE70 ($C_s = 13.25$ g/L, $\rho = 1.027$ g/mL), y en 4.1 mL (4.20 g) de la preparación GOE94 ($C_s = 13.05$ g/L, $\rho = 1.015$ g/mL). Posteriormente, se añadieron en cada uno de los reactores, 1.5 mL de una disolución 2 M de NaClO_4 (cuya preparación implicó disolver en un matraz volumétrico de 25 mL, utilizando agua np descarbonatada, 6.25 g de NaClO_4 , Sigma-Aldrich, 98%) y se adicionó agua np descarbonatada hasta completar 24 mL de cada suspensión (13.8, 18.4 y 18.3 mL para la suspensión de GOE50, GOE70 y GOE94, respectivamente). Aunque el pH de la suspensión de trabajo ya era ácido debido al tratamiento previo que recibió para su descarbonatación, el pH se ajustó rigurosamente a pH 4 utilizando una disolución 2 M de HClO_4 para favorecer, considerando que el pH_{pcc} de la goetita es aproximadamente 9.0, la máxima adsorción del cromato en disolución debido a los efectos electrostáticos. Finalmente, se agregaron en cada reactor 6 mL de una disolución 0.01 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (cuya preparación implicó disolver en un matraz volumétrico de 100 mL, utilizando agua np descarbonatada, 300 mg de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, J.T. Baker) para imponer una $[\text{Cr(VI)}]_{\text{T}} = 4 \times 10^{-3}$ M.

Después de sellar los reactores bajo una atmósfera inerte, éstos se agitaron a 250 rpm (14 G) durante 10 h, considerando que en la literatura se establece que, para cualquier relación cromato/goetita, se alcanza el equilibrio de adsorción después de dicho intervalo de tiempo.³⁹ Finalmente, se midió el pH de las muestras y éstas se centrifugaron durante 10 minutos a 3000 rpm (2033 G), y se filtraron los sobrenadantes a través de membranas de nitrocelulosa de 0.05 μm (Swinnex-Gasket, Millipore SX0002501, con membranas de nitrocelulosa Millipore 9004-70-0 *filter type* de 0.05 μm y $d = 25\text{ mm}$).

La concentración total de Cr(VI) remanente en disolución en cada muestra, se cuantificó mediante espectrofotometría de absorción atómica (EAA), en un espectrofotómetro Varian SPECTR AA110. La curva de calibración de Cr(VI) para la EAA se construyó imponiendo las mismas condiciones de pH y de I que presentaban las muestras, para considerar en las lecturas las interferencias en la señal de respuesta debidas a la matriz, y abarcó concentraciones de Cr(VI) de $1 \times 10^{-4}\text{ M}$ a $5 \times 10^{-3}\text{ M}$.

La concentración superficial de Cr(VI) ($[\text{Cr(VI)}]_{\text{ads}}$) sobre goetita, para cada muestra, se calculó como la diferencia entre la concentración total de Cr(VI) en la suspensión de reacción y la concentración de Cr(VI) en el sobrenadante de la muestra después del tiempo de reacción correspondiente. La densidad de adsorción máxima de cromato sobre goetita ($\Gamma_{\text{cromato}}^{\text{max}}$, *i.e.* los moles de cromato adsorbidos por unidad de área superficial bajo condiciones de máximo recubrimiento superficial), para cada muestra, se calculó dividiendo la $[\text{Cr(VI)}]_{\text{ads}}$ entre la concentración de sólidos impuesta en el experimento y el A_s de la preparación correspondiente.

Finalmente, considerando que bajo condiciones de máxima saturación de la superficie de la goetita, la N_s mínima es la dada cuando se supone que todo el cromato adsorbido, se coordina directamente a los átomos metálicos como un complejo monodentado mononuclear, $[\text{>FeO}(\text{CrO}_3)]^{-1.5}$ (estructura molecular que implica una relación estequiométrica entre el grupo hidroxilo superficial o sitio reactivo y la molécula de adsorbato igual a 1);³³ se calculó dicho parámetro para cada muestra a partir de la $\Gamma_{\text{cromato}}^{\text{max}}$ correspondiente, utilizando el número de Avogadro y la identidad matemática entre m^2 y nm^2 como factores de conversión.

VI.6. Cinética de máxima adsorción.

Con el objeto de estudiar la velocidad de adsorción del cromato en la goetita bajo condiciones de saturación, de confirmar la ausencia de mecanismos no superficiales, y de corroborar los valores obtenidos para la N_s de las preparaciones de goetita GOE50 y GOE70, se llevaron a cabo experimentos de cinética de adsorción bajo las condiciones de saturación más favorables reportadas por Mesuere *et al.*³⁹

Así, se realizó una serie de mediciones de fracción adsorbida de cromato sobre goetita en función del tiempo, a partir de 200 mL de una suspensión de concentración de adsorbente de 1.8 g/L libre de carbonatos, a una $I = 0.1$ M impuesta con NaClO_4 como electrolito de fondo, y a un pH 4 ajustado con una disolución 2 M de HClO_4 . Finalmente, se estableció una concentración de Cr(VI) total de 4×10^{-3} M.

Para descarbonatar las suspensiones de goetita e imponer un pH de máxima saturación, éstas se acidularon hasta pH 4.2 con aproximadamente 500 μL de HClO_4 1.13 M, y se burbujearon durante 24 h con N_2 para uso cromatográfico, purificado y humedecido. Durante todo el experimento se mantiene un flujo constante de N_2 a través de las suspensiones y en los alrededores de las mismas.

Para preparar, por separado, 200 mL de una suspensión de 1.8 g/L de cada una de las preparaciones de goetita, GOE50 y GOE70, libres de carbonatos, con una $I = 0.1$ M con NaClO_4 como electrolito de fondo y una concentración de Cr(VI)_T 4×10^{-3} M, se colocaron, en su reactor de policarbonato correspondiente, 0.36 g de goetita, los cuales se agregaron suspendidos en 59.8 mL (60.6 g) de la preparación GOE50 ($C_s = 6.25$ g/L, $\rho = 1.013$ g/mL), y en 73.6 mL (74.5 g) de la preparación GOE70 ($C_s = 4.9$ g/L, $\rho = 1.011$ g/mL). Posteriormente, se añadieron en sendos reactores, 2.5 g de NaClO_4 (Sigma-Aldrich, 98%) y se adicionó agua np descarbonatada hasta completar 200 mL de cada suspensión (143 y 127 mL para la suspensión de GOE50 y GOE70, respectivamente). Finalmente, se agregaron en cada reactor, 2 mL de una disolución 0.2 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (cuya preparación implicó disolver en un matraz volumétrico de 100 mL, utilizando agua np descarbonatada, 5.9 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, J.T. Baker), para imponer una $[\text{Cr(VI)}]_T = 4 \times 10^{-3}$ M.

El monitoreo de la cinética de adsorción a lo largo de 48 horas, se llevó a cabo tomando muestras de 10 mL de la suspensión de reacción a diferentes tiempos, las cuales se colocaron, bajo una atmósfera inerte, en tubos de centrifuga de policarbonato de 50 mL. El

volumen preciso de cada una de las muestras se calculó a partir de su masa y la densidad de la suspensión de reacción. Las muestras se centrifugaron durante 10 minutos a 3000 rpm (2033 G), y se filtraron los sobrenadantes a través de membranas de nitrocelulosa de 0.05 μm (Swinnex-Gasket, Millipore SX0002501, con membranas de nitrocelulosa Millipore 9004-70-0 *filter type* de 0.05 μm y $d = 25 \text{ mm}$).

La concentración total de Cr(VI) remanente en disolución en cada muestra, se cuantificó mediante espectrofotometría de emisión atómica por plasma inducido (ICP-AES), en un espectrómetro Falcon Thermoelemental IRIS-Intrepid IIXSP (LAFQA). La curva de calibración de Cr(VI) para la ICP-AES, se construyó imponiendo las mismas condiciones de pH y de I que presentaban las muestras, para considerar en las lecturas las probables interferencias en la señal de respuesta debidas a la matriz, y abarcó concentraciones de Cr(VI) de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

La concentración superficial de Cr(VI) ($[\text{Cr(VI)}]_{\text{ads}}$) sobre goetita para cada muestra, se calculó como la diferencia entre la concentración total de Cr(VI) en la suspensión de reacción y la concentración de Cr(VI) en el sobrenadante de la muestra después del tiempo de reacción correspondiente. La $\Gamma^{\text{max}}_{\text{cromato}}$ y la N_s para cada tiempo de reacción se calculan tal y como se describe en la sección VI.5.

VI.7. Adsorción de plomo.

Los experimentos de adsorción de Pb(II) sobre goetita en función del pH, se llevaron a cabo con las preparaciones de goetita de 50, 70 y 94 m^2/g de A_s , dentro de un sistema en equilibrio con el CO_2 atmosférico, pues Villalobos *et al.*³⁴ demostraron que, aunque la especiación superficial de Pb(II) sobre goetita que se predice en presencia de carbonatos (un complejo ternario de esfera interna, el cual explica el aumento observado en la cantidad de carbonato adsorbida en presencia de Pb(II) respecto a un sistema libre de Pb(II)), cambia gradualmente con respecto al sistema en ausencia de carbonatos (complejo mononuclear con configuración de esfera interna), bajo estas condiciones experimentales, el CO_2 atmosférico no afecta la concentración total de Pb(II) adsorbida en la goetita.

Así, en un reactor de policarbonato, se colocaron 200 mL de una suspensión de 5 g/L de la preparación de goetita y se estableció una $I = 0.1 \text{ M}$ con NaNO_3 como electrolito de fondo. El pH de la suspensión se ajustó a 3.0 con una disolución 2 M de HNO_3 , y se

impuso una concentración final de $\text{Pb(II)} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ a partir de una disolución 0.05 M de $\text{Pb(NO}_3)_2$.

Para preparar, por separado, 200 mL de una suspensión de 5 g/L de cada una de las preparaciones de goetita, GOE50, GOE70 y GOE94, con una $I = 0.1 \text{ M}$ con NaNO_3 como electrolito de fondo y una concentración de $\text{Pb(II)}_{\text{T}} 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, se colocaron, en su reactor de policarbonato correspondiente, 1 g de goetita, los cuales se agregaron suspendidos en 161 mL (163 g) de la preparación GOE50 ($C_s = 6.20 \text{ g/L}$, $\rho = 1.012 \text{ g/mL}$), en 131 mL (132.5 g) de la preparación GOE70 ($C_s = 7.69 \text{ g/L}$, $\rho = 1.013 \text{ g/mL}$), y en 131 mL (131.8 g) de la preparación GOE70 ($C_s = 7.80 \text{ g/L}$, $\rho = 1.013 \text{ g/mL}$). Posteriormente, se añadieron en sendos reactores, 10 mL de una disolución 2 M de NaNO_3 (cuya preparación implicó disolver en un matraz volumétrico de 100 mL , utilizando agua np, 17.17 g de NaNO_3 , Sigma-Aldrich, 99%), y se adicionó agua np hasta completar 197 mL de cada suspensión. Esta mezcla de reacción, se mantuvo durante 24 h a $\text{pH } 4$, impuesto mediante la adición de aproximadamente 1 mL de HNO_3 concentrado en cada reactor, bajo una agitación magnética vigorosa, para asegurar su homogenización sin poner en riesgo la naturaleza química de las goetitas. Habiéndose cumplido dicho intervalo, y sin haberse observado un aumento significativo del pH de las suspensiones, éste se disminuyó aproximadamente a $\text{pH } 3$, utilizando para ello $150 \mu\text{L}$ de la disolución de HNO_3 concentrado.

Cuando el pH de las suspensiones se estabilizó, con el objeto de imponer en ellas una $[\text{Pb(II)}]_{\text{T}} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, se agregaron en cada reactor 2 mL de una disolución 0.05 M de $\text{Pb(NO}_3)_2$, cuya preparación en un matraz volumétrico de vidrio de 100 mL implicó disolver en agua np, 1.656 g de $\text{Pb(NO}_3)_2$ (reactivo de alta pureza, J.T. Baker) y 6 mL de HNO_3 concentrado R.A. (J.T. Baker), mediante los cuales se impone un pH menor a 2 , pues si se considera que el pH_{pcc} de los silicatos del vidrio es de aproximadamente 2 , entonces, cualquier disolución de pH mayor a este valor, impone sobre la superficie interna de un matraz de vidrio una carga neta negativa (cuya magnitud aumentará conforme aumente el pH de dicha disolución), provocando que sobre los grupos silicato se adsorba, debido a efectos electrostáticos, cualquier especie cargada positivamente disuelta en la disolución, en este caso las especies catiónicas de Pb(II) , disminuyendo sustancialmente su concentración efectiva en la misma, y en cualquier alícuota que de ella se tome

En la interpretación de los datos de adsorción, se deben considerar los equilibrios que

ocurren tanto en el seno de la disolución como en la interfaz. En el seno de la suspensión de reacción, además de la disociación del agua, también ocurren con constantes de equilibrio conocidas la hidrólisis de las especies de Pb(II) y, debido a que los experimentos se llevan a cabo dentro de un sistema en equilibrio con el CO₂ atmosférico, las reacciones de formación de los complejos acuosos de Pb(II) con carbonato.

Las condiciones experimentales impuestas en este experimento ($\text{pH} < 7$) impiden que ocurra la precipitación del hidróxido y del carbonato de plomo(II), por eso en el análisis no se consideran sendos equilibrios de formación de los precipitados y su correspondiente producto de solubilidad.

Para llevar a cabo el monitoreo de la reacción de adsorción de Pb(II) sobre goetita, en el intervalo de pH de 3 a 7, el pH se aumentó gradualmente empleando la misma disolución de NaOH 2 M Dilut-it libre de carbonatos (J.T. Baker) utilizada en los experimentos de adsorción de cromato. Se tomaron muestras, mediante una pipeta automática, de aproximadamente 10 mL, las cuales se transfirieron a tubos de centrifuga de policarbonato de 50 mL, que se sellaron y se agitaron durante 24 h a 250 rpm (14 G). El volumen preciso de cada una de las muestras, se calculó a partir de su masa y la densidad de la suspensión de reacción. Al finalizar el tiempo de agitación, se determinó el pH al equilibrio de todas las muestras bajo agitación magnética fuerte.

Inmediatamente después de determinar el pH al equilibrio, las muestras se centrifugaron a 3000 rpm (2033 G) durante 10 minutos, para separar el adsorbente de la suspensión y coleccionar los sobrenadantes, los cuales, a su vez, se filtraron a través de membranas de nitrocelulosa de 0.05 μm de diámetro de poro. Los filtrados se acidularon hasta un $\text{pH} < 2$ con 0.1 mL de HNO₃ concentrado, para poder contenerlos en matraces de vidrio de 25 mL sin que ocurra una disminución en la concentración efectiva del Pb(II) acuoso debido a su adsorción sobre los grupos silicato de la superficie interna de los matraces, la cual ocurre a un pH mayor al $\text{pH}_{\text{pcc}}^{\text{silicatos}} = 2$.

La adsorción de plomo sobre goetita en función del pH, se monitoreó cuantificando la concentración total de Pb(II) remanente en el sobrenadante de cada una de las muestras, mediante espectroscopía de absorción atómica en un espectrofotómetro Varian SPECTR AA110, a una longitud de onda de 217 nm. Por lo tanto, la concentración superficial de Pb(II) sobre goetita para cada muestra, se calculó como la diferencia entre la concentración

total de Pb(II) en la suspensión de reacción y la concentración de Pb(II) en el sobrenadante de la muestra después de 24 h de reacción, y la fracción de Pb(II) adsorbida, se calculó dividiendo la concentración superficial de Pb(II) sobre goetita para cada muestra entre la concentración total de Pb(II) en la suspensión.

La curva de calibración de Pb(II) para la EAA se construyó, antes del análisis de las muestras de cada experimento, imponiendo una $I = 0.1$ M con NaNO_3 como electrolito de fondo para considerar en las lecturas las interferencias en la señal de respuesta debidas a la matriz y un $\text{pH} < 2$ para evitar que el Pb(II) en disolución se adsorba a los silicatos del vidrio ($\text{pH}_{\text{pcz}} = 2$), y abarcó concentraciones de Pb(II) de 5×10^{-6} M a 1×10^{-3} M.

VII. Resultados.

VII.1. Caracterización de las suspensiones de goetita.

Las evidencias experimentales y conclusiones presentadas en esta tesis, están basadas en el trabajo llevado a cabo con tres preparaciones de goetita de diferente A_s , sintetizadas previamente mediante la misma metodología básica, de acuerdo a una versión ligeramente modificada del método reportado por Atkinson *et al.*³⁷ La principal diferencia entre los procedimientos de síntesis, consistió en variaciones en la velocidad de adición de la base durante la precipitación inicial de la ferrihidrita, lo cual dio como resultado partículas de diferente tamaño y, por lo tanto, de diferente A_s . A continuación se presentan los resultados de las diferentes técnicas de caracterización que se efectuaron de las muestras de goetita.

VII.1.1. Área superficial específica.

La determinación del A_s de un sólido, es una de las caracterizaciones esenciales en la investigación de reactividad superficial, pues representa un prerequisite para llevar a cabo la interpretación de su comportamiento durante su reacción con una fase o compuesto diferente. En la literatura se describen varios métodos para determinar el A_s , sin embargo, el resultado depende de la técnica utilizada para cuantificarla, siendo el método más común el método BET (*Brunauer, Emmett, y Teller*).¹¹

Los resultados obtenidos a partir de este método dependen fuertemente tanto de las condiciones de purificación y secado que experimentan previamente las muestras, como de las condiciones de desgasificación que se imponen dentro del sistema momentos antes de llevar a cabo el análisis, las cuales implican altas temperaturas y alto vacío. Las condiciones durante el análisis, por lo general, suponen una baja temperatura y un fuerte flujo de nitrógeno o helio. Mediante estos procedimientos, se remueve físicamente el agua adsorbida sobre las muestras, la cual interfiere con la determinación superficial. Sin embargo, temperaturas demasiado elevadas, pueden provocar cambios de fases, especialmente en el caso de materiales poco cristalinos o amorfos, y, por lo tanto, tiempos de desgasificación prolongados a temperaturas moderadas resultan la técnica experimental más adecuada para la determinación del A_s de la goetita mediante el método BET.

Durante el calentamiento al que fueron sujetos diferentes conjuntos de muestras de las tres preparaciones de goetita, GOE50, GOE70 y GOE94, para determinar su densidad y su

Tabla VII.1. Área superficial específica (método N₂-BET) de las preparaciones de goetita.

Goetita	A _s (m ² /g)	A _s reportada (m ² /g)
GOE50	53.4 (±2) (pH = 6.5)	48 (±2) ¹⁴
	50.4 (±2) (pH = 4.0)	
GOE70	70 (±2)	70 (±2) ³⁶
GOE94	94 (±2)	93.7 (±2) ³⁴

concentración de sólidos, se observó que un cambio en el color, del amarillo ocre característico de la goetita a un rojo opaco propio de una hematita no estequiométrica que recién comienza a formarse (fase intermedia entre la goetita y la hematita), ocurrió en un intervalo de temperatura entre 130 y 200 °C, incrementando su valor conforme iba aumentando el tamaño de partícula de las tres diferentes preparaciones. Considerando que el cambio en el color de las muestras de goetita sintética, es un buen indicador de la ocurrencia de un cambio de fase, para evitar que éstos ocurran durante el proceso de desgasificación y afecten la determinación o modifiquen la magnitud del A_s-BET de las preparaciones de goetita, se decidió llevar a cabo dicho proceso durante un tiempo prolongado (12-19 h) a una temperatura moderada (105 °C).

En las determinaciones del A_s mediante el método BET, estos procesos o cambios estructurales se interpretan como una endoterma que ya no es resultado de la desorción de las moléculas de agua previamente adsorbidas, sino consecuencia de la deshidroxilación estructural de las muestras, lo cual ocurre como resultado de la pérdida efectiva de moléculas de agua, e implica forzosamente la pérdida de masa, que evidentemente, se traduce en una pérdida de la linealidad de los datos del método BET debido a un aumento en la porosidad superficial, no así en el A_s.¹³

Las áreas superficiales específicas de las tres preparaciones de goetita se determinaron previamente, también por análisis BET, inmediatamente después de su síntesis y limpieza por diálisis en agua np.^{14,34,36} Se confirmó (Tabla VII.1) que sus áreas superficiales permanecieron constantes al haberse mantenido desde entonces en suspensión acuosa y, por lo tanto, su nombre refleja el A_s medida.

Las gráficas BET, obtenidas para las tres preparaciones de goetita, son lineales en el

intervalo de presión relativa examinado, y los coeficientes de correlación (R^2) de sus regresiones lineales son mayores a 0.9999. La gráfica BET de una muestra de la preparación de goetita GOE50 a pH 6.5 se muestra en la Figura VII.1.

Adicionalmente, la goetita de 50 m²/g no mostró diferencias de A_s -BET después de secarse a partir de suspensiones equilibradas a dos valores de pH diferentes. Una al pH de la suspensión original después de lavarse y dializarse nuevamente (pH = 6.5, Figura VII.2), y otra a pH = 4, después de remover el CO₂ de la suspensión mediante el burbujeo de N₂ gas durante varias horas a dicho pH (Figura VII.2).

Esto sugiere que las diferencias en el A_s entre las preparaciones de goetita son reales y no se deben a la ocurrencia de artefactos durante el proceso de secado, relacionados con la posible agregación de partículas más pequeñas, pues a pH 4, las partículas de goetita

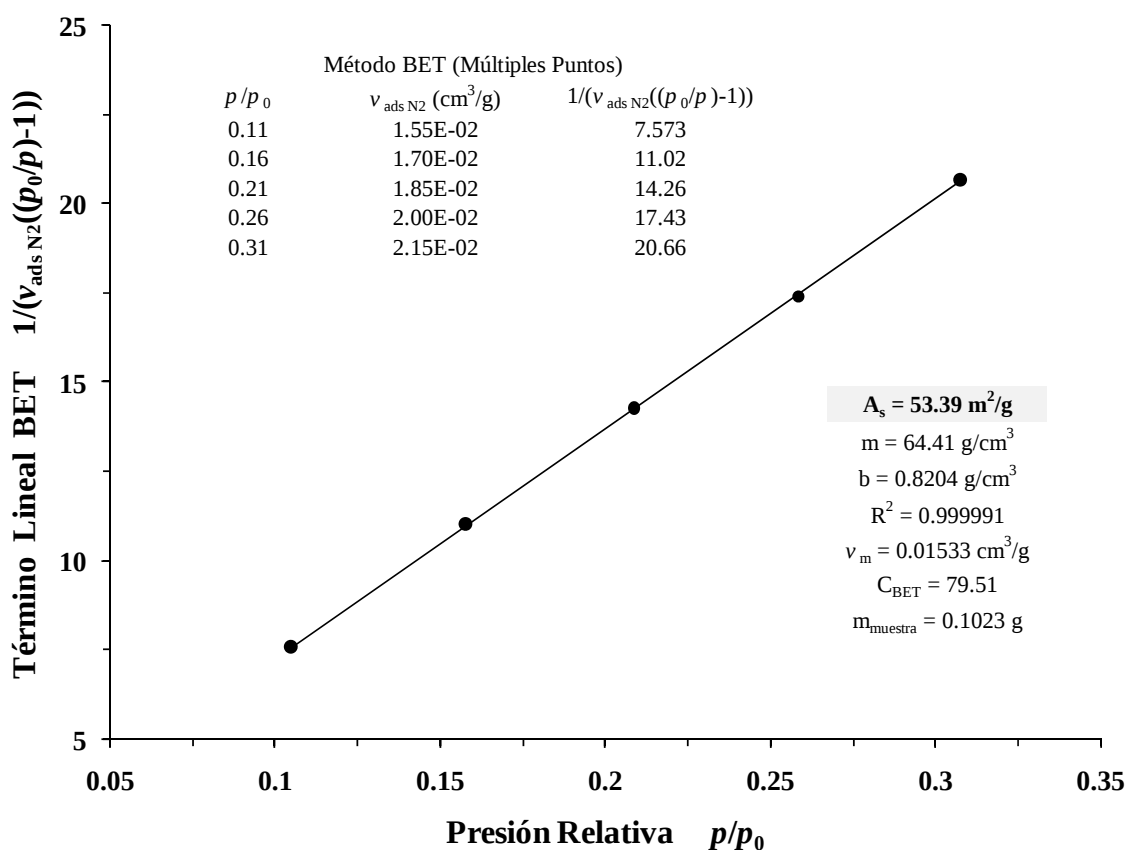


Figura VII.1. Gráfica BET de una muestra de la preparación de goetita GOE50 contenida en una suspensión a pH 6.5, burbujeada durante 12 h con N₂ cromatográfico (99.999% puro), y secada a 105 °C durante 24 h. El proceso de desgasificación de la muestra seca se llevó a cabo a 105 °C con Ar como gas acarreador.

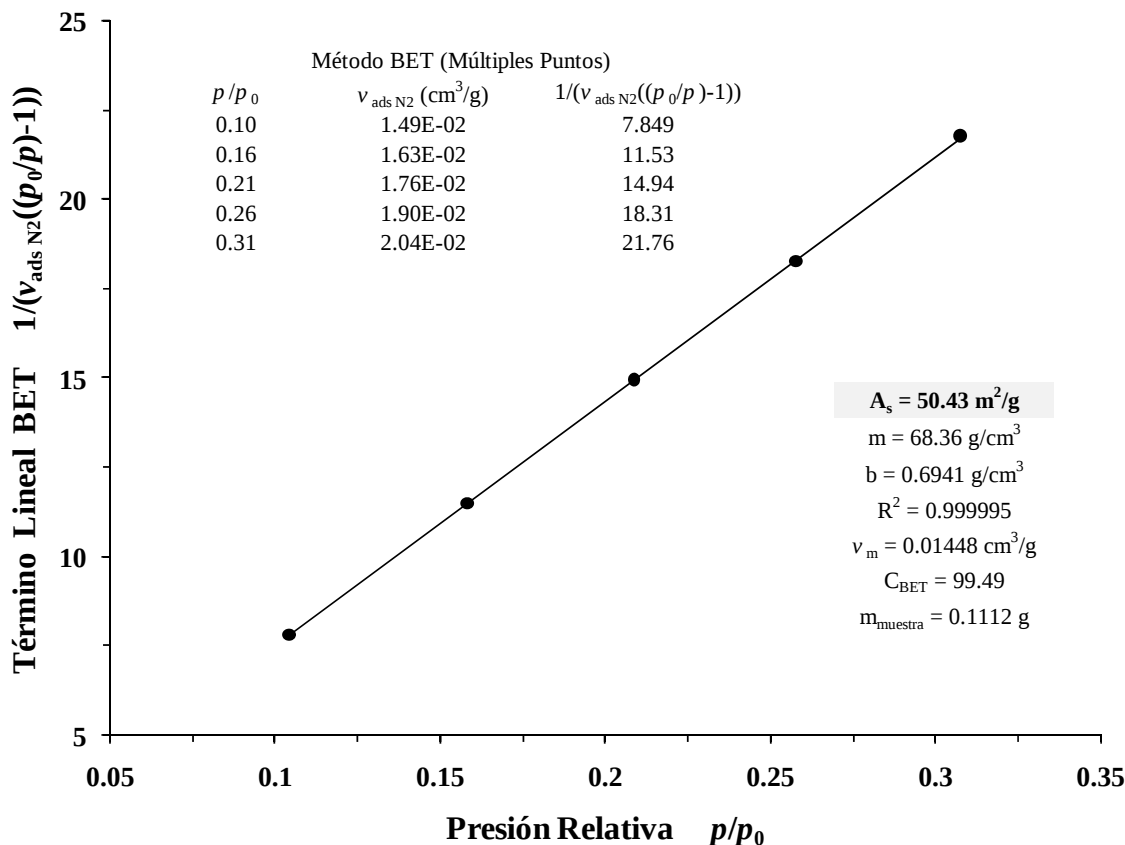


Figura VII.2. Gráfica BET de una muestra de la preparación de goetita GOE50 contenida en una suspensión a pH 4.0, burbujeada durante 12 h con N₂ cromatográfico (99.999% puro), y secada a 105 °C durante 24 h. El proceso de desgasificación de la muestra seca se llevó a cabo a 105 °C con Ar como gas acarreador.

presentan una gran carga positiva en su superficie ($\text{pH}_{\text{pznp}} \approx 9.0$),¹² y por lo tanto, se deben repeler fuertemente unas a otras y permanecer desagregadas.

VII.1.2. Naturaleza química y estabilidad cristalográfica.

La goetita sintética resulta especialmente útil como un sistema modelo en estudios de adsorción relevantes a la ciencia de suelos y a la ciencia y tecnología ambiental. Es, ciertamente, termodinámicamente estable a temperatura ambiente, y aunque su conversión espontánea a hematita, en ambientes secos, es lo suficientemente lenta como para no considerar cualquier cambio sustancial a lo largo de los tiempos típicos de los experimentos en el laboratorio, se utilizó DRX de polvos para confirmar la naturaleza química y comprobar la ausencia de trazas de hematita en las preparaciones de goetita.

Los patrones de DRX de polvos de las tres preparaciones de goetita se muestran en la

Figura VII.3. Los principales picos (en el espacio d o interplanar), su intensidad relativa y el índice de Miller al que corresponden se muestran en la Tabla VII.2.

La DRX de polvos, confirmó que las tres preparaciones de trabajo, GOE50, GOE70 y GOE94, son goetitas bien cristalizadas, con los mismos picos de difracción que la goetita reportada en el ICDD,[‡] sin evidencias que indiquen la presencia de hematita u otras fases de los óxidos de hierro en las muestras, ni la ocurrencia de un proceso de sustitución catiónica en alguna de ellas. La relación señal/ruido, en los difractogramas de las tres muestras, resultó ser bastante baja, por lo cual no se consideró apropiado calcular las dimensiones de su celda unitaria, y se recomienda llevar a cabo el mismo estudio, pero con una fuente de cobalto para obtener una mayor resolución de las señales de DRX. Los valores de intensidad relativa, dados en la Tabla VII.2, indican que los cristales de goetita dentro de cada una de las muestras se encontraban orientados aleatoriamente.¹¹

En los óxidos de hierro, las diferencias en el ensanchamiento de ciertas reflexiones se deben a un diferente grado de desarrollo de planos y caras cristalinas perpendiculares a las

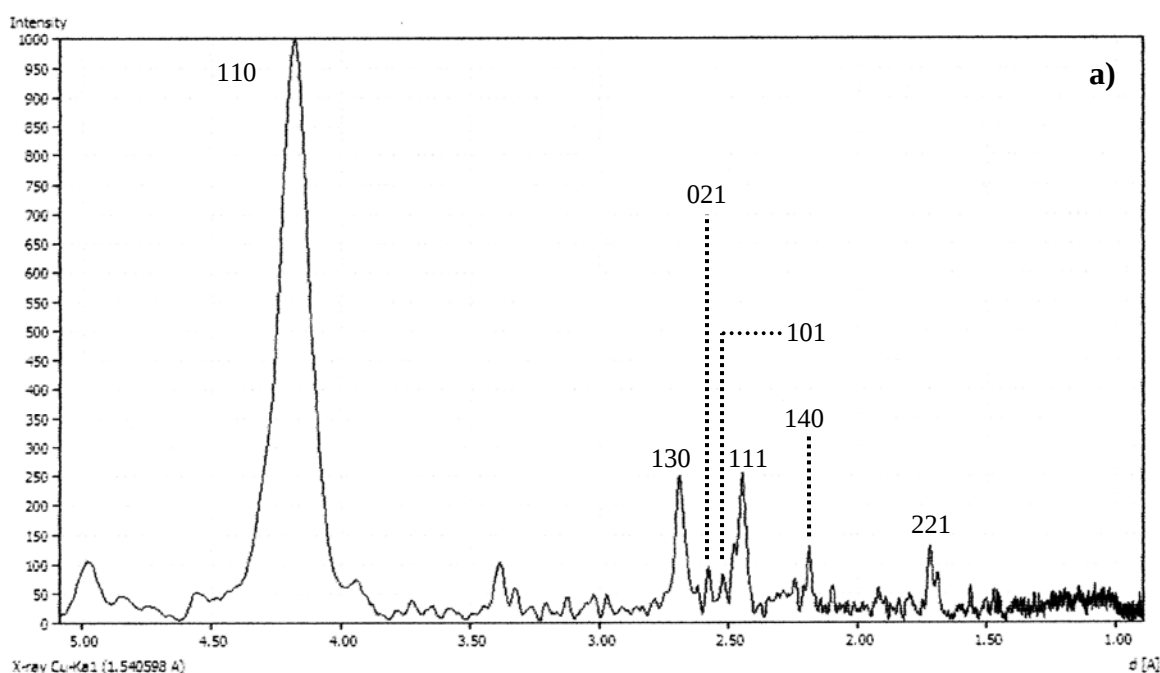


Figura VII.3. Difractogramas de rayos X de polvos de las preparaciones de goetita: a) GOE 50; b) GOE70; c) GOE94 (Software: Match! Crystal Impact, Bonn, Germany).

[‡] PCPDFWIN Version 2.0: Powder Diffraction File, PDF # 29-713, International Centre for Diffraction Data, PA, 1998.

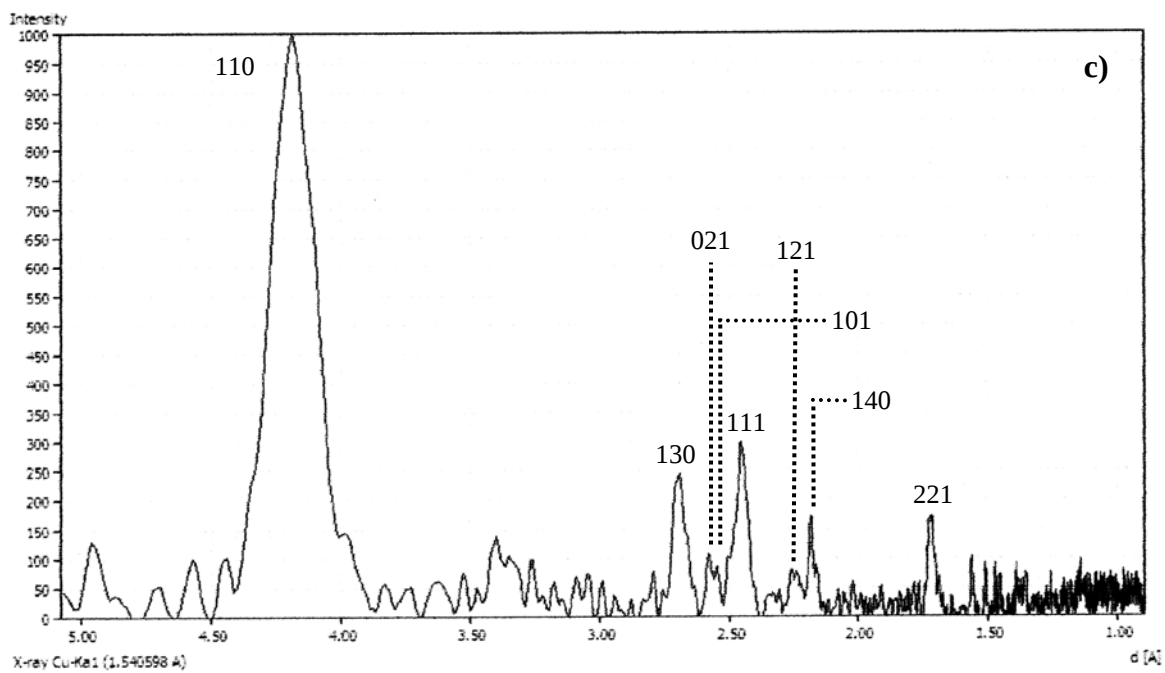
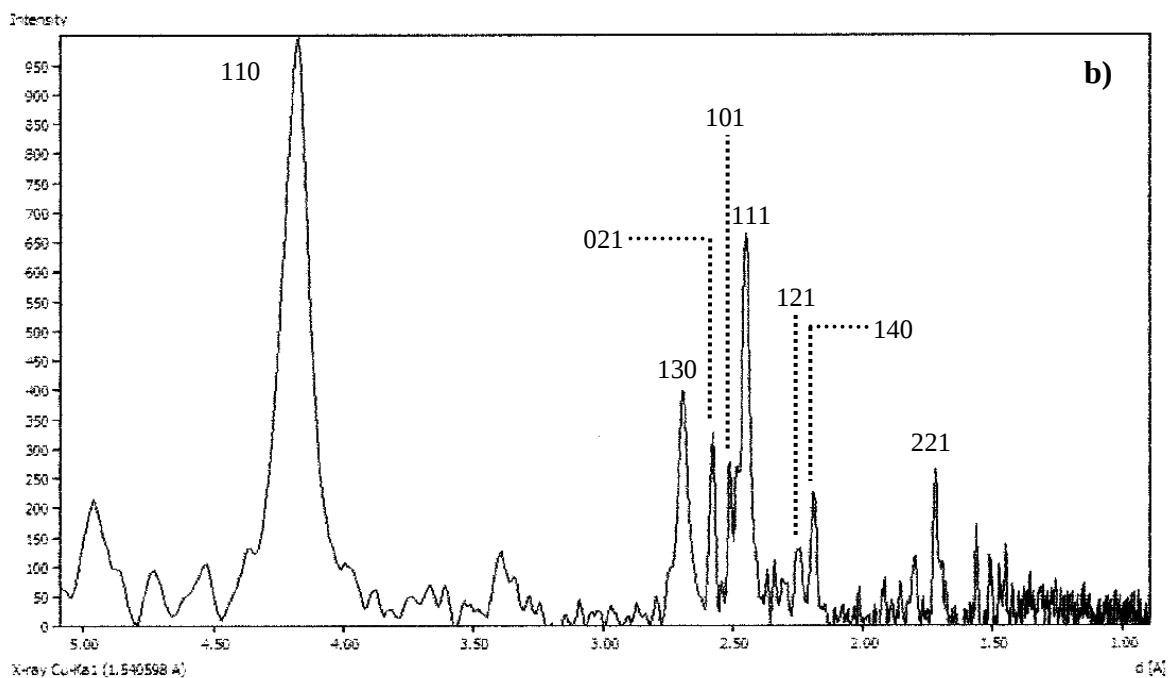


Figura VII.3. Difractogramas de rayos X de polvos de las preparaciones de goetita: a) GOE 50; b) GOE70; c) GOE94 (Software: Match! Crystal Impact, Bonn, Germany).

Tabla VII.2. Principales picos en la difracción de rayos X de las preparaciones de goetita.*

GOE50			GOE70			GOE94		
d (Å)	I/I ₀ %	hkl	d (Å)	I/I ₀ %	hkl	d (Å)	I/I ₀ %	hkl
4.97	10	020	4.96	23	020	4.95	12	020
4.18	100	110	4.18	100	110	4.18	100	110
3.39	10	120	3.39	13	120	3.40	13	120
2.69	25	130	2.69	40	130	2.69	24	130
2.58	9	021	2.58	32	021	2.58	10	021
2.52	9	101	2.51	27	101	2.54	8	101
2.49	35	111	2.45	66	111	2.45	30	111
2.24	7	121	2.24	15	121	2.24	8	121
2.19	12	140	2.19	24	140	2.18	16	140
1.72	13	221	1.72	28	221	1.72	17	221
			1.56	18	151,160			

*Los valores que se registran con un estilo de fuente normal corresponden a planos superficiales que corren paralelos al eje largo de los cristales aciculares de goetita; aquellos que se destacan con un estilo de fuente cursiva indican planos superficiales terminales.

direcciones estructurales dominantes, por lo cual proporcionan información cualitativa respecto a la forma cristalina. A partir de los valores de intensidad relativa reportados en la Tabla VII.2, se puede establecer que la presencia de planos terminales es mayor en la GOE70 que en la GOE50 y GOE94, en las cuales, si bien se observa un abundancia considerable del plano terminal (111), su relación I_{110}/I_{111} es mayor y, aparentemente, predominan los planos superficiales que crecen paralelos al eje acicular.

Durante el crecimiento cristalino de las partículas de goetita sintética, el conjunto de caras (001) (paralelas a la dirección [001], a lo largo de la cual se van adicionando las unidades estructurales de crecimiento), se desarrollan mucho más rápido, y conforme va aumentando su longitud en la dirección *c* y su grosor en una dirección perpendicular, dan lugar, consecuentemente, a una mayor abundancia de los planos característicos de sus terminaciones. Los reportes cristalográficos, indican que los cristales de goetita que se desarrollan fundamentalmente con terminaciones y bordes irregulares, dominados principalmente por caras (021) y (111), como es el caso de la GOE70, contienen

subunidades paralelas o *dominios* que se extienden a lo largo del eje acicular y son separados por pequeñas fisuras.

Por otro lado, la relación I_{110}/I_{111} , refleja el grado de orientación de cristales aciculares paralelos a una superficie plana irradiada. Considerando que la tendencia de orientación de éstos cristales aumenta conforme aumenta el tamaño de las agujas, el alto valor de esta relación para la muestra de GOE50 es consecuencia obvia del mayor tamaño de sus cristales (ver Sección VII.1.3) y de su pronunciada elongación a lo largo del eje *c*, sin que esto implique necesariamente una menor abundancia relativa de planos terminales o que los cristales de esta preparación no contengan dominios. Para la GOE94, el alto valor de la misma relación de intensidades, comparable al de la GOE50, se debe a que en las primeras etapas de su crecimiento, los cristales de goetita desarrollan primero su grosor en las dirección *a*, pues como ya se mencionó anteriormente, los planos paralelos a la dirección [001] se desarrollan mucho más rápido y, por lo tanto, la morfología de las partículas de esta preparación (de longitud < 100 nm, ver Sección VII.1.3) presenta una preponderancia marcada de estas caras, especialmente del plano superficial (110).

El ensanchamiento del pico correspondiente al plano superficial (110), que se observa en el patrón de difracción de la preparación GOE94 (Figura VII.3.c), es consecuencia del tamaño de sus cristales, los cuales, al ser más pequeños, muestran un menor desorden interno pero una mayor tensión estructural que los cristales de las preparaciones GOE50 y GOE70 y, por lo tanto, el mayor ensanchamiento de sus señales debido a su reflexión no es propiamente consecuencia de una baja cristalinidad (*i.e.* a menor tamaño de partícula, mayor ensanchamiento de las líneas de difracción).

VII.1.3. Relación tamaño de partícula/área superficial específica.

Considerando que la morfología de cristales aciculares, característicos de las preparaciones de goetita, se puede determinar mediante el análisis de micrografías electrónicas,^{16-18,24} la MEB se utilizó para confirmar que el tamaño y la morfología de los cristales de goetita de las tres preparaciones de trabajo, son consistentes con los valores de A_s -BET (N_2) determinados para cada preparación.

Para llevar a cabo este análisis, a las muestras de goetita seca se les aplicó un recubrimiento fino con oro, el cual es un procedimiento estándar para la obtención de

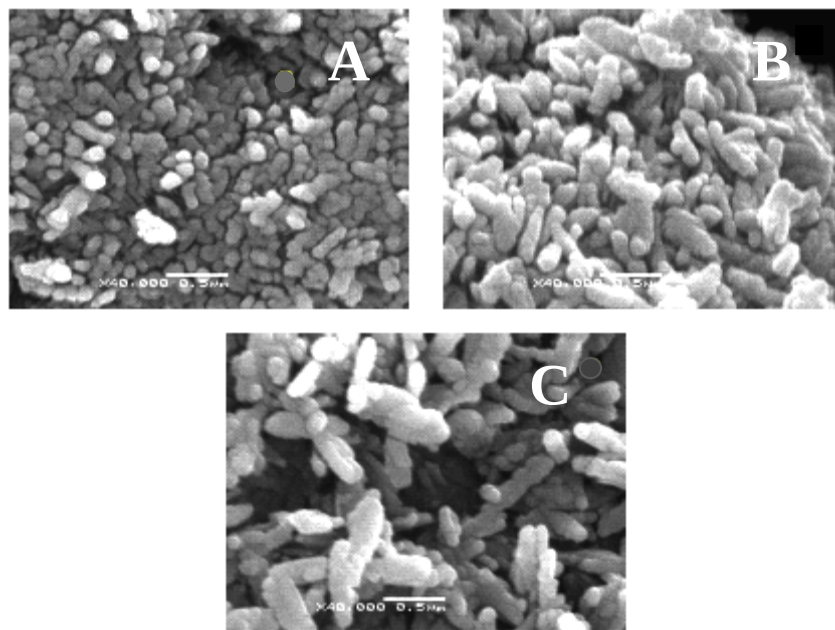


Figura VII.4. Micrografías electrónicas de barrido (X 40,000) de las tres preparaciones diferentes de goetita sintetizadas mediante ligeras modificaciones del método de Atkinson *et al.** (A) GOE94, $a_s = 94 \text{ m}^2/\text{g}$; (B) GOE70, $a_s = 70 \text{ m}^2/\text{g}$; y (C) GOE50, $a_s = 50 \text{ m}^2/\text{g}$. Tomadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6360LV, después de recubrir las muestras con oro mediante un recubridor iónico (*fine coat ion sputter*) JEOL JFC-1100, ambos del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM (CU).

micrografías de MEB de muestras biológicas y materiales no conductores, pues una delgada capa de un material conductor, previene que la muestra adquiera una carga estática a lo largo del análisis, pues ésta induce una deflexión del haz de electrones, obteniéndose imágenes de pobre calidad.¹⁶

En la Figura VII.4, se muestran micrografías electrónicas de barrido con 40000x magnificaciones de las tres preparaciones de goetita. En cada una de las imágenes de goetita se observa una cierta homogeneidad en cuanto al tamaño de partícula se refiere, aunque en los tres casos, se puede observar cierta variabilidad, es decir, se encuentran partículas de diferente tamaño. Otros autores han reportado la misma dispersión respecto al tamaño de partícula en las preparaciones de goetita sintética.^{16,27}

La inspección cuidadosa de las micrografías electrónicas permite distinguir a las partículas unas de otras. Se observan nítidamente las formas aciculares esperadas, con una evidente tendencia inversa entre el tamaño de partícula y el A_s . La GOE94, con la mayor A_s ($94 \text{ m}^2/\text{g}$), muestra los tamaños más pequeños, aproximadamente $0.1 \mu\text{m}$, con formas de partícula casi esféricas en algunos casos (Figura VII.4A). En contraste, la GOE50, con la menor A_s ($50 \text{ m}^2/\text{g}$), muestra los mayores tamaños de partícula, con cristales de tamaños

mayores incluso a 0.5 μm de longitud, y partículas claramente aciculares (Figura VII.4C). Sin embargo, se puede observar que las partículas de esta última preparación, muestran una morfología áspera, compuesta al parecer por partículas más pequeñas de crecimiento interno, unidas a lo largo del eje de las agujas, tal vez constituidas por cristales de muchos dominios cristalinos enlazados mediante defectos superficiales. La longitud promedio de las partículas de la preparación de goetita GOE50, está en el mismo orden de la longitud reportada en la literatura para preparaciones de goetita de A_s de 49 y 45 m^2/g .^{16,27}

Las partículas de la preparación de goetita GOE70 también presentan una forma predominantemente acicular pero con tamaños menores a 0.3 μm . Finalmente, las de la GOE94 muestran, en general, una longitud menor a 100 nm, magnitud adecuada para considerarlas en la categoría de las nanopartículas.

VII.2. Adsorción de cromato.

Los experimentos de A. van Geen *et al.*¹⁴, de adsorción de cromato sobre la goetita de A_s de 50 m^2/g , se utilizaron como referencia experimental y prueba independiente de la exactitud y reproducibilidad de nuestro sistema de reacción, confirmando la presencia de una atmósfera inerte debida a la técnica de exclusión del CO_2 implementada.

Considerando que las especies carbonato disueltas, afectan el comportamiento de adsorción del Cr(VI) sobre goetita, reduciendo significativamente sus contornos de adsorción hacia valores de pH más bajos debido a que: 1) inicialmente se establece entre sendos aniones una competencia por los sitios activos superficiales, y 2) una vez adsorbidos, se establece en la interfaz una fuerte repulsión hacia las especies aniónicas como consecuencia de efectos electrostáticos debidos al potencial negativo que adquiere la superficie de la goetita;¹⁴ los experimentos de adsorción de Cr(VI) , se llevaron a cabo bajo una atmósfera inerte y en una disolución libre de carbonatos.

En todas las muestras, el cambio de pH después del periodo de equilibrio, fue menor a 0.5 unidades de pH, y se observó que la magnitud de esta diferencia, disminuye conforme aumenta el pH y, consecuentemente, disminuye la fracción adsorbida de Cr(VI) . La observación anterior se justifica si se considera que el mecanismo de adsorción de las especies de Cr(VI) sobre goetita, con el que se han obtenidos mejores resultados en la descripción y modelación de los datos experimentales, implica la protonación de los grupos

hidroxilo de los sitios superficiales (Fe-OH) y provoca: 1) su salida como moléculas de agua, con la consecuente formación de un complejo superficial de esfera interna entre el cromato y los átomos de Fe(III) expuestos en la superficie, ó 2) la formación de un complejo de esfera externa, al permanecer los grupos hidroxilo protonados unidos a sus respectivos átomos de Fe(III) en los sitios activos (Fe-OH₂⁺). Así, en cualquiera de los dos casos, es decir, ya sea que el mecanismo de adsorción de cromato sobre goetita implique la formación de un complejo de esfera interna o un complejo de esfera externa, ambos procesos requieren la participación equivalente de protones. Por lo tanto, cuanto menor sea la cantidad de cromato que se adsorba a la superficie de la goetita, menor será la cantidad de protones que se tomarán del medio de reacción para la formación de los complejos superficiales y, consecuentemente, menor será el cambio en el pH después de alcanzar el equilibrio. Recientemente, Fendorf *et al.*,^{33,40} reportaron, a partir de un estudio de especiación de los complejos superficiales por espectroscopía EXAFS y otro cinético utilizando una técnica de salto de presión, que la adsorción de cromato sobre la superficie de goetita, ocurre mediante un mecanismo de complejación de esfera interna.

Los datos de adsorción de cromato en función del pH, sobre dos preparaciones diferentes de goetita, GOE50 y GOE70, en un sistema libre de CO₂ y fuerza iónica 0.1 M impuesta con NaClO₄, así como los datos reportados por A. van Geen *et al.*¹⁴ para la GOE50 bajo las mismas condiciones experimentales, se muestran en la Figura VII.5.

La Figura VII.5 muestra, para ambas preparaciones de goetita, que la fracción adsorbida del adsorbato disminuye conforme aumenta el pH de la suspensión, comportamiento característico de la envoltura de adsorción de un oxianión como el CrO₄²⁻, a bajas concentraciones en disolución y sobre un adsorbente como la goetita (la proporción de CrO₄²⁻/goetita añadida corresponde a 5x10⁻⁷ moles de Cr(VI)/g de goetita, ó a 4.44x10⁻⁵ moles de Cr(VI)/mol de Fe, ó a 1x10⁻⁸ y 7.1x10⁻⁹ mol Cr(VI)/m² para la GOE50 y GOE70, respectivamente).

Dichos contornos de adsorción, estudiados en ausencia de carbonato, se encuentran entre valores de pH de 8 y 11. La observación más interesante de la figura VII.5, es la diferencia entre las curvas de adsorción de las dos goetitas, GOE50 y GOE70, en las que se observa que para cualquier valor de pH mayor al de adsorción total (aproximadamente pH 7) y

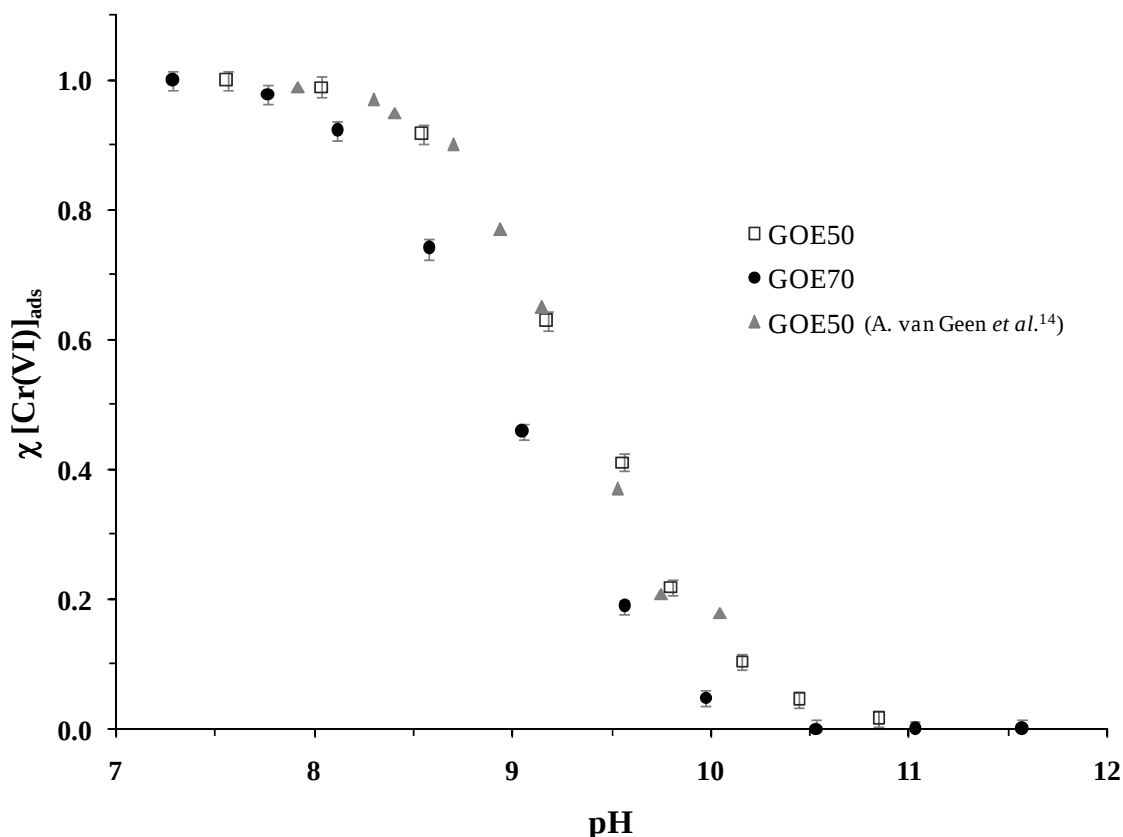


Figura VII.5. Fracción de Cr(VI) total adsorbido sobre goetita en función del pH y bajo una atmósfera libre de CO₂, para 10 g/L de goetita en $I = 0.1$ M NaClO₄ y $[\text{Cr(VI)}]_{\text{T}} = 5 \times 10^{-6}$ M.

menor al de desorción total (a partir de pH 11), la fracción adsorbida de Cr(VI) sobre goetita es siempre mayor para la preparación GOE50 que para la GOE70. Esto resulta evidente si se considera el pH de 50% de adsorción (pH₅₀) del cromato, que se obtiene cualitativamente, el cual disminuye de pH₅₀ ≈ 9.4 para la goetita de 50 m²/g a pH₅₀ ≈ 9.1 para la goetita de 70 m²/g.

VII.3. Determinación de la densidad de sitios activos (N_s).

En la Tabla VII.5, se muestran los resultados de las concentraciones máximas adsorbidas de Cr(VI) sobre las preparaciones de goetita GOE50, GOE70 y GOE94 (Tabla VII.3: normalización por unidad de masa de adsorbente añadido; y Tabla VII.4: normalización por unidad de superficie expuesta del adsorbente), convertidas a densidades mínimas superficiales de sitios activos hacia el cromato. Debido a que no se tiene certeza si, bajo estas concentraciones de saturación de superficie, se forma en la superficie

Tabla VII.3. Concentraciones máximas adsorbidas de Cr(VI) sobre las preparaciones de goetita GOE50, GOE70 y GOE94. Normalización con base en la cantidad de adsorbente.*

Muestra	GOE50 [Cr(VI)] ^{max} _{ads} (mmol/g) ± 0.03	GOE70 [Cr(VI)] ^{max} _{ads} (mmol/g) ± 0.03	GOE94 [Cr(VI)] ^{max} _{ads} (mmol/g) ± 0.03
1	0.35	0.27	0.26
2	0.37	0.25	0.25
3	0.36	0.25	0.22
4	0.38	0.25	0.23
5	0.36	0.29	0.26
6	0.37	0.28	0.23
7	0.36	0.27	0.23
8	0.36	0.27	0.24

*Condiciones de reacción: C_s = 1.8 g/L, I = 0.1 M NaClO₄, pH = 4, [Cr(VI)]_T = 4x10⁻³ M.

Tabla VII.4. Concentraciones máximas adsorbidas de Cr(VI) sobre las preparaciones de goetita GOE50, GOE70 y GOE94. Normalización con base en el área superficial.*

Muestra	GOE50 [Cr(VI)] ^{max} _{ads} (μmol/m ²) ± 0.64	GOE70 [Cr(VI)] ^{max} _{ads} (μmol/m ²) ± 0.41	GOE94 [Cr(VI)] ^{max} _{ads} (μmol/m ²) ± 0.31
1	7.81	3.85	2.76
2	8.24	3.64	2.65
3	8.01	3.63	2.38
4	8.38	3.55	2.49
5	7.99	4.16	2.78
6	8.13	4.01	2.45
7	8.01	3.79	2.47
8	8.08	3.91	2.58

*Condiciones de reacción: C_s = 1.8 g/L, I = 0.1 M NaClO₄, pH = 4, [Cr(VI)]_T = 4x10⁻³ M.

predominantemente, un complejo de Cr(VI) monodentado o uno bidentado binuclear, se consideró el primer caso como indicativo de una N_s mínima, o el doble de estos valores (para el segundo caso), como una N_s máxima.

Tabla VII.5. Densidad de sitios activos (N_s) mínima hacia el cromato de las preparaciones de goetita GOE50, GOE70 y GOE94.

Muestra	GOE50			GOE70			GOE94		
	N_s (s.a./nm ²)	s	S	N_s (s.a./nm ²)	s	S	N_s (s.a./nm ²)	s	S
1	4.70	0.41	0.09	2.32	0.27	0.11	1.66	0.20	0.12
2	4.96	0.41	0.08	2.19	0.26	0.12	1.60	0.21	0.13
3	4.82	0.41	0.08	2.18	0.27	0.12	1.43	0.20	0.14
4	5.05	0.41	0.08	2.14	0.26	0.12	1.50	0.20	0.13
5	4.81	0.41	0.09	2.50	0.29	0.12	1.67	0.20	0.12
6	4.90	0.41	0.08	2.42	0.26	0.11	1.47	0.20	0.14
7	4.82	0.31	0.06	2.28	0.18	0.08	1.49	0.15	0.10
8	4.87	0.32	0.07	2.36	0.19	0.08	1.56	0.14	0.09
x	4.87	0.39	0.08	2.30	0.25	0.11	1.55	0.19	0.12

El valor promedio del recubrimiento superficial máximo, $\Gamma_{\text{cromato}}^{\text{max}}$, obtenido para cada una de las preparaciones de goetita, GOE50, GOE70 y GOE94, es de 8.08 ± 0.64 , 3.82 ± 0.41 , y $2.57 \pm 0.31 \mu\text{mol/m}^2$, respectivamente.

El valor promedio de N_s hacia el cromato, obtenido para cada una de las preparaciones de goetita: GOE50, GOE70 y GOE94; es de 4.87 ± 0.39 , 2.30 ± 0.25 , y 1.55 ± 0.19 s.a./nm², respectivamente. Estos valores, son significativamente mayores que la ocupación de sitios establecida mediante la mayor adsorción de protones determinada experimentalmente. El valor obtenido para GOE50 se aproxima al valor cristalográfico asumido con base en una relación 9/1 de los planos (110)/(001).¹²

A partir de los resultados presentados en la Tabla VII.5, se puede establecer que la N_s mínima hacia la adsorción de cromato, aumenta conforme disminuye el A_s de la goetita.

VII.4. Cinética de máxima adsorción.

La Figura VII.6, ilustra los resultados obtenidos mediante los experimentos de cinética de máxima adsorción de cromato sobre las preparaciones de goetita GOE50 y GOE70. Como la adsorción de cromato aumenta conforme disminuye el pH, los datos se colectan a

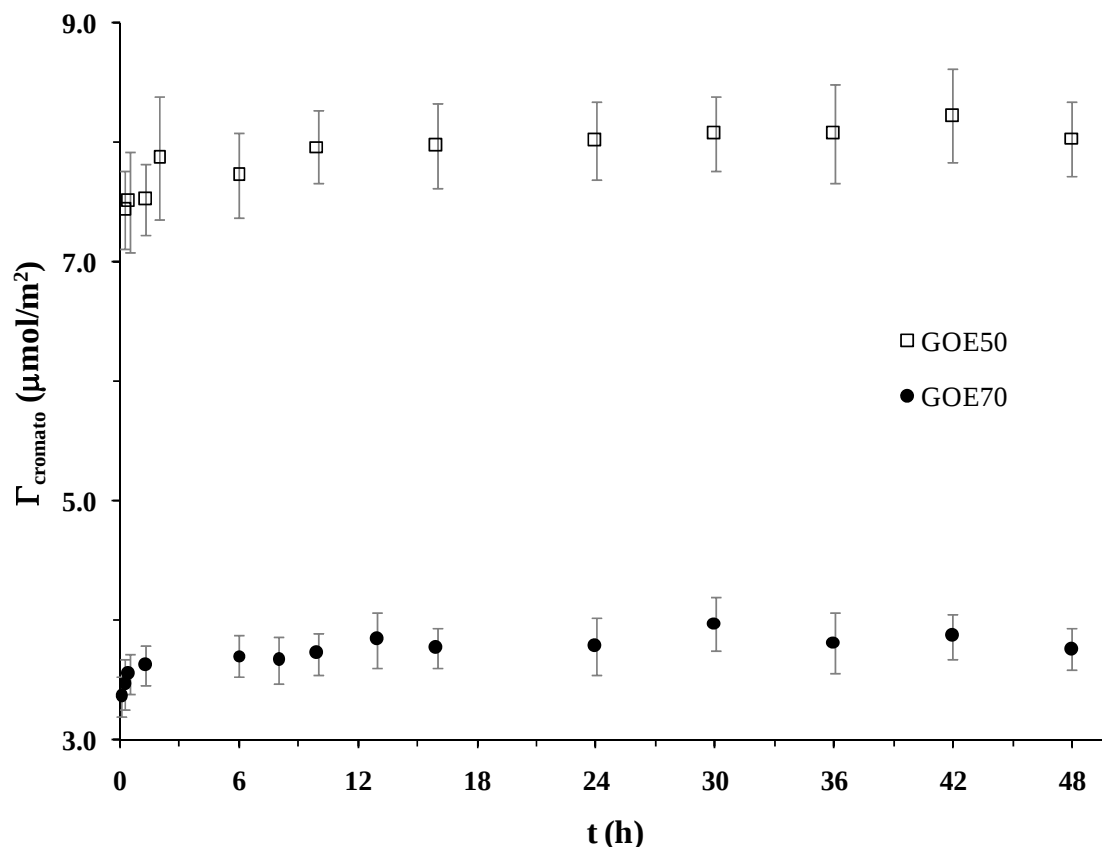


Figura VII.6. Cinética de adsorción de cromato sobre goetita bajo condiciones de máxima saturación superficial ($C_s = 1.8 \text{ g/L}$, $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$, $\text{pH} = 4.2$, $[\text{Cr(VI)}]_T = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$).

pH 4.2 y bajo condiciones de saturación superficial para asegurar la máxima adsorción. Aunque se obtienen con una definición regular, la forma de las curvas presentadas en esta figura, es la mostrada por este oxianión bajo las diferentes condiciones experimentales reportadas previamente.^{39,40}

El proceso de adsorción es muy rápido, y el sistema prácticamente alcanza el valor del recubrimiento superficial de cromato al equilibrio en los primeros minutos. Después de este proceso rápido, la adsorción de cromato sobre goetita ocurre a una velocidad mucho menor y fue posible estudiar su magnitud y comportamiento respecto al tiempo durante 48 horas. Con nuestro sistema experimental, no fue posible obtener datos cinéticos a tiempos de reacción menores a 5 minutos, pero sí en el intervalo de 5 – 120 minutos.

El recubrimiento superficial de cromato (Γ_{cromato}), en cada preparación, parece aproximarse a su límite a partir de un tiempo de reacción $t = 10$ horas, tal y como se observa en la Figura VII.6, lo cual coincide con lo establecido por Mesuere *et al.*³⁹, quienes

reportaron que el equilibrio de adsorción de cromato sobre goetita, se alcanza dentro de dicho intervalo para cualquier relación adsorbato/adsorbente. El $\Gamma_{\text{cromato}}^{\text{max}}$, calculado como el promedio del recubrimiento superficial a partir del tiempo de equilibrio, es de 8.05 ± 0.35 y $3.82 \pm 0.21 \mu\text{mol/m}^2$ para la GOE50 y GOE70, respectivamente. Además, al no observarse en la cinética de máxima adsorción curvas de diferente pendiente, se confirma la ausencia de mecanismos no superficiales (de incorporación del adsorbato al interior de la estructura cristalina del adsorbente) en las primeras 48 horas de la reacción de adsorción de cromato sobre goetita.

A partir de la magnitud del $\Gamma_{\text{cromato}}^{\text{max}}$, determinada experimentalmente para las dos preparaciones de goetita, bajo las mismas condiciones de máxima saturación superficial, volumen y concentración de sólidos, se puede establecer que la reactividad de la goetita hacia el cromato, normalizada por unidad de superficie del adsorbente, es mayor, a cualquier tiempo de reacción, para la goetita de menor A_s (*i.e.* de la cual se encuentra expuesta en la suspensión una menor superficie reactiva).

La Figura VII.7, muestra los valores de N_s obtenidos respecto al tiempo de reacción, los cuales se calculan suponiendo que todo el cromato adsorbido por unidad de superficie ($\Gamma_{\text{cromato}}^{\text{max}}$), se enlaza a los sitios activos mediante un complejo monodentado mononuclear de esfera interna. A partir de esta consideración, los valores obtenidos a partir del tiempo de equilibrio establecido anteriormente (10 h), deben observarse y calcularse como un valor mínimo de N_s para cada preparación de goetita.

En la Figura VII.7, también se señala el valor de N_s obtenido para sendas preparaciones mediante los experimentos de adsorción bajo condiciones de máxima saturación superficial (ver Sección VII.3), observándose una buena dispersión, respecto a tales valores, de los resultados obtenidos a partir de los experimentos cinéticos.

VII.5. Adsorción de plomo.

Debido a que el dióxido de carbono atmosférico no afecta la concentración total de Pb(II) adsorbida sobre goetita,³⁴ los experimentos de adsorción de Pb(II) sobre goetita se llevaron a cabo dentro de un sistema en equilibrio con el CO₂ atmosférico.

En todas las muestras, la disminución en el pH después del periodo de equilibrio fue menor a 0.3 unidades de pH.

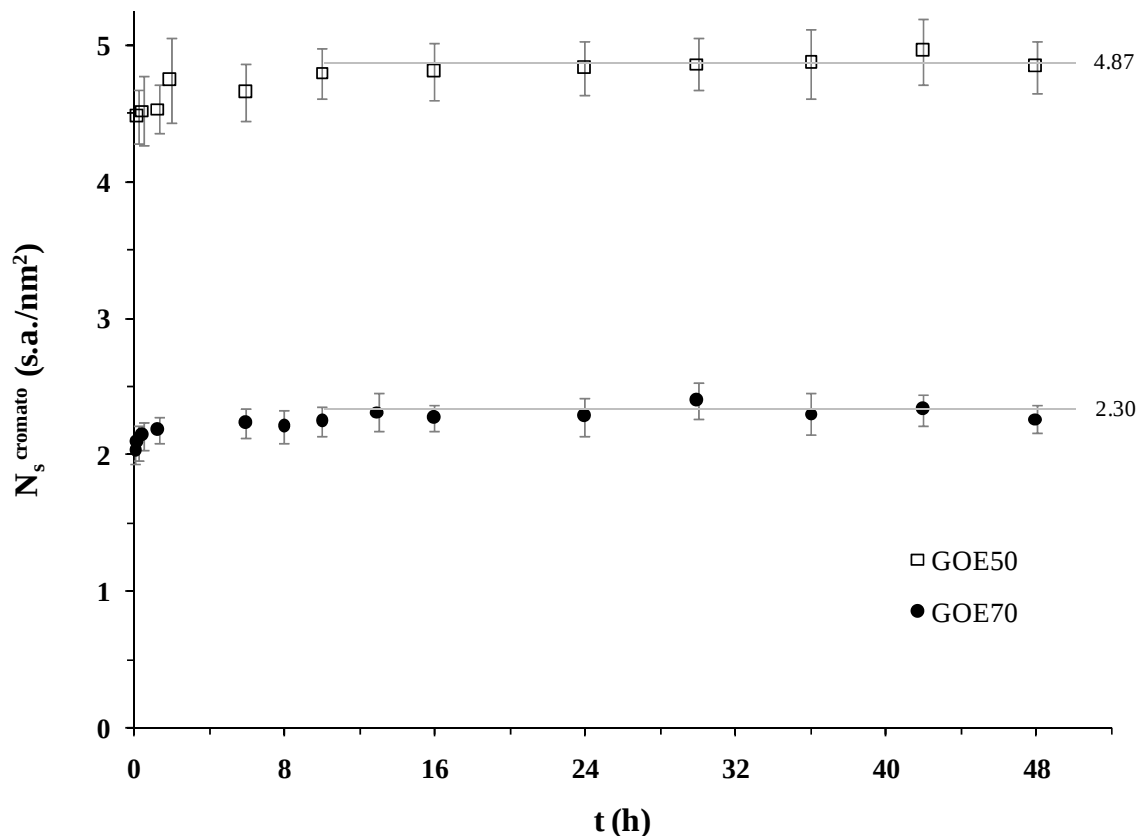


Figura VII.7. Comportamiento de la densidad mínima de sitios activos ocupados por el cromato respecto al tiempo de reacción, para las preparaciones de goetita GOE50 y GOE70, bajo condiciones de máxima saturación superficial ($C_s = 1.8$ g/L, $I = 0.1$ M NaClO_4 , $\text{pH} = 4.2$, $[\text{Cr(VI)}]_T = 4 \times 10^{-3}$ M).

Los datos de adsorción de las especies iónicas de Pb(II) en función del pH en la interfaz acuosa de tres preparaciones diferentes de goetita, GOE50, GOE70 y GOE94, en un sistema en equilibrio con el CO_2 atmosférico y fuerza iónica de 0.1 M impuesta con NaNO_3 , se muestran en la Figura VII.8. Se utiliza NaNO_3 como electrolito de fondo para mantener el mismo contra-ion de la sal de Pb(II) utilizada.

Hay un pequeño intervalo de pH, en el cual la adsorción de un catión va de casi cero a 100 %. Éste se conoce comúnmente como contorno de adsorción. La adsorción de un catión es análoga a la hidrólisis de un metal en solución, considerando que ambas aumentan conforme se aumenta el pH y que ambas implican la liberación de protones. Para la adsorción de plomo, la liberación de protones ha sido estimada en el intervalo de 1-2 mol de protones liberados por mol de plomo adsorbido.³⁴

La Figura VII.8 muestra, para las tres preparaciones de goetita, el aumento de la fracción

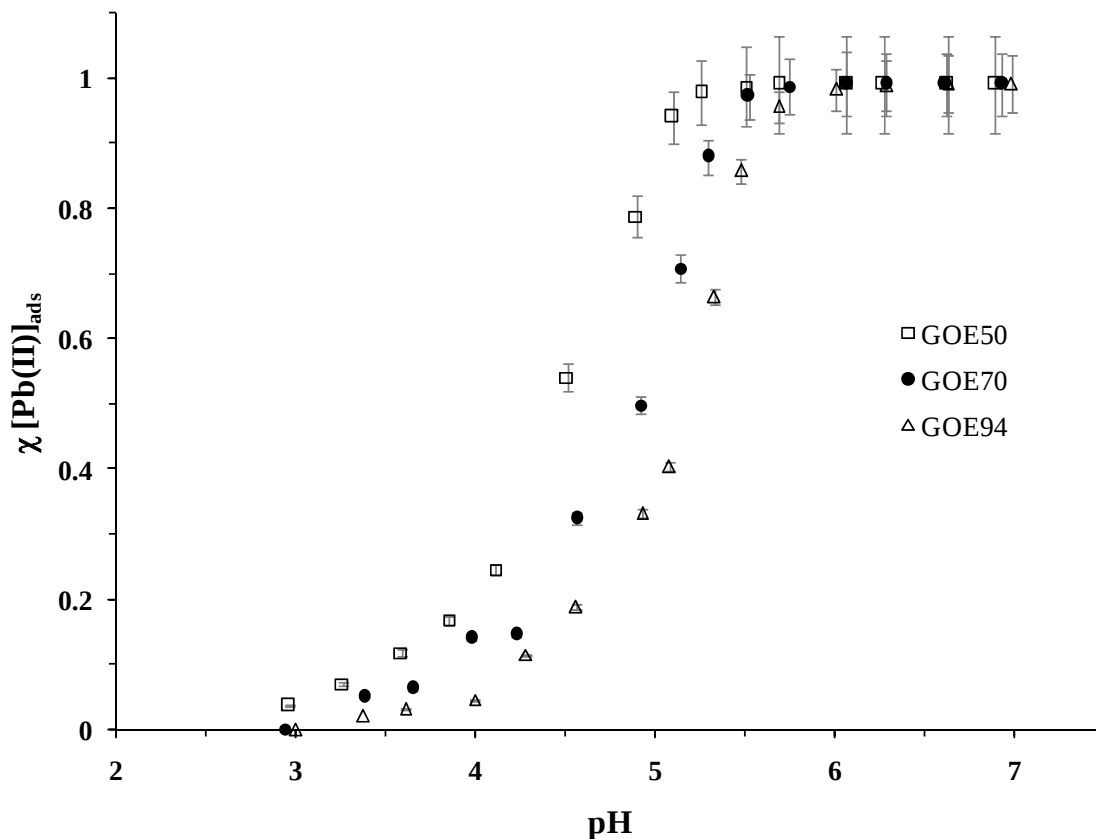


Figura VII.8. Fracción de Pb(II) total adsorbido sobre goetita en función del pH y dentro de un sistema en equilibrio con el CO₂ atmosférico, para 5 g/L de goetita en $I = 0.1 \text{ M NaNO}_3$ y $[\text{Pb}^{2+}]_T = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

adsorbida del adsorbato conforme se aumenta el pH de la suspensión, característica del contorno de adsorción de los iones de un metal divalente como Pb(II), a bajas concentraciones en disolución y sobre un adsorbente como la goetita (la proporción de Pb(II)/goetita añadida corresponde a 10^{-4} moles de Pb(II)/g de goetita, ó a 8.88×10^{-3} moles de Pb(II)/mol de Fe, ó a 2×10^{-6} , 1.42×10^{-6} y 1.06×10^{-6} mol Pb(II)/m² para la GOE50, GOE70 y GOE94, respectivamente). Se puede observar que en los tres casos la adsorción fraccional es significativa entre pH 3 y 5.5.

Más interesante resulta la observación de que para cualquier valor de pH mayor al de desorción total (pH $\approx$ 3) y menor al de adsorción total (a partir de pH = 6), la fracción adsorbida de Pb(II) sobre goetita, es siempre mayor para la preparación GOE50 que para la GOE70, y éstas, a su vez, son mayores que para la GOE94. Esto resulta evidente si se considera el pH₅₀ de Pb(II), el cual aumenta de pH₅₀ $\approx$ 4.5 para la goetita de 50 m²/g a pH₅₀ $\approx$ 4.9 para la goetita de 70 m²/g y a pH₅₀ $\approx$ 5.1 para la goetita de 94 m²/g.

VIII. Discusión.

VIII.1. Comportamiento de adsorción del cromato.

De la Figura VII.5, se puede observar que para las goetitas GOE50 y GOE70 investigadas, la adsorción fraccional es significativa entre pH 8 y 10, lo cual refleja el alto grado de influencia electrostática de la superficie en la estabilidad del complejo superficial, dado que el pH_{pcc} de la goetita es de aproximadamente 9. La ausencia de una adsorción significativa, por arriba de pH 10, en los contornos de adsorción de las dos preparaciones de goetita en estudio, demuestra que para la adsorción de las especies de Cr(VI) sobre goetita, es necesario un ambiente superficial electrostáticamente favorable. Así, cuando el $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcc}}$, la superficie adquiere una carga neta negativa y repele electrostáticamente a las especies de Cr(VI) cargadas negativamente de los sitios reactivos superficiales, lo cual, además, implica que la afinidad química de los sitios reactivos de la goetita hacia dichas especies superficiales en particular, no es lo suficientemente fuerte como para contrarrestar los efectos electrostáticos repulsivos y retenerlas.

La normalización de los datos de adsorción de cromato, con respecto a la masa de goetita añadida a la suspensión de reacción, se muestra en la Figura VIII.1a. Es evidente que los valores de la concentración total de Cr(VI) adsorbido en función del pH, siguen una relación inversa con el A_s de la preparación de goetita. Es decir, la reactividad o capacidad de adsorción de cromato por unidad de masa, es mayor para la GOE50 que para la GOE70. La normalización de los datos por unidad de área superficial (Figura VIII.1b), provoca, incluso, una mayor discrepancia en el comportamiento de ambas goetitas, siendo considerablemente mayor la capacidad de adsorción de cromato por m^2 de la GOE50 (de menor A_s y mayor tamaño) que la de la GOE70 (de mayor A_s y menor tamaño), tal y como ha sido reportado por Villalobos *et al.*¹² para las concentraciones superficiales de protones y carbonatos.

Estas observaciones suponen, por parte de la goetita, un comportamiento contrario a lo esperado teóricamente, sobre todo si se considera que: 1) en la química de superficies de partículas naturales, el número de sitios reactivos disponibles por unidad de masa de un adsorbente, se considera directamente proporcional a la magnitud del área superficial de éste expuesta para reaccionar en la suspensión, la cual, evidentemente, depende directamente de su A_s ; y 2) en los dos experimentos, bajo las mismas condiciones de

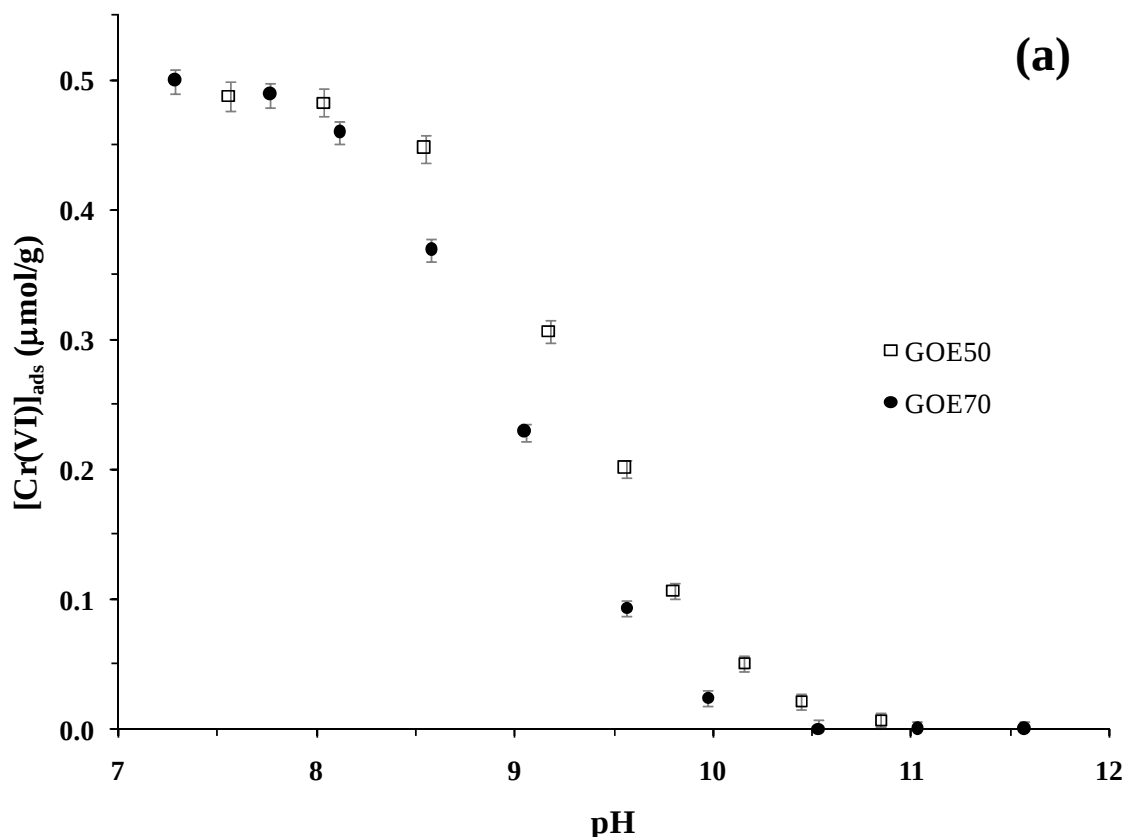


Figura VIII.1. Concentración de Cr(VI) adsorbido ($[\text{Cr(VI)}]_{\text{T}} = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$) en función del pH, para una fuerza iónica de 0.1 M NaClO_4 y en un sistema libre de CO_2 , sobre las preparaciones de goetita GOE50 y GOE70 ($C_s = 10 \text{ g/L}$): (a) normalización respecto a la masa añadida del adsorbente.

reacción, se mantuvo la misma relación adsorbato/adsorbente, es decir, se agregó la misma cantidad de adsorbente (1.5 g de goetita) y la misma cantidad de adsorbato ($7.5 \times 10^{-7} \text{ mol}$ de Cr(VI)) y, por lo tanto, en la suspensión hay una mayor superficie reactiva (105 m^2) de la goetita de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ de A_s que de la goetita de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ de A_s (75 m^2).

Entonces, si la distribución de sitios activos sobre la superficie de la goetita fuera uniforme o proporcional al área superficial expuesta, bajo estas condiciones experimentales, cabría esperar que, a cualquier pH, hubiera un mayor número de sitios reactivos hacia el cromato en la suspensión de reacción de la preparación de goetita GOE70. Es decir, la normalización de los datos de adsorción por unidad de A_s debería eliminar cualquier diferencia observada en la normalización por masa de adsorbente.

Sin embargo, esto no sólo no ocurre en el caso de las goetitas estudiadas (a pesar de presentar la misma estructura cristalina, ver Figura VII.3), sino que el efecto observado se

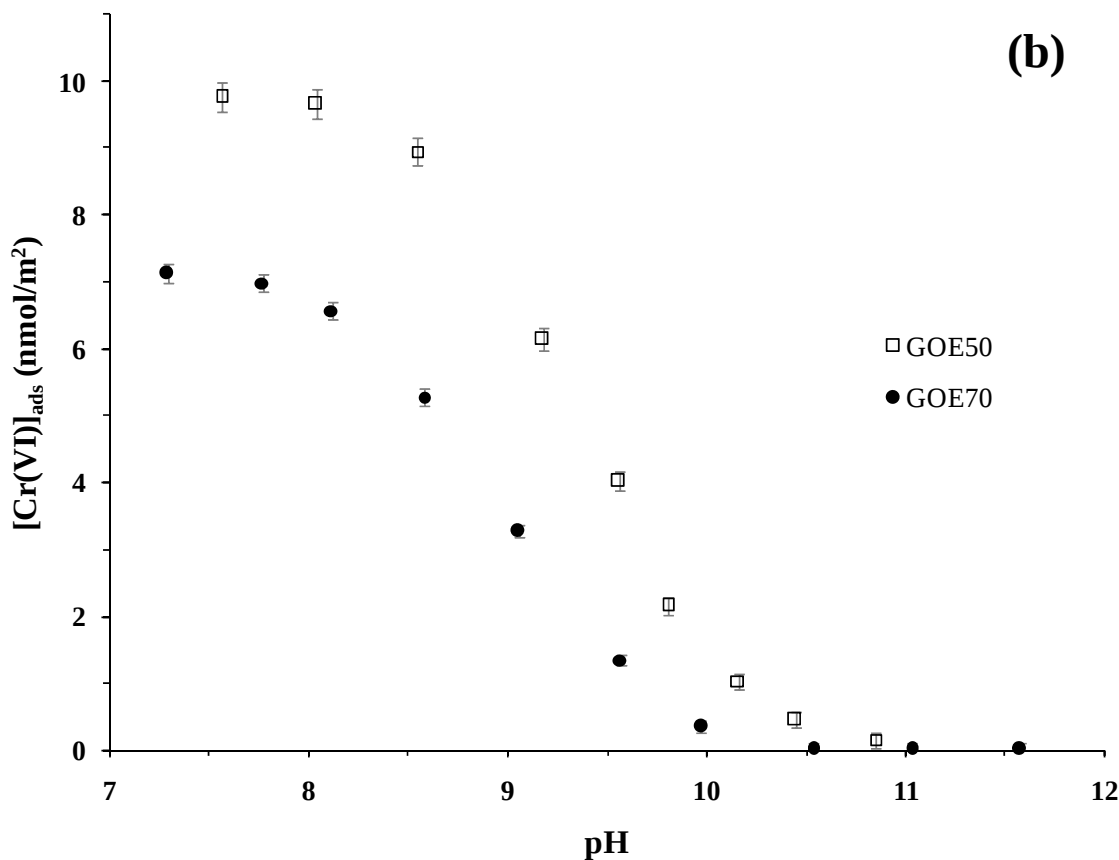


Figura VIII.1. Concentración de Cr(VI) adsorbido ($[\text{Cr(VI)}]_{\text{T}} = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$) en función del pH, para una fuerza iónica de 0.1 M NaClO_4 y en un sistema libre de CO_2 , sobre las preparaciones de goetita GOE50 y GOE70 ($C_s = 10 \text{ g/L}$): (b) normalización respecto al área superficial específica de la preparación.

acentúa, lo cual sugiere que la estructura superficial de los cristales de goetita varía en relación a su tamaño de partícula.

La superficie de la goetita está compuesta, principalmente, por tres tipos diferentes de sitios superficiales, a saber: grupos de oxígeno (o hidroxilo, si las condiciones son favorables para la protonación) con coordinación sencilla, doble y triple, respecto a los átomos de Fe, distribuidos de una forma específica en las diferentes caras cristalinas.²¹ Para la goetita, los grupos superficiales $\text{FeOH}^{0.5-}$ (coordinación sencilla) y $\text{Fe}_3\text{OH}^{0.5+}$ (triplemente coordinados), son los considerados como los reactivos en condiciones de pH favorables para la adsorción de un oxianión (menores al pH_{pcc}), pues en este amplio margen de pH, la especie superficial doblemente coordinada, Fe_2OH^0 , es esencialmente inerte y presenta una carga cero (Figura I.6).

Los MCS multisitios (MUSIC) requieren, para dar una descripción precisa, conocer los valores de N_s para cada uno de éstos grupos, así como su constante de afinidad individual.

Para evitar esta gran complejidad en la descripción individual de cada tipo de sitio (e incluso de su distribución en diferentes caras de los cristales), existen MCS más sencillos que consideran valores promedio globales, tanto de N_s como de constantes de afinidad. Para describir las diferencias, un método esencial en éstos últimos MCS, es ajustar los valores de las constantes de equilibrio termodinámicas a los resultados experimentales mediante dos simplificaciones conceptuales diferentes: 1) considerando diferentes parámetros de afinidad superficial entre las preparaciones, expresados como diferentes constantes intrínsecas de enlace, pero definiendo un único e idéntico valor de N_s superficiales, ó 2) considerando la misma afinidad superficial por sitio reactivo, expresada como constantes intrínsecas de enlace idénticas (definidas en unidades de fracción molar de las concentraciones superficiales), pero asumiendo diferentes N_s superficiales.

Para el comportamiento de adsorción de protones y carbonatos sobre preparaciones de goetita de diferente A_s , Villalobos *et al.*¹² concluyeron que la segunda aproximación establecía una descripción más precisa del mecanismo de adsorción de estos adsorbatos sobre dicho adsorbente. Es decir, consideraron parámetros de afinidad únicos, en los que el estado estándar para las actividades de las especies superficiales se formula con base en una fracción molar de los sitios activos en el sólido, en lugar de utilizar el estado estándar convencional basado en la concentración molar tanto de las especies superficiales como de las especies en disolución.⁴¹ De esta manera, confirmaron experimentalmente una relación inversa entre el A_s y la capacidad de adsorción de protones y carbonato normalizada respecto al área superficial, utilizando valores arbitrarios y diferentes de N_s , que varían de una preparación de goetita a otra guardando una relación inversa respecto al A_s . Bajo esta última suposición, probaron manualmente diferentes valores de N_s para las diferentes preparaciones de goetita, hasta encontrar aquellos valores apropiados para normalizar los datos experimentales y describir una congruencia entre las curvas de adsorción (Figura I.14b).

Los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción de cromato sobre GOE50 y GOE70, demuestran que, a pesar de presentar una pronunciada diferencia en su capacidad de adsorción por m^2 , las curvas de adsorción respecto al pH poseen formas muy similares, lo cual sugiere una afinidad intrínseca similar de los sitios activos hacia el cromato en las diferentes preparaciones de goetita.

Por otro lado, los valores del recubrimiento superficial máximo, determinados para goetitas en diferentes estudios bajo condiciones de adsorción iónica similares y para una variedad de especies adsorbato (cuyos resultados publicados se condensan en la Tabla VIII.1 y en la Figura I.13), respaldan las diferencias que en cuanto a reactividad superficial se presentan en este trabajo, y sugieren que goetitas con un A_s pequeña, tienden a mostrar una mayor adsorción iónica y, por lo tanto, una mayor N_s : goetitas con $A_s \leq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ muestran altos valores de N_s , entre 4 y 8 s.a./nm², mientras que aquellas preparaciones con $A_s \geq 66 \text{ m}^2/\text{g}$ muestran valores bajos, de 2.6 a 4.2 s.a./nm².^{21,22,39,42-45}

Así, consideramos que la comparación de la reactividad superficial que se lleva a cabo a partir de los datos de $[\text{Cr(VI)}]_{\text{ads}}$ sobre GOE50 y GOE70 (Figura VIII.1), indica una relación inversa entre el A_s y la N_s de las preparaciones de goetita. Para comprobar experimentalmente esta relación, se determinaron concentraciones máximas adsorbidas de Cr(VI) sobre las preparaciones de goetita GOE50, GOE70 y GOE94, bajo una proporción total de 1.97×10^{-1} moles de Cr(VI)/mol de Fe (Secciones VII.3 y VII.4). La multiplicación de los valores de concentraciones máximas adsorbidas (definidos operacionalmente en $\mu\text{mol Cr(VI)}_{\text{ads}}/\text{m}^2$) por su factor de proporcionalidad (f) respecto a la N_s , convierte las unidades de adsorción máxima originales a unidades de sitios totales.

$$f = \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ sitios activos}}{\text{mol Cr(VI)}_{\text{ads}}} \right) \left(\frac{\text{mol Cr(VI)}_{\text{ads}}}{1 \times 10^6 \mu\text{mol Cr(VI)}_{\text{ads}}} \right) \left(\frac{\text{m}^2}{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2} \right)$$

$$= \frac{0.6022 \text{ sitios activos} \cdot \text{m}^2}{\mu\text{mol Cr(VI)}_{\text{ads}} \cdot \text{nm}^2}$$

La N_s , también conocida como concentración superficial de grupos funcionales reactivos (hidroxilos en el caso de la goetita), es uno de los parámetros iniciales más importantes y fundamentales en los MCS y, sin embargo, presenta una gran incertidumbre experimental. En el caso de óxidos minerales, se ha reportado en la literatura un intervalo para N_s de 2 a 20 sitios/nm², dependiendo de la técnica y/o método empleados para su determinación o cálculo (en algunos estudios incluso se utiliza N_s como un parámetro ajustable a los datos experimentales).⁴⁶ Esta incertidumbre puede provocar errores, en algunos casos considerables, en el cálculo de constantes de enlace y/o de complejación superficial (afinidad de protones, adsorción de electrolitos y adsorbatos), de valores de capacitancia,

así como de otros parámetros de los modelos de complejación superficial relacionados con la N_s .

Recientemente, se ha demostrado que, para la goetita, la técnica de titulación potenciométrica, a partir de la cual se obtienen las curvas de carga superficial que permiten establecer las propiedades de carga de un mineral adsorbente y calcular su punto de carga cero, aun bajo condiciones experimentales muy favorables, no permite establecer ni monitorear niveles de saturación superficial distinguibles. Por lo tanto, esta técnica difícilmente proporciona información sustancial que permita determinar N_s , e identificar y comprender el mecanismo de protonación, la contribución electrostática y/o la heterogeneidad de la superficie. En cambio, los resultados experimentales indican una continua ganancia superficial de protones aun en el intervalo de pH más ácido, cuya magnitud, además, varía con la fuerza iónica, la composición del electrolito de fondo y la cantidad de adsorbente en la suspensión, debido principalmente a procesos electrostáticos que ocurren en toda la interfaz mineral-agua, no como consecuencia directa de la protonación de grupos hidroxilo superficiales. Esta observación contradice un gran número de estudios, en los cuales se calcula N_s a partir de niveles de saturación superficial de protones a pH bajo, cuyos valores, por su parte, están muy por debajo del número y densidad de grupos superficiales reactivos calculados a partir de datos cristalográficos, u obtenidos a partir de experimentos de intercambio de ligantes, bajo condiciones favorables para la saturación superficial de un adsorbente por parte de un ion de gran afinidad hacia la adsorción.⁴⁷

En éstos últimos, en analogía a lo establecido en los estudios de especiación de compuestos de coordinación en disolución acuosa, se considera que bajo éstas condiciones de saturación superficial, un sitio reactivo sobre la superficie del adsorbente, por mayor afinidad que presente hacia un adsorbato, no puede formar más de un complejo superficial, y por lo tanto, la densidad mínima de sitios o grupos hidroxilo por unidad de superficie, capaces de reaccionar con un adsorbtivo mediante un mecanismo en específico, es proporcional a la concentración superficial del ligante o adsorbato.

Para el cromato, Fendorf *et al.*³³ establecieron que este oxianión se coordina directamente a los átomos metálicos superficiales, no a los grupos funcionales, mediante un mecanismo de esfera interna por intercambio de ligantes, que implica, por cada enlace, la

protonación de un grupo hidroxilo superficial y su salida como una molécula de agua, formando tres diferentes complejos superficiales (Sección 1.5.1, Figura I.14). Además, determinaron que la presencia del complejo monodentado, que ocupa sólo un sitio activo, es menor conforme aumenta el recubrimiento superficial, siendo 1.26×10^{-2} moles de Cr(VI)/mol de Fe el menor que reportan para sus estudios de espectroscopía EXAFS. Para recubrimientos superficiales mayores (2.14×10^{-2} moles de Cr(VI)/mol de Fe y 3.55×10^{-2} moles de Cr(VI)/mol de Fe), observaron que predominan las distancias interatómicas correspondientes a los complejos bidentados, especialmente del bidentado-binuclear, los cuales ocupan dos sitios activos.

En los experimentos de adsorción máxima de cromato sobre las preparaciones de goetita presentados en esta tesis, los recubrimientos superficiales de cada preparación (3.59×10^{-2} , 2.36×10^{-2} y 2.16×10^{-2} moles de Cr(VI)/mol de Fe para la goetita GOE50, GOE70 y GOE94, respectivamente), coinciden bastante con los establecidos por Fendorf *et al.*³³ para sus estudios de espectroscopía EXAFS respecto a la estructura de los complejos superficiales del cromato sobre una goetita muy reactiva (de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ de A_s -BET). Considerando la relación, antes establecida, entre la especiación de los complejos superficiales de Cr(VI) y el recubrimiento superficial experimental, es de esperar que, bajo las condiciones de máxima saturación superficial impuestas en nuestros sistemas de reacción, la contribución del complejo bidentado-binuclear sea la que predomine. Sin embargo, Fendorf *et al.*³³ advierten que la porción de los complejos superficiales que representa el complejo monodentado, y su correspondiente contribución en los espectros de EXAFS, a pesar de que disminuye y queda enmascarada inicialmente por la señal de los complejos bidentados, sigue siendo significativa a los mayores recubrimientos superficiales. Es decir, para determinar la configuración superficial de este oxianión, bajo un gran recubrimiento superficial, se debe considerar que nuestros resultados de concentraciones máximas adsorbidas de Cr(VI), representan una fracción mol de cromato adsorbido sobre goetita como un complejo superficial que ocupa sólo un sitio activo (monodentado) y la correspondiente a los complejos superficiales que establecen dos sitios activos ocupados por molécula de cromato adsorbida (bidentado-mononuclear y binuclear).

Es por eso que las N_s , reportadas en la tabla VII.4, corresponden a una ocupación mínima de sitios reactivos superficiales por parte del cromato (configuración

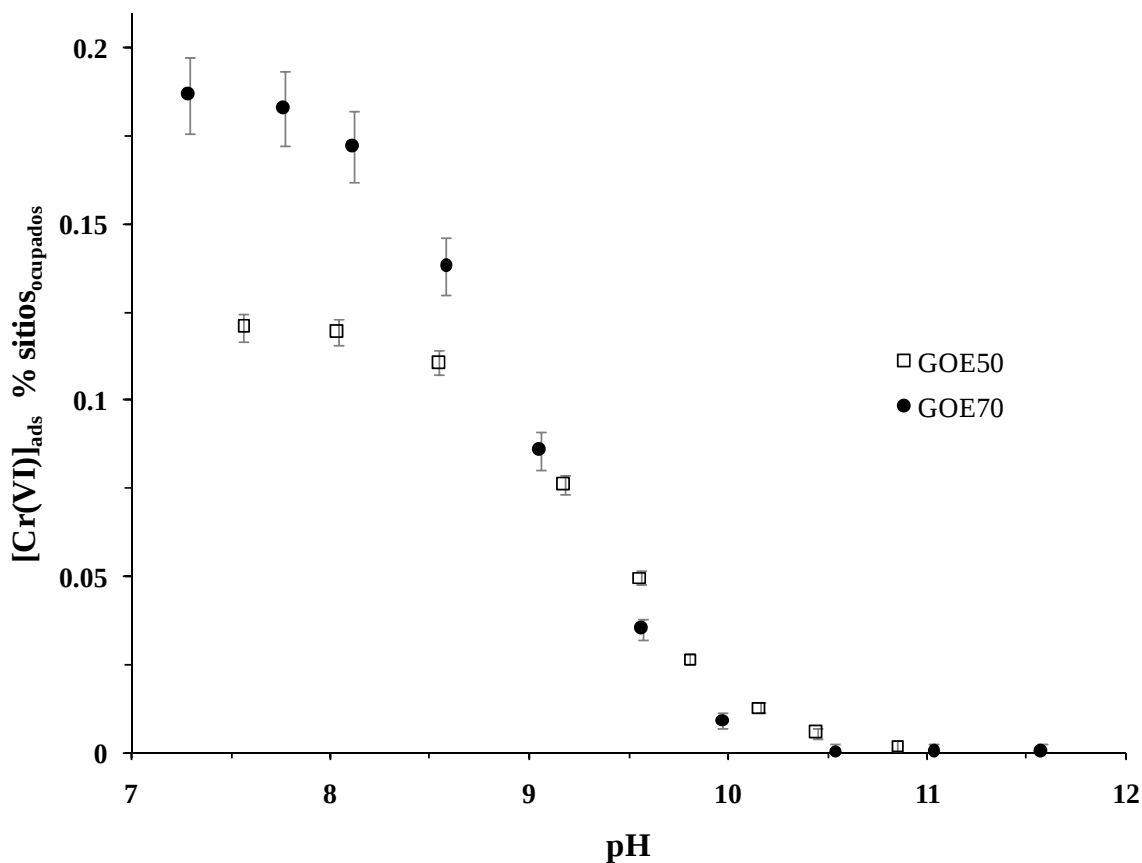


Figura VIII.2. Concentración de Cr(VI) adsorbido ($[\text{Cr(VI)}]_{\text{T}} = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$) en función del pH sobre las preparaciones de goetita GOE50 y GOE70, en unidades porcentuales de la fracción mol de sitios ocupados, para una fuerza iónica de 0.1 M NaClO_4 y en un sistema libre de CO_2 .

monodentada), pues en realidad, la evidencia espectroscópica apunta hacia valores intermedios entre esta ocupación y una completamente bidentada (*i.e.* con un valor de N_s del doble). Esto significa, evidentemente, que este procedimiento no permite establecer la verdadera N_s de cada preparación de goetita hacia el cromato, pero sí le pone valores frontera y, sobre todo, sí establece una relación de su valor entre las diferentes preparaciones de goetita.

Utilizando los valores mínimos de N_s , obtenidos para cada preparación de goetita, como parámetro de normalización de los datos experimentales de concentración de Cr(VI) adsorbido sobre GOE50 y GOE70 en función del pH, se obtiene una mayor congruencia de las curvas de adsorción (Figura VIII.2). La zona de divergencia que se observa en éstas curvas a valores de pH por debajo de 9, no debe tomarse a consideración en este análisis, debido a que la magnitud de las concentraciones empleadas en los experimentos de

adsorción imponen para cada preparación una proporción fija de moles de Cr(VI) por unidad de masa de goetita, lo cual, naturalmente, provoca una proporción diferente tanto de moles de Cr(VI) por sitio activo (Fig. VIII.2) como de moles de Cr(VI) por unidad de área superficial (Fig. VIII.1b), y por lo tanto, esta región no debe interpretarse como una diferencia real del comportamiento de adsorción.

VIII.2. Comportamiento de adsorción del plomo.

La adsorción completa del Pb(II) añadido a partir de valores de pH de 5.5 (Figura VII.8), refleja la gran afinidad de los sitios reactivos de la goetita hacia las especies catiónicas del Pb(II) en la interfaz mineral-agua, a pesar de que el factor electrostático es desfavorable para su adsorción. Es decir, a valores de pH menores del punto de carga cero de las preparaciones de goetita ($\text{pH}_{\text{pcc}} \approx 9$), la superficie de éstas se encuentra cargada positivamente, y la magnitud de esta carga superficial aumenta considerablemente conforme disminuye el pH, por lo que se espera una repulsión electrostática hacia cationes en solución en ese intervalo de pH. Sin embargo, la adsorción de Pb(II) desde valores arriba de $\text{pH} = 3$ (Figura VII.8), indica la fuerte afinidad de esta especie por la superficie de la goetita, contrarrestando los efectos electrostáticos repulsivos, sobre todo a valores de pH arriba de 5.5.

La normalización de los datos de adsorción de Pb(II) con respecto a la masa de goetita añadida a la suspensión de reacción, se muestra en la Figura VIII.3a. Una vez más, y en este caso con un adsorbato catiónico como ion de trabajo y tres preparaciones de goetita de diferente tamaño de partícula (GOE50, GOE70 y GOE94), es evidente que la reactividad o capacidad de adsorción de Pb(II) por unidad de masa aumenta conforme disminuye el A_s . La normalización de los datos por unidad de área superficial (Figura VIII.3b), también muestra, y de manera aun más marcada, que los valores de la concentración total de Pb(II) adsorbido por m^2 en función del pH, siguen una relación inversa con el A_s de la goetita. Si se considera que en los tres experimentos, se mantuvo la misma relación adsorbato/adsorbente, es decir, se agregó la misma cantidad de adsorbente (1 g de goetita) y la misma cantidad de adsorbato (1×10^{-5} mol de Pb(II)) en el mismo volumen de suspensión (200 mL) y, por lo tanto, en las respectivas suspensiones hay una mayor superficie reactiva disponible y expuesta para reaccionar de la goetita de $94 \text{ m}^2/\text{g}$ de A_s (94 m^2) que de la

goetita de 70 m²/g (70 m²) y de ésta, a su vez, más que de la goetita de 50 m²/g (50 m²).

Entonces, si la distribución de sitios activos sobre la superficie de la goetita fuera uniforme o proporcional al área superficial expuesta, bajo estas condiciones experimentales, cabría esperar que, a cualquier pH, el número de sitios activos hacia las especies catiónicas de Pb(II) en la suspensión de reacción, aumente de manera proporcional al A_s. Sin embargo, se observa que la normalización de los datos de adsorción por unidad de A_s, que debería eliminar cualquier diferencia observada en la normalización por masa de adsorbente, acentúa el comportamiento anómalo, a pesar de que las goetitas estudiadas presentan la misma estructura cristalina (Figura VII.3), lo cual sugiere que la estructura superficial de los cristales de goetita, varía en relación a su tamaño de partícula. Estos efectos son los mismos que se observan en el caso de las especies aniónicas de carbonato¹² y cromato, presentadas en este trabajo (Sección VIII.1).

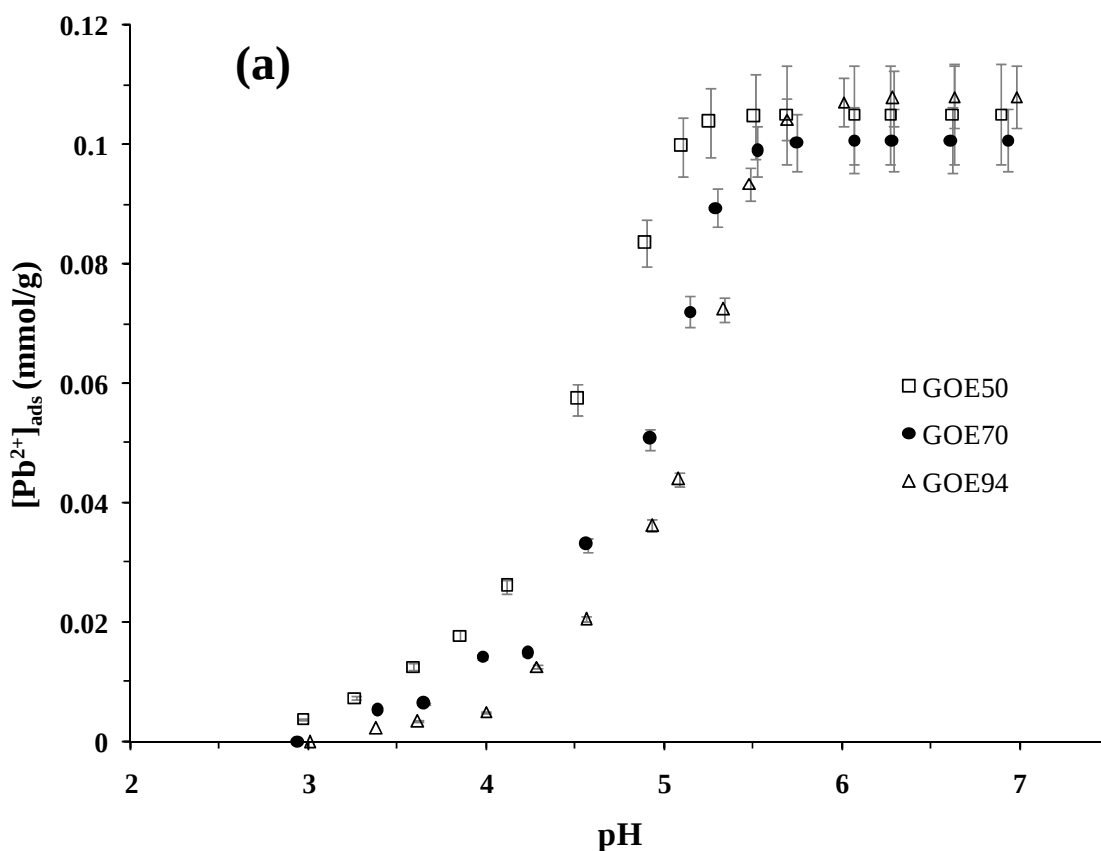


Figura VIII.3. Concentración de Pb(II) adsorbido ($[Pb(II)]_T = 5 \times 10^{-4}$ M) en función del pH, para una fuerza iónica de 0.1 M NaNO₃ y dentro de un sistema en equilibrio con el CO₂ atmosférico, sobre las preparaciones de goetita GOE50, GOE70, y GOE94 ($C_s = 5$ g/L): (a) normalización respecto a la masa añadida del adsorbente.

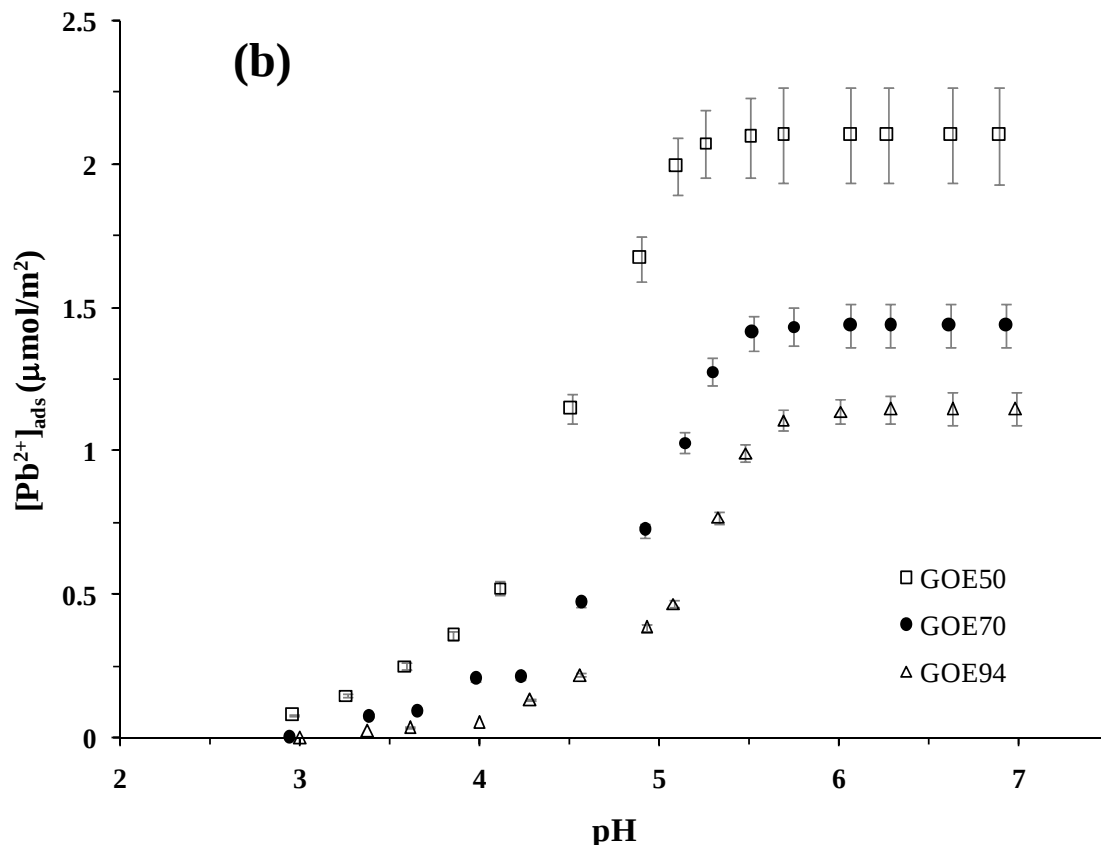


Figura VIII.3. Concentración de Pb(II) adsorbido ($[\text{Pb(II)}]_{\text{T}} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$) en función del pH, para una fuerza iónica de 0.1 M NaNO_3 y dentro de un sistema en equilibrio con el CO_2 atmosférico, sobre las preparaciones de goetita GOE50, GOE70, y GOE94 ($C_s = 5 \text{ g/L}$): (b) normalización respecto al área superficial específica de la preparación.

Por otra parte, los resultados obtenidos en estos experimentos, muestran que, a pesar de existir una pronunciada diferencia en la capacidad de adsorción por m^2 de las tres preparaciones de goetita (GOE50, GOE70 y GOE94), las curvas de adsorción respecto al pH poseen formas muy similares, lo cual sugiere una afinidad intrínseca similar de los sitios activos en éstas hacia las especies catiónicas de Pb(II).

Estas observaciones, suponen nueva evidencia experimental, en este caso para un adsorbato catiónico, del mismo comportamiento, por parte de la goetita, contrario al esperado teóricamente y descrito anteriormente: una relación inversa entre el A_s de las preparaciones de goetita y su capacidad de adsorción normalizada respecto al área superficial. Considerando que la reactividad química de una interfaz depende del tipo y número de grupos superficiales presentes, y que la concentración superficial de un adsorbato está directamente relacionada con el número de estos sitios activos, se debe

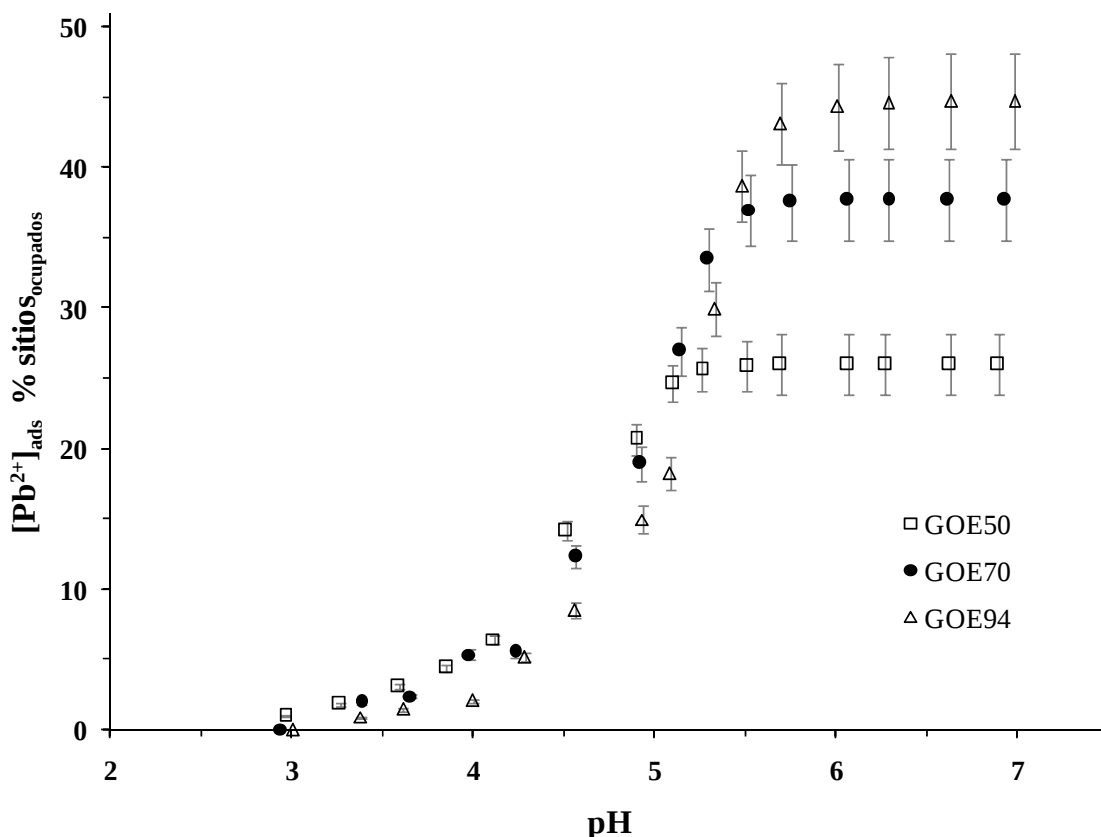


Figura VIII.4. Concentración de Pb(II) adsorbido ($[Pb(II)]_T = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$) en función del pH sobre las preparaciones de goetita GOE50, GOE70, GOE94, en unidades porcentuales de la fracción mol de sitios ocupados, para una fuerza iónica de 0.1 M $NaNO_3$ y en un sistema en equilibrio con el CO_2 atmosférico.

considerar, tal y como se ha demostrado en este trabajo para el cromato, una relación inversa entre el A_s y la N_s de las preparaciones de goetita.

Se probó si los valores mínimos de la N_s de las preparaciones de goetita, determinado para el cromato (Tablas VII.3 y VII.4), podrían aplicarse también a las especies catiónicas de Pb(II). Utilizando estos valores para convertir las concentraciones de Pb(II) adsorbido en función del pH a unidades de fracción mol de sitios ocupados, se observa que se obtiene una mayor congruencia en las curvas de reactividad superficial de las goetitas hacia el Pb(II) (Figura VIII.4). La zona de divergencia en éstas curvas, a valores de pH por arriba de 5, no debe tomarse a consideración en este análisis debido a que la magnitud de las concentraciones totales empleadas en los experimentos de adsorción imponen para cada preparación una proporción total fija de moles de Pb(II) por unidad de masa de goetita, lo cual, naturalmente, provoca una proporción diferente tanto de moles de Pb(II) por m^2 (Fig.

VIII.3), como de sitios activos ocupados por mol de sitios activos presentes (Fig. VIII.4), y por lo tanto, esta región no debe interpretarse como una diferencia real del comportamiento de adsorción.

En conjunto, éstos resultados pueden interpretarse como nueva evidencia experimental de la variabilidad en la N_s entre las preparaciones de goetita, en relación inversa a su A_s . Además, el comportamiento de adsorción de la goetita hacia el cromato y el Pb(II), descrito en esta tesis, fortalece la propuesta de que en los MCS, se ajusten los valores de las constantes de equilibrio termodinámicas a los resultados experimentales, considerando la misma afinidad superficial por sitio reactivo, expresada como constantes intrínsecas de enlace idénticas (definidas en unidades de fracción molar de las concentraciones superficiales), pero asumiendo diferentes N_s superficiales.

VIII.3. Implicaciones respecto a una densidad de sitios activos variable, evidencias anteriores y discusión de posibles explicaciones.

Tradicionalmente, la determinación experimental de la N_s de óxidos metálicos coloidales, implica métodos de saturación superficial mediante iones que se adsorben fuertemente. En el caso de la goetita, los datos reportados muestran también una gran variación, con valores que van de menos de 1 a 8 s.a./nm² (sin considerar los resultados de intercambio de tritio). Estas discrepancias se pueden explicar mediante diversos factores, los cuales incluyen diferente accesibilidad hacia los sitios activos dependiendo de la naturaleza del adsorbato, formación de especies multinucleares y precipitación superficial bajo condiciones de saturación, falta de conocimiento de la configuración específica de los complejos superficiales, competencia por protones entre las especies superficiales, etcétera.

No obstante cualquier fenómeno que pueda provocar dichas variaciones en la máxima adsorción de un adsorbato, si se clasifican y grafican los datos a éste respecto reportados en la literatura, en relación al A_s de la preparación de goetita correspondiente, esta variación en la N_s se reduce, e incluso se puede observar una tendencia (Tabla VIII.1, Figura I.13). Esta tendencia respalda los resultados presentados en este trabajo, aunque en estos últimos, la relación inversa entre el A_s y la N_s de las preparaciones de goetita es más evidente, pues se minimizan muchas de las posible variables al comparar datos experimentales para los

mismos adsorbatos, obtenidos bajo las mismas condiciones de equilibrio (relación adsorbato/adsorbente) y determinados por el mismo grupo de investigación. Además, en el cálculo de los límites de la N_s hacia el cromato de las preparaciones de goetita estudiadas, para establecer la ocupación de sitios, *i.e.* si cada adsorbato ocupa uno, dos o más sitios activos por especie superficial, se consideraron las configuraciones de los complejos superficiales de cromato sobre goetita, establecidas a partir de datos espectroscópicos y cinéticos, obtenidos bajo condiciones de recubrimiento superficial muy similares a los impuestos en nuestros experimentos de máxima adsorción.

Algunos valores, aparentemente, muestran discrepancias respecto a la tendencia descrita anteriormente: la adsorción máxima de molibdeno sobre una goetita de gran A_s da una N_s de 5.1 s.a./nm² si se considera una configuración binuclear.⁴⁴ Sin embargo, se han reportado algunas evidencias respecto a su especiación como una combinación de complejos mono- y bidentados,⁴⁹ lo cual daría un valor intermedio entre aquel y 2.6 s.a./nm², para complejos únicamente mononucleares, que está más relacionado con la tendencia observada. En el caso de la adsorción de fosfato, Villalobos *et al.*¹² ya observaron que generalmente se obtienen resultados de N_s pequeños, con algunos valores contradictorios: el dato de Hingston *et al.*,⁴⁴ que da un valor pequeño de 3.4 s.a./nm², y los de Hiemstra y van Riemsdijk,²¹ que dan un valor de 4.0 s.a./nm², ambos para goetitas de baja A_s , aunque este último grupo de investigación obtuvo un valor pequeño de 3.0 s.a./nm² para una goetita de gran A_s bajo condiciones experimentales similares, describiendo así, para fosfato, la tendencia observada con otros adsorbatos. En la misma revisión bibliográfica, se sugiere que los menores valores de N_s obtenidos para fosfato, en comparación con otros iones investigados, pueden deberse al hecho de que, aun al pH más bajo impuesto (2 – 3), no se alcanza el verdadero pH de máxima adsorción. Esto se puede comprobar ya que a dichos valores de pH la velocidad de la reacción de adsorción de fosfato continúa aumentando considerablemente.

Las preparaciones de goetita de A_s pequeña, *i.e.* GOE70 y GOE50 (Sección VII.1.1), representan cristales constituidos por varios dominios aciculares, tal y como se puede observar a partir de los estudios de DRX y de MEB (Sección VII.1.2 y VII.1.3). En contraste, la preparación de goetita de gran A_s , *i.e.* GOE94, supone cristales pequeños, de partículas bien cristalizadas, que resultan de la adición lenta de NaOH a la disolución de

Tabla VIII.1. Valores de N_s calculados a partir de datos de máxima adsorción de iones adsorbato muy reactivos sobre diferentes preparaciones de goetita sintética, clasificados en función de su área superficial específica (datos tomados de Villalobos, M.; Trotz, M. A.; Leckie, J. O. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 268, 273).

A _s (m ² /g)	Ion adsorbato	Adsorción máxima		Condiciones ^a	Ref.
		μmol/m ²	s.a./nm ²		
Pequeña					
52	Pb(II)	6.6	8.0	pH 6.4; pPb = 2.3; a partir del contorno de adsorción; bidentado-binuclear.	43
45	Pb(II)	4.1	4.9	pH 6, 7; pPb = 3.1, 3.3, resp. (puntos individuales); bidentado-binuclear.	42
28.5	F ⁻	12.3	7.4	pH 5.5 (punto individual); pL desconocido	45
32	F ⁻	7.7	4.6	pH 3; pL = 3; a partir de la envoltura de adsorción	44
30.8	F ⁻	12	7.2	pH 4; pL = 3; ajuste a la forma de una isoterma de Langmuir	48
32	Fosfato	2.8	3.4	pH 3; pL = 3; ^b a partir del contorno de adsorción; binuclear	44
38	Fosfato	3.3	4.0	pH 4; pL = 3.3; binuclear	21
28.5	Fosfato	5.4	6.6	pH 3.5; pL = 3; ^b a partir del contorno de adsorción; binuclear	45
Mediana					
66	Oxalato	2.2	2.6	pH 4; pL = 3; binuclear	39
66	Cromato	2.4	2.9	pH 6.5; pL = 2.5; binuclear	39
Grande					
105	F ⁻	7.0	4.2	pH 3; pL = 3; a partir del contorno de adsorción	22
105	Fosfato	2.5	3.0	pH 4; pL = 3.3; binuclear	21
80	Fosfato	2.4	2.9	pH 3; pL = 3.3; binuclear	39
80	Citrato	1.5	2.7	pH 3; pL = 3.3; trinuclear	39
81	Selenito	2.7	3.3	pH 3; pL = 3; ^b a partir del contorno de adsorción; binuclear	39
81	Selenito	2.7	3.3	pH 4.5, pL = 2.9; ^b a partir del contorno de adsorción; binuclear	44
81	Molibdato	4.3	5.1; 2.6	pH 2; pL = 2.8; ^b a partir de la envoltura de adsorción; mononuclear, binuclear, resp.	44

^a Adsorción máxima experimental obtenida a partir de isothermas a pH constante, a menos que se especifique de otra manera. Complejos bi- y trinucleares definidos en relación al número de sitios superficiales ocupados; si no se especifica de otra manera debe asumirse una configuración mononuclear; pL se refiere a $-\log[\text{anión}]_{\text{eq}}$.

^b Total añadido

Fe(III) precursor de la goetita. Por otro lado, una adición rápida de la disolución de la base se reporta para la GOE50, lo cual explica el mayor tamaño de sus partículas, con un gran número de imperfecciones, y su pequeño valor de A_s . Debido a que la velocidad de adición de un reactivo normalmente tiene un efecto contrario en el tamaño de los cristales resultantes, es de suponerse que estas partículas grandes, de varios dominios, resultan de un mecanismo secuencial de agregación de cristales muy pequeños, formados por una reacción inicial rápida de la base añadida, seguida de un crecimiento conjunto.^{11,25}

Una mayor N_s para las preparaciones de goetita constituidas por cristales de mayor tamaño, de más imperfecciones, y de menor A_s , según el análisis presentado en este trabajo, puede ser consecuencia de un cambio en la proporción de las caras cristalinas expuestas en sus partículas, con gran presencia de planos terminales, en comparación con las partículas bien cristalizadas, de sólo un dominio, y de mayor A_s , dominadas, en cuanto a su proporción, por planos superficiales que crecen paralelos al eje acicular. Por ejemplo, una mayor presencia, en las partículas de goetita, de caras (111), (021), o caras terminales análogas, las cuales contienen una gran proporción de los grupos hidroxilo con coordinación sencilla (Figura I.9 y Figura VIII.5), en comparación con la cara (110), predominante en las preparaciones de cristales bien formados, con pocos defectos cristalinos y de gran A_s , puede explicar una mayor N_s en los grandes e imperfectos cristales de las preparaciones de baja A_s .

Un trabajo reciente estableció, mediante MFA, que una goetita de baja A_s mostró una proporción considerablemente mayor de caras terminales (70%), *i.e.* (111) y (021), en comparación con la misma proporción para otra preparación de gran A_s (30%) y, por lo tanto, la primera preparación podría mostrar una N_s mayor que la última.²⁷ También se ha reportado que la N_s de los grupos superficiales OH, fuertemente reactivos o de gran afinidad hacia los adsorbatos (coordinación sencilla), para la goetita, es de 3 s.a./nm² en la cara (110) acicular, y aumenta a 8.2 s.a./nm² en la cara (021) terminal.⁵⁰ Incidentalmente, la relación entre este último valor y el primero es 2.7, el cual se aproxima a la relación de la N_s hacia el cromato obtenida para las preparaciones de goetita GOE50 (4.9 s.a./nm²) y GOE94 (1.6 s.a./nm²), *i.e.* 3.1. A éste respecto, mediante un estudio de modelación molecular, se observó una capacidad de carga protónica 15 % mayor para la cara (021) de la goetita en comparación con la cara (110), simuladas mediante cúmulos representativos

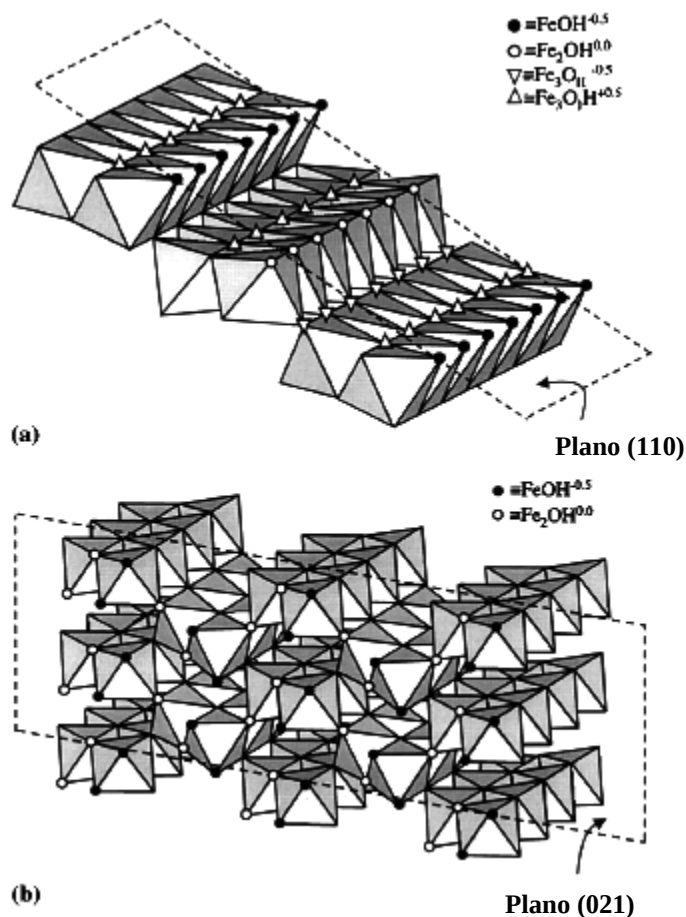


Figura VIII.5. Representación esquemática de los planos (110) y (021) de la superficie de la goetita, con la distribución y densidad de los oxígenos superficiales con coordinación sencilla ($\equiv \text{FeOH}^{-0.5}$), doble ($\equiv \text{Fe}_2\text{OH}^0$), y triple ($\equiv \text{Fe}_3\text{O}_4\text{H}^{+0.5}$ y $\equiv \text{Fe}_3\text{O}_4\text{H}^{-0.5}$), respecto de los átomos de Fe(III) subyacentes (Tomada de Lützenkirchen, J.; Boily, J.-F.; Lövgren, L.; Sjöberg, S. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, 66, 3389).

del arreglo y estructura cristalina de la región superficial y los sitios potenciales de adsorción.⁵¹ Así, los resultados presentados en esta tesis, respaldan estas evidencias experimentales directas, respecto a diferencias y variabilidad en la N_s entre las preparaciones de goetita.

Se planteó como explicación alternativa que los cristales grandes, estudiados en seco, podrían mostrar una menor área superficial expuesta para la adsorción de N_2 debido a procesos de agregación de las partículas de goetita. El A_s -BET de la preparación de goetita de mayor tamaño de partícula (GOE50), se determinó a partir de muestras agitadas y suspendidas a valores bajos de pH de equilibrio (Sección VII.1.1). Estas condiciones suponen una desagregación de partículas, pero los resultados no mostraron diferencias de A_s con el pH, por lo que se debilita dicha hipótesis.

Se requieren investigaciones, a escala molecular, más detalladas, para elucidar el mecanismo de reactividad superficial entre preparaciones de diferente A_s , y para poder explicar, a partir de los MCS, la N_s variable entre las preparaciones con factores de proporcionalidad establecidos experimentalmente. Imperfecciones en el ambiente de coordinación de los oxígenos superficiales, pueden causar que hidroxilos superficiales doblemente coordinados, de una reactividad teóricamente baja, presenten, en realidad, una configuración sencilla, más reactiva, provocando las diferencias entre los valores de N_s calculados a partir de datos cristalográficos teóricos y los determinados a partir de experimentos de adsorción máxima. El trabajo de modelación molecular de Rustad *et al.*,⁵¹ muestra que la aspereza de la superficie de la goetita aumenta la solvatación de protones y, por lo tanto, permite una mayor acumulación de estos sobre la superficie.

Los resultados de máxima adsorción de cromato sobre goetita (Sección VII.3 y VII.4), indican que la N_s de cada preparación es variable. Además, al obtener una congruencia en la adsorción individual de cromato y Pb(II) sobre diferentes preparaciones de goetita, en función de una fracción mol de sitios ocupados y utilizando los valores de N_s , determinados para cada goetita hacia el cromato, como parámetro de normalización, los comportamientos de adsorción descritos en esta tesis, sugieren que la naturaleza y afinidad promedio de los sitios activos de la goetita hacia los adsorbatos en estudio son muy similares. Para los MCS que calculan una N_s individual para los diferentes sitios superficiales reactivos a partir de consideraciones cristalográficas (*e.g.*, el modelo MUSIC), será mucho más difícil describir y predecir la variabilidad de la N_s de goetitas en función del A_s , pues para describir el comportamiento de adsorción de este óxido de hierro, esto supone como necesaria, información de la estructura microscópica de la superficie de cada preparación en función del tamaño e imperfecciones de los cristales, del hábito cristalino, de la morfología de la estructura interna, del A_s , y de la afinidad hacia el adsorbato utilizado.

En general, los resultados de este trabajo, parecen sugerir que la adsorción de aniones y cationes sobre la goetita, se puede describir de manera congruente en función de la fracción mol de sitios ocupados, la cual es independiente del A_s de la goetita. Las pequeñas discrepancias que persisten en estos datos, pueden deberse a pequeñas diferencias en la afinidad promedio por los adsorbatos por parte de las diferentes preparaciones de goetita, pero este factor parece no ser el de la contribución predominante. Es decir, estos resultados

deberán utilizarse para comprobar si la modelación con base en una fracción molar de sitios ocupados, describe el comportamiento de adsorción de cromato y Pb(II) sobre preparaciones de goetita de diferente A_s , con la misma congruencia que se reporta para carbonatos.^{12,29}

IX. Conclusiones.

- Se determinó la concentración máxima del ión cromato que se adsorbe, a pH 4, sobre tres preparaciones de goetita de diferente área superficial específica de 50 (GOE50), 70 (GOE70), y 94 m²/g (GOE94). Con estos valores, se determinaron las densidades de sitios activos mínimas presentes en cada una: 4.87 s.a./nm² para GOE50, 2.30 s.a./nm² para GOE70, y 1.55 s.a./nm² para GOE94, considerando la formación de complejos monodentados. Los valores reales deben encontrarse entre éstos y el doble, puesto que los complejos superficiales de cromato que dominan en condiciones de saturación son bidentados. Los resultados indican que la densidad de sitios activos de la goetita sintética varía en relación inversa a su área superficial específica.
- Se llevaron a cabo mediciones de la adsorción de cromato en función del pH y en un sistema libre de CO₂, sobre dos diferentes preparaciones de goetita (GOE50 y GOE70). Los datos experimentales confirman un aumento en la adsorción a un mismo pH por unidad de masa añadida del adsorbente, y por unidad de área superficial expuesta del mismo, conforme el área superficial específica de la preparación de goetita disminuye. Los resultados indican que la capacidad de adsorción en función del pH, o reactividad superficial, de la goetita hacia los iones cromato, varía, considerablemente, de manera inversa respecto a su área superficial específica.
- Se llevaron a cabo mediciones de la adsorción de plomo(II) en función del pH sobre tres diferentes preparaciones de goetita (GOE50, GOE70 y GOE94). Los datos experimentales muestran igualmente un aumento en la adsorción de Pb(II) a un mismo pH, tanto por unidad de masa como por unidad de área superficial del adsorbente, conforme el área superficial específica de la preparación de goetita disminuye. Los resultados indican que la capacidad de adsorción en función del pH, o reactividad superficial, de la goetita hacia las especies catiónicas de Pb(II), varía, considerablemente, de manera inversa respecto a su área superficial específica.
- Todos los resultados de adsorción sobre las goetitas, se ajustaron a un comportamiento congruente al representar, en forma gráfica, sus valores en función de la fracción mol de

sitios ocupados, tomando en cuenta los valores determinados para la N_s mínima hacia el ión cromato. Es decir, al considerar la fracción mol de sitios activos ocupados como parámetro de normalización, se obtiene una congruencia en la reactividad superficial de la goetita para aniones y cationes. Este resultado importante, unifica la adsorción de cationes y aniones sobre la goetita independientemente de su área superficial específica, e indica que muy probablemente se utilizan los mismos sitios en la superficie de la goetita para formar complejos con especies aniónicas y catiónicas.

- Se confirmó que la diferencia de comportamiento de adsorción de especies iónicas sobre las diferentes goetitas, se debe principalmente a una variación en la capacidad de adsorción en relación inversa al área superficial específica, y no a variaciones en la afinidad promedio de los sitios activos superficiales hacia dichas especies.
- La variación observada en la capacidad de adsorción, parece deberse a que en las partículas de las preparaciones de goetita de baja área superficial específica, constituidas por varios dominios cristalinos, predominan las caras terminales, *e.g.* cara (021), las cuales contienen una mayor proporción de grupos hidroxilo superficiales de coordinación sencilla (muy reactivos hacia la adsorción de iones), en comparación con las partículas de las preparaciones de goetita de gran área superficial específica, constituidas por cristales bien formados, con pocos defectos cristalinos, en los cuales dominan las caras aciculares, *e.g.* cara (110), donde la proporción de dichos grupos reactivos superficiales es menor.

X. Bibliografía.

1. Everett, D. H. *Pure. & App. Chem.* **1972**, 31, 577.
2. Sposito, G. *The surface chemistry of natural particles*; Oxford University Press: New York, 2004.
3. Bigham, J. M.; Fitzpatrick, R. W.; Schulze, D. G. In *Soil Mineralogy with Environmental Applications*; Dixon, J. B., Schulze, D. G., Eds.; Soil Science Society of America: Madison, Wisconsin, USA, 2002.
4. Hochella Jr., M. F.; White, A. F. In *Mineral-Water Interface Geochemistry*; Hochella Jr., M. F., White, A. F., Eds.; Mineralogical Society Of America: Washington D.C., 1990.
5. Brown Jr., G. E. *et al. Chem. Rev.* **1999**, 99, 77.
6. Hochella Jr, M. F. In *Mineral-Water Interface Geochemistry*; Hochella Jr, M. F., White, A. F., Eds.; Mineralogical Society Of America: Washington D.C., 1990.
7. Hou, T.; Xu, R.; Tiwari, D.; Zhao, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 310, 670.
8. Johnston, C. T.; Tombácz, E. In *Soil Mineralogy with Environmental Application*; Dixon, J. B., Schulze, D. G., Eds.; Soil Science Society of America: Madison, Wisconsin, USA, 2002.
9. Madden, A. S.; Hochella Jr., M. F.; Luxton, T. P. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, 70, 4095.
10. Ponthieu, M.; Julliot, F.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H.; Benedetti, M. f. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, 70, 2679.
11. Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*; VCH: Weinheim, 1996.
12. Villalobos, M.; Trotz, M. A.; Leckie, J. O. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 268, 273.
13. Clausen, L.; Fabricius, I. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 227, 7.
14. van Geen, A.; Robertson, A. P.; Leckie, J. O. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, 58, 2073.
15. Ford, R. G.; Bertsch, P. M.; Seaman, J. C. *Clays Clay Mineral.* **1997**, 45, 769.
16. Kosmulski, M.; Durand-Vidal, S.; Maczka, E.; Rosenholm, J. B. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 271, 261.
17. Schwertmann, U.; Cambier, P.; Murad, E. *Clays Clay Mineral.* **1985**, 33, 369.

18. Strauss, R.; Brummer, G.W.; Barrow, N.J. *European J. Soil. Sci.* **1997**, *48*, 87
19. Strauss, R.; Brummer, G.W.; Barrow, N.J. *European J. Soil. Sci.* **1997**, *48*, 101
20. Boily, J.-F.; Lützenkirchen, J.; Balmès, O.; Beattie, J.; Sjöberg, S. *Colloids Surf. A* **2001**, *179*, 11.
21. Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W. H. J. *Colloid Interface Sci.* **1996**, *179*, 488.
22. Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W. H. J. *Colloid Interface Sci.* **2000**, *225*, 94.
23. Fischer, L.; Zur Mühlen, E.; Brümmer, G. W.; Niehus, H. *European J. Soil Sci.* **1996**, *47*, 329.
24. Cornell, R. M.; Posner, A. M.; Quirk, J. P. *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1974**, *36*, 1937.
25. Torrent, J.; Barron, V.; Schwertmann, U. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **1990**, *54*, 1007.
26. Boily, J.-F.; Persson, P.; S. Sjöberg *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *227*, 132.
27. Gaboriaud, F.; Ehrhardt, J. J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67*, 967.
28. Lützenkirchen, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *290*, 489.
29. Villalobos, M. In *Surface complexation modeling*; Lützenkirchen, J., Ed.; Academic Press, Elsevier: Amsterdam, 2006.
30. Weckhuysen, B. M.; Wachs, I. E.; Schoonheydt, R. A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3327.
31. Weerasooriya, R.; Tobschall, H. J. *Colloids Surf. A* **2000**, *162*, 167.
32. Abdel-Samad, H.; Watson, P. R. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *108*, 371.
33. Fendorf, S.; Eick, M. J.; Grossl, P.; Sparks, D. L. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 314.
34. Villalobos, M.; Trotz, M. A.; Leckie, J. O. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 3849.
35. Ostergen, J. D.; Trainor, T. P.; Bargar, J. R.; Brown Jr., G. E.; Parks, G. A. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *225*, 466.
36. Villalobos, M.; Leckie, J. O. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 3787.
37. Atkinson, F. J.; Posner, A. M.; Quirk, J. P. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 550.
38. Cruz Mendiola, J. L., Tesis Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2003.
39. Mesuere, K.; Fish, W. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 2357.
40. Grossl, P. R.; Eick, M.; Sparks, D. D.; Goldberg, S.; Ainsworth, C. C. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 321.
41. Sverjensky, D. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67*, 17.
42. Bargar, J. R.; Brown Jr., G. E.; Parks, G. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 2639.

43. Hayes, K. F.; Leckie, J. O. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, 115, 564.
44. Hingston, F. J.; Posner, A. M.; Quirk, J. P. *J. Soil Sci.* **1972**, 23, 177.
45. Sigg, L.; Stumm, W. *Colloids Surf.* **1981**, 2, 101.
46. Koretsky, C. M.; Sverjensky, D. A.; Sahai, N. *Am. J. Sci.* **1998**, 298, 349.
47. Lützenkirchen, J.; Boily, J.-F.; Lövgren, L.; Sjöberg, S. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, 66, 3389.
48. Vasudevan, D.; Stone, A. T. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 202, 1.
49. Goldberg, S.; Su, C.; Forster, H. S. In *Adsorption of Metals by Geomedia*; Jenne, E. A., Ed.; Academic Press: San Diego, CA, 1998.
50. Barron, V.; Torrent, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 177, 407.
51. Rustad, J. R.; Felmy, A. R. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, 69, 1405.