



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA**

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DEL NANOMINERAL
FERRIHIDRITA DE DIFERENTES TAMAÑOS DE PARTÍCULA

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA

Mariana Teresita Ugalde Arzate

Director de tesis:
Dr. Mario Villalobos Peñalosa
Instituto de Geología

Ciudad Universitaria, Cd. Mx.

Noviembre 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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

Presidente

Dra. María Aurora Armienta Hernández

Vocal

Dr. Francisco Martín Romero

Secretario

Dr. Mario Villalobos Peñalosa

Suplente

Dra. Nadia Martínez Villegas

Suplente

Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz

Sustentante
Q. Mariana Teresita Ugalde Arzate

Tutor
Dr. Mario Villalobos Peñalosa

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme la oportunidad de continuar formándome en el área de la Química y de las Ciencias de la Tierra, aprendiendo de los mejores profesores y expertos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) así como al proyecto SEP - CONACYT - Ciencia Básica 153723.

Al Instituto de Geología por el apoyo que me otorgó para finalizar este trabajo de investigación.

Al Dr. Mario Villalobos por su dirección e instrucción en la presente tesis así como por todas sus enseñanzas.

A cada uno de los miembros del jurado por enriquecer este trabajo con sus valiosas aportaciones y de una manera especial a la Dra. María Aurora Armienta, al Dr. Mario Villalobos y al Dr. Javier Aguilar por guiarme en el proceso de análisis semestre a semestre.

A la Dra. Margarita Gutiérrez y a todo el equipo del laboratorio de Biogeoquímica Ambiental, LABQA, a quienes no menciono de manera individual por temor a cometer la injusticia de omitir a alguno.

A la Dra. Lucy Mora, la Dra. Teresa Pi y la Dra. María Colín del Instituto de Geología UNAM, sin cuyo apoyo, no hubiera sido posible este trabajo.

A la Dra. Nadia Martínez del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. IPICYT, por la caracterización de las muestras mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y su valiosa participación como miembro del jurado.

Al Dr. Rodolfo Zanella Specia del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico CCADET por la caracterización de las muestras por el método BET.

Al Dr. Arenas del Instituto de Física y al Ingeniero Puente Lee de la Facultad de Química UNAM.

De un modo muy especial al M. en C. y próximo Dr. Arturo Mendoza por llevar a cabo los experimentos de titulación potenciométrica de las ferrihidritas.

A todos mis profesores, de quienes aprendí no solamente en el ámbito académico, sino también humana y profesionalmente.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme llegar a este momento y haberme ayudado a superar todas las adversidades.

A mi mamá, por el apoyo, el cariño, la paciencia y por todo lo que me ha enseñado a lo largo de mi vida.

A mi esposo, Juan Carlos, por contagiarme un poco de su optimismo, por compartir un proyecto de vida basado en la superación personal y el amor incondicional.

A mis padrinos, Marianne Erhardt[†] y Willy Erhardt[†], por el cariño y la fe que siempre tuvieron en mí, su recuerdo me alienta cada día de mi vida.

A mis compañeros de laboratorio, Arturo, Javier, Claudio, Milton y Kathy, quienes más que amigos se convirtieron en parte de mi familia.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Jorge Gama Castro, por distinguirme con su amistad y por ser mi mentor en los momentos más difíciles.

De una manera especial al Dr. Francisco Romero, no sólo por su participación como miembro del jurado, sino también por permitirme iniciar mi vida profesional en su equipo de trabajo, la experiencia y sus enseñanzas, encausaron mi vida profesional.

*A mi amada familia, ustedes son mi fuerza y mi
motivación para superarme día con día*

*“El alma se nutre a través del silencio, el estudio, el
consumo justo, el contacto con la naturaleza y el
conocimiento de uno mismo”. Alberto D. Fraila Oliver*

"Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales".

Q. Mariana Teresita Ugalde Arzate

El presente trabajo de investigación fue realizado en el Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la asesoría del Dr. Mario Villalobos, con colaboración del Instituto de Ciencias Nucleares, el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), El Instituto de Física, así como con apoyo del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT)

Parte de los resultados de esta investigación se presentaron en el congreso:

XXIV Congreso nacional de Geoquímica: Ponencia oral del tema “Síntesis y caracterización del nanomineral ferrihidrita de diferentes tamaños de partícula”. Chihuahua, México del 6 al 10 de Octubre de 2014.

Así mismo, forman parte del siguiente artículo:

Villacís García , Milton, Mariana T. Ugalde Arzate, Katherine Vaca Escobar, Mario Villalobos, Rodolfo Zanella, y Nadia Martínez Villegas. «Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes.» Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana 67, nº 3 (2015): 433-446.

ÍNDICE GENERAL

JURADO.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
DECLARATORIA DE CONOCIMIENTO DEL CÓDIGO DE ÉTICA UNIVERSITARIO.....	v
ÍNDICE GENERAL.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiii
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	xiv
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. MARCO TEÓRICO.....	3
II.1 INFORMACIÓN GENERAL DE LA FERRIHIDRITA.....	3
II.2 ESTRUCTURA DE LA FERRIHIDRITA.....	4
II.3 ESTABILIDAD DE LA FERRIHIDRITA Y SU TRANSFORMACIÓN HACIA FASES MÁS ESTABLES.....	6
II.4 SÍNTESIS DE LA FERRIHIDRITA, TAMAÑOS DE PARTÍCULA Y CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.....	10
II.5 REACTIVIDAD DE LA FERRIHIDRITA FRENTE A LA CAPTACIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS.....	11
ADSORCIÓN.....	13
INFLUENCIA DE LA AGREGACIÓN EN LA ADSORCIÓN.....	15
INFLUENCIA DE LA ADSORCIÓN DE CARBONATOS EN LA REACTIVIDAD DE LA FERRIHIDRITA.....	16
II.6 APLICACIONES DE LA FH.....	17
II.7 CARACTERIZACIÓN DE LA FERRIHIDRITA.....	17
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	17
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	18

REFLECTANICA TOTAL ATENUADA- INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER ATR-FTIR.....	20
MÉTODO BRUNAUER, EMMETT Y TELLER (BET)	24
CARACTERIZACIÓN DE ACUMULACIÓN DE CARGA EN SUPERFICIE Y PUNTO DE CARGA CERO MEDIANTE TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS	25
III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO	33
IV. OBJETIVOS.....	35
V. HIPÓTESIS	36
VI. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS	37
VII. METODOLOGÍA	39
VII.1 SÍNTESIS Y CONTROL DEL TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS DE 2L-FERRIHIDRITA.	39
INVESTIGACIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	40
INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL	42
ALMACENAMIENTO DE LA FASE.....	45
VII.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	45
IDENTIFICACIÓN DE LA FASE	45
ESTIMACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	47
EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD DE LA SUPERFICIE.....	48
COMPORTAMIENTO DE LA CARGA PROTÓNICA EN SUPERFICIE.....	48
REACTIVIDAD DE LAS MUESTRAS DE FH FRENTE A LA ADSORCIÓN DE Cr(VI).....	50
VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
VIII.1 OBTENCIÓN DE PRODUCTOS SÓLIDOS.....	53
VIII.2 IDENTIFICACIÓN DE LA FASE.....	54
DIFRACCIÓN DE RAYOS X	54
ATR-FTIR	55
VIII.3 CARACTERIZACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	57
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	57
MÉTODO BRUNAUER, EMMETT Y TELLER (BET)	59

AJUSTES TEÓRICOS AL TAMAÑO DA PARTÍCULA Y AL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	59
VIII.4 REACTIVIDAD SUPERFICIAL DE LAS FERRIHIDRITAS	66
MÁXIMOS DE ADSORCIÓN CON Cr(VI).....	66
EVALUACIÓN DE LA CARGA PROTÓNICA SUPERFICIAL Y P.Z.N.P.C.	67
IX. CONCLUSIONES	75
ANEXO A. IMÁGENES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	77
REFERENCIAS	82

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Estructura de una partícula de ferrihidrita ($d \approx 2.5$ nm). Los octaedros amarillos, corresponden a los poliedros de tipo Fe1, mismos que forman complejos de tipo 2C y 1E . Los octaedros color azul oscuro corresponden al tipo Fe2 y los tetraedros azul claro corresponden al poliedro menos estable de tipo Fe3. (Modificado de Hiemstra, 2013)..... 5
- Figura 2.** Representación del modelo de doble capa eléctrica de Stern-Gouy Chapman. Modificado de Burt et al., 2014..... 8
- Figura 3.** Diversos mecanismos de sorción de un ion en la interfaz de mineral/ solución del suelo: Formación de un complejo de esfera externa (a), formación de un complejo de esfera interna (b), sustitución isomorfa en la estructura del mineral (c), difusión lateral y formación de un polímero (d), adsorción sobre un saliente de la estructura (e), Inclusión de los polímeros mediante el crecimiento de la partícula (f), difusión del ion hacia la solución como parte de un equilibrio dinámico o como producto de reacciones de óxido-reducción en la superficie (g). Modificado de Charlet y Manceau, 1992..... 13
- Figura 4.** Formación de un complejo de esfera externa o interna con la superficie de un hidróxido o la permanencia del ion metálico en difusión. Modificada de Sposito, 2008 14
- Figura 5.** Patrones de DRX para partículas de ferrihidrita de 2, 5 y 6 líneas. Obtenido de Wang et al., 2013..... 18
- Figura 6.** Imágenes de HRTEM de partículas de ferrihidrita de dos líneas. Imagen modificada de Janney et al., 2000..... 19
- Figura 7.** Esquema simplificado del funcionamiento del accesorio de ATR..... 21
- Figura 8.** Espectro de ATR-FTIR de 2L-Fh (abajo) y 6L-Fh (arriba) desde 1200 a 400 cm^{-1} Modificado de Hausner et al., 2009..... 23
- Figura 9.** Espectro ATR-FTIR de 2L-FH preparada y secada en medio libre de CO_2 y carbonatos (A) y después de ser expuesta 5 minutos a la atmósfera (B). Modificado de Hausner et al., 2009..... 23
- Figura 10.** Carga superficial dominante de un mineral en función de pH. En el P.Z.N.P.C. se representa de forma esquemática la presencia del mismo número de grupos con carga positiva que carga negativa, además de grupos neutros 26

Figura 11. Curvas de carga protónica obtenidas para una muestra de goetita a diferentes concentraciones de NaNO_3 para fijar los valores de fuerza iónica (I) (Villalobos y Pérez-Gallegos, 2008).....	27
Figura 12. Resumen de los P.Z.N.P.C. obtenidos para muestras de ferrihidrita de diferente tamaño de partícula (Villalobos y Antelo, 2011).....	32
Figura 13. Sistemas empleados en la síntesis de 2L-Fh con titulador automático (A) y adición rápida por embudo de separación (B).....	43
Figura 14. Diagrama de flujo del procedimiento seguido para la obtención de las muestras de menor tamaño FFh y mayor tamaño AFh	44
Figura 15. Esquema del sistema utilizado en los experimentos de comportamiento de carga protónica superficial con el pH mediante titulaciones potenciométricas	50
Figura 16. Curva de calibración de Absorbancia en función de la concentración de Cr(VI)	51
Figura 17. Triplicados de los experimentos de máxima adsorción de Cr(VI) sobre ferrihidrita.....	52
Figura 18. Imágenes de los productos obtenidos por la síntesis de ferrihidrita fresca y añeja	53
Figura 19. Patrones de difracción de Rayos X para las muestras de Ferrihidrita fresca (FFh) y añeja (AFh).....	54
Figura 20. Espectros ATR-FTIR de las muestras (A) AFh y (B) FFh. En los rangos de 4000 a 400 cm^{-1}	55
Figura 21. Espectros ATR-FTIR de las muestras FFh y AFh. En los rangos (A) de 4000 a 2500 , (B) de 2000 a 1000 cm^{-1} y (C) de 1300 a 400 cm^{-1} . Insertos modificados de Hausner et al., 2009.....	57
Figura 22. Imágenes de TEM para AFh (A) y FFh (B)	58
Figura 23. Relación lineal del Área Superficial Específica y el tamaño de partícula con la capacidad de Adsorción de fosfato. Modificado de Wang et al., 2013	60
Figura 24. Relación lineal entre tamaño de partícula y ASE-BET de muestras de Fh de 2, 5 y 6 líneas, obtenida con base en los datos reportados por Wang et al., 2013.....	60
Figura 25. Simplificación de la forma geométrica de la ferrihidrita a una esfera. Modificada de Hiemstra, 2013	62
Figura 26. Relación lineal logarítmica entre el área superficial específica ASE de una partícula esférica de Fh (m^2/g) y su diámetro (m). Densidad de la Fh de dos líneas, $\rho = 3.57 \text{ g/cm}^3$ (Villalobos y Antelo, 2011)	64
Figura 27. Curvas de σ_H obtenidas mediante titulación potenciométrica para FFh (A) y AFh (B).....	68

- Figura 28.** Curvas de carga acumulada en la superficie Q (umol), normalizada por masa en función de pH, las líneas continuas (—) corresponden a FFh, las punteadas (----) indican los datos de AFH restándole 0.48 unidades de pH a los datos originales.. 69
- Figura 29.** Curvas de carga acumulada en la superficie Q (umol), normalizada por el área recalculada con base en la relación lineal inversa ASE-BET - tamaño de partícula (A) y el área superficial obtenida mediante BET(B). en función de pH. Las líneas continuas (—) corresponden a FFh, las punteadas (----) indican los datos de AFH..... 70
- Figura 30.** Curvas de carga acumulada en la superficie Q (umol), normalizada por el área calculada con base en el tamaño de partícula medido de las imágenes de TEM en función de pH. Las líneas continuas (—) corresponden a FFh, las punteadas (----) indican los datos de AFH. 71
- Figura 31.** P.Z.N.P.C. como función de la abundancia relativa de sitios monocoordinados $\equiv\text{FeOH}$, asumiendo las constantes de afinidad protónica $\log K_H$ obtenidas con el modelo MUSIC. Donde \blacklozenge corresponde al valor de P.Z.N.P.C. encontrado para AFh (pH=8.5) y \blacklozenge para FFh (pH=8.1). Los círculos rojos \bullet representan el PZNPC de una superficie con sólo uno de los grupos superficiales y que coinciden con el valor de la afinidad protónica del mismo. Modificado de Hiemstra y Van Riemsdijk, 2009.... 72
- Figura 32.** Morfología ideal y caras cristalográficas de la ferrihidrita. Tomado de Hiemstra, 2013..... 73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Materiales utilizados como cristales de ATR (Khoshhesab, 2012).....	20
Tabla 2. Interpretaciones espectrales de las señales de infrarrojo para la ferrihidrita .	22
Tabla 3. Definiciones de los diferentes puntos de carga cero	25
Tabla 4. Resumen de variaciones en la síntesis de 2L-Fh y diámetro de partícula resultante	40
Tabla 5. Tamaño de partícula de acuerdo a las imágenes de TEM.....	58
Tabla 6. Valores de Área Superficial Específica obtenidos mediante el método BET....	59
Tabla 7. Tamaño aproximado de AFh y FFh con base en la relación entre tamaño de partícula y ASE_{BET}	61
Tabla 8. Comparación entre los valores de Área Superficial Específica (ASE) experimental (BET) y recalculados (teóricos) de las muestras de Fh	65
Tabla 9. Máximos de cromo adsorbido sobre FFh y AFh [Cr(VI)] inicial = $4 \times 10^{-3}M$, $I=0.1M$ NaClO ₄ , pH=4	66

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

σ_H	Carga neta de protones adsorbidos
μmol	(Micromol) 1×10^{-6} mol
2L-Fh	Ferrihidrita de dos líneas o bandas
6L-Fh	Ferrihidrita de seis líneas o bandas
ASE	Área Superficial Específica
ATR-FTIR	Reflectancia Total Atenuada- Infrarrojo con Transformada de Fourier
Cr(III)	Cromo con estado de oxidación III
Cr(VI)	Cromo con estado de oxidación VI
DRX	Difracción de Rayos X
Fe (0)	Hierro en estado de oxidación cero, hierro metálico.
Fe (II)	Hierro en estado de oxidación II
Fe (III)	Hierro en estado de oxidación III
Fh	Ferrihidrita
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
i°	Fuerza iónica
M	Concentración molar (mol/L)
Método BET o BET	Método Brunauer, Emmett y Teller
nm	(nanómetros) 1×10^{-9} m o 1×10^{-7} cm
P.Z.N.P.C.	Punto Cero de Carga Protónica Neta (Point of Zero Net Protonic Charge)
pH	Potencial de hidrogeno

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el uso de materiales reactivos o estabilizantes para tratar la contaminación por metales o agentes orgánicos en suelos es un tema muy estudiado y día con día gana más aceptación como tecnología de remediación (O'Day y Vlassopoulos, 2010) (Mueller y Nowack, 2010).

El suelo es capaz de amortiguar contaminantes mediante procesos como la sorción y la precipitación, que se llevan a cabo de forma más o menos eficiente en función de las partículas presentes y sus propiedades (Brady y Weil, 1999).

Los materiales más importantes para la sorción de especies potencialmente tóxicas en sistemas naturales (sólidos y sedimentos) son las arcillas minerales, sustancias húmicas asociadas con materia orgánica natural, y los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos metálicos (a los cuáles genéricamente se les llamará "óxidos").

En suelos o sedimentos, los óxidos de hierro son materiales muy abundantes y ubicuos, que secuestran y estabilizan los contaminantes reduciendo su disponibilidad para la biota y su susceptibilidad de ser transportados, regulando así sus ciclos geoquímicos (O'Day y Vlassopoulos, 2010).

Los óxidos de hierro, que llegan hasta tamaños nanométricos, pueden adsorber iones contaminantes de forma bastante efectiva tanto en forma catiónica, *ej.*, plomo, cadmio y mercurio (Benjamin y Leckie, 1981), (Dzombak y Morel, 1990); como en forma aniónica, *ej.*, arseniatos (Erbs et al., 2010) y cromatos (Dzombak y Morel, 1990) además de nutrientes para las plantas como los fosfatos. Incluso se ha encontrado un efecto sinérgico al mezclar los óxidos de hierro con otros materiales. Por ejemplo, una mezcla de Fe (0) con óxidos de hierro es más efectiva para remover fosfatos (Mueller y Nowack, 2010) o para

reducir Cr(VI) soluble a Cr(III) insoluble (Villacís et al., 2015) que productos costosos como la alúmina activada.

En sistemas acuosos se ha encontrado que los óxidos de hierro en tamaño nanométrico forman nano cúmulos de alta área superficial, estabilizados por carga, que pueden mantenerse en suspensión coloidal por semanas, lo cual tiene implicaciones en la sorción de contaminantes y la movilidad de los mismos (Gilbert et al., 2007)

El entendimiento de los procesos que dictan la movilidad de las sustancias contaminantes en los diferentes sistemas, es de gran importancia para elegir la mejor solución a un problema de contaminación, ya que la interacción del contaminante con el ambiente es particular para cada sitio y sustancia. Ante estos grandes retos ambientales, la nanotecnología promete una revolución potencial en la forma de abordar la remediación. Desde 1990, se han usado nanomateriales en aplicaciones ambientales tales como la purificación de agua y aire, tratamiento de agua residual y remediación de suelos así como de agua subterránea (Mueller y Nowack, 2010).

La nanotecnología en este ámbito, se interesa por materiales que exhiben área y cargas superficiales significativas, ya que la mayoría de los metales tóxicos se retienen fuertemente y en altas concentraciones en dichas partículas de tamaño nanométrico.

De todos los óxidos de hierro conocidos, la ferrihidrita posee el mayor valor de área superficial específica, dado su tamaño nanométrico que según lo reportado se encuentra entre 2 y 9 nanómetros de diámetro (Hiemstra, 2013).

Dadas estas características, la ferrihidrita en sistemas naturales es fundamental en el secuestro de contaminantes en el suelo y agua subterránea a través de procesos de adsorción y coprecipitación. Incluso, este material es manufacturado para aplicarse en el tratamiento de aguas residuales y actividades de remediación como secuestrador de metales y metaloides (Michel et al., 2007).

II. MARCO TEÓRICO

II.1 INFORMACIÓN GENERAL DE LA FERRIHIDRITA

El nombre de ferrihidrita fue aprobado por la Asociación Internacional de Mineralogía (IMA por sus siglas en inglés) hasta 1975. Antes de esto se le nombraba de varias formas como “óxido férrico hidratado” o “hidróxido férrico” (Jambor y Dutrizac, 1998).

La ferrihidrita (Fh) es la primera fase que precipita en una oxidación rápida de Fe(II), o precipitación rápida de Fe(III). También se encuentra en ambientes donde la cristalización se ve desfavorecida, por ejemplo, por la presencia de ácidos húmicos. La oxidación puede proceder por vía inorgánica pero también asistida por microorganismos como la gallionella y leptothrix, que utilizan la energía que se genera de la oxidación del hierro en su metabolismo (Schwertmann y Cornell, 2000). En la naturaleza, la Fh se encuentra en ambientes húmedos y frescos, ya que en ambientes cálidos y secos se transforma en goetita o hematita (Jambor y Dutrizac, 1998). Por lo anterior, la presencia de Fh se ha utilizado como un indicador de ambientes pedogenéticos (Weidler y Stanjek, 1998).

Las propiedades de la Fh afectan las características del suelo en el que se encuentra, ya que es un agente cementante y pigmentante, además de ser un buen adsorbente de fosfato (incluso se ha comparado con el alófono) además de arseniato y metales pesados (Jambor y Dutrizac, 1998).

El término de “ferrihidrita” hace referencia a una serie de compuestos con diferentes grados de orden estructural, por tanto, la fórmula de este óxido sigue siendo objeto de debate. Sin embargo, existe un consenso entre los investigadores de que se trata de un

hidróxido de hierro hidratado. Una de las fórmulas que se ha retomado a través de los años es $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Routh et al., 2012).

II.2 ESTRUCTURA DE LA FERRIHIDRITA

La adsorción de especies químicas en la superficie de un mineral se relaciona directamente con la estructura del mismo; por tanto, se han dedicado diversos estudios para elucidar la estructura superficial de la Fh (Hiemstra, 2013).

Dzombak y Morel (1990) sugirieron que la Fh posee entre 4 y 40 sitios superficiales por m^2 de área superficial. Por su parte, Stumm (1992) propuso la existencia de un rango de entre 2 y 12 grupos hidroxilo por nm^2 de área superficial para los óxidos minerales más comunes como los de Fe, Al y Si (Tsubaki et al., 2012).

Existen diversos trabajos de investigación que apoyan la teoría de que tanto las propiedades microscópicas como macroscópicas de la Fh se deben a diferencias en la estructura superficial que se presentan en función del tamaño de partícula. En 2010, se propuso que la estructura de la Fh es función del tamaño de partícula, teniendo dos miembros principales: (i) las partículas más pequeñas y menos cristalinas de entre 2 y 6 nm y (ii) las partículas mayores, de entre 7 y 9 nm, que se forman por el añejamiento de las pequeñas. De acuerdo con dichos estudios, la Fh está compuesta por tres tipos de iones de hierro, a los cuales se identificó como Fe1, Fe2 y Fe3. Los dos primeros, poseen una coordinación octaédrica y el último tetraédrica (Figura 1) (Michel et al., 2010).

Para explicar la dependencia de la estructura en función del tamaño de partícula se propuso que el Fe3 tetraédrico y el Fe2 octaédrico presentan grupos superficiales monocoordinados. Sin embargo, el Fe3 solamente es estable dentro de la parte estructural interna de la partícula; de un modo similar, los octaedros de tipo Fe2 presentan menos estabilidad al encontrarse en la superficie por problemas de asimetría en su esfera de coordinación. Por tanto, para las partículas más pequeñas, en las que se

obtendrá mayor área superficial específica expuesta, los poliedros inestables se agotarán en mayor medida, contribuyendo a un cambio en la reactividad superficial y de esta manera, únicamente los iones de tipo Fe1 participarán en la formación de grupos superficiales (Hiemstra, 2013).

Con base en algunas imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, se estableció la forma de la Fh como partículas esféricas o hexagonales (Janney et al., 2000), en cuyas caras cristalográficas la densidad de sitios monocoordinados $\equiv\text{FeOH}(\text{H})$, en comparación con las fases predominantes de la goetita, es mucho mayor, lo cual explicaría la mayor capacidad de adsorción por unidad de área superficial (Hiemstra, 2013).

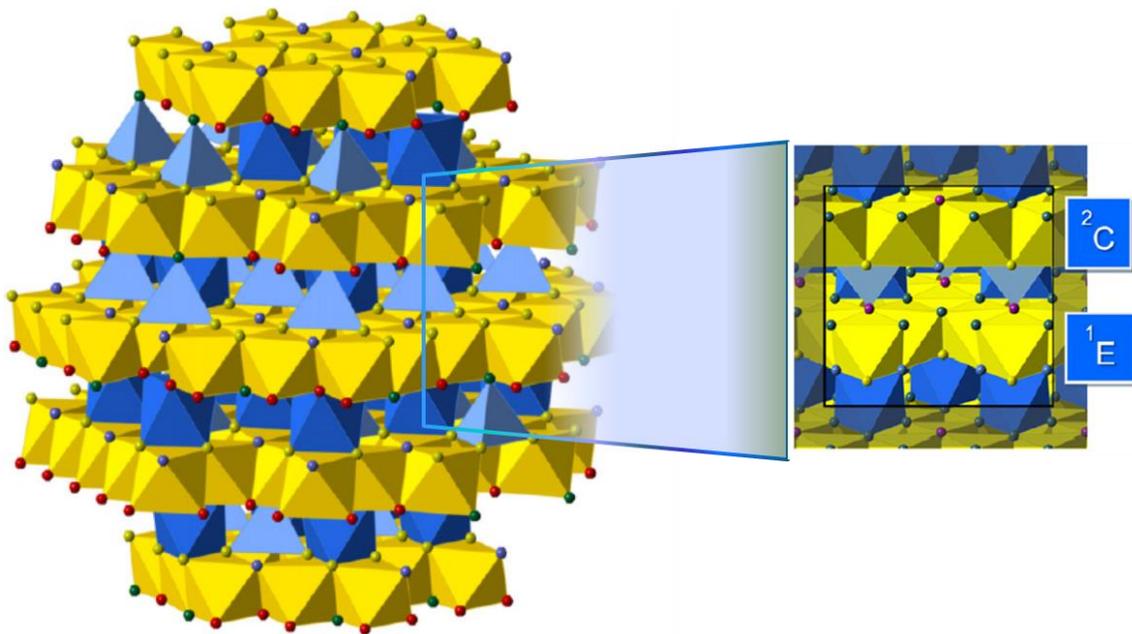


Figura 1. Estructura de una partícula de ferrihidrita ($d \approx 2.5$ nm). Los octaedros amarillos, corresponden a los poliedros de tipo Fe1, mismos que forman complejos de tipo ${}^2\text{C}$ y ${}^1\text{E}$. Los octaedros color azul oscuro corresponden al tipo Fe2 y los tetraedros azul claro corresponden al poliedro menos estable de tipo Fe3 (Modificado de Hiemstra, 2013)

En la Figura 1, se puede ver que las filas compuestas por octaedros de tipo Fe1, presentan dos orientaciones distintas. La primera de ellas, tiene grupos superficiales monocoordinados que pueden formar complejos de tipo ²C, como los que se forman con los iones SeO_3^{2-} y AsO_4^{3-} , mientras que la segunda fila provee grupos monocoordinados que permiten la formación de complejos superficiales bidentados de tipo ¹E.

II.3 ESTABILIDAD DE LA FERRIHIDRITA Y SU TRANSFORMACIÓN HACIA FASES MÁS ESTABLES.

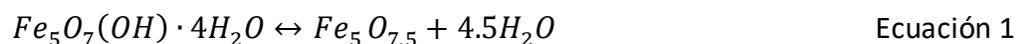
Aunque se ha encontrado que en ambientes semiáridos en los que ocurren procesos de drenaje ácido de minas, se estabiliza la Fh y no se transforma en otros óxidos (Hayes et al., 2014), la Fh es metaestable, por lo que en condiciones óxicas, gradualmente se transforma en fases termodinámicamente más estables y cristalinas como la goetita o la hematita, lo cual conlleva a una disminución en el área superficial y por ende una reducción en la capacidad de adsorber contaminantes. Esta transformación se encuentra dictada por variables como el pH, tiempo, la temperatura y la presencia de solutos.

En general, los tiempos de transformación de ferrihidrita hacia fases más estables son muy grandes a temperatura ambiente, sin embargo, la acidez tiene un efecto importante en este ámbito. Por ejemplo, a pH=10, 10% de una muestra de ferrihidrita se transforma en goetita y hematita en un lapso de 21 días, mientras que al disminuir el pH a 2, el tiempo se incrementa hasta 90 días (Soumaya et al., 2011).

La temperatura favorece la velocidad de transformación de la Fh hacia otras fases sin importar el pH, sin embargo, a temperatura ambiente, la velocidad de cristalización es proporcional al valor del pH, por lo que entre más básico sea el medio, se favorece la transformación de la Fh en goetita (Cudennec y Lecerf, 2006; Soumaya et al., 2011).

Según los estudios de Schwertmann y Murad (1983), la obtención de goetita o hematita a partir de Fh es función del pH ya que la primera de ellas se forma preferentemente en

suspensiones acuosas cuyos pH son de 4 o 12, mientras que la hematita, se obtiene en rangos de pH más bien neutros de entre 7 y 8 unidades. Por su parte, Soumaya et al. (2011) encontraron que la tasa de transformación de la ferrihidrita hacia fases más estables es mayor a temperaturas y valores de pH mayores. Cudennec y Lecerf (2006), obtuvieron resultados que apoyan la teoría de que mientras que la goetita se forma mediante un proceso de disolución de la Fh y posterior cristalización, la hematita se obtiene en estado sólido, es decir, que es probable que ocurra un reacomodo de la estructura de la ferrihidrita, sin necesidad de disolverse. Cudennec y Lecerf (2006), proponen la formación de una estructura topotáctica, la cual puede ser resultado de dos diferentes procesos de transformación: (1) la pérdida de agua, misma que se explica por medio de la Ecuación 1 y (2) el rearreglo atómico interno de la estructura.



Como puede verse de la ecuación anterior, la pérdida de agua, se refiere a los grupos OH y a las moléculas estructurales de H₂O.

Durante la transformación de fase, las vacancias de los átomos de hierro en la ferrihidrita se ordenan, derivando en un incremento de la cristalinidad.

También se ha estudiado el proceso de crecimiento por agregación orientada de partículas de Fh para dar origen a nanopartículas de goetita (Burrows et al., 2012). El crecimiento inicial de partículas por este mecanismo, se da en forma de fractales, en función de variables como el pH, así como la presencia y concentración de otras especies químicas.

Mediante la agregación orientada, se obtienen nano cristales secundarios compuestos por la agregación de cristales primarios; las estructuras resultantes son anisotrópicas con superficies de rugosidad similares a las partículas de origen, por lo que se puede considerar que se obtiene un crecimiento de la partícula original (Burrows et al., 2012).

El comportamiento de las partículas en suspensión es sumamente complejo, sin embargo, a grandes rasgos se puede decir que cuando existe una interfaz sólido-disolución y la

interfaz está cargada, dicha carga tiende a compensarse mediante la adsorción de iones de carga opuesta provenientes de la disolución que se distribuyen hasta cierta distancia. La primer “capa” que se forma, recibe el nombre de capa de Stern, mientras que el exceso de carga que se ubica más hacia el seno de la solución, se distribuye en una zona que recibe el nombre de capa Difusa, como puede verse en la Figura 2.

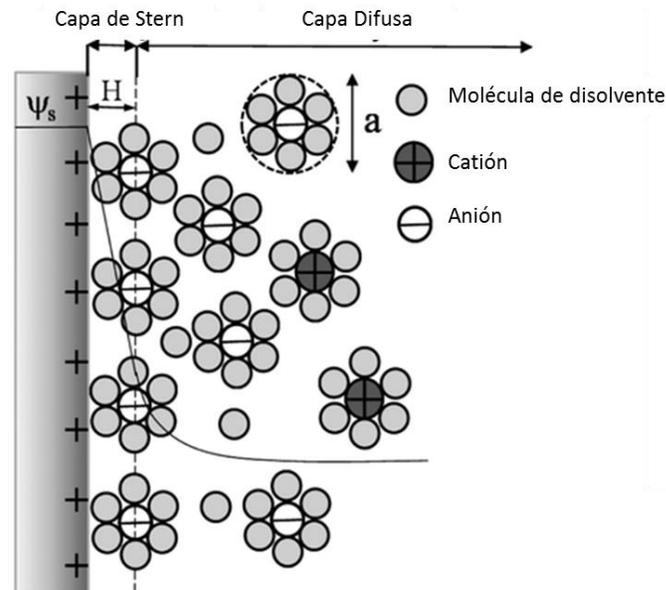


Figura 2. Representación del modelo de doble capa eléctrica de Stern-Gouy Chapman. Modificado de Burt et al., 2014

Dado que en un sistema de partículas suspendidas, la distancia hasta las que se extienden las fuerzas electrostáticas (en el seno de la solución) es mucho menor que los radios de las partículas en suspensión, se puede tomar como modelo un sistema monodimensional, en el que los iones de un electrolito rodean una superficie plana infinita. La distribución espacial de los iones en las proximidades de la superficie viene dada por la teoría de Gouy-Chapman en la que el término κ^{-1} , hace referencia al espesor de la doble capa, que depende de la constante dieléctrica relativa del agua (ϵ), la permisividad del vacío (ϵ_0), la temperatura absoluta T y una propiedad de la disolución llamada fuerza iónica (I^0), la cual se define como:

$$I^o = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N Z_i^2 C_i$$

Ecuación 2

Donde:

Z= Carga iónica de las especies en disolución

C= Concentración molar de las especies iónicas

También interviene la constante de Faraday F y la constante universal de los gases R (Rodríguez et al., 1999) como puede verse de la Ecuación 3.

$$\kappa^2 = \frac{2F^2 I^o}{\epsilon \epsilon_0 RT}$$

Ecuación 3

Considerando una temperatura de 25 °C, el espesor de la doble capa en nm puede expresarse por medio de la Ecuación 4

$$\kappa^{-1} = 0.30 I^o^{-1/2}$$

Ecuación 4

Como puede esperarse, si a mayor fuerza iónica, el espesor de la doble capa eléctrica se comprime, las partículas se acercan, favoreciendo la agregación de las mismas (Stumm, 1992).

De acuerdo con Yuwono et al. (2012), si bien la agregación de las partículas de ferrihidrita se favorece con valores altos de fuerza iónica, se han encontrado agregados a pesar de encontrarse en fuerzas iónicas bajas ($I^o < 1 \times 10^{-4}$ M) y pH alejados del valor al cual la carga protónica en la superficie, tiene un valor neto de cero (P.Z.N.P.C. por sus siglas en inglés), sin embargo, la posibilidad de la reversibilidad de la agregación aumenta al disminuir el tiempo de añejamiento y al mantener un pH lejano del P.Z.N.P.C. Por tanto, es posible inducir la agregación de nanopartículas de Fh y controlar la intensidad de la misma. Si ésta es mediada por aumento de la fuerza iónica, se obtiene una agregación media, pero si se

induce por acción de la variación de pH, se obtiene una agregación alta (Gilbert et al., 2009).

II.4 SÍNTESIS DE LA FERRIHIDRITA, TAMAÑOS DE PARTÍCULA Y CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

En la mayoría de los trabajos, se utiliza el procedimiento de síntesis reportado por Schwertmann y Cornell (2000), en el cual, se prepara una disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ que se neutraliza con una disolución de hidróxido de sodio o potasio. Siguiendo este método, se obtienen partículas de determinado diámetro sobre las cuales se investiga un tema determinado, sin buscar obtener dimensiones específicas. En algunos casos, se ha conseguido sintetizar muestras de Fh de diferente cristalinidad y por ende de diferente tamaño (mayor cristalinidad implica mayor tamaño). Sin embargo, se conoce que la Fh menos cristalina, conocida por su espectro en difracción de rayos X como de dos líneas (2L-Fh), es la más importante en cuanto a los procesos de sorción de especies ambientalmente significativas (Jambor y Dutrizac, 1998; Trivedi et al., 2003; Flip et al., 2007; Hiemstra, 2013).

Por otro lado, en las últimas décadas, se han dado a conocer numerosos trabajos en los cuales se determinó el comportamiento de carga protónica superficial de la Fh de dos líneas (Antelo et al., 2010; Dzombak y Morel, 1990; Hsi y Langmuir, 1985; Jain et al., 1999). En dichas investigaciones se obtuvieron valores de P.Z.N.P.C. con variaciones que en principio se atribuyeron a cambios superficiales, sin embargo, analizando el diámetro de las partículas y los correspondientes valores de P.Z.N.P.C. reportados en diferentes artículos, no pudo encontrarse una relación contundente entre estos dos parámetros (Villalobos y Antelo, 2011). Los resultados de los estudios antes mencionados, se retomarán en la sección “Acumulación de Carga en la Superficie y Punto Cero de Carga Protónica Neta”.

Villalobos y Leckie (2000) notaron que una exclusión pobre de carbonatos en las titulaciones de goetitas ($\alpha\text{-FeOOH}$), conducía a una subestimación en los P.Z.N.P.C. Dado

que los carbonatos también afectan la reactividad de la ferrihidrita, no es posible confirmar una relación entre el tamaño de partícula y el P.Z.N.P.C. con los datos de investigaciones anteriores, ni obtener un valor confiable de este último.

II.5 REACTIVIDAD DE LA FERRIHIDRITA FRENTE A LA CAPTACIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS.

La contaminación por elementos potencialmente tóxicos como metales y metaloides es un tema de gran interés para el sector ambiental, principalmente, ya que suele ser consecuencia de actividades económicamente importantes. Por ejemplo, un daño colateral de la minería, es que los sulfuros, que por lo regular se encuentran en condiciones reductoras en el subsuelo, quedan expuestos al oxígeno de la atmósfera y a la humedad del medio ambiente, favoreciendo una serie de reacciones que resultan en generación de acidez considerable y por tanto en la movilización de elementos como Cu, Cd, Hg, entre otros.

En estos ambientes, y si la acidez no es extrema, se favorece la formación de oxihidróxidos de hierro como goetita y Fh, que son de vital importancia para determinar la movilidad y la biodisponibilidad de las especies liberadas (Villalobos y Leckie, 2000).

De forma particular, la sorción de metales en óxidos de hierro, se caracteriza por una reacción inicial rápida. Con el tiempo, la concentración de iones sorbidos se incrementa cuantitativamente, lo cual puede originarse por diversas causas, como procesos de difusión en los poros de los agregados de las partículas o bien, por reacciones lentas de precipitación (Gilbert et al., 2009).

La adsorción de metales pesados sobre óxidos de hierro, puede expresarse como función de la concentración tanto de los iones del metal como de los protones H^+ . Muchos de los metales pesados, se presentan como cationes divalentes, por ejemplo Cd^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , en

cuyo caso la reacción en la interfase se puede describir por la siguiente ecuación (Forbes et al., 1976):



Existen metales que forman iones diferentes dependiendo de su estado de oxidación, tal es el caso del cromo, el cual es de particular interés ya que la especie Cr(VI) forma oxianiones que poseen alta movilidad dentro del organismo humano y se identifican como cancerígenos, mientras que el Cr(III) no posee tal movilidad (Barceloux, 1999). Los cromatos también pueden ser adsorbidos por los óxidos de hierro, ocupando de tres a cuatro grupos hidroxilo. Dicha adsorción se favorece cuando la superficie del óxido se encuentra cargada positivamente, lo cual ocurre a un pH menor al P.Z.N.P.C. (Davis y Leckie, 1980).

Por otro lado, se ha observado que no sólo la movilidad de metales se ve influenciada por la presencia de óxidos de hierro, sino también la de los metaloides. Por ejemplo, la presencia de arsénico (As) en aguas naturales, se encuentra íntimamente relacionada con la presencia de óxidos de hierro, ya que los oxianiones arseniato (AsO_4^{3-}) y arsenito (AsO_3^{3-}) se adsorben fuertemente a sus superficies formando complejos llamados de esfera interna ya que no conservan su esfera de hidratación (Sparks, 2003). El proceso de adsorción, puede representarse mediante las siguientes ecuaciones (Mercado et al., 2014):



Así mismo, la movilidad y toxicidad del antimonio (Sb) que suele encontrarse como contaminante local en las cercanías de fundiciones de cobre y plomo; se encuentra determinada por la sorción de Sb en óxidos de hierro así como por reacciones de oxidación (Borch et al., 2010).

La influencia de los óxidos de hierro en el secuestro de elementos traza, es especialmente efectiva si se encuentran en tamaños nanométricos que puedan mantenerse en suspensión coloidal, controlando la movilidad de dichas especies en ambientes acuáticos y subsuperficiales (Violante et al., 2010).

En investigaciones anteriores, se han identificado diversos mecanismos específicos por los cuales puede controlarse la velocidad y la eficiencia de la retención de iones en solución, algunos de ellos pueden apreciarse en la Figura 3.

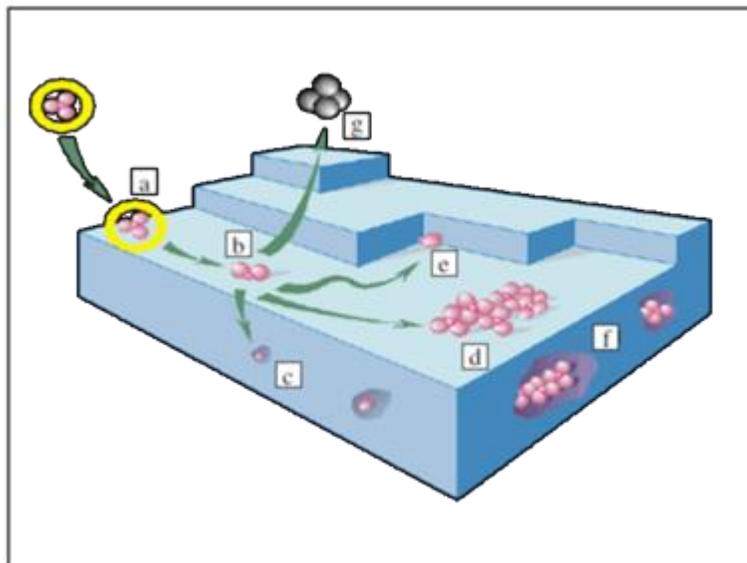


Figura 3. Diversos mecanismos de sorción de un ion en la interfaz de mineral/ solución del suelo: Formación de un complejo de esfera externa (a), formación de un complejo de esfera interna (b), sustitución isomorfa en la estructura del mineral (c), difusión lateral y formación de un polímero (d), adsorción sobre un saliente de la estructura (e), Inclusión de los polímeros mediante el crecimiento de la partícula (f), difusión del ion hacia la solución como parte de un equilibrio dinámico o como producto de reacciones de óxido-reducción en la superficie (g). Modificado de Charlet y Manceau, 1992

ADSORCIÓN

En términos generales, la adsorción se refiere a la acumulación de una sustancia en la interfaz que existe entre la superficie de un sólido y un líquido. En este proceso tienen lugar interacciones tanto físicas como químicas que son de gran importancia en los suelos,

ya que determina la cantidad de los nutrientes para las plantas, metales, pesticidas y sustancias orgánicas. Por lo tanto, la adsorción determina gran parte de la movilidad y transporte de nutrientes y contaminantes en los suelos.

Las especies químicas que se encuentran en los suelos, a las cuales denominaremos **adsorbatos**, pueden interactuar con la superficie de diversos minerales denominados **adsorbentes** formando dos tipos de complejos:

1. Complejos de esfera externa: En este tipo de uniones prevalecen las interacciones electrostáticas. Por lo general es un proceso rápidamente reversible, en el cual la adsorción ocurre solamente en superficies de carga opuesta a la del adsorbato.
2. Complejos de esfera interna: Usualmente es un proceso más lento que los procesos de esfera externa, en el cual las interacciones no son meramente electrostáticas, sino que ocurre un enlace iónico o covalente. Por esta razón, no siempre son reversibles y pueden incrementar, reducir, neutralizar o invertir la carga independientemente de la carga de origen.

Los dos tipos de complejos que se describieron con antelación, pueden apreciarse con claridad en la Figura 4.

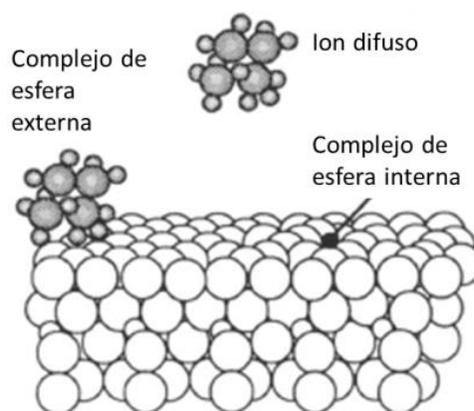


Figura 4. Formación de un complejo de esfera externa o interna con la superficie de un hidróxido o la permanencia del ion metálico en difusión. Modificada de Sposito, 2008

Los efectos de la fuerza iónica sobre la sorción son comúnmente utilizados como una evidencia indirecta para identificar los tipos de complejos formados, ya que la dependencia de la sorción con la fuerza iónica sugiere la formación de complejos de esfera externa (Sparks, 2003), aunque en complejos de esfera interna débiles también puede darse una influencia de la fuerza iónica, por lo que estas observaciones no son contundentes. De cualquier forma, si no hay efecto de la fuerza iónica, es más segura la conclusión de tener complejos de esfera interna, que en el caso contrario.

INFLUENCIA DE LA AGREGACIÓN EN LA ADSORCIÓN

Se tiene conocimiento de que el tamaño de los agregados de Fh, varía en un rango de <1 μm hasta algunos cientos de μm y que éstos se forman con las partículas primarias de Fh sintetizada (Schwertmann y Cornell, 2000; Yuwono et al., 2012). Dichos agregados son difíciles de separar en pH cercano a la neutralidad ya que según Schwertmann y Cornell (2000), la solubilidad de la Fh es muy baja, expresada por el valor de $\log K_{sp} \cong -39$. Sin embargo, se ha visto que al disminuir el pH del medio hasta 4.2, el tamaño dominante de los agregados de Fh decrece dramáticamente.

En los suelos, la Fh cargada positivamente a un pH bajo resulta en inestabilidad de agregados, demostrando que la distribución de su tamaño cambia con las condiciones geoquímicas del medio (Schwertmann y Cornell, 2000).

Se ha encontrado que pequeños cambios en la densidad de los agregados o en el tamaño de las partículas primarias de Fh no afectan la concentración adsorbida de especies metálicas como el zinc (Tsubaki et al., 2012), lo cual sugiere que en la agregación que ocurre en un medio acuoso, las partículas de Fh se encuentran vagamente unidas unas con otras permitiendo un comportamiento dinámico.

De forma general, se ha identificado que luego de la formación en sistemas acuosos naturales, los nanomateriales tienden a la agregación, lo cual influye en sus propiedades

de transporte así como en la forma en la que sus caras cristalinas pueden participar en los procesos de sorción (Gilbert et al., 2009).

INFLUENCIA DE LA ADSORCIÓN DE CARBONATOS EN LA REACTIVIDAD DE LA FERRIHIDRITA

En trabajos recientes se ha hecho hincapié en las condiciones geoquímicas que pueden dictar la eficiencia de la adsorción de elementos potencialmente tóxicos (Villalobos y Leckie, 2000). En este sentido, la reactividad de los óxidos de hierro tales como la Fh, se ve principalmente disminuida por la adsorción de carbonato en la superficie. Debido a que los carbonatos en la solución del suelo proceden de los equilibrios del H_2CO_3 que se producen cuando el CO_2 reacciona con el agua, se está considerando la posibilidad de emplear la ferrihidrita como un material para secuestro de CO_2 , ya que al formar complejos monodentados de esfera interna con los carbonatos, se desplaza el equilibrio obligando a disolver mayores cantidades de CO_2 (Hausner et al., 2009).

Villalobos y Leckie (2000) analizaron la adsorción de carbonato sobre goetita, un óxido de hierro que se forma a partir del añejamiento de Fh y que posee varias similitudes en su reactividad con ésta, encontrando que su adsorción depende de factores como el pH, la fuerza iónica y el tipo de electrolito, y que además las especies de carbonato pueden ocupar gran parte de los sitios de adsorción en goetita a las presiones de CO_2 que pueden encontrarse en la solución del suelo y en el agua subterránea

Con respecto a la Fh, se ha encontrado que un pretratamiento inadecuado de muestras sintéticas, en el cual no se logra excluir por completo del CO_2 del medio antes de llevar a cabo experimentos de adsorción, resulta en la obtención de valores de carga protónica adsorbida por debajo de lo esperado y por ende en diferencias significativas entre lo reportado por varios autores (Villalobos y Antelo, 2011). Este hecho es de vital importancia dado que, como se ha expresado anteriormente, la caracterización de la Fh es

necesaria para comprender su reactividad y poder llevar a cabo predicciones sobre la movilidad y el destino de especies químicas con importancia ambiental.

II.6 APLICACIONES DE LA FH

Las nanopartículas de Fh tienen una amplia gama de aplicaciones, ya que su alta actividad catalítica en la descomposición del peróxido de hidrógeno, es comparable con otros sustratos de hierro comerciales. También pueden secuestrar y adsorber de forma eficiente iones, tanto de nutrientes (fosfato) como de contaminantes (radionúclidos, cobre y zinc, entre otros) que buscan removerse en el tratamiento de agua (Gilbert et al. 2009).

La Fh se encuentra presente en los denominados drenajes ácidos de mina. Dado su pequeño tamaño y su gran área superficial exhibe propiedades excepcionales respecto a la sorción de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Incluso su formación puede presentarse en forma de coprecipitados con elementos como arsénico, por lo que en principio podría considerarse como un residuo no deseable. Sin embargo, dichos coprecipitados pueden encontrar aplicación como catalizadores o como precursores de síntesis de partículas de hierro más estables a un costo razonable (Flip et al., 2007).

En cuanto a la caracterización de los suelos, en zonas con temperatura fresca y humedad elevada, la Fh es un indicador de pedogénesis incipiente (Weidler y Stanjek, 1998).

II.7 CARACTERIZACIÓN DE LA FERRIHIDRITA

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La Fh se caracteriza débilmente mediante la técnica de Difracción de Rayos X dada su baja cristalinidad. Este óxido de hierro puede encontrarse principalmente bajo dos formas cuyo patrón de difracción corresponde a 2 o 6 líneas, dependiendo del grado de cristalinidad

(Cudennec y Lecerf, 2006). Este patrón de difracción característico permite nombrar a la Fh más cristalina como 6L-Ferrihidrita (6L-Fh) y a la menos cristalina como 2L-Ferrihidrita (2L-Fh).

La Fh de dos líneas, 2L-Fh, se denominó por un tiempo como protoferrihidrita, dado el orden cristalino tan pobre en su estructura. Es la especie más reactiva por su pequeño tamaño, que implica un área superficial considerablemente mayor a otros óxidos de hierro (Schwertmann y Cornell, 2000).

También se han encontrado partículas con un estado de cristalinidad intermedio entre las Fhs de 2 y 6 líneas. Los patrones de difracción de dichas partículas exhiben 5 líneas (Wang et al., 2013) como puede verse en la Figura 5. Este tipo de partículas se obtienen mediante modificaciones a la síntesis que por lo general involucran aumento en la temperatura durante el tiempo de añejamiento o durante la síntesis.

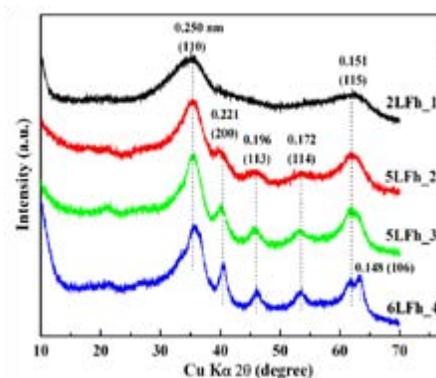


Figura 5. Patrones de DRX para partículas de ferrihidrita de 2, 5 y 6 líneas. Obtenido de Wang et al., 2013

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

El análisis de partículas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) permite observar de forma directa el tamaño de partícula así como la morfología. Es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización morfológica de

partículas, ya que proporciona una imagen bidimensional de las partículas de tamaños desde algunos nanómetros hasta uno o dos micrómetros (Schwertmann y Cornell, 2000).

La microscopía electrónica de transmisión permite conocer características de las partículas sintéticas de Fh, útiles para los estudios tanto químicos como medioambientales tales como tamaño, forma y nivel de agregación entre partículas.

Las muestras suelen prepararse suspendiendo mediante ultrasonido una pequeña parte pulverizada de la muestra de Fh en algunas gotas de agua de alta pureza por espacio de 2 a 3 horas, para posteriormente colocar una película de la muestra sobre una rejilla de cobre. Cabe mencionar que la aplicación de ondas ultrasónicas no separa los nanocristales de forma individual, sin embargo, permite obtener agregados con bordes visibles a la microscopía electrónica (Janney et al., 2000).

En la Figura 6, se presentan imágenes de HRTEM obtenidas por Janney et al. (2000). En estas imágenes es posible apreciar el alto grado de agregación de las partículas de Fh, mismas que parecen encontrarse en un entramado reticular y de las cuales sobresalen algunas partículas que sugieren una morfología hexagonal. Las estructuras sobresalientes, son conocidas como *lattice fringes* y se señalan en la figura mediante flechas. El alto nivel de agregación dificulta la medición del tamaño de partícula. Sin embargo, se observan cristalitas de entre 2 y 4 nanómetros.

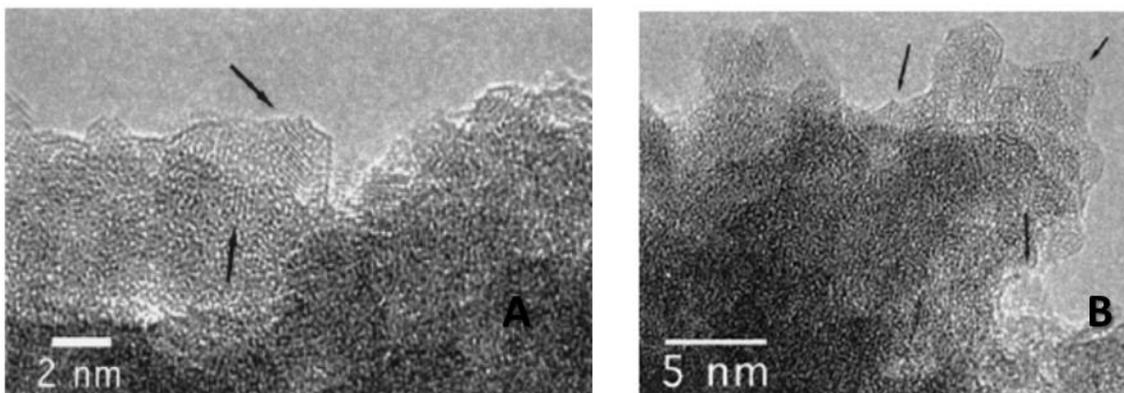


Figura 6. Imágenes de HRTEM de partículas de ferrihidrita de dos líneas. Imagen modificada de Janney et al., 2000

REFLECTANICA TOTAL ATENUADA- INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER ATR-FTIR

La espectroscopia de infrarrojo se basa en la interacción de un sólido con radiación electromagnética en el rango de longitudes de onda correspondiente al infrarrojo.

La absorción de la radiación de infrarrojo induce una serie de transiciones entre los niveles energéticos. Estas interacciones resultan en movimientos de vibración o rotación asociados con deformaciones de enlaces interatómicos específicos, por lo que es posible establecer la estructura de especies inorgánicas, identificando el tipo de átomos presentes en ella (Skoog et al., 2000).

Tabla 1. Materiales utilizados como cristales de ATR (Khoshhesab, 2012)

Material	Rango de trabajo (longitudes de onda, cm^{-1})	Índice de refracción (a 1000 cm^{-1})
Sulfuro de zinc (ZnS)	17,000-950	2.2
Selenuro de zinc (ZnSe)	20000-650	2.41
Diamante	45000-2500; 1800- <200	2.4
Germanio (Ge)	5500-870	4.0
Teluro de cadmio (CdTe)	10000-450	2.65
Safiro (Al_2O_3)	25000-1800	1.74
Zirconia cúbica (ZrO_2)	25000-1800	2.15
KRS-5 ($\text{Tl}_2/\text{TlBr}_2$)	20000-350	2.37
AMTIR (As/Ge/Se)	11000-750	2.5

Existe un accesorio llamado de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés) que consiste en un soporte de cristal cuyo índice de refracción se encuentre entre 2.38 y 4.01 a un número de onda de 2000 cm^{-1} para asegurar que el cristal tenga una índice

mucho mayor que el de la mayoría de sólidos y líquidos. Los materiales que se usan para los cristales de ATR, son: diamante, germanio (Ge), seleniuro de zinc (ZnSe), telururo de cadmio (CdTe), zafiro (Al_2O_3), dióxido de zirconio (ZrO_2), entre otros. Los valores de índice de refracción así como el rango de longitud de onda con el que permite trabajar cada material se presentan en la Tabla 1.

En esta técnica, el haz infrarrojo se dirige con un ángulo determinado hacia el soporte de alto índice de refracción, sobre el cual debe encontrarse la muestra asegurando un buen contacto, ya que la reflectancia interna crea una onda evanescente que sólo sobresale entre 0.5 y 5μ . Cuando la muestra absorbe radiación infrarroja, la onda se atenúa y se regresa al haz de Infrarrojo. Este proceso continúa a lo largo del cristal hasta que la información es recopilada en el detector que se encuentra ubicado en el extremo opuesto del cristal (Figura 7). Por último, el sistema decodifica la información y se genera un espectro de infrarrojo (PerkinElmer, 2005).

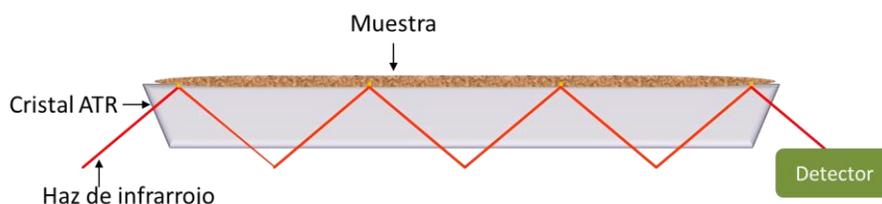


Figura 7. Esquema simplificado del funcionamiento del accesorio de ATR

Por otro lado, la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) provee de un incremento en la resolución, ya que promedia un mayor número de espectros y proporciona una señal mayor en relación con el ruido de las mediciones, asegurando también mayor sensibilidad comparada con la espectroscopia de infrarrojo tradicional.

El método de ATR-FTIR (Reflectancia Total Atenuada- Infrarrojo con Transformada de Fourier), provee una forma rápida de identificación para los óxidos de hierro, incluso puede detectar trazas de un óxido de hierro en otras muestras, así como impurezas

debido a lavados insuficientes. Cabe mencionar que la espectroscopia ATR-FTIR se ha utilizado para determinar las interacciones químicas del óxido de hierro goetita con respecto a las especies adsorbidas en su superficie (Schwertmann y Cornell, 2000).

Con respecto a la Fh, utilizando esta técnica se han identificado señales características. Las más significativas se muestran en la Tabla 2, mismas que fueron estudiadas por Hausner et al. (2009).

Tabla 2. Interpretaciones espectrales de las señales de infrarrojo para la ferrihidrita

Número de onda (cm ⁻¹)	Interpretación espectral
3400	-OH estructural en 2L y 6L-Fh
3200	-H ₂ O sorbida en 2L y 6L-Fh
Entre 1700 y 1200 cm ⁻¹	
1630	Deformación de H ₂ O
1465	Estiramiento asimétrico C-O ⁽¹⁾ en 2L-Fh
1345	Estiramiento simétrico C-O ⁽¹⁾ en 2L-Fh
Entre 800 y 400 cm ⁻¹	
705	Estiramiento de enlaces Fe-O en 2L y 6L-Fh
565	
480	
420	

⁽¹⁾ Enlaces provenientes de carbonatos adsorbidos a la superficie

Cabe mencionar que pese a que el estiramiento del enlace de Fe-O se encuentran en las mismas longitudes de onda para la 2L-Fh que para la 6L-Fh, los espectros de esta última se encuentran mejor definidos ya que factores como el grado de cristalinidad, forma y el grado de agregación de las partículas influyen en los espectros de infrarrojo de los óxidos de hierro, como puede apreciarse en la Figura 8.

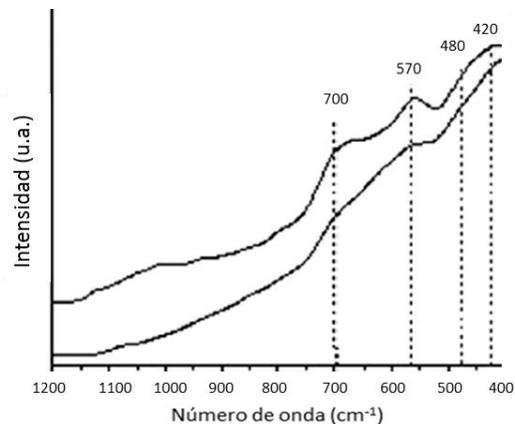


Figura 8. Espectro de ATR-FTIR de 2L-Fh (abajo) y 6L-Fh (arriba) desde 1200 a 400 cm^{-1} Modificado de Hausner et al., 2009

El método ATR-FTIR, también se ha aplicado para estudiar la reactividad de Ferrihidrita frente a la adsorción de CO_2 , ya que como puede verse en la Tabla 2, el estiramiento del enlace C-O, muestra señales en las longitudes de onda 1465 y 1345.

En la siguiente figura, se aprecia cómo las señales correspondientes a los enlaces C-O, son muy poco definidas en muestras recién sintetizadas en medio libre de carbonatos y secadas bajo atmósfera inerte y cómo esto drásticamente cambia al exponer las muestras apenas cinco minutos al aire, mostrando que la adsorción de carbonatos se lleva a cabo rápidamente Hausner et al. (2009).

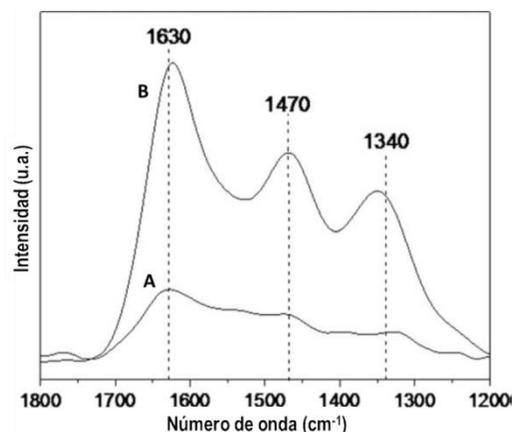


Figura 9. Espectro ATR-FTIR de 2L-FH preparada y secada en medio libre de CO_2 y carbonatos (A) y después de ser expuesta 5 minutos a la atmósfera (B). Modificado de Hausner et al., 2009

MÉTODO BRUNAUER, EMMETT Y TELLER (BET)

El método BET, es el procedimiento estándar en la caracterización de sólidos finos granulados como los óxidos de hierro, ya que permite obtener información sobre el área superficial específica (ASE), la porosidad e incluso la estructura superficial.

Este método depende de que las moléculas de nitrógeno gaseoso (N_2) entren en contacto con la superficie de un sólido pulverizado y seco a un valor de temperatura cercano al de condensación del gas, permitiendo la formación de una monocapa de moléculas en la superficie del sólido, con lo que se pueden calcular los valores de área superficial si se conoce el área ocupada por una molécula de N_2 (Schwertmann y Cornell, 2000).

En la determinación del área superficial específica por el método BET se lleva a cabo un pretratamiento de las muestras en el que deben de considerarse una serie de factores. Las muestras son sometidas a temperaturas de entre 100 y 150 °C para remover moléculas de H_2O que pueden interferir en la adsorción de las moléculas de N_2 , gas utilizado en el método. Dado que por efecto de la temperatura, la Fh puede dar origen a fases más estables como la goetita, se estudió la influencia del pretratamiento de las muestras en la determinación del área superficial (Weidler, 1997). Las conclusiones de dichos estudios fueron las siguientes:

- a. Las temperaturas entre 90 y 120 °C son necesarias para remover contaminantes adsorbidos a la superficie.
- b. La remoción de moléculas de agua adsorbidas a la superficie evitan la transformación estructural de la Fh durante el proceso de desgasificación.
- c. Debe tenerse cuidado para mantener bajos los niveles de humedad cercanos a la muestra, dado que este parámetro tiene un fuerte impacto en la estabilidad estructural de la Fh.

Además de los puntos anteriores, se debe considerar que durante el pretratamiento de las muestras, las partículas de Fh tienden a agregarse considerablemente, por lo que los

valores de ASE obtenidos mediante el método BET son subestimados respecto a los que podrían encontrarse en suspensión acuosa.

CARACTERIZACIÓN DE ACUMULACIÓN DE CARGA EN SUPERFICIE Y PUNTO DE CARGA CERO MEDIANTE TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS

La carga superficial en función del pH es muy útil para caracterizar los materiales en campos como la ingeniería, catálisis, geoquímica, agricultura, tratamiento de agua residual, entre muchos otros. La carga que ofrece la superficie de los minerales está determinada por diferentes factores, con base en los cuales, se puede hablar de diferentes “puntos de carga cero” o PZC por sus siglas en inglés “points of zero charge”. Estos puntos corresponden a valores específicos de pH a los cuales uno de los componentes superficiales es igual a cero bajo condiciones determinadas de temperatura, presión y composición química de la solución. La composición de estos puntos de carga cero, se muestran en la Tabla 3 (Sposito, 2008).

Tabla 3. Definiciones de los diferentes puntos de carga cero

Nomenclatura	Nombre	Definición	
P.Z.N.P.C.	Punto cero de carga protónica neta (Point of zero net proton charge)	$\sigma_H=0$	Es el valor al cual la carga neta de protones adsorbidos es de cero.
p.z.n.c.	Point of zero net charge	$\Delta q=0$	La carga neta de iones adsorbidos es de cero
p.z.c.	Point of zero charge	$\sigma_p = 0$	La carga total neta de la partícula es cero, en la cual contribuye la carga intrínseca de la partícula y la de los iones que forman complejos sobre ella

Como es posible ver en la Tabla 3, el Punto Cero de Carga Protónica Neta (P.Z.N.P.C.) corresponde al pH en el cual la carga aportada por los protones en los grupos terminales de la superficie de la partícula tiene un valor neto de 0. La importancia de conocer el valor del pH al cual $\sigma_H=0$ radica en que por debajo de este valor de pH, la superficie de la partícula se encontrará cargada positivamente, siendo más efectiva en la retención de aniones. Por el contrario, por encima de este valor de pH, la superficie se encontrará con carga negativa, siendo más efectiva en el secuestro de especies catiónicas (Figura 10).

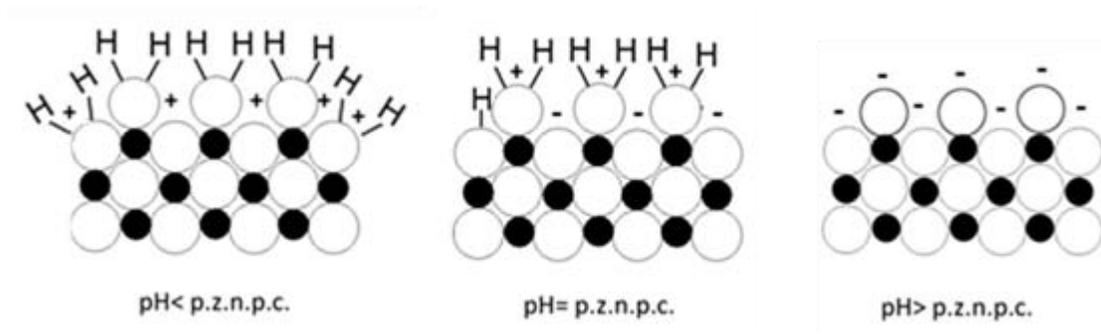


Figura 10. Carga superficial dominante de un mineral en función de pH. En el P.Z.N.P.C. se representa de forma esquemática la presencia del mismo número de grupos con carga positiva que carga negativa, además de grupos neutros

Típicamente, la carga neta de adsorción de protones σ_H se determina en suspensiones de partículas mediante titulaciones potenciométricas en función del pH bajo condiciones predeterminadas de fuerza iónica, concentración y tipo de electrolito soporte, concentración de sólidos, temperatura y presión.

La diferencia de potencial se mide mientras se adicionan a la suspensión volúmenes conocidos de un ácido o una base fuertes. Los datos obtenidos se convierten en concentraciones protónicas mediante una curva de calibración preparada por datos de titulaciones similares hechos en un medio sin sólidos suspendidos.

La carga en la interfaz de la partícula se encuentra limitada por la repulsión electrostática, la cual puede mediarse por la adición de un electrolito. Basado en este principio, la realización de titulaciones potenciométricas en un medio de dispersión a concentraciones

diferentes de electrolito, permiten obtener densidades de carga en superficie que son función del pH. Las curvas obtenidas en diferentes concentraciones de electrolito presentan un punto común de intersección, en el cual las contribuciones de las interacciones electrostáticas son despreciables, es decir, el efecto del electrolito disminuye. Este punto corresponde al Punto Cero de Carga Protónica Neta (P.Z.N.P.C.) (Lützenkirchen et al., 2012) (Figura 11).

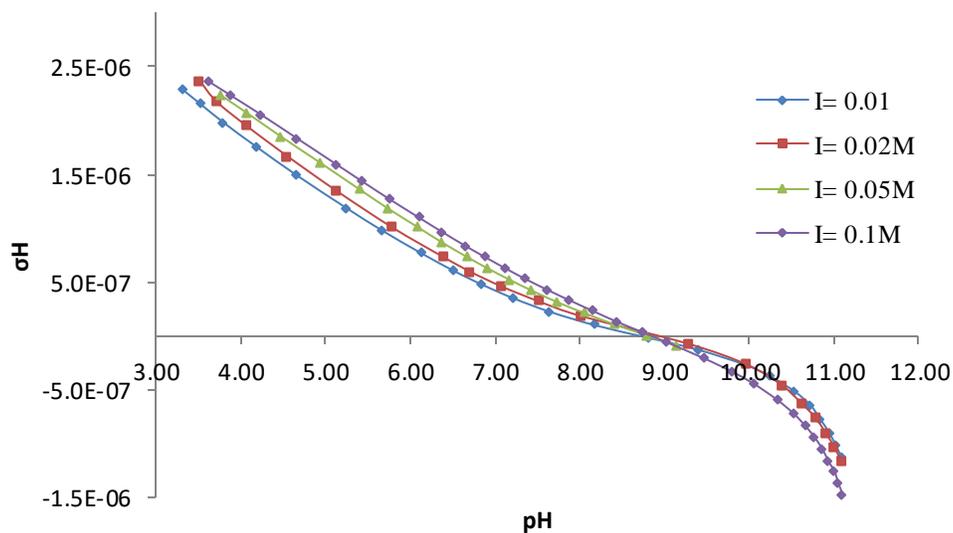


Figura 11. Curvas de carga protónica obtenidas para una muestra de goetita a diferentes concentraciones de NaNO_3 para fijar los valores de fuerza iónica (I). (Villalobos y Pérez-Gallegos, 2008)

En la construcción de las curvas de σ_H en función del pH por titulación potenciométrica, es necesario considerar diversos factores, como el tiempo entre adiciones que permita asegurar que se registró la variación de potencial una vez alcanzado el equilibrio, además de asegurarse de una rigurosa exclusión de los carbonatos en el medio de la suspensión de sólido.

Las especies de carbonato que pueden adsorberse a la superficie de las partículas, provienen de los equilibrios en solución del CO_2 en función del pH. Este es un problema

potencial ya que el CO₂ es difícilmente expulsado por completo, por lo que es conveniente utilizar una cámara de ambiente controlado con circulación constante de algún gas inerte como nitrógeno o argón, no sólo para llevar a cabo los experimentos sino también para la preparación de disoluciones y el almacenamiento de las mismas.

Cuando las partículas poseen un área superficial elevada es posible utilizar una cantidad menor de sólido, sin embargo, también se deben considerar los posibles efectos de disolución o precipitación de la fase sólida, que pueden disminuirse mediante una concentración de sólido moderada.

Para la mayoría de los minerales, incluyendo a la Fh, los iones determinantes del potencial son H⁺ y OH⁻, por lo que las titulaciones ácido-base son una técnica importante para varios puntos de vista.

Los puntos de carga cero pueden obtenerse principalmente cuando las titulaciones se llevan a cabo con electrolitos para los que tanto el anión como el catión poseen la misma afinidad por la asociación con los grupos superficiales de carga contraria. En este sentido, es importante considerar la concentración del electrolito en los experimentos, ya que concentraciones menores a 1x10⁻⁴ M no son aptos para analizar la carga superficial en función del pH; por el contrario, en concentraciones mayores a 0.1 M de electrolitos 1:1, por lo regular comienzan a manifestar afinidades mayores por la superficie (Kosmulski, 2011).

La concentración de los electrolitos no sólo interviene en la obtención de la carga superficial en función de su afinidad por la superficie. Se ha demostrado que el efecto que producen los electrolitos en los equilibrios depende de la fuerza iónica (I).

El efecto de los electrolitos tiene su origen en las fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión existentes entre los iones del electrolito y los iones de las especies que participan en un equilibrio, las cuales provocan que cada ion de la especie disociada se rodee de una capa de disolución con un pequeño exceso de iones con carga opuesta,

provocando que la concentración efectiva de las especies con carga, se vea afectada al aumentar la fuerza iónica del medio.

La actividad o concentración efectiva, es la propiedad de una especie X, que se encuentra en función de la fuerza iónica y se define como:

$$a_x = \gamma_x C_x \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

a_x = Actividad de la especie X

γ_x = Cantidad adimensional denominada coeficiente de actividad.

C_x = Concentración de la especie X

Como puede verse de la Ecuación 8, la actividad de una sustancia depende de la fuerza iónica.

La relación entre la fuerza iónica con los coeficientes de actividad viene dada de forma aproximada por la ecuación de Debye-Huckel:

$$\log \gamma_x = -\frac{A Z_x^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

A y B son constantes que dependen del disolvente y de la temperatura

Z= Carga iónica

γ_x = Coeficiente de actividad

a_i = Un parámetro semiempírico relacionado al tamaño del ion.

I= Fuerza iónica del medio

En algunos casos, puede emplearse la ecuación de Davies:

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

A= Constante

Z= Carga iónica

γ_X = Coeficiente de actividad

I= Fuerza iónica

Esta expresión fue desarrollada empíricamente y no requiere conocer parámetros de tamaño iónico (Baeza, 1997).

El fundamento analítico- matemático para la obtención de las curvas de carga protónica adsorbida sobre la superficie de un mineral se basa en la siguiente ecuación:

$$\sigma_H = \delta\sigma_H - \sigma_{H\text{ inicial}} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde $\delta\sigma_H$ viene dada por el siguiente desarrollo:

$$C_{H^+ \text{ adsorbidos}} = C_{H^+ \text{ totales}} - C_{H^+ \text{ en solución}}$$

$$C_{OH^- \text{ adsorbidos}} = C_{OH^- \text{ totales}} - C_{OH^- \text{ en solución}}$$

$$\begin{aligned} C_{H^+ \text{ adsorbidos}} - C_{OH^- \text{ adsorbidos}} \\ = C_{H^+ \text{ totales}} - C_{OH^- \text{ totales}} - C_{H^+ \text{ en solución}} + C_{OH^- \text{ en solución}} \end{aligned}$$

Reagrupando los términos, la variación de la carga protónica o $\delta\sigma_H$ queda definida como:

$$\delta\sigma_H = C_{AT} - C_{BT} + [OH^-]_{sln} - [H^+]_{sln} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde:

C_{AT} = Concentración de ácidos totales ($C_{H^+ \text{ totales}}$)

C_{BT} = Concentración de bases totales ($C_{OH^- \text{ totales}}$)

$[OH^-]_{sln}$ = Concentración de iones OH^- en la solución

$[H^+]_{sln}$ = Concentración de protones H^+ en la solución

También es posible obtener este valor de carga por masa de sólido, en cuyo caso debe considerarse la concentración del mismo en el medio. Una ecuación simplificada del modelo antes descrito es la siguiente:

$$Q = \frac{C_{AT} - C_{BT} - [H^+]_{sln} + [OH^-]_{sln}}{\alpha} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde α es la concentración de sólidos en suspensión (en g/L), lo cual permitirá obtener el valor de carga por unidad de masa de sólido Q (mmol/g), y predecir la concentración de iones que pueden ser adsorbidos aplicando determinada masa de sólido.

Para el caso específico de la 2L-Fh se ha estudiado su comportamiento de carga superficial protónica y determinado en diversas ocasiones el valor de P.Z.N.P.C., obteniendo resultados en rangos de pH desde 7.9 hasta 8.7 (Villalobos y Antelo, 2011). Se pensaba que dichas variaciones podían atribuirse a diferencias estructurales, es decir, a diferencias en la distribución de caras cristalográficas expuestas en la partícula relacionadas con la diferencia en el tamaño, ya que los experimentos se habían llevado a cabo con partículas de Fh de diámetros entre 1.5 y 5 nanómetros. Sin embargo, como puede verse en la Figura 12, no se aprecia una relación contundente entre el tamaño de la partícula y el valor de P.Z.N.P.C. obtenido.

Lo anterior, podría atribuirse a la presencia de carbonato en el medio, probablemente proveniente del CO_2 atmosférico, ya que en la mayoría de los trabajos citados en la Figura 12 no se indica si se llevó a cabo un pretratamiento de las suspensiones para excluir de forma adecuada el CO_2 . Como se mencionó con anterioridad, la adsorción de carbonatos en la superficie de los óxidos de hierro disminuye su reactividad, además de que incluso la disolución de pequeñas cantidades de este componente del aire acidifica el medio de tal forma que pueden subestimarse considerablemente los valores obtenidos de P.Z.N.P.C.

Para el caso del óxido de hierro goetita, la presencia de carbonatos en el medio resulta en una subestimación del P.Z.N.P.C. de hasta 0.6 unidades de pH (Villalobos y Leckie, 2000). Corrigiendo los valores reportados para Fh con un factor de 0.6 unidades de pH se podría

esperar un P.Z.N.P.C. de al menos 8.6 independientemente del diámetro de la partícula (Villalobos y Antelo, 2011).

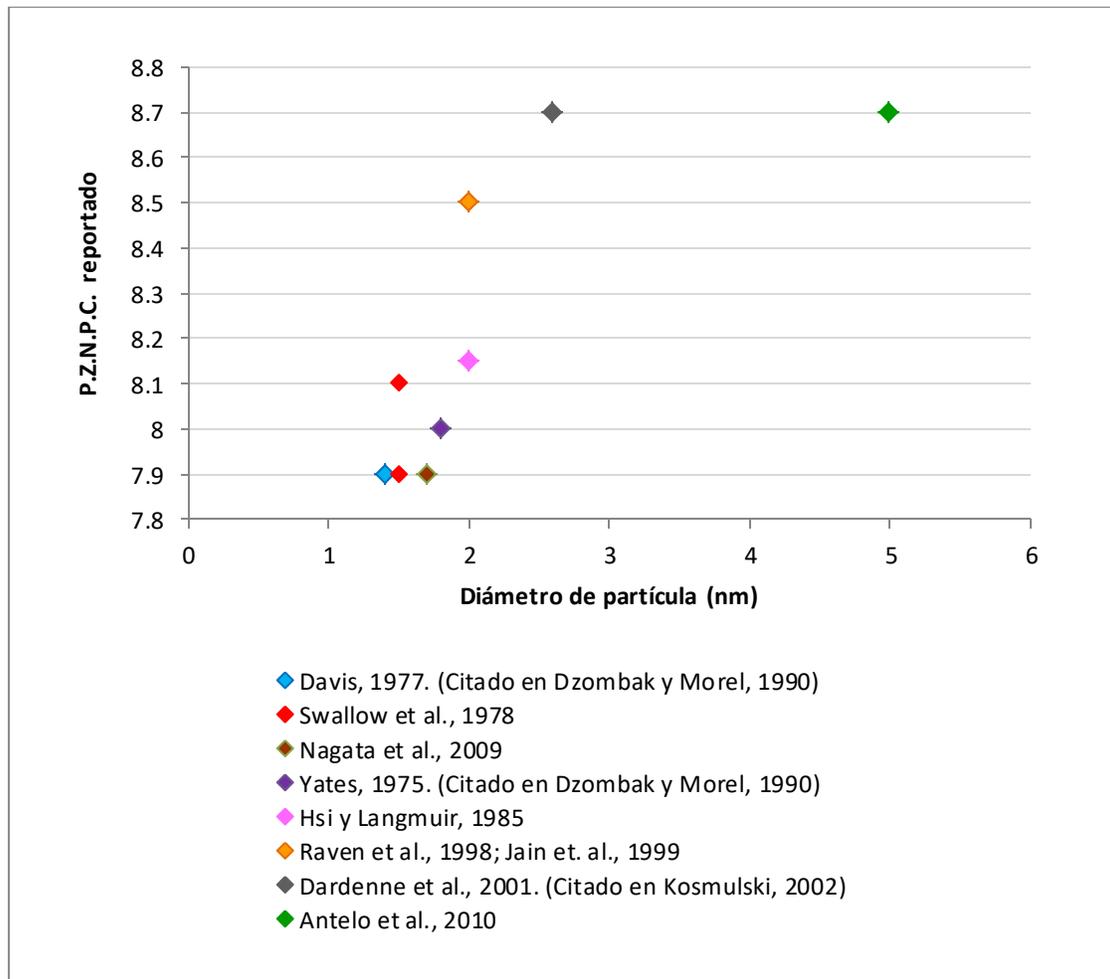


Figura 12. Resumen de los P.Z.N.P.C. obtenidos para muestras de ferrihidrita de diferente tamaño de partícula (Villalobos y Antelo, 2011)

III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO

Como se ha expuesto en los capítulos anteriores, la ferrihidrita es un óxido de hierro de gran importancia ambiental ya que su tamaño nanométrico asegura gran área superficial específica expuesta (ASE), y por tanto, una alta capacidad de adsorber aniones y cationes de relevancia tanto geoquímica como ambiental. Dado lo anterior, se puede inferir que para comprender la movilidad y el destino de las diferentes especies es crucial estudiar la reactividad superficial de partículas de ferrihidrita en función de su tamaño. Pese a esto, no hay estudios que permitan establecer cómo controlar los tamaños de partícula para poder evaluar sus implicaciones.

La ferrihidrita ha sido un material de difícil caracterización debido a su tamaño y baja cristalinidad. Por ejemplo, en difracción de rayos X no muestra picos definidos sino bandas (entre dos y seis); y apenas recientemente a través de técnicas principalmente de sincrotrón se han propuesto estructuras adecuadas para este mineral.

Por las mismas razones, la caracterización superficial de la ferrihidrita se encuentra en fases tempranas de investigación, y la relación entre las propiedades superficiales principales (como la carga protónica o la sorción de especies) y sus tamaños de partícula requieren de investigación detallada. Esto se debe a que, al ser un mineral nanoparticulado, se esperan cambios considerables en el ASE con una pequeña variación en el tamaño de partícula y por ende, cambios drásticos en sus propiedades superficiales.

Lo anterior es de vital importancia, ya que un tamaño de partícula menor implica mayor ASE expuesta y, por ende, puede sugerir mayor reactividad en cuanto a adsorción de especies potencialmente tóxicas, lo cual puede aprovecharse en tecnologías de remediación.

Planteamiento del problema Y justificación del estudio

Por esta razón, en este trabajo se investigó la forma de obtener partículas de 2L-Fh de dos tamaños significativamente diferentes a través de la variación en el tiempo de añejamiento, factor que se identificó tanto experimentalmente como realizando una comparación entre los tamaños de partícula reportados y las condiciones experimentales descritas durante la síntesis. Además, se caracterizó la reactividad de la superficie de las muestras de ferrihidrita llevando a cabo experimentos de titulación potenciométrica para determinar el comportamiento superficial de carga protónica. Lo anterior, se llevó a cabo excluyendo cuidadosamente los carbonatos adsorbidos a la superficie y trabajando en atmósfera de nitrógeno. Así mismo, las ecuaciones de obtención de carga consideraron todos los parámetros pertinentes al experimento, como los coeficientes de actividad en vez de utilizar directamente la concentración de las especies, para obtener valores de carga y de P.Z.N.P.C. confiables, y de esta manera, refutar o confirmar la existencia de una relación entre estos valores y el tamaño de la partícula.

Así mismo, se estudió la reactividad de la ferrihidrita frente a la sorción de Cr(VI), una especie de gran importancia ambiental ya que posee implicaciones para la salud humana y que sirve como índice para determinar densidad de sitios superficiales en minerales dada su alta solubilidad a todo lo largo del intervalo de pH.

IV. OBJETIVOS

General:

Sintetizar de manera reproducible partículas de ferrihidrita de tamaños diferentes, y caracterizar sus propiedades superficiales correspondientes.

Particulares:

- 1) Desarrollar una metodología de síntesis de ferrihidrita que permita controlar de una forma reproducible dos tamaños de partícula de diferencia significativa (entre 1.5 y 5nm).
- 2) Caracterizar el comportamiento de la carga protónica superficial en función del pH para cada tamaño de ferrihidrita y obtener el punto cero de carga neta protónica (P.Z.N.P.C. por las siglas en inglés Point Zero of Net Protonic Charge).
- 3) Caracterizar otras propiedades superficiales de las dos ferrihidritas de diferente tamaño incluyendo área superficial específica experimental y densidad de sitios superficiales a través de su reactividad frente a Cr(VI).

V. HIPÓTESIS

- 1) El tamaño de la ferrihidrita sintética estará relacionado con el añejamiento durante su síntesis, es decir, entre mayor sea el tiempo que el óxido de formación incipiente repose en el medio de síntesis rico en hidroxilos, mayor será el tamaño final de las partículas debido, probablemente, a su crecimiento mediante agregación orientada.
- 2) Se espera encontrar un punto cero de carga neta protónica (P.Z.N.P.C.) de la ferrihidrita entre 8.8 y 8.7, independiente del tamaño de partícula. Lo anterior, considerando una posible subestimación de los valores reportados anteriormente debido a la interferencia con especies de carbonato.
- 3) Las áreas superficiales específicas determinadas por el método BET serán considerablemente menores a las esperadas de acuerdo a los tamaños de partícula medidos, por la agregación considerable que ocurrirá al secar las muestras, pero serán útiles comparativamente para establecer de forma cualitativa diferencias en tamaños de partícula.
- 4) La carga protónica en función de pH normalizada por masa tendrá mayores valores para partículas de menor tamaño, pero si se normaliza por área teórica, las curvas se sobrepondrán, confirmando que la agregación que ocurre en suspensión no bloquea área superficial.
- 5) La ferrihidrita sintética de menor tamaño y por tanto de mayor superficie, será capaz de adsorber una mayor concentración de Cr(VI) sobre su superficie que la ferrihidrita de mayor tamaño de partícula al normalizar por masa; pero la normalización por área superficial específica mostrará comportamientos equivalentes entre ambas ferrihidritas.

VI. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS

La síntesis de Fh se llevó a cabo dentro de un reactor NALGENE de 500 mililitros y la agitación se efectuó con una barra magnética.

La disminución de la fuerza iónica en el medio acuoso del producto sintetizado se llevó a cabo a través de lavados con agua nanopura, seguidos de centrifugación en un equipo de súper alta velocidad, modelo Z36HK con control de temperatura de -20 °C a 40 °C. El rango de velocidad del equipo es de 5000 rpm a 30.000 rpm, equipada con un rotor especial para colocar cuatro frascos marca NALGENE DE 85 mililitros.

El proceso de liofilización se llevó a cabo en un equipo LABCONCO FreeZone 4.5

La caracterización de la fase obtenida se determinó:

En un Difractómetro de Rayos X Shimadzu - XRD-6000 equipado con un monocromador de grafito y un tubo de cobre.

Por ATR-FTIR, en un espectrómetro Nicolet-IS10, THERMO-SCIENTIFIC con accesorio de GladiATR de PIKE Technology. El software utilizado fue Omnic 9, mismo que permite realizar análisis de infrarrojo en un rango de longitud de onda entre 450 y 4000 cm^{-1} .

Por imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM), que se obtuvieron de un microscopio G2 F30 S-Twin, el cual opera a 300 kV utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo de tipo Schottky.

El área superficial específica se determinó en un equipo Quantachome Autosorb, equipado con una celda de 9 mm.

Para la determinación adsorbida de cromo (VI) por método indirecto, se utilizó un espectroscopio UV visible, marca Jenna- Analytcs SPECORD 210 PLUS cuyo límite de detección es de 0.3 mg L^{-1} .

La titulación de las muestras para determinar su reactividad superficial se llevó a cabo en un titulador automático marca Methrom modelo 916 Ti-touch, mismo que posee un accesorio dosificador que puede realizar micro adiciones de hasta $10 \mu\text{L}$ en un tiempo programado. De igual forma, el equipo permite realizar titulaciones en sentido inverso del pH para corroborar la ausencia de histéresis en las curvas obtenidas.

A continuación se presenta la descripción de los reactivos químicos utilizados en los experimentos de este trabajo:

1. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, marca JT Baker, grado reactivo
2. NaOH marca JT Baker grado reactivo
3. NaClO_4 marca Sigma-Aldrich grado reactivo
4. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ marca JT Baker grado analítico
5. NaClO_4 marca Sigma-Aldrich grado reactivo
6. HClO_4 marca Sigma-Aldrich grado reactivo

VII. METODOLOGÍA

La metodología de este proyecto de investigación se dividió en dos etapas:

1. Síntesis: En esta etapa se realizó la síntesis de Ferrihidrita y se investigaron, tanto de forma bibliográfica como experimental, las variables que podrían conducir a la obtención de partículas de diferente tamaño en forma reproducible.
2. Caracterización de las muestras obtenidas: Esta etapa incluye los análisis de identificación de la fase así como la estimación del Área Superficial Específica ASE y la reactividad de las muestras en función del tamaño de partícula.

VII.1 SÍNTESIS Y CONTROL DEL TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS DE 2L-FERRIHIDRITA

Las muestras de 2L-Fh se obtuvieron mediante una variación del método descrito por Schwertmann y Cornell (2000), en el cual una disolución 0.2 M de Fe(III) se neutraliza mediante la adición de NaOH en concentración 1 M con agitación constante, lo que resulta en un precipitado de color rojo oscuro.

Como fuente de Fe(III) se probaron dos reactivos inicialmente $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Los análisis de ATR-FTIR en las muestras obtenidas, detectaron trazas de NO_3^- alrededor de 1384 cm^{-1} . Lo anterior, pese a haber seguido el mismo procedimiento de limpieza para retirar los iones asociados con el proceso de síntesis que con las Fhs obtenidas a partir de FeCl_3 . Dichas detecciones en muestras sintéticas de Fh se han reportado con antelación asociándolas a insuficiencia de lavados (Schwertmann y Cornell, 2000). No queda claro el por qué es más sencillo eliminar de la estructura del óxido sintetizado la sal NaCl que NaNO_3 , sin embargo, con base en la evidencia experimental, se eligió como reactivo inicial el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, optimizando así no sólo los tiempos de trabajo sino también dando un

enfoque de sustentabilidad al proyecto al utilizar menor cantidad de agua en el tratamiento de las muestras.

La técnica de síntesis de la Fh de dos líneas es sencilla, ya que es el primer precipitado que se obtiene como resultado de la hidrólisis rápida de disoluciones de Fe(III). Sin embargo, para encontrar la o las variables experimentales que permitieran obtener partículas de 2L-Fh de tamaños controlados en un rango de 2 a 6 nm, se siguieron dos rutas de investigación: (1) Investigación bibliográfica y (2) investigación experimental:

INVESTIGACIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este punto se retomó la investigación hecha por Villalobos y Antelo (2011), algunos de cuyos hallazgos pueden apreciarse en la Tabla 4 y que permiten analizar con claridad las variaciones reportadas en la metodología de síntesis y los tamaños de partícula de 2L-Fh obtenidos.

Tabla 4. Resumen de variaciones en la síntesis de 2L-Fh y diámetro de partícula resultante

Referencia	Tiempo de añejamiento	Método de limpieza	Diámetro de partícula (nm)
Yates 1975 (Citado en Dzombak y Morel, 1990)	“corto”	Diálisis rápida	1.8
Davis 1977(Citado en Dzombak y Morel, 1990)	4h	Ninguno reportado	1.5
Swallow et al., 2009	3h	Ninguno reportado	1.5
Hsi y Langmuir, 1985	4h	Ninguno reportado	2
Antelo et al., 2010	Más de 2 días	Diálisis después del añejamiento inicial.	5

Como puede apreciarse en la tabla, parece haber una relación entre el tiempo de añejamiento y el diámetro de partícula resultante, es decir, el tiempo en que el producto sintetizado permanece en un medio rico en iones OH^- parece favorecer el incremento de tamaño de la Fh.

Con base en lo anterior, se puede identificar una variable pocas veces considerada, el método de limpieza, ya que un proceso de diálisis, por ejemplo, implica mayor tiempo de la muestra en un medio rico en iones OH^- , así como de elevada fuerza iónica, es decir, alta concentración en sales producto de la síntesis, propiciando la aproximación de las partículas y por ende, favoreciendo la agregación y el crecimiento de las mismas por nucleación. Por lo tanto, para remover el exceso de sales, se eligió llevar a cabo una serie de lavados continuos con agua nano pura seguidos de 5 minutos de centrifugación a 10.000 rpm. Adicionalmente, se eligió una ultra centrifuga con control de temperatura, ya que el aumento de la temperatura en un proceso de centrifugado convencional, también podría propiciar el añejamiento de la muestra, e incluso el cambio de Fh a una fase más estable como goetita.

Cabe mencionar que aun buscando un proceso de añejamiento que permitiera obtener muestras de mayor tamaño de partícula, el proceso de diálisis para eliminar el exceso de sales también fue descartado, nuevamente pensando en el ahorro de la gran cantidad de agua que supone el uso de dicho proceso así como por optimización de tiempo en los experimentos, ya que mientras la diálisis se lleva a cabo en varios días, con una serie de lavados se logra disminuir la conductividad iónica a menos de $10 \mu\text{S}$ en un mismo día.

El método elegido para obtener los productos secos fue mediante congelamiento y posterior liofilización de la suspensión resultante de los lavados. El secado de las muestras mediante aumento de temperatura, fue descartado para no propiciar un cambio en las propiedades estructurales de la Fh (Weidler y Stanjek, 1998).

INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL

Se investigó la influencia de la velocidad de adición de la disolución NaOH, dado que en otra investigación de nuestro grupo de trabajo, este factor resultó determinante en la obtención de partículas del óxido de hierro goetita de tamaño controlado (Villacís García et al., 2015).

Para determinar si la velocidad de adición dictaba el tamaño de las partículas sintetizadas, se llevaron a cabo dos procedimientos de síntesis siguiendo el método reportado por Schwertmann y Cornell (2000) pero variando drásticamente las velocidades de adición, ya que en una de ellas se utilizó un titulador automático que adicionara 5 mL min^{-1} de NaOH a una disolución de FeCl_3 (Figura 13 a), mientras que por otro lado, la segunda síntesis se llevó a cabo adicionando rápidamente un volumen calculado de NaOH para alcanzar la neutralidad y los últimos mililitros se adicionaron gota a gota con ayuda de un embudo de adición de polipropileno para controlar el valor de pH final (Figura 13 b). Ambas síntesis se llevaron hasta un pH final de 7.5 y manteniendo una agitación constante de aproximadamente 200 revoluciones por minuto. Cabe mencionar que en esta etapa de la investigación, no se mantuvo la atmósfera de nitrógeno, debido a que durante el proceso de limpieza de la ferrihidrita, para eliminar el exceso de iones resultantes de la síntesis, las muestras deben exponerse al aire, permitiendo la adsorción de carbonatos en su superficie. Por lo anterior, se decidió omitir el flujo de nitrógeno durante la síntesis y en su lugar, llevar a cabo una rigurosa exclusión de carbonato previa al análisis de reactividad de superficie, lo que se explicará con mayor detalle en la sección del mismo nombre.

De entre estas dos variaciones se prefirió la adición en un solo paso sobre la adición a baja velocidad, dado que esta última daba por resultado partículas con tamaños muy diversos. Una posible explicación de ello es que un largo tiempo de adición supone también partículas con diferente tiempo de añejamiento y la oportunidad de diferencias en el crecimiento de las mismas.

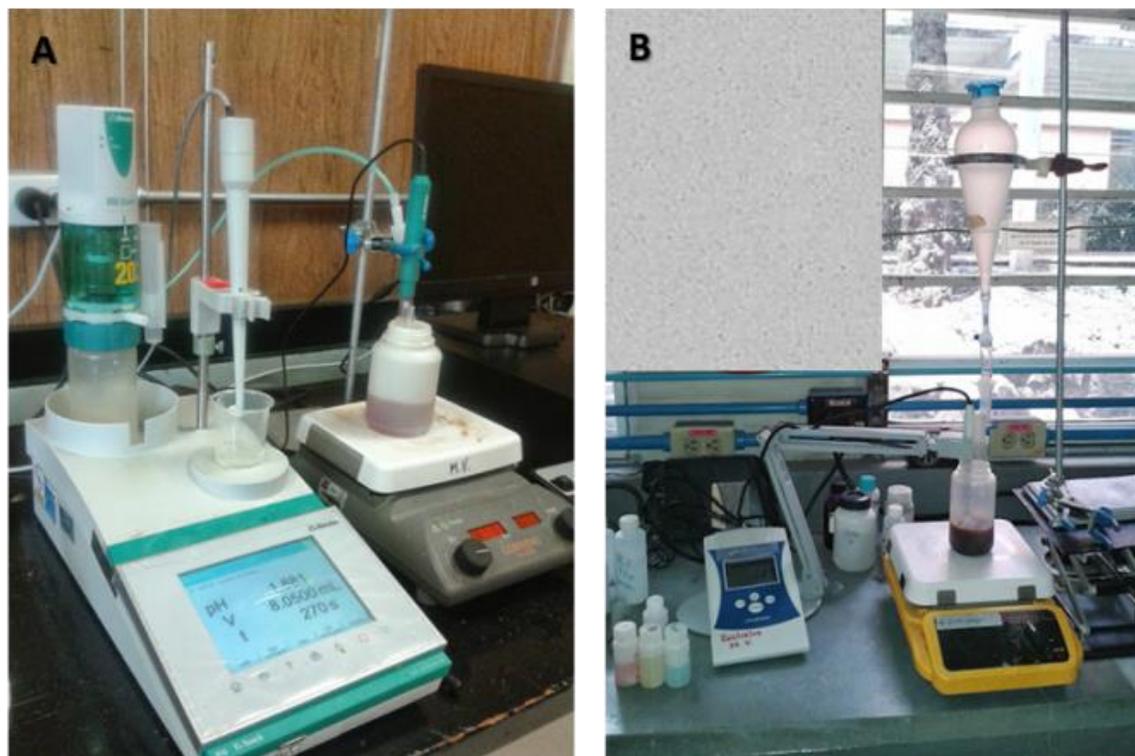


Figura 13. Sistemas empleados en la síntesis de 2L-Fh con titulador automático (A) y adición rápida por embudo de separación (B)

El procedimiento final elegido para obtener las muestras de Fh de tamaño diferente se esquematiza a manera de resumen en la Figura 14.

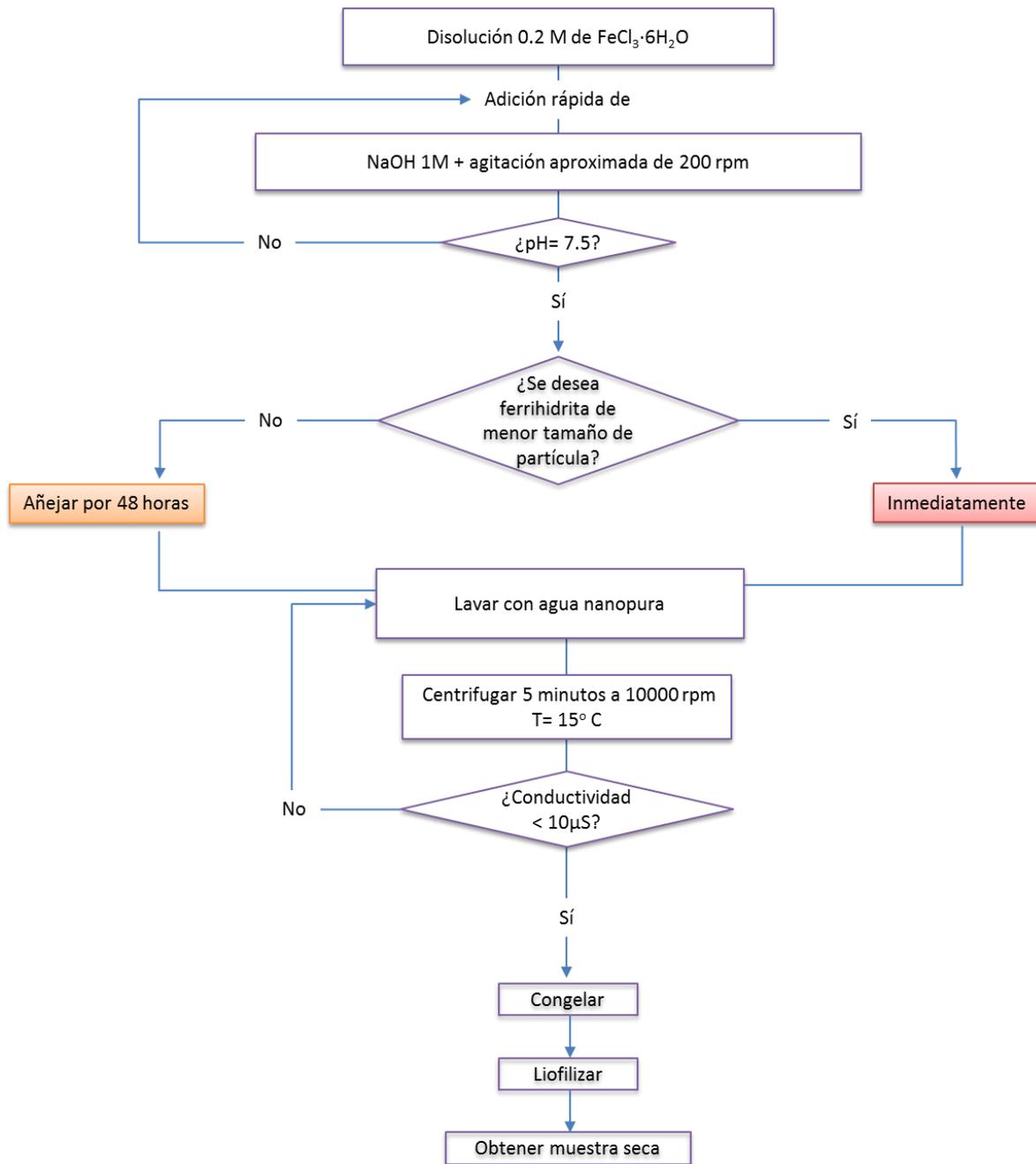


Figura 14. Diagrama de flujo del procedimiento seguido para la obtención de las muestras de menor tamaño FFh y mayor tamaño AFh

ALMACENAMIENTO DE LA FASE

Los óxidos de hierro se pueden almacenar tanto en su fase sólida como en suspensión. A pesar de que el almacenamiento en suspensión tiene la ventaja de evitar la difícil re-suspensión de las muestras en un medio acuoso, en el caso de la Fh, este tipo de almacenamiento favorece la conversión hacia fases más estables. Además, las partículas tienden a agregarse con el tiempo y si no se tiene un almacenamiento a temperatura adecuada (alrededor de 4 °C) incluso puede favorecerse el crecimiento de bacterias (Schwertmann y Cornell, 2000). Dado lo anterior, se eligió el almacenamiento en seco.

VII.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

IDENTIFICACIÓN DE LA FASE

Una vez obtenido el producto, se identificó la fase por medio de tres procedimientos diferentes. El primero de ellos fue la difracción de rayos X: la muestra se desagregó utilizando un mortero y pistilo de ágata, el polvo obtenido se colocó en un soporte de aluminio y se introdujo en el difractómetro. Los patrones de difracción se colocaron en un rango angular de 2θ desde 4° a 70° con una velocidad de 1° min^{-1} . La base de datos que se utilizó para la identificación de la fase pertenece al software Shimadzu.

La técnica de difracción de rayos X, es capaz de identificar si la fase obtenida es o no ferrihidrita de dos bandas o líneas. Sin embargo, la caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier con accesorio de Reflectancia Total Atenuada, ATR-FTIR, presenta la ventaja de identificar no sólo el tipo de óxido del que se trata, sino también la presencia de carbonatos en su superficie, lo cual, se pensaba sería de especial utilidad en este trabajo, ya que como se introdujo en el capítulo de

Marco Teórico, las variaciones en los valores reportados de P.Z.N.P.C., podrían deberse a carbonatos adsorbidos en la superficie de la ferrihidrita.

En principio, se planeó llevar a cabo la síntesis de las muestras bajo atmósfera de nitrógeno, para evitar la adsorción de carbonatos y, posteriormente, rectificar lo anterior mediante la caracterización por ATR-FTIR. Sin embargo, no fue posible mantener la atmósfera libre de CO₂ durante todo el proceso, específicamente durante los ciclos de centrifugado necesarios para la eliminación del exceso de sales resultantes de la síntesis. Como fue introducido en el Marco Teórico, si las muestras se exponen a la atmósfera aunque sea por unos cuantos minutos, rápidamente se adsorben carbonatos (Hausner, et al., 2009). Dado lo anterior, la síntesis bajo atmósfera de Nitrógeno fue descartada, y se decidió concentrar los esfuerzos en la exclusión de carbonatos de la superficie de las muestras ya sintetizadas. La técnica de ATR-FTIR, de cualquier forma fue de gran utilidad, al poder hacer un análisis rápido de las muestras antes de utilizarlas en los experimentos y rectificar que no hubiera tenido lugar un cambio de fase, especialmente en muestras sintetizadas con anterioridad. Esta técnica además tiene la ventaja de reducir los tiempos de espera de resultados y la posibilidad de recuperar la muestra utilizada.

Para la caracterización mediante espectroscopia ATR-FTIR, se obtuvo un polvo fino de la muestra utilizando un mortero y pistilo de ágata. El accesorio de ATR elegido fue el aditamento de GladiATR con cristal de diamante. Gracias a este accesorio fue posible colocar una pequeña porción de la muestra en seco. Para cada análisis se obtuvo un espectro de fondo del cristal de diamante sin muestra, mismo que se empleó para corregir la presencia de reflexión interna y aire.

Por último, se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de las muestras sintetizadas, para lo cual éstas se desagregaron con ayuda de un pistilo y mortero de ágata; posteriormente se introdujeron en un baño ultrasónico por espacio de 6 horas y finalmente, unas gotas de la suspensión se depositaron en una rejilla de cobre cubierta con carbono para ser analizadas.

ESTIMACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Una vez identificada la Fh como única fase presente en la muestra, se caracterizó el tamaño de las mismas de forma indirecta, a través de la estimación del área superficial expuesta mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), que, como se mencionó anteriormente, consiste en la adsorción de una monocapa de moléculas de N_2 en la superficie de la muestra, para lo cual debe incrementarse la temperatura favoreciendo la transformación de Fh hacia fases más estables como goetita o hematita. Por otro lado, se tiene información de que incrementar la temperatura hasta un rango de entre 90 a 120 °C, es necesario para remover los contaminantes de la superficie y simultáneamente prevenir una posible transformación estructural de la Fh durante el proceso de desgasificación (Weidler, 1997).

Dado lo anterior, las muestras se prepararon pulverizando entre 200 y 250 mg del producto seco. Posteriormente, la muestra se sometió a 105 °C por 24 horas para desgasificarla y remover moléculas de agua adsorbidas físicamente, ya que interfieren en la adsorción de las moléculas de N_2 . Una vez lista la muestra, las isotermas de adsorción de nitrógeno se programaron con 44 puntos; los primeros 11 se usaron para el cálculo del área superficial específica ASE mediante la aplicación del método de regresión por mínimos cuadrados no lineal para ajustar el intervalo de datos en las isotermas experimentales.

Una vez recuperada la muestra, se analizó mediante espectroscopia ATR-FTIR para verificar que los resultados obtenidos de ASE mediante el método BET correspondieran a la ferrihidrita.

EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD DE LA SUPERFICIE

COMPORTAMIENTO DE LA CARGA PROTÓNICA EN SUPERFICIE

Como se introdujo en el capítulo de Marco Teórico, la ecuación para obtener las curvas de carga protónica adsorbida sobre la superficie de la ferrihidrita se basan en las Ecuaciones 11 y 12 que se retoman a continuación:

$$\sigma_H = \delta\sigma_H - \sigma_{H_{inicial}} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde

$$\delta\sigma_H = C_{AT} - C_{BT} + [OH^-]_{Sln} - [H^+]_{Sln} \quad \text{Ecuación 12}$$

A dicha ecuación se hicieron diversos ajustes así como a la técnica experimental. Por ejemplo, se consideraron las concentraciones de H^+ y OH^- consumidos por neutralización, dados los volúmenes adicionados para alcanzar el pH inicial de 4 y las subsecuentes adiciones básicas para la titulación.

Para lograr mayor rigor en los resultados, otro aspecto considerado fue el ajuste de la concentración mediante la actividad de los componentes de carga protónica H^+ y OH^- en cada punto de las curvas a determinada fuerza iónica. Lo anterior se realizó considerando los coeficientes de actividad obtenidos mediante la ecuación extendida de Debye Hückel (Ecuación 9) y la ecuación de Davies (Ecuación 10) descritas en la página 30 del capítulo Marco Teórico y considerando como temperatura de trabajo $23\text{ }^\circ\text{C}$.

De igual forma, como volumen total en cada punto se consideraron tres términos: (1) volumen inicial de la suspensión, (2) volumen de las adiciones correspondientes, y (3) volumen evaporado durante el experimento. Este último es un valor que se estimó de manera gravimétrica, pesando con la mayor precisión antes y al término del experimento,

lo anterior fue necesario dado el continuo flujo de N_2 durante los experimentos, mismo que podría provocar la pérdida de mayor cantidad de disolvente.

El valor de $\sigma_{H_{inicial}}$ se obtuvo con base en los valores de las curvas de $\delta\sigma_H$. Este término corresponde al valor de carga protónica medida en el cual ocurre una intersección para los tres valores de fuerza iónica de trabajo. Las concentraciones del electrolito soporte $NaNO_3$ fueron de 0.01 M, 0.03 M y 0.1 M para fijar la fuerza iónica. La concentración de sólido en los experimentos fue de aproximadamente 1.0 g/L.

Dado que la respuesta del equipo utilizado se obtenía en valores de potencial, durante la calibración del electrodo, se registraron los datos en mV correspondientes a cada valor de pH y se construyeron curvas de calibración con base en la Ecuación 14 tanto para la zona ácida como para la básica. Posteriormente, se reacomodó la ecuación para obtener una relación que permitiera convertir los valores de potencial en mV a unidades de pH (Ecuación 15),

$$E(mV) = pHm + b \quad \text{Ecuación 14}$$

$$pH = \frac{E(mV) - b}{m} \quad \text{Ecuación 15}$$

El pH inicial de la suspensión de Fh se fijó en un valor de 4.0 con HNO_3 0.1M, se burbujeó N_2 de forma constante por espacio aproximado de 12 horas, transcurridas las cuales se realizó la titulación en un rango de pH entre 4.0 y 10.0 manteniendo atmósfera inerte con objeto de evitar la inclusión de CO_2 en el medio. En una primera etapa se adicionó NaOH 0.1 M, y en la segunda HNO_3 0.1 M, ambos de forma automática, con el objeto de comparar los resultados de ambas series de datos para asegurar que éstas no presentaran la histéresis propia de un sistema que aún no ha alcanzado el equilibrio. El cruce de las curvas de las diferentes tres fuerzas iónicas se tomó como el P.Z.N.P.C. Cabe mencionar que con el estándar primario de ftalato ácido de potasio se normalizó la disolución preparada de NaOH y a partir de ella, se obtuvo la concentración exacta de HNO_3 .

Para realizar los experimentos se hicieron diversas modificaciones al sistema, comenzando por cierres herméticos en los contenedores, principalmente en el de la solución de NaOH y en el de la suspensión de Fh. También se mantuvo una circulación continua de N_2 , el sistema de trabajo final, se esquematiza en la Figura 15. Como puede observarse, fue necesario adaptar una atmósfera controlada para mantener tanto las soluciones como la suspensión bajo atmósfera de nitrógeno, evitando así la inclusión de CO_2 al medio.

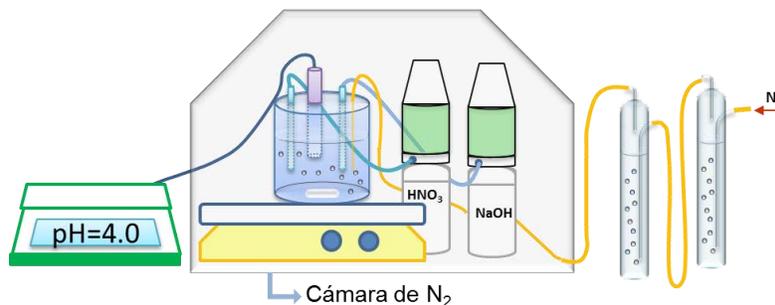


Figura 15. Esquema del sistema utilizado en los experimentos de comportamiento de carga protónica superficial con el pH mediante titulaciones potenciométricas

REACTIVIDAD DE LAS MUESTRAS DE FH FRENTE A LA ADSORCIÓN DE Cr(VI)

Se determinó la máxima concentración adsorbida de Cr(VI) siguiendo el método indirecto que se describe a continuación (Mesuere y Fish, 1992; Van Geen et al., 1994 y Villalobos y Pérez-Gallegos, 2008).

Se preparó una disolución madre de cromo (VI) con concentración 4×10^{-3} M a partir de $K_2Cr_2O_7$, cuyo pH se llevó a 4.0 con $HClO_4$ diluido y su fuerza iónica se estableció en 0.1 M con $NaClO_4$, considerando la influencia de la concentración de $K_2Cr_2O_7$ despreciable para este efecto.

Se construyó la curva de calibración con los siguientes valores de concentración: 10, 20, 25, 30, 35, 40 y 50 mg Cr(VI) L^{-1} como puede verse en la Figura 16.

En un reactor de polipropileno de alta densidad se colocaron 50 mL de la disolución madre y se agregó Fh hasta alcanzar una concentración de sólidos de 1 g/L.

La suspensión se colocó en un baño ultrasónico por espacio aproximado de 1 minuto, para lograr la dispersión uniforme de las partículas. Acto seguido, las muestras se colocaron en un agitador orbital y se reajustó continuamente el pH al valor de 4 hasta lograr que se mantuviera constante, lo cual ocurrió aproximadamente en 24 horas.

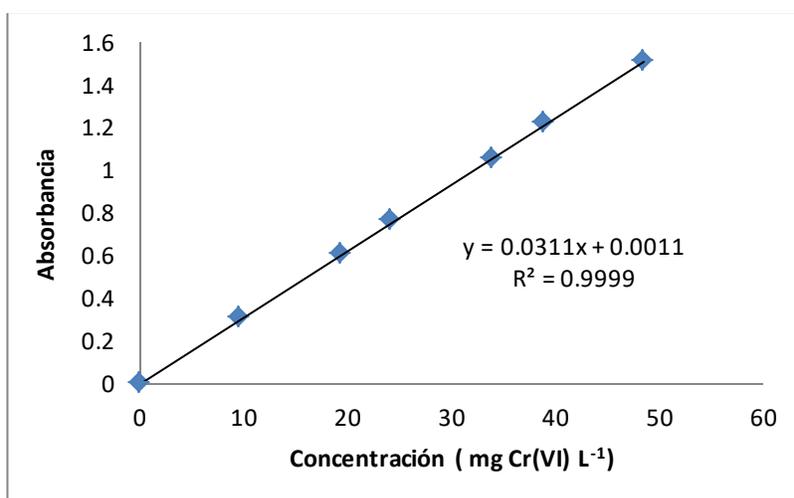


Figura 16. Curva de calibración de Absorbancia en función de la concentración de Cr(VI)

Transcurrido este periodo, se filtró el sobrenadante a través de una membrana de nitrocelulosa con porosidad de 0.05 μm . De este filtrado, se tomaron 2.0 mL y se aforaron a 10.0 mL. Se determinó la concentración de Cr(VI) acuoso de la dilución mediante espectroscopia UV-visible, por mediciones colorimétricas directas. La longitud de onda establecida fue de 348 nanómetros ($\lambda=348$ nm) según el método reportado por (Akiyama et al., 2003) Para cada tamaño de ferrihidrita, se realizaron triplicados de la concentración máxima de adsorción como puede observarse en la Figura 17.

La diferencia entre el total de Cr(VI) añadido al inicio de los experimentos y la concentración residual acuosa medida por colorimetría, se consideró como la máxima concentración de Cr(VI) adsorbida, como se expresa en la siguiente ecuación:

$$[Cr(VI)]_{ADS} = [Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]_{F\ sln} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde:

$[Cr(VI)]_{ADS}$ = Concentración adsorbida de Cr(VI)

$[Cr(VI)]_0$ = Concentración inicial de Cr(VI)

$[Cr(VI)]_{F\ sln}$ = Concentración final de Cr(VI) en la solución



Figura 17. Triplicados de los experimentos de máxima adsorción de Cr(VI) sobre ferrihidrita

VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VIII.1 OBTENCIÓN DE PRODUCTOS SÓLIDOS

Durante el proceso de limpieza se pudieron observar algunas evidencias indirectas de la obtención de dos tamaños de partícula distintos a partir de la variación del método empleado (con y sin añejamiento). Como puede esperarse de las partículas nanométricas, al disminuir la fuerza iónica éstas son más difíciles de separar del medio al centrifugar una suspensión. Sin embargo, durante el proceso de lavado se observó que el lote correspondiente a FFh resultaba más difícil de centrifugar, mientras que mayores cantidades de sólidos de AFh lograban recuperarse de cada lavado.

Los productos obtenidos después de la liofilización presentaban apariencia gruesa, dada la agregación de las partículas; en el caso de la Fh añeja se observó un color ligeramente más oscuro que para la Fh fresca, lo cual puede apreciarse en la Figura 18.



Figura 18. Imágenes de los productos obtenidos por la síntesis de ferrihidrita fresca y añeja

Los colores observados parecen ir en contra de lo esperado, ya que por lo general, las partículas más pequeñas, se caracterizan por exhibir colores más oscuros. Sin embargo, se conoce que las partículas de los óxidos de hierro y en especial de la ferrihidrita, tienden a formar agregados. En este sentido, una posible explicación podría ser que las partículas de la muestra fresca, forman agregados que entre sí; estos agregados se empaquetan de manera poco eficiente y por ello presentan una coloración más clara. Por el contrario, los agregados de las partículas de la muestra añeja, podrían presentar un empaquetamiento más compacto, por lo que la coloración es más oscura. Fenómenos similares, se han reportado para nanopartículas de magnetita (Salazar et al., 2013).

VIII.2 IDENTIFICACIÓN DE LA FASE

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los productos obtenidos se sometieron a difracción de Rayos X con el objetivo de confirmar la obtención de ferrihidrita de dos líneas, así como para poder identificar posibles “impurezas” en la muestra o incluso la presencia de fases más cristalinas como la ferrihidrita de 6 líneas.

Para ambas muestras se observó el difractograma característico de la ferrihidrita menos cristalina y por el cual se conoce como ferrihidrita de dos líneas o bandas (2L-Fh), presentando una señal en 35° y otra en 63° en 2θ (Figura 19), con lo cual se identificó la fase esperada y se descartó la presencia de impurezas o fases más cristalinas.

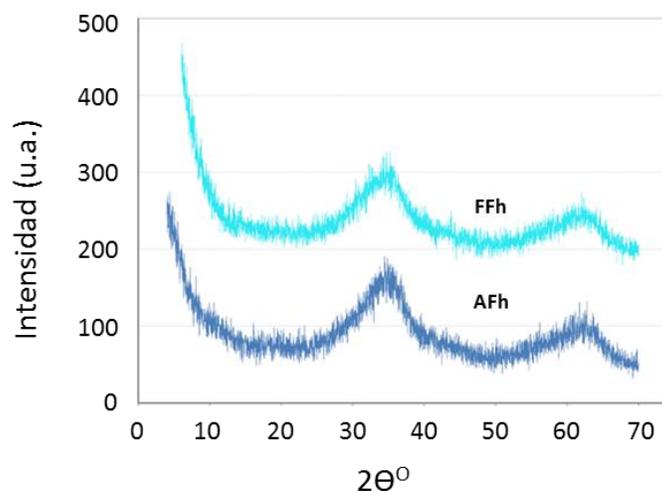


Figura 19. Patrones de difracción de Rayos X para las muestras de Ferrihidrita fresca (FFh) y añeja (AFh)

ATR-FTIR

En la Figura 20, se presentan los espectros completos de ATR-FTIR para las muestras tanto de AFh como de FFh. Dado que las señales son muy tenues debido a la baja cristalinidad de la ferrihidrita, es conveniente analizar dicho espectro por partes, por lo general, para la ferrihidrita se pueden apreciar tres zonas características, las cuales se presentan de forma más detallada en la Figura 21.

Observando el espectro de ATR-FTIR de izquierda a derecha, la primer señal que aparece es una banda en el rango de 3200 a 3400 cm^{-1} (Figura 21 A) la cual nos indica el grupo funcional $-\text{OH}$ que forma parte de la estructura, así como la presencia de agua adsorbida a la superficie. Entre 1700 y 1200 cm^{-1} (Figura 21 B) se aprecian tres bandas contiguas, que sin embargo no son propias de la estructura de la Fh. La que se encuentra alrededor de 1630 cm^{-1} corresponde a la deformación de las moléculas de agua adsorbidas, las dos siguientes señales pertenecen a los estiramientos simétrico y asimétrico de enlaces C-O, indicando la presencia de carbonatos en la muestra.

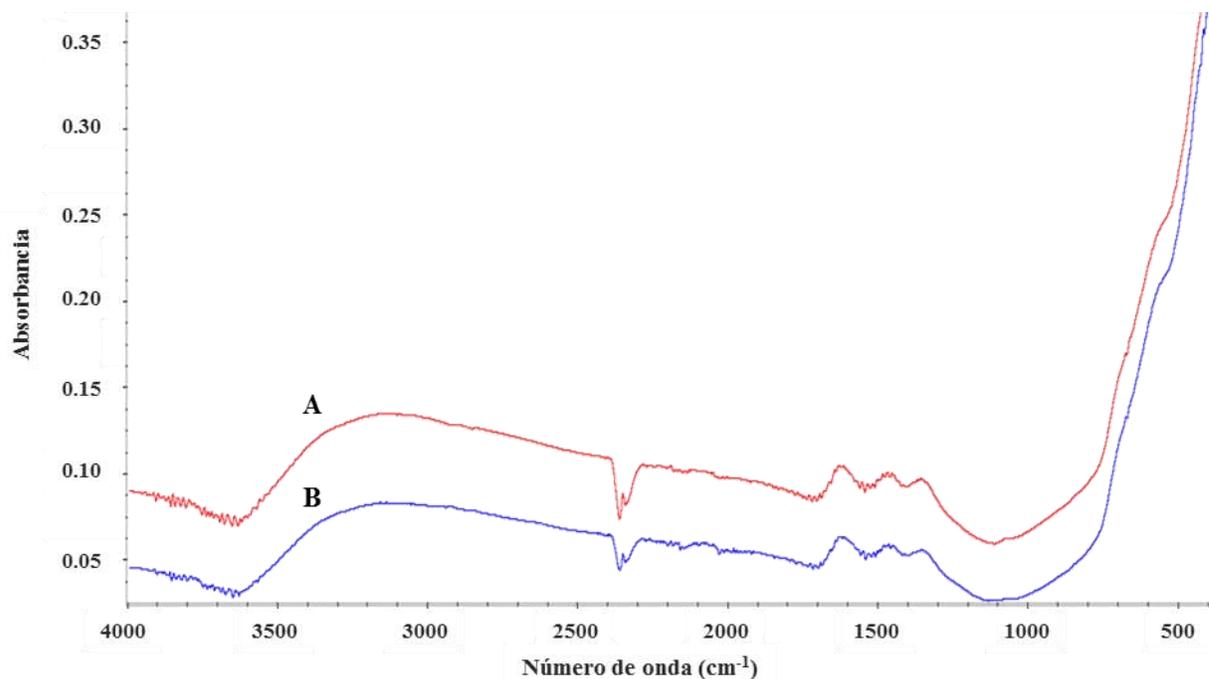
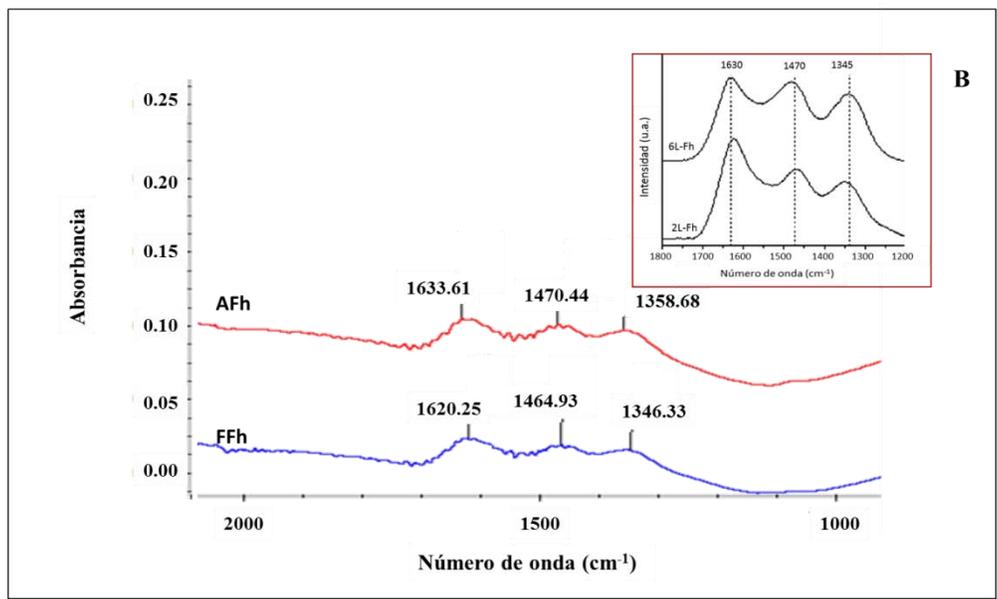
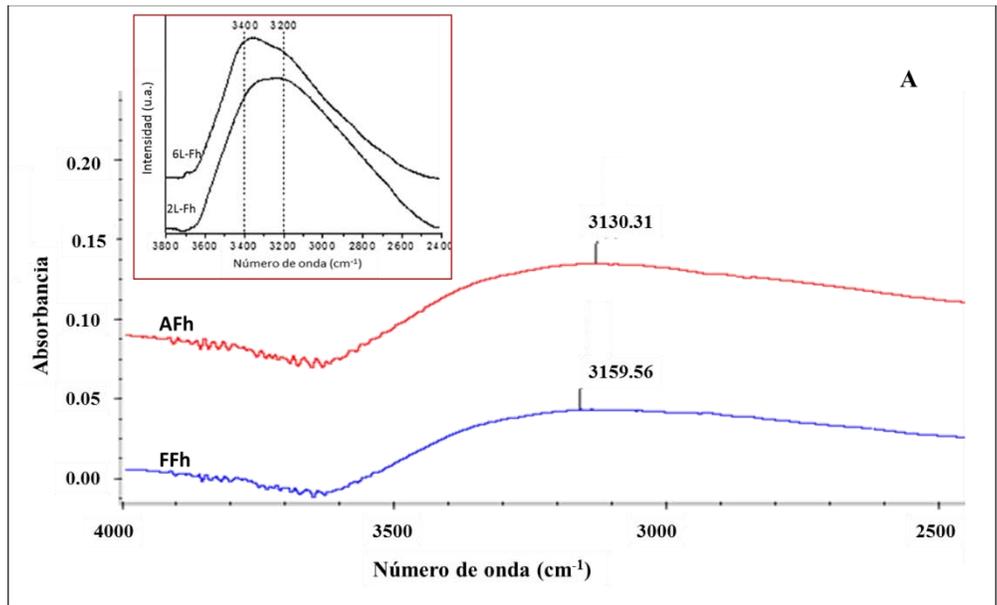


Figura 20. Espectros ATR-FTIR de las muestras (A) AFh y (B) FFh. En los rangos de 4000 a 400 cm^{-1}

Por último, entre 800 y 400 cm^{-1} (Figura 21 C) se identifican las señales de estiramiento de enlaces Fe-O. Estas señales también identifican a la ferrihidrita de seis líneas; sin embargo, se debe considerar que el grado de cristalinidad se relaciona con la forma de los espectros de infrarrojo de las sustancias inorgánicas. Las señales poco definidas, se asemejan a lo reportado con anterioridad para 2L-Fh, como puede apreciarse en los insertos de la Figura 21. Lo anterior, se asocia a la baja cristalinidad de la muestra, ya que para minerales como la goetita, las señales son más agudas e intensas.



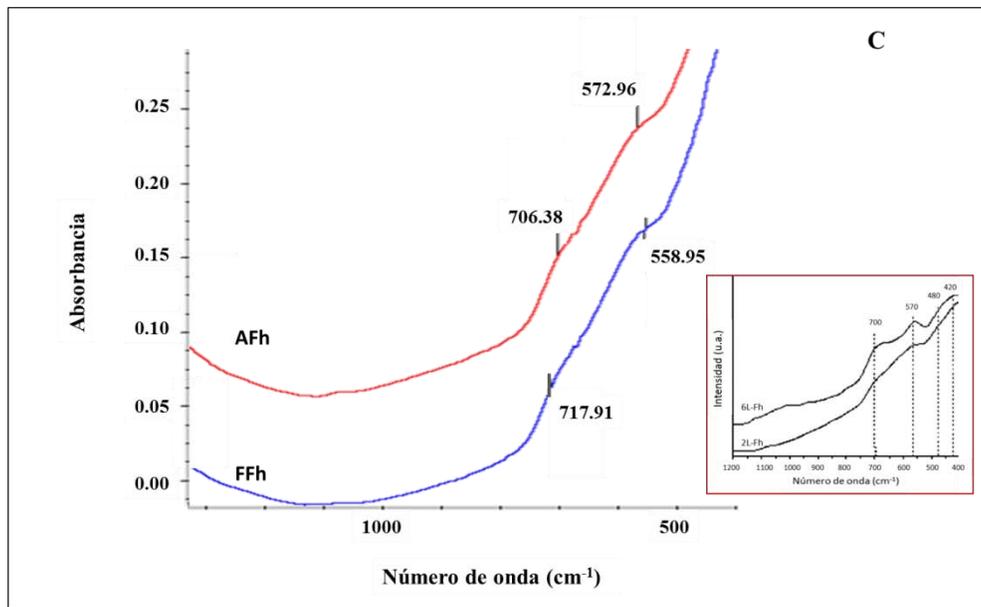


Figura 21. Espectros ATR-FTIR de las muestras FFh y AFh. En los rangos (A) de 4000 a 2500, (B) de 2000 a 1000 cm⁻¹ y (C) de 1300 a 400 cm⁻¹. Insertos modificados de Hausner et al., 2009

VIII.3 CARACTERIZACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Para poder evaluar si se logró obtener partículas de diferente tamaño y determinar su valor en cada muestra, se generaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión o TEM. En dichas imágenes, algunas de las cuales se pueden observar tanto en la Figura 22 como en el Anexo A, se aprecia el extremo estado de agregación de las muestras, a pesar de haber sido tratadas con ultrasonido por periodos de tiempo de hasta 6 horas.

La intensa agregación en ambas muestras dificultó la medición del tamaño de un número representativo de partículas en el cuerpo de los agregados. Sin embargo, una ampliación en la región de los bordes como muestra la Figura 22, señala diferencias importantes. A groso modo, se puede apreciar que en la muestra AFh se encontraron partículas incluso

mayores a los 5 nm, (Figura 22 A), mientras que para la muestra FFh se apreciaron partículas más pequeñas, de hasta 2 nm (Figura 22 B). Sin embargo, en la Tabla 5, se presentan los valores de tamaño de partícula obtenidos a partir de 120 mediciones directas de las imágenes de TEM de FFh y 100 para AFh; cabe mencionar que la mayoría de las partículas consideradas, corresponden a la periferia de los agregados y que la diferencia en el número de mediciones, se debe a la dificultad de las mismas dada la agregación de partículas.

Tabla 5. Tamaño de partícula de acuerdo a las imágenes de TEM

Muestra	Tamaño de partícula (nm)
FFh	2.8 ± 0.6
AFh	4.6 ± 0.8

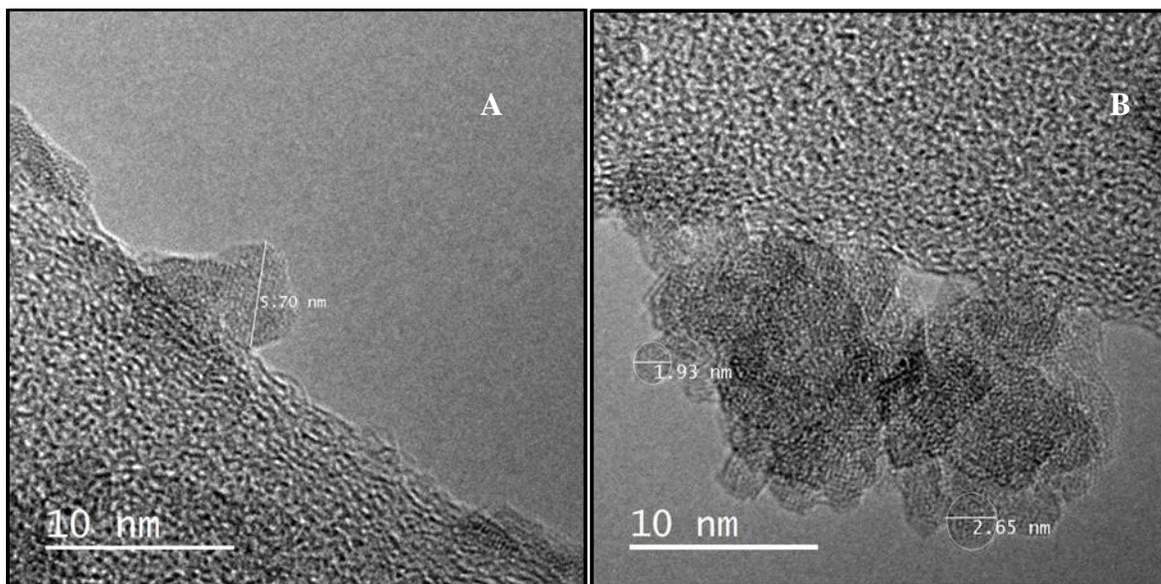


Figura 22. Imágenes de TEM para AFh (A) y FFh (B)

MÉTODO BRUNAUER, EMMETT Y TELLER (BET)

Dado que la agregación dificultó la medición de los tamaños de partícula a partir de las imágenes de TEM, se decidió complementar la información con mediciones de área superficial específica mediante el método BET. Los resultados de este procedimiento se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Valores de Área Superficial Específica obtenidos mediante el método BET

Muestra	Área Superficial específica BET (m^2g^{-1})
FFh	311±5
AFh	258±5

Como se introdujo en la sección de Marco Teórico, aunque el método BET puede cuantificar el área superficial y la porosidad de los materiales, la preparación de las muestras involucra una etapa de secado y la remoción de gases aplicando vacío, lo cual promueve una agregación de partículas, que en el caso de la Fh puede ser extrema, por lo que es necesario considerar que los resultados de BET subestiman el área superficial específica esperada en suspensión acuosa.

AJUSTES TEÓRICOS AL TAMAÑO DA PARTÍCULA Y AL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A pesar de la agregación que sufren las partículas de ferrihidrita en el pretratamiento del análisis por BET, los valores de área superficial específica (ASE) obtenidos mediante este método se han relacionado de forma exitosa con otros parámetros. Por ejemplo, Wang et al. (2013) reportaron la existencia de una correlación lineal inversa entre el tamaño de partícula de diferentes muestras de ferrihidrita y la capacidad de adsorción de fosfato. A su vez, encontraron una correlación lineal directa entre la adsorción de fosfato y el área

superficial obtenida por método BET para las mismas muestras, como puede observarse en la Figura 23.

Cabe mencionar que los datos reportados por Wang et al. (2013) corresponden no sólo a Fh de dos líneas sino también a una muestra de Fh de seis líneas y dos Fhs intermedias de cinco líneas, llamadas así por sus espectros de difracción de Rayos X. Sin embargo, de sus hallazgos se deduce que también existe una relación lineal entre el tamaño de las partículas de las Fhs y el ASE obtenida por BET.

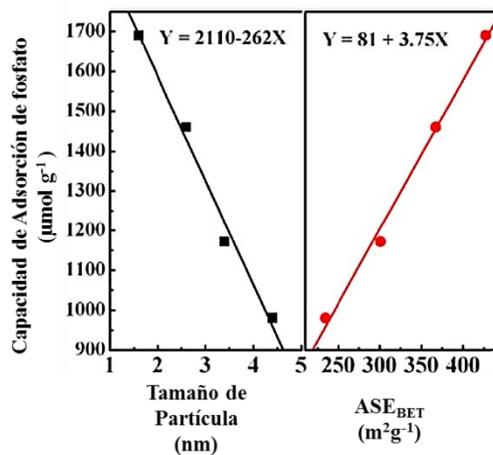


Figura 23. Relación lineal del Área Superficial Específica y el tamaño de partícula con la capacidad de Adsorción de fosfato. Modificado de Wang et al., 2013

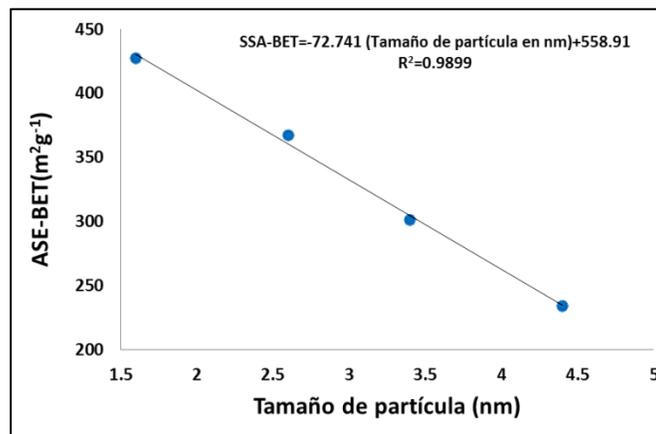


Figura 24. Relación lineal entre tamaño de partícula y ASE-BET de muestras de Fh de 2, 5 y 6 líneas, obtenida con base en los datos reportados por Wang et al., 2013

Con los datos obtenidos por Wang et al. (2013), se encontró una relación lineal inversa entre el tamaño de partícula y el ASE obtenida por BET, dicha relación se puede apreciar en la Figura 24. Se ajustó una recta por medio del método de mínimos cuadrados lineales, cuya ecuación y coeficiente de correlación también se muestran en la figura antes mencionada.

La ecuación de la recta que deriva de la relación lineal entre el tamaño de partícula y el ASE, permitió interpolar los valores obtenidos mediante BET para las muestras de AFh y FFh; lo anterior, con el objetivo de encontrar un valor más representativo, ya que de las imágenes de TEM, sólo pueden medirse las partículas que se encuentran en la periferia de las muestras de 2L-Fh. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Tamaño aproximado de AFh y FFh con base en la relación entre tamaño de partícula y ASE_{BET}

Muestra	ASE (m ² g ⁻¹) BET	Tamaño de partícula aproximado
FFh	311	3.4± 0.06 nm
AFh	258	4.1±0.07 nm

Se puede apreciar que usando este ajuste teórico, los tamaños de partícula siguen siendo mayores para AFh que para FFh. Sin embargo la diferencia de tamaño es menor que la que se encontró midiendo directamente las partículas de las imágenes de TEM.

Como se ha mencionado anteriormente, el área obtenida por el método BET subestima los valores que presentarían las partículas individuales, por lo que se puede calcular un valor teórico más cercano a lo que podría esperarse con partículas de Fh individuales en suspensión, de acuerdo a los tamaños estimados en la Tabla 7, y basándose en la relación existente entre el tamaño de una partícula y su área superficial. Para lograr lo anterior, es necesario contar con la forma geométrica de las partículas de ferrihidrita, probablemente se pueda considerar una aproximación con base en las estructuras que se han modelado para la ferrihidrita. Sin embargo, éstas aún son objeto de estudio y debate, además de que

se necesitaría proporcionar algunos parámetros, como el número aproximado de las aristas de la figura y su longitud. Una de las formas geométricas que pueden tomarse como modelo, es una esfera, que tiene como principal ventaja poder asociar su tamaño a sólo un parámetro, su diámetro (Figura 25). Esta aproximación es incluso utilizada por programas de modelación como se reporta en los trabajos de Hiemstra (2013) y se ha utilizado para relacionar el ASE de las partículas de ferrihidrita con su tamaño (Villalobos y Antelo, 2011).

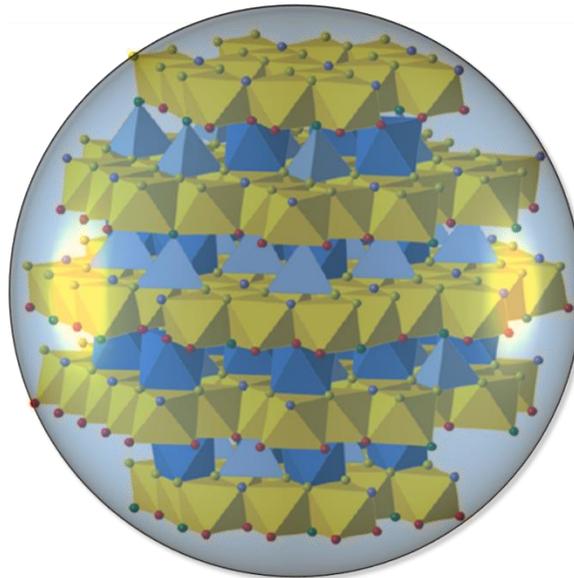


Figura 25. Simplificación de la forma geométrica de la ferrihidrita a una esfera. Modificada de Hiemstra, 2013

El ASE de una esfera, se relaciona con su diámetro a través del siguiente desarrollo matemático:

Volumen de una esfera:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \approx \frac{4}{3} \pi \frac{d^3}{8}$$

Por lo tanto

$$V = \frac{\pi d^3}{6}$$

Ecuación 17

Área de la superficie de una esfera:

$$A = 4\pi r^2 \approx 4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2$$

Simplificando términos se obtiene

$$A = \pi d^2 \tag{Ecuación 18}$$

Teniendo en cuenta que el área superficial específica se define como:

$$ASE = \frac{A}{m} \tag{Ecuación 19}$$

Sustituyendo la masa utilizando la densidad, que relaciona la masa con el volumen y es una constante, el área superficial específica puede expresarse como:

$$ASE = \frac{A}{\rho V} \tag{Ecuación 20}$$

Sustituyendo la ecuación 17 y 18 en la ecuación 20 y agrupando términos semejantes, obtenemos:

$$ASE = \frac{6}{\rho d} \tag{Ecuación 21}$$

Que puede reescribirse como la ecuación 22 para obtener la forma logarítmica representada en la ecuación 23 que establece una relación lineal entre el logaritmo del área superficial específica ASE y el logaritmo del diámetro de una partícula con forma esférica (Figura 26).

$$ASE = \frac{\left(\frac{6}{\rho}\right)}{d}$$

Ecuación 22

$$\log ASE = -\log d + \log(6/\rho)$$

Ecuación 23

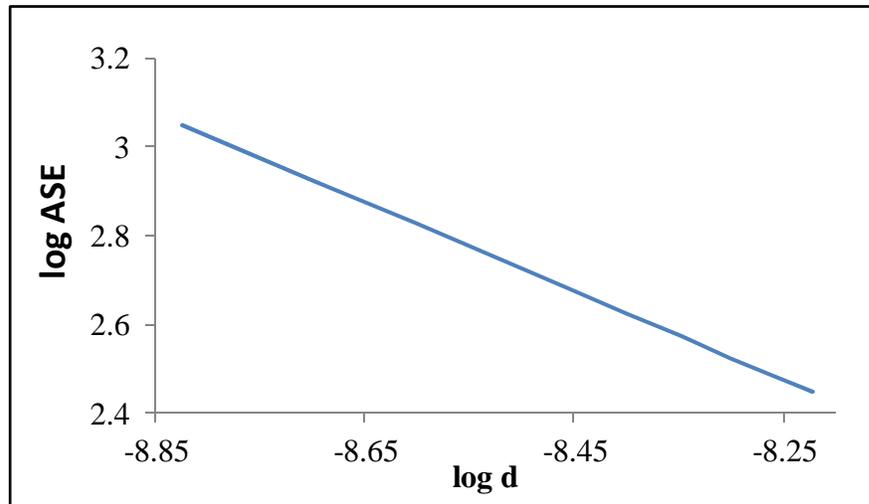


Figura 26. Relación lineal logarítmica entre el área superficial específica ASE de una partícula esférica de Fh (m^2/g) y su diámetro (m). Densidad de la Fh de dos líneas, $\rho = 3.57 \text{ g/cm}^3$ (Villalobos y Antelo, 2011)

Como puede observarse en la Tabla 8, entre los valores de ASE obtenidos por método BET y los valores recalculados (teóricos) se tiene una diferencia de $182 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para la muestra de FFh y de $149 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para la muestra de AFh. Esta diferencia es mayor para la muestra más pequeña, lo cual apoyaría la hipótesis de que tiende a agregarse más que la Fh de mayor tamaño.

Por otro lado, los valores de ASE teórica muestran mayor diferencia entre las muestras de FFh y AFh ($86 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) que los resultados experimentales ($53 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Tabla 8. Comparación entre los valores de Área Superficial Específica (ASE) experimental (BET) y recalculados (teóricos) de las muestras de Fh

Muestra	ASE experimental (BET)	ASE teórica	Diferencia entre los valores de ASE (BET vs Teórico)
FFh	311±5 m ² g ⁻¹	493±9m ² g ⁻¹	182
AFh	258±5 m ² g ⁻¹	407±7 m ² g ⁻¹	149
Diferencia entre muestras	53 m ² g ⁻¹	86 m ² g ⁻¹	

Dado que se está considerando que mediante esta serie de correcciones los valores tanto de ASE (Tabla 8) como de tamaño de partícula (Tabla 7) son más cercanos a los reales, se puede apreciar el importante efecto que tiene una pequeña variación en el tamaño de partícula sobre el ASE. Además, estos resultados sugieren que las diferencias de áreas expuestas en suspensión acuosa son mayores que las encontradas en los agregados secos.

A pesar de que ya se expuso con anterioridad que en las mediciones de tamaño de partícula a partir de imágenes de TEM, sólo pueden considerarse las partículas que se encuentran en la periferia de la muestra, y que por tanto estos datos podrían no ser representativos, se calculó el ASE con base en el tamaño medido en las imágenes y la ecuación logarítmica que relaciona al ASE con el diámetro de una esfera. Los resultados de ASE para AFh y FFh fueron de 365 m²g⁻¹ y 600 m²g⁻¹ respectivamente. Nuevamente, estos datos demuestran el efecto que tiene una pequeña variación en el tamaño de la partícula sobre los valores de ASE.

Lamentablemente, no se puede comprobar si al centro del agregado se encuentran partículas de mayor tamaño o si el tamaño medido en las imágenes es representativo de la mayor parte de las partículas, por lo que se hace hincapié en que estos resultados podrían no ser representativos de las muestras sintetizadas.

VIII.4 REACTIVIDAD SUPERFICIAL DE LAS FERRIHIDRITAS

MÁXIMOS DE ADSORCIÓN CON Cr(VI)

Siguiendo el método indirecto descrito en la sección de Metodología, se obtuvo la concentración máxima en mmol de Cr(VI) adsorbido por gramo de Fh suspendida. Los resultados se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Máximos de cromo adsorbido sobre FFh y AFh.
[Cr(VI)] inicial = 4×10^{-3} M, I=0.1M NaClO₄, pH=4

Muestra	Cr(VI) (mmol g ⁻¹)
FFh	1.05 ± 0.02
AFh	0.97 ± 0.01

Los valores obtenidos son sorprendentemente semejantes, lo cual quiere decir que la capacidad de adsorción de la Fh frente a Cr(VI) es prácticamente igual por unidad de masa, e independiente del tamaño de partícula. Dado que ya se demostró que ambas tienen ASEs significativamente diferentes, este resultado tiene implicaciones estructurales importantes.

Se puede calcular la concentración de Cr(VI) adsorbida por unidad de área para cada Fh, utilizando los valores recalculados de 407 y 493 m²/g para AFh y FFh respectivamente, se obtienen valores de 2.13 μmol Cr(VI) m⁻² para la muestra de FFh y 2.38 μmol Cr(VI) m⁻² para la muestra de AFh. Estos datos sugieren que la muestra añejada es más reactiva que la muestra fresca, es decir, que las partículas más grandes son más reactivas. Aunque estos resultados, parecen ir en contra de lo esperado, este comportamiento es semejante a la reactividad observada en goetita de diferentes tamaños (Villacís et al., 2015).

Esta reactividad se analizó también mediante la obtención de datos de adsorción de protones (siguiente sección). Sin embargo, resulta interesante observar que los valores absolutos normalizados por área sean menores que aquellos obtenidos para otro oxihidróxido de Fe(III), goetita (α -FeOOH), de diferentes ASEs, los cuales varían entre 2.9 y 4.4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Villacís et al., 2015). Esto resulta sorprendente ya que se consideraba a la Fh altamente reactiva en su superficie.

Los valores de Cr(VI) adsorbido normalizados por área para la goetita, son incluso mayores que los valores de Cr(VI) adsorbido para la ferrihidrita normalizados por ASE-BET, ya que se obtienen concentraciones de 3.4 $\mu\text{mol Cr(VI) m}^{-2}$ para FFh y 3.8 $\mu\text{mol Cr(VI) m}^{-2}$ para AFh. Incluso utilizando los valores de ASE calculados con base en los tamaños de TEM, se obtienen valores de 1.75 $\mu\text{mol Cr(VI) m}^{-2}$ y 3.7 $\mu\text{mol Cr(VI) m}^{-2}$ para FFh y AFh respectivamente. En ninguno de los casos anteriores se rebasan los valores más altos obtenidos con las goetitas. Sin embargo, la ferrihidrita, sin duda, sigue siendo la especie más reactiva por unidad de masa, lo cual tiene implicaciones sumamente importantes para tecnologías de remediación.

EVALUACIÓN DE LA CARGA PROTÓNICA SUPERFICIAL Y P.Z.N.P.C.

La evaluación de la carga acumulada en la superficie de la partícula es una caracterización de suma importancia para minerales de tamaños de partícula pequeños. Además, como se mencionó en la justificación de esta tesis, este tipo de experimentos para la Fh se han hecho en otras investigaciones probablemente con una exclusión de CO_2 insuficiente, obteniendo una variación en los datos que en parte puede deberse a la disminución de la reactividad superficial por la adsorción de carbonatos. Además, estos resultados son importantes para corroborar la diferencia de reactividad que se apreció frente a la adsorción de Cr(VI) en las muestras de AFh y FFh.

Las curvas de σ_H para las muestras de AFh y FFh se muestran en la Figura 27. En ellas se puede observar que el punto cero de carga protónica neta (P.Z.N.P.C.) para la ferrihidrita añejada (AFh) es de 8.5, mientras que para la ferrihidrita sin añejar (FFh) es de 8.1. Dado que los experimentos se llevaron a cabo con un riguroso pretratamiento de burbujeo en la

suspensión de trabajo con N_2 para lograr la desorción de carbonatos y se evitó la inclusión de los mismos en el medio manteniendo la atmósfera inerte durante todo el experimento, esta diferencia considerable sugiere que el valor de P.Z.N.P.C. se ve afectado por el tamaño de partícula y, por tanto, contradice nuestra hipótesis de que la estructura de la ferrihidrita no es función del tamaño.

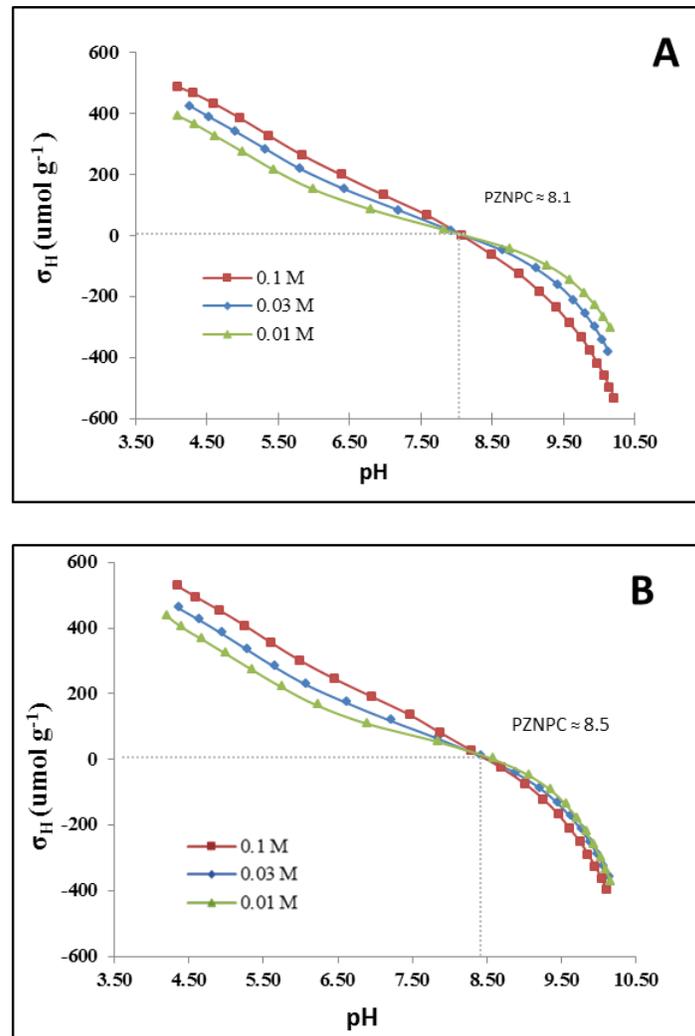


Figura 27. Curvas de σ_H obtenidas mediante titulación potenciométrica para FFh (A) y AFh (B)

La diferencia entre P.Z.N.P.C. entre ambas Fhs no permite realizar una comparación directa de los valores de carga protónica (σ_h) a valores fijos de pH. Por lo tanto, arbitrariamente se restaron a los valores de pH de la AFh 0.48 unidades (la diferencia entre ambos P.Z.N.P.C.). Estos nuevos valores se graficaron en la Figura 28.

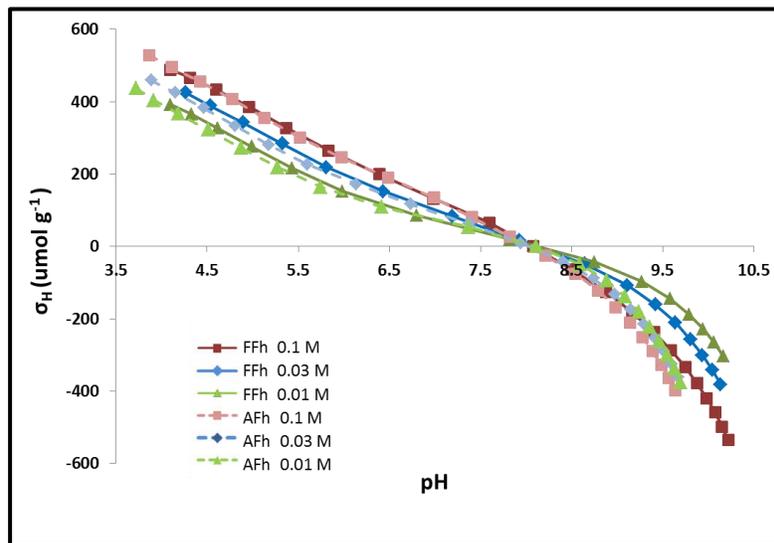


Figura 28. Curvas de carga acumulada en la superficie σ_h (μmol), normalizada por masa en función de pH, las líneas continuas (—) corresponden a FFh, las punteadas (----) indican los datos de AFh restándole 0.48 unidades de pH a los datos originales

Es evidente que la carga protónica normalizada por masa es equivalente en ambas Fhs, a valores de pH equidistantes con respecto al P.Z.N.P.C. de cada una. Esto es congruente con los máximos de adsorción de Cr(VI) obtenidos.

La Figura 29 presenta las curvas de carga protónica normalizadas por el área recalculada con base en la relación lineal inversa ASE-BET como función del tamaño de partícula (A) y el área superficial obtenida mediante BET(B). En ambas se aprecia que se obtiene mayor reactividad para la AFh aunque se observan valores mayores de carga protónica adsorbida al considerar las áreas BET, ya que los mismos, se encuentran normalizados en valores menores de ASE. Pese a que los valores de área BET no permiten estudiar el comportamiento de las partículas en suspensión considerando una agregación dinámica, resulta interesante considerar la posibilidad de que las áreas reportadas por BET, permiten predecir lo que sucedería en un sistema si en la formación de los agregados de ferrihidrita ocurriera un bloqueo el ASE.

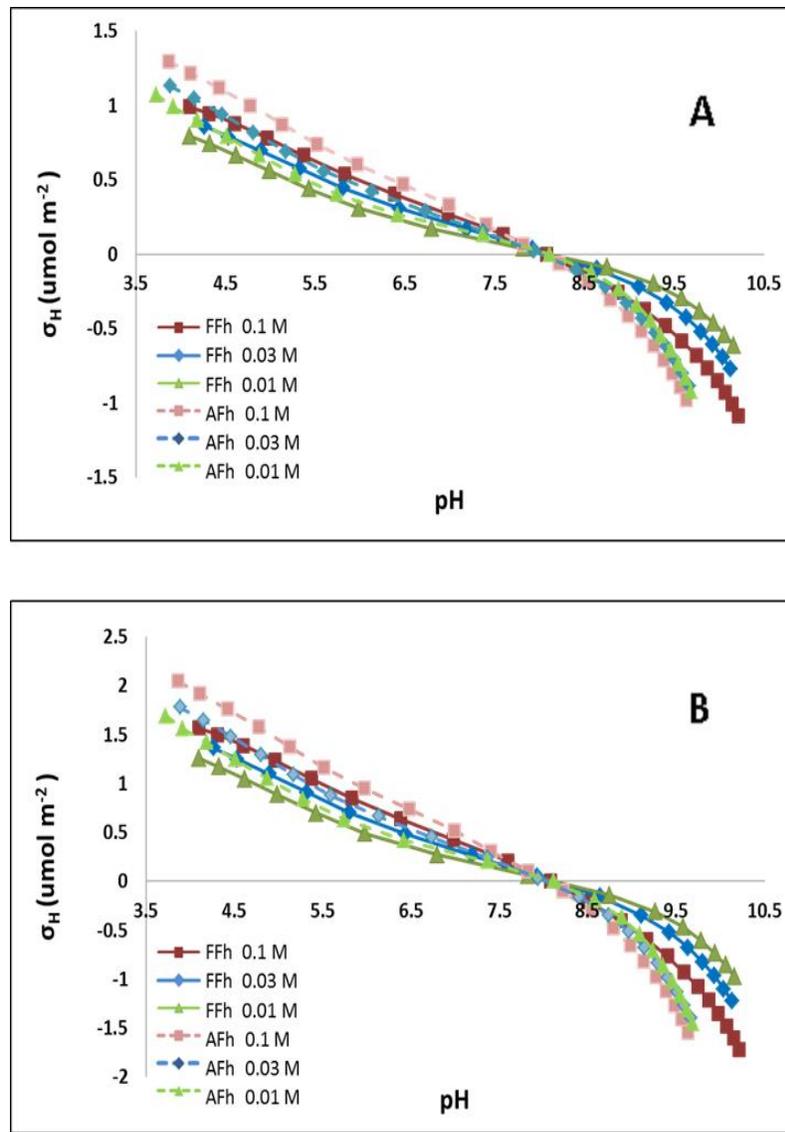


Figura 29. Curvas de carga acumulada en la superficie σ_h (μmol), normalizada por el área recalculada con base en la relación lineal inversa ASE-BET - tamaño de partícula (A) y el área superficial obtenida mediante BET(B). en función de pH. Las líneas continuas (—) corresponden a FFh, las punteadas (----) indican los datos de AFH

Como es posible ver en la Figura 30, los valores de carga protónica acumulada por unidad de superficie ($\mu\text{mol m}^{-2}$) son aún menores que los observados en la Figura 29 al normalizarse por el ASE calculada con base en el tamaño de las partículas medidos en las imágenes de TEM, ya que los mismos valores de carga, se distribuyen en valores mayores de ASE. Entre los valores de carga protónica adsorbida por unidad de masa, los menores

valores siempre corresponden a la muestra sin añejar FFh, ya que su área superficial es mayor.

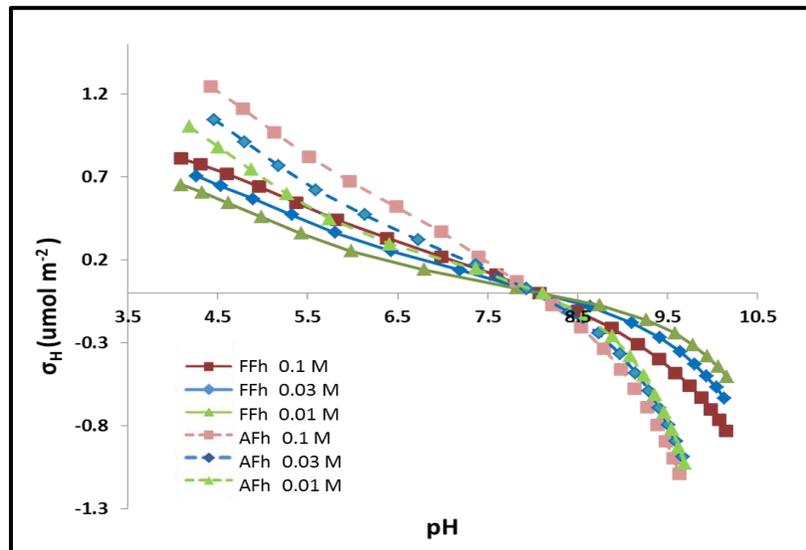


Figura 30. Curvas de carga acumulada en la superficie σ_h (μmol), normalizada por el área calculada con base en el tamaño de partícula medido de las imágenes de TEM en función de pH. Las líneas continuas (—) corresponden a FFh, las punteadas (----) indican los datos de AFh

Una posible explicación a los resultados de los experimentos de reactividad superficial (máximos de adsorción de Cr(VI) y evaluación de carga protónica superficial P.Z.N.P.C.) podría encontrarse en una mayor agregación de las partículas de menor tamaño, involucrando un empaquetamiento más compacto que la muestra añejada; ya que se ha encontrado que los mecanismos de agregación tienen efectos importantes en la morfología y consecuentemente en la adsorción/retención de los iones (Gilbert et al., 2009).

Por otro lado, en 2009 se calcularon las constantes de afinidad protónica ($\log K_H$) mediante modelaciones empleando el software MUSIC (Multisite Surface Complexation) para grupos superficiales triplemente coordinados ($\equiv\text{Fe}_3\text{O}$) y monocoordinados ($\equiv\text{FeOH}$) de la goetita. Dichos valores son 11.7 y 8.1 respectivamente, lo cual sugiere que los grupos monocoordinados son los más ácidos. De acuerdo a los resultados antes mencionados, el

P.Z.N.P.C. puede verse como función de la abundancia relativa de los grupos superficiales triplemente coordinados y monocoordinados, que puede expresarse en función de estos últimos como:

$$f_{FeOH} = \frac{N_S(FeOH)}{N_S(FeOH + Fe_3O)} \quad \text{Ecuación 24}$$

Donde:

N_S =Densidad total de sitios reactivos

FeOH=Grupos superficiales monocoordinados

Fe_3O =Grupos superficiales triplemente coordinados

La relación entre abundancia relativa de los grupos superficiales monocoordinados y el P.Z.N.P.C., puede verse en la siguiente figura, en la que también aparecen los valores de P.Z.N.P.C encontrados para AFH y FFH.

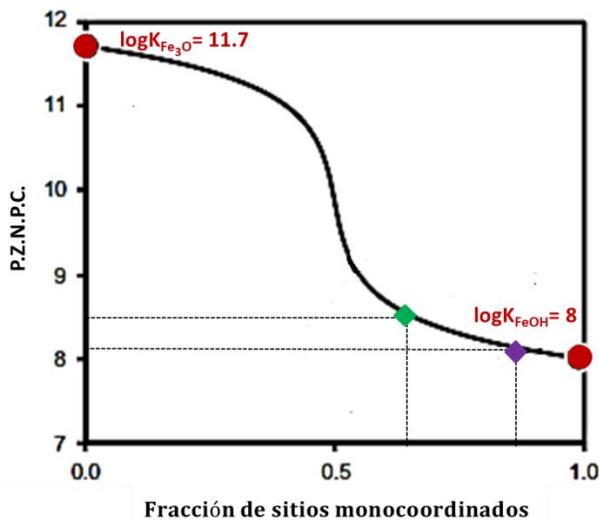


Figura 31. P.Z.N.P.C. como función de la abundancia relativa de sitios monocoordinados $\equiv FeOH$, asumiendo las constantes de afinidad protónica $\log K_H$ obtenidas con el modelo MUSIC. Donde \blacklozenge corresponde al valor de P.Z.N.P.C. encontrado para AFh (pH=8.5) y \blacklozenge para FFh (pH=8.1). Los círculos rojos \bullet representan el PZNPC de una superficie con sólo uno de los grupos superficiales y que coinciden con el valor de la afinidad protónica del mismo. Modificado de (Hiemstra y Van Riemsdijk, 2009)

Como puede verse de la figura anterior, un valor más alto de P.Z.N.P.C. sugiere mayor abundancia relativa de sitios triplemente coordinados. (Hiemstra y Van Riemsdijk, 2009).

En trabajos dedicados a estudiar la estructura de la ferrihidrita, se han modelado diferentes morfologías posibles para la ferridrita (Figura 32), para las cuales, se ha encontrado que las principales caras cristalográficas son 1-10 y 1-11, cuyos equivalentes pueden representar el 75±10% del área superficial. Estas caras tienen una densidad de sitios mono-coordinados alta, mientras que las caras cristalográficas 001 y 00-1 que se encuentran en las partes superior e inferior de las partículas no tienen grupos monocoordinados, sino oxígenos superficiales doble y triplemente coordinados (Hiemstra, 2013).

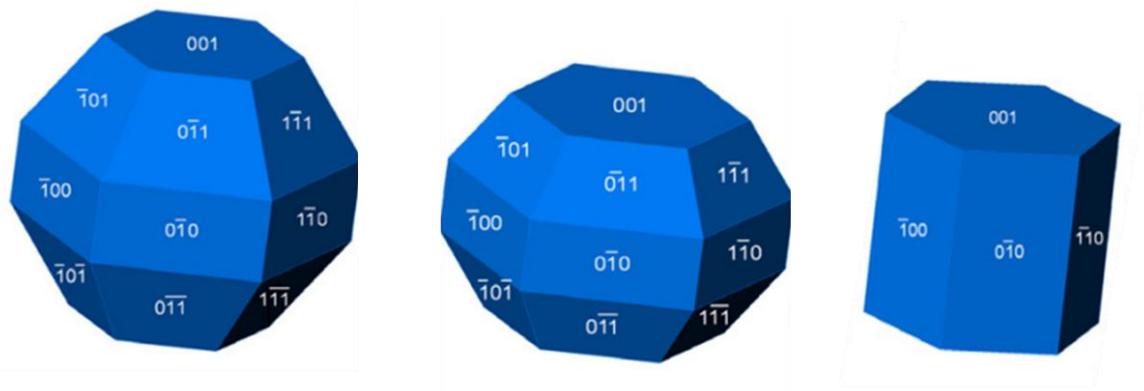


Figura 32. Morfología ideal y caras cristalográficas de la ferrihidrita. Tomado de Hiemstra, 2013.

Como se ha mencionado anteriormente, la diferencia en el valor de P.Z.N.P.C. para AFh y FFh, sugiere una diferencia estructural entre ambas. Se puede argumentar, con base en los trabajos de modelación reportados por Hiemstra (2013), que dicha diferencia estructural consiste en que la muestra no añejada de ferrihidrita (FFh) presenta mayor abundancia relativa de los grupos monocoordinados, mismos que se encuentran en las caras 1-10 y 1-11 así como en sus equivalentes y por ende, su P.Z.N.P.C. es menor. Por su parte, las muestras de AFh, tendrán mayor abundancia relativa de grupos triplemente coordinados, los cuales se encuentran en las caras 001 y 00-1, lo que le confiere un valor de P.Z.N.P.C. más alto.

Haciendo una correlación de los supuestos anteriores con la morfología propuesta por la modelación de la Figura 32, se puede encontrar una posible explicación que incluso tiene congruencia con las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM), ya que los contornos hexagonales se aprecian más definidos y de mayor tamaño en la muestra añejada que en la fresca (ver Anexo A), lo cual puede ser resultado de la predominancia de las caras 001 y 00-1 en las partes superior e inferior de la partícula, mientras que las muestras frescas, pueden presentar una forma más esférica o bien formas hexagonales más pequeñas, ya que las caras 001 y 00-1 son de menor tamaño.

IX. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, así como la posible relación de ellos con datos de la literatura, se presentan las siguientes conclusiones:

El tamaño de partícula, puede controlarse modificando el tiempo de añejamiento de la muestra, es decir, variando el tiempo en el que reposa la ferrihidrita en el medio de síntesis, mismo que contiene mayor concentración de iones OH^- así como fuerza iónica elevada. Cuanto mayor sea el tiempo que permanece la muestra recién sintetizada en un medio rico en iones, mayor será también su tamaño. Lo anterior, confirma nuestra hipótesis sobre la relación existente entre el tamaño de partícula de ferrihidrita y el tiempo de añejamiento.

La diferencia en el tamaño de las partículas puede analizarse experimentalmente mediante ASE_{BET} y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Sin embargo, hay evidencias indirectas que pueden observarse macroscópicamente y que pueden complementar los resultados obtenidos experimentalmente, como el color de las muestras y la dificultad para re-suspender las mismas.

El Área Superficial Específica (ASE) obtenida por método BET, subestima los valores reales debido a la intensa agregación que se favorece durante el pretratamiento de las muestras. Sin embargo, como se estableció en una de las hipótesis, nos permitieron determinar de forma cualitativa la diferencia del tamaño de partícula, además de que aunado a los hallazgos de otros estudios reportados en la literatura, nos permitieron obtener valores de los tamaños de partícula probablemente más representativos de las muestras sintetizadas.

Al considerar una forma esférica para las partículas, el cálculo de los valores de ASE a partir del tamaño medido en imágenes de TEM, proyectó valores de ASE mucho mayores que las encontradas a partir del tamaño de partícula ajustado mediante la relación ASE_{BET} y tamaño de partícula. Lo cual podría representar evidencia del intenso grado de agregación que se induce en el pretratamiento de las muestras para análisis BET. Sin embargo, queda la incógnita de si al interior de los agregados, las partículas son de tamaños mayores que en la periferia o si las partículas son de tamaño semejante pero el ASE queda bloqueada debido a la agregación. En cualquier caso, el ASE proporcionada por el método BET, podría utilizarse para estudiar un escenario en el que los agregados de Fh no fueran dinámicos y el ASE expuesta fuera menor de la esperada.

Contrario a nuestras hipótesis, la carga protónica en función de pH normalizada por masa no obtuvo valores mayores para partículas de FFh, sino que los resultados encontrados para ambas muestras fueron sorprendentemente semejantes. Por otro lado, al normalizar los resultados por área teórica, se encontró que la muestra de AFh presenta mayor reactividad en superficie. Lo anterior también fue congruente con los resultados obtenidos de concentración máxima de Cr(VI) adsorbido normalizados por ASE. Por lo tanto, se concluye que la reactividad de las muestras de ferrihidrita parece tener una relación positiva con el aumento de tamaño de partícula.

La reactividad de la ferrihidrita frente a la adsorción de Cr(VI) normalizada por ASE, no logra superar a la de algunas muestras de goetita, sin embargo, sigue siendo superior al normalizar estos valores por masa de sólido suspendido, lo cual puede ser de gran interés para las tecnologías de remediación, principalmente, en la elección de la fase mineral aplicable.

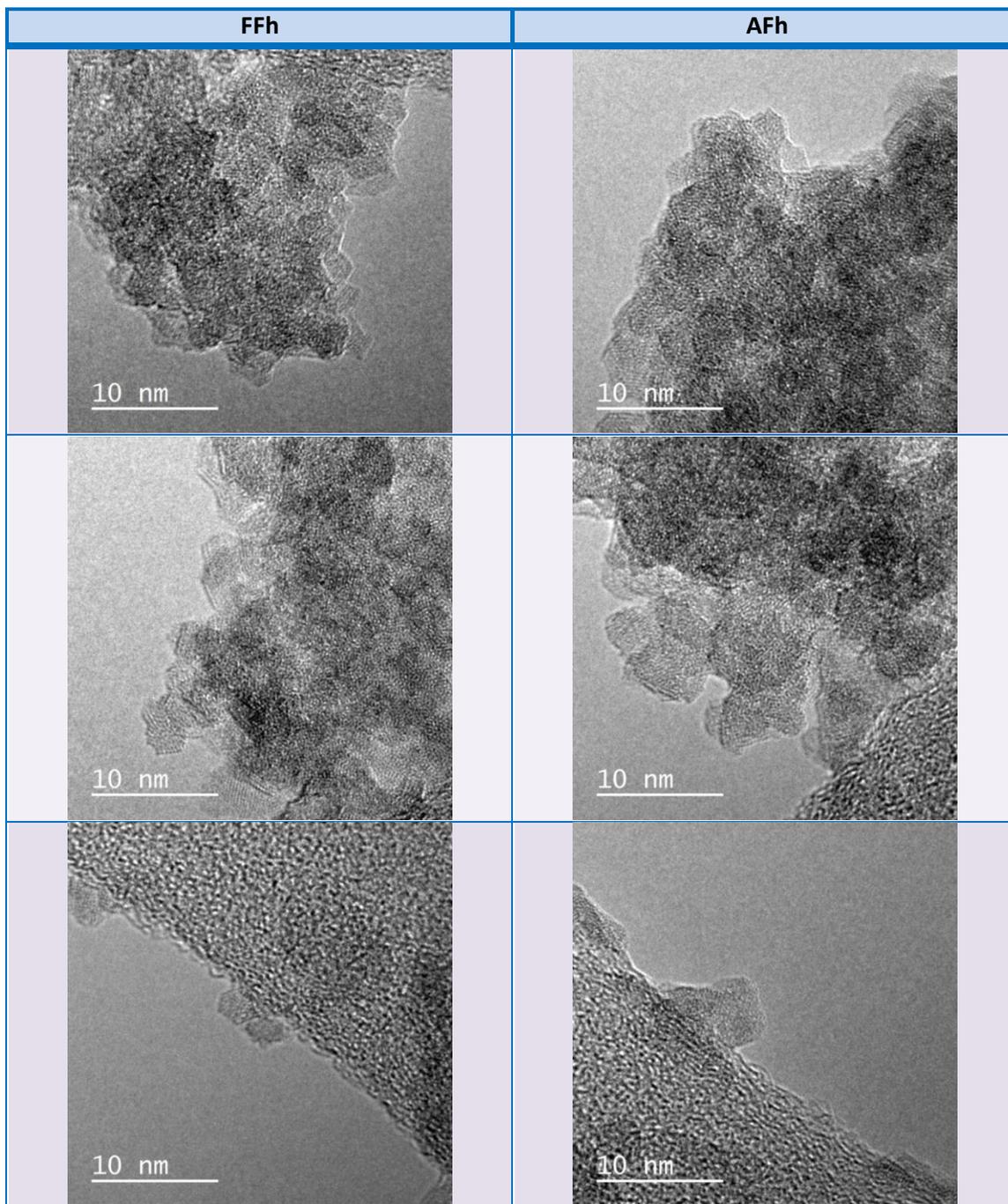
El P.Z.N.P.C. obtenido mediante titulaciones potenciométricas a tres diferentes valores de fuerza iónica, corresponde a pH=8.5 para la muestra añejada y pH=8.1 para la muestra sin añejar. Lo anterior, podría relacionarse con mayor abundancia relativa de sitios monocoordinados asociados a las caras cristalográficas 1-10 y 1-11 para FFh y mayor abundancia de sitios triplemente coordinados asociados a las caras 001 y 00-1 en AFh.

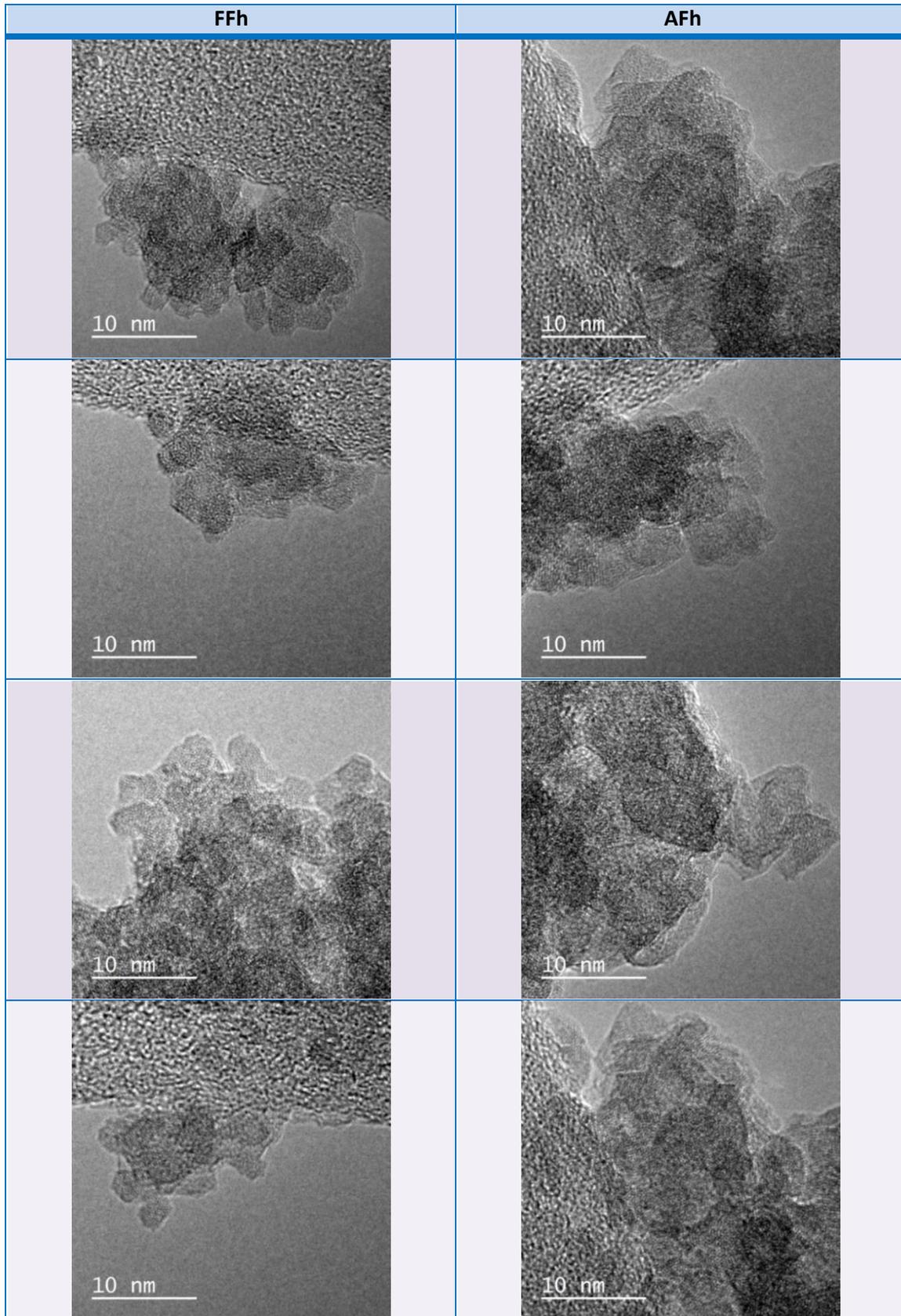
Los contornos hexagonales apreciados con mayor claridad en las imágenes de TEM de las muestras de AFh, pueden estar relacionados con la predominancia de las caras cristalográficas 001 y 00-1, mientras que la tendente forma esférica de la muestra FFh, puede relacionarse a la mayor abundancia de las caras 1-10 y 1-11.

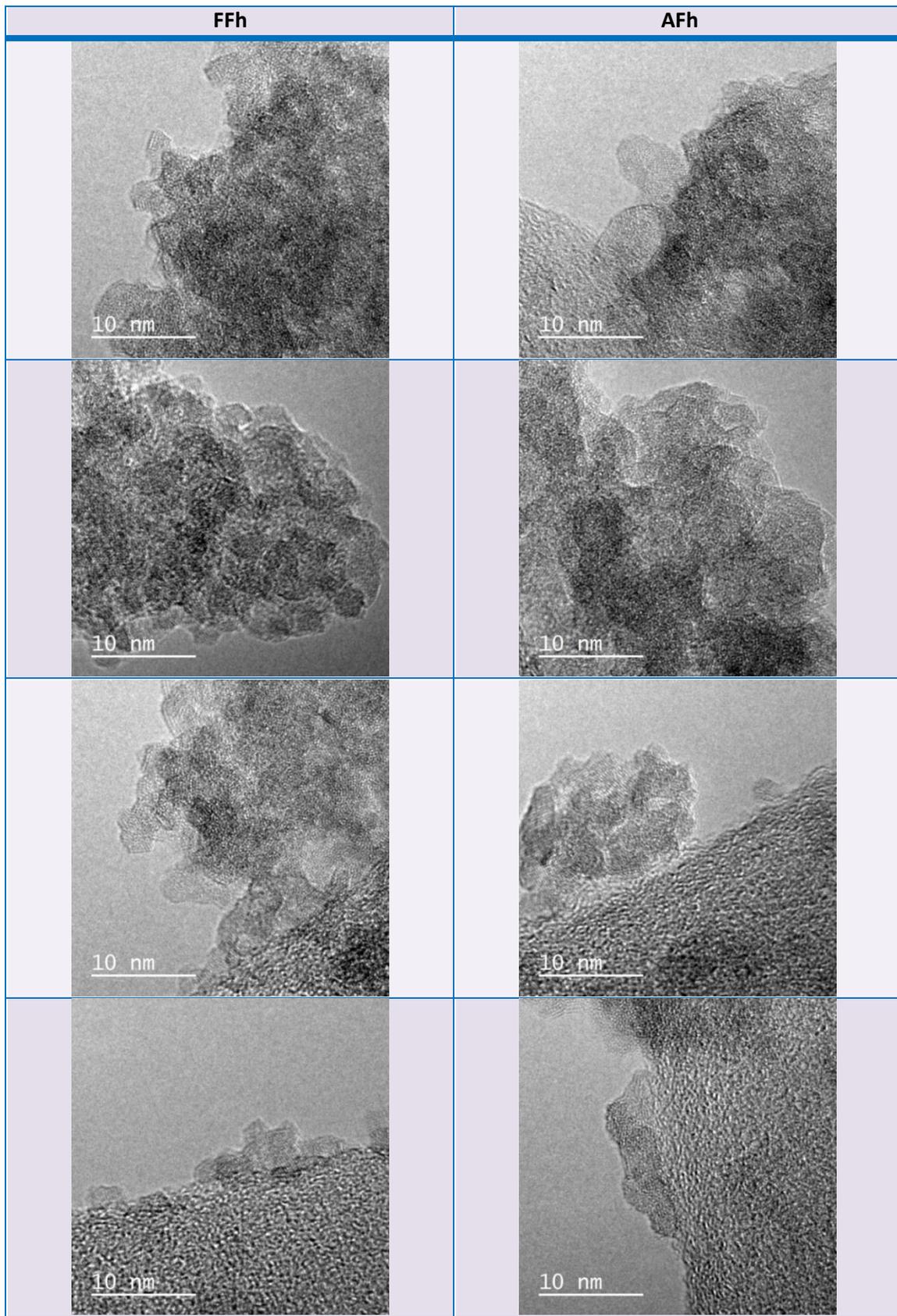
Por último, pese a que el hallazgo de que la reactividad de ferrihidrita normalizada por masa es semejante independientemente del tamaño de partícula, fue contrario a nuestras hipótesis, estos resultados pueden ser de gran importancia si se pretende utilizar ferrihidrita en alguna tecnología de remediación, ya que podrían reducirse costos al no buscar obtener ferrihidrita de menor tamaño de partícula y se facilitarían los cálculos para encontrar la cantidad de mineral que se necesite aplicar en el proceso.

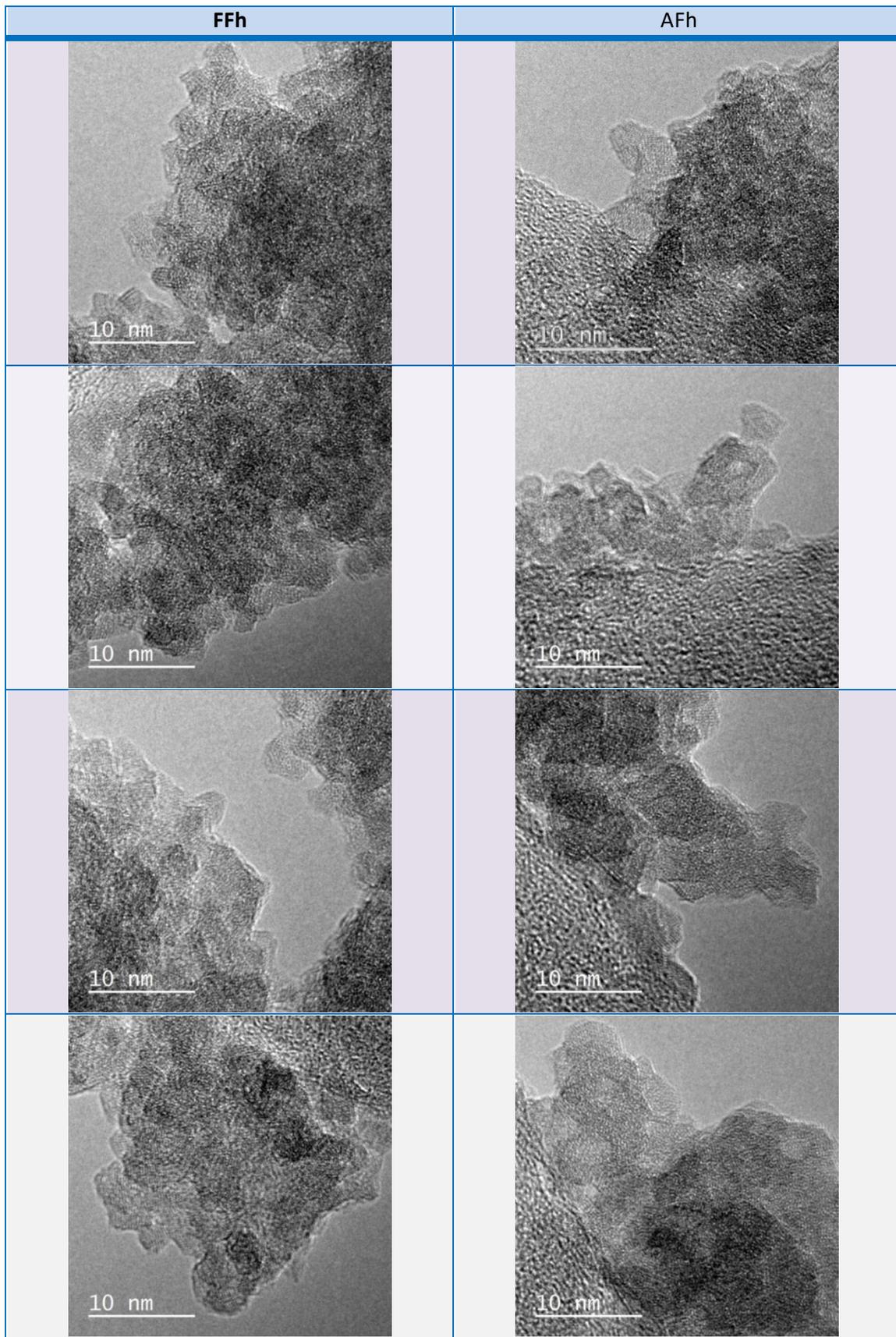
ANEXO A

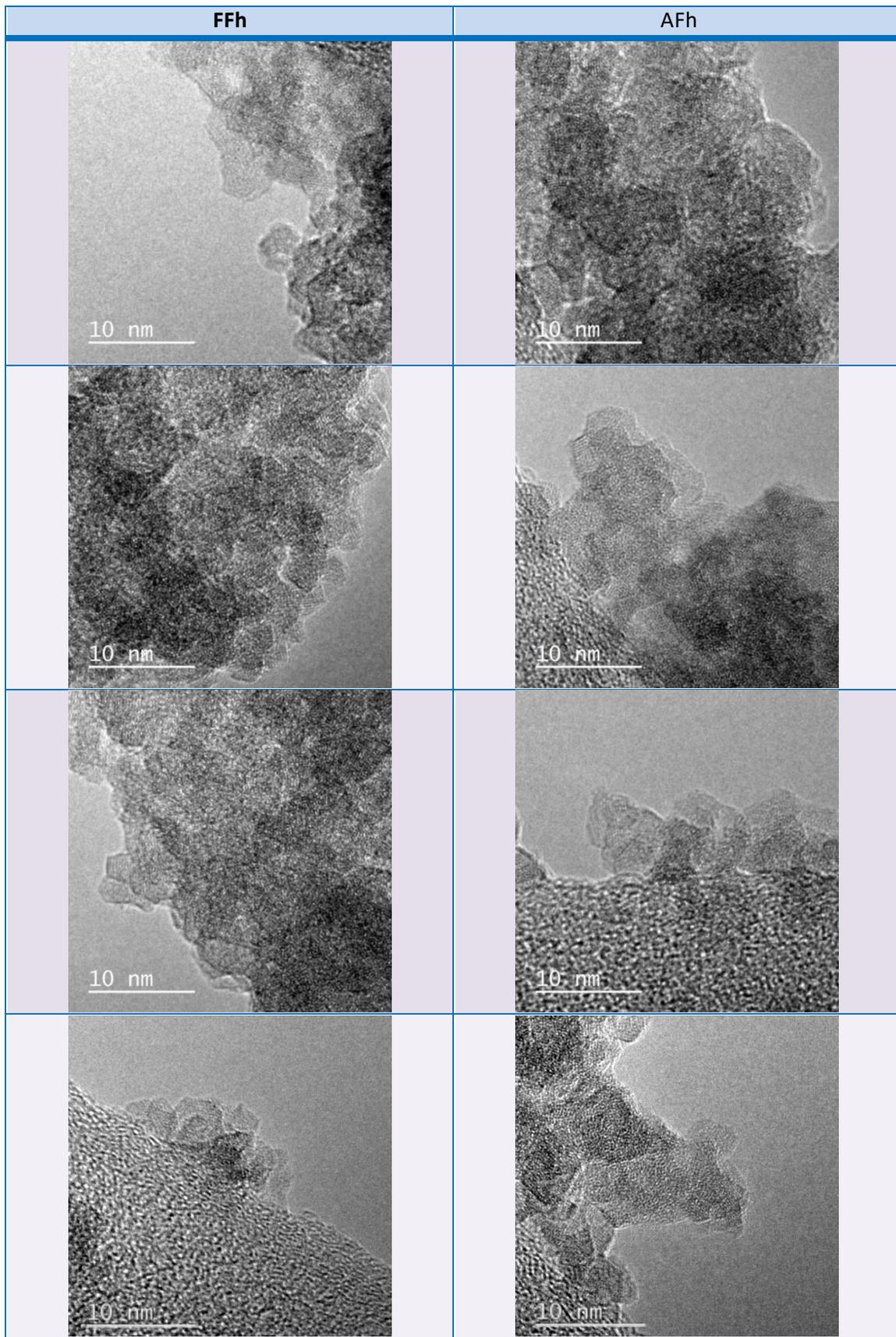
IMÁGENES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN











REFERENCIAS

- Antelo, J., Fiol, S., Perez, C., Marino, S., Arce, F., Gondar, D., & Lopez, R. (2010). Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 347, 112-119.
- Akiyama, E., Markworth, A., McCoy, J., Frankel, G., Xia, L & McCreery, R. (2003). Storage and Release of Soluble Hexavalent Chromium from Chromate Conversion Coatings on Al Alloys: Kinetics of Release. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2), B83-B89.
- Baeza Baeza, J. J. (Octubre de 1997). *El Equilibrio Químico, Consideraciones Termodinámicas*. Obtenido de Departamento de Química Analítica: <http://www.uv.es/baeza/index.html>
- Barceloux, D. (1999). Chromium. *J.Toxicol. Clin. Toxicol*, 37, 173-194.
- Benjamin, M. M. & Leckie, J. O. (1981). Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79(1), 209-221.
- Borch, T., Kretzschmar, R., Kappler, A., Van Cappelen, P., Ginder-Vogel, M., Voegelin, A. & Campbell, K. (2010). Biogeochemical redox process and their impact on contaminant dynamics. *Environmental Science and Technology*, 44, 15-23.
- Brady, N. & Weil, R. (1999). *The Nature and Properties of Soils*. Upper Seaddle River, New Jersey: Prentice-Hall, Inc.
- Burrows, N., Hale, C. & Penn, L. (2012). Effect of Ionic Strength on the Kinetics of Crystal Growth by Oriented Aggregation. *Crystal Growth and Design*, 12, 4787-4797.
- Burt, R., Birkett, G. & Zhao, X. (2014). A review of molecular modelling of electric double layer capacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 6519-6538.
- Charlet, L. & Manceau, A. A. (1992). X-ray absorption study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface: II. Adsorption, coprecipitation and surface precipitation on hydrous ferric oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 142(2), 443-458.
- Cudennec, Y. & Lecerf, A. (2006). The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 716-722.

- Davis, J. A. & Leckie, J. O. (1980). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorption of anions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 74(1), 32-43.
- Dzombak, D. A. & Morel, F. M. (1990). *Surface Complexation Modeling. Hydrous Ferric Oxide*. New York: Wiley- Interscience.
- Erbs, J. J., Berquó, T. S., Reinsch, B. C., Lowry, G. V., Banerjee, S. K. & Lee Penn, R. (2010). Reductive dissolution of arsenic-bearing ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 3382-3395.
- Flip, J., Zboril, R., Schneeweiss, O., Zeman, J., Cernik, M., Kvapil, P. & Otyepka, M. (2007). Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite. *Environmental Science and Technology*, 41(12), 4367-4374.
- Forbes, E., Posner, A. & Quirk, J. (1976). The Specific Adsorption of Divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on Goethite. *European Journal of Soil Science*, 27, 154-166.
- Gilbert, B., Lu, G. & Kim, C. S. (2007). Stable cluster formation in aqueous suspensions of iron oxyhydroxide nanoparticles. *Colloid Interface Science.*, 313(1), 152-159.
- Gilbert, B., Ono, R., Ching, K. & Kim, C. (2009). The effects of nanoparticle aggregation processes on aggregate structure and metal uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339, 285–295.
- Hausner, D. B., Bhandari, N., Pierre-Louis, A.-M., Kubicki, J. & Stronging, D. R. (2009). Ferrihydrite reactivity toward carbon dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337, 492-500.
- Hayes, S. M., Root, R. A., Perdrial, N., Maier, R. M. & Chorover, J. (2014). Surficial weathering of iron sulfide mine tailings under semi-arid climate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141, 240-257.
- Hiemstra, T. (2013). Surface and mineral structure of ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 105, 316-325.
- Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W. H. (2009). A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 4423-4436.
- Hsi, C. K., & Langmuir, D. (1985). Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site- binding model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1931-1941.

- Jain, A., Raven, K., & Loeppert, R. (1999). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environmental Science and Technology*, *33*, 1179-1184.
- Jambor, J. E. & Dutrizac, J. E. (1998). Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite a Widespread Iron Oxyhydroxide. *Chemical Reviews*, *98*, 2549-2585.
- Janney, D. E., Cowley, J. M. & Buseck, P. R. (2000). Transmission Electron Microscopy of synthetic 2- and 6-line Ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, *48*(1), 111-119.
- Khoshhesab, Z. (2012). Reflectance IR Spectroscopy. En T. Theophile, *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology* (págs. 233-244). Iran: Intech.
- Kosmulski, M. (2011). The pH-dependent surface changing and points of zero charge V. Update. *Journal of Colloid and Interface Science*, *353*, 1-15.
- Lützenkirchen, J., Preocanin, T., Kovacovic, D., Tomisic, V., Lövgren, L. & Kally, N. (2012). Potentiometric Titrations as a Tool for Surface Charge Determination. *Croatica Chemica Acta*, *85*(4), 391-417.
- Mercado Barroyo, B., Schouwenaars, R., Litter, M., Montoya Bautista, C. & Ramírez Zamora, R. (2014). Metalurgical Slag as an Efficient and Economical Adsorbent of Arsenic. En S. Ahuja, *Water Reclamation and Sustainability* (págs. 95-114). USA: Elsevier.
- Mesuere, K. & Fish, W. (1992). Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of surface complexation models. *Environmental Science and Technology*, *26*(12), 2357-2364.
- Michel, F., Barrón, V., Torrent, J., Morales, M., Serna, C., Boily, J., . . . Brown Jr., G. (2010). Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition and magnetism. *Proceedings of the National Academy of Sciences, PNAS*, *107*(7), 2787-2792.
- Michel, M., Ehm, L., Antao, S., Lee, P., Chupas, P., Liu, G., . . . Parise, J. (2007). The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material. *Science*, *316*, 1726-1729.
- Mueller, N. C. & Nowack, B. (2010). Nanoparticles for remediation: solving big problems with little particles. *Elements*, *6*, 395-400.
- O'Day, P. A. & Vlassopoulos, D. (2010). Mineral Based Amendments for Remediation. *Elements*, *6*, 375-381.

- PerkinElmer, Inc. (2005). *FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)*. Recuperado el 25 de Noviembre de 2015, de Life and Analytical Sciences: http://shop.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf
- Rodríguez Mellado, J. M. & Marín Galvín, R. (1999). *Fisicoquímica de aguas*. Madrid, España: Ediciones Díaz de Santos, S.A.
- Routh, K., Mohapatra, M. & Anand, S. (2012). 2-Line ferrihydrite: synthesis, characterization and its adsorption behaviour from removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions. *Dalton Transactions*(41), 3302-3312.
- Salazar Camacho, C., Villalobos, M., Rivas Sánchez, M. d., Arenas Alatorre, J., Alcaraz Cienfuegos, J. & Gutiérrez Ruiz, M. E. (2013). Characterization and surface reactivity of natural and synthetic magnetites. *Chemical Geology*, 347, 233-245.
- Schwertmann, U. & Cornell, R. M. (2000). *Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterization* (2a ed.). Weinheim: Wiley-VCH.
- Schwertmann, U. & Murad, E. (1983). Effecto of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 31(4), 277-284.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S. R. (2000). *Química Analítica* (7a ed.). México: McGraw-Hill.
- Soumaya, D., Hendry, M. & Essilfie-Dughan, J. (2011). Transformation of Two-Line Ferrihydrite to Goethite and Hematite as a Function of pH and Temperature. *Environmental Science & Technology*, 45(1), 268-275.
- Sparks, D. (2003). *Environmental Soil Chemistry* (2a ed.). San Diego, California: Academic Press.
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils* (2a ed.). New York: Oxford University Press.
- Stumm, W. (1992). *Chemistry of the Solid-Water Interface*. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Trivedi, P., Dyer, J. & Sparks, D. (2003). Lead Sorption onto Ferrihydrite. 1. A Macroscopic and Spectroscopic Assessment. *Environ. Sci. Technol.*, 37(5), 908-914.
- Tsubaki, H., Saito, T. & Murakami, T. (2012). Size distribution of ferrihydrite aggregate and its implication for metal adsorption and transport. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 107, 244-249.
- Van Geen, A., Robertson, A. & Leckie, J. (1994). Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(9), 2073-2086.

- Villacís García , M., Ugalde Arzate, M., Vaca Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R. & Martínez Villegas, N. (2015). Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 67(3), 433-446.
- Villacís García, M., Villalobos, M. & Gutiérrez Ruiz, M. (2015). Optimizing the use of natural and synthetic magnetites with very small amounts of coarse Fe(0) particles for reduction of aqueous Cr(VI). *Journal of Hazardous Materials*, 28, 77-86.
- Villalobos, M. & Antelo, J. (2011). A unified surface structural model for ferrihydrite: proton charge, electrolyte binding, and arsenate adsorption. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* , 29(2), 139-151.
- Villalobos, M. & Leckie, J. (2000). Carbonate adsorption on goethite under closed and open CO₂ condition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(22), 3787-3802.
- Villalobos, M. & Pérez Gallegos, A. (2008). Goethite surface reactivity: A macroscopic investigation unifying proton, chromate, carbonate and lead(II) adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326, 307-323.
- Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A. & Pigna, M. (2010). Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 3, 268-292.
- Wang, X., Li, W., Harrington, R., Liu, F., Parise, J., Feng, X. & Sparks, D. (2013). Effect of Ferrihydrite Crystallite Size on Phosphate Adsorption Reactivity. *Environmental Science & Technology*, 47, 10322-10331.
- Weidler, P. G. (1997). BET Sample Pretreatment of Synthetic Ferrihydrite and its influence on the Determination of Surface Area and Porosity. *Journal of Porous Materials*, 4, 165-169.
- Weidler, P. & Stanjek, H. (1998). The effect of dry heating of synthetic 2-line and 6-line ferrihydrite: II. Surface area, porosity and fractal dimension. *Clay Minerals*, 33, 277-284.
- Yuwono, V., Burrows, N., Soltis, J., Do, T. & Penn, R. (2012). Aggregation of ferrihydrite nanoparticles in aqueous systems. *Faraday Discussions*, 159, 235-245.