



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**Comportamiento de sorción del As(V) en óxidos laminares de manganeso (IV)
análogos a birnesitas biogénicas de relevancia ambiental**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Alma Itzel Olivos Suárez



TUTOR: Dr. Mario Villalobos Peñalosa

AÑO:2008



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. Silvia Elena Castillo Blum
Facultad de Química, UNAM.

Vocal

Dr. Carlos Green Ruíz
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM.

Secretario

Dr. Jesús Gracia Fadrique
Facultad de Química, UNAM.

Primer Suplente

Dra. María Aurora Armienta Hernández
Instituto de Geofísica, UNAM.

Segundo Suplente

Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero.
Facultad de Química, UNAM.

Sustentante

Tutor

Q. Alma Itzel Olivos Suárez

Dr. Mario Villalobos Peñalosa

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme permitido realizar mis estudios de posgrado en la máxima Casa de Estudios. En específico al Posgrado en Ciencias Químicas quienes, con un apoyo invaluable, guían el camino de los estudiantes fungiendo así una valiosa y noble labor.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios.

A la Fundación Internacional de la Ciencia (IFS) por el apoyo para el proyecto W3912-1.

Al proyecto PAPIIT IN2007-2 por la beca otorgada hacia el final de mis estudios.

Al Dr. Mario Villalobos Peñalosa por su guía, asesoría y apoyo durante la realización del proyecto.

A los miembros de jurado por las acertadas observaciones y sugerencias en el trabajo.

Al Dr. Garrison Sposito de la Universidad de California, Berkeley; al Dr. Marcos A. Chaney de la Universidad de Nevada, Las Vegas; al Dr. John Bargar del Laboratorio de Radiación de fuente Sincrotrón de Stanford, California; Al Dr. Jorge Alcaraz de la Facultad de Química, UNAM por su colaboración con la caracterización de las birnesitas.

A mis amigos y en específico al Dr. David Morales Morales por el apoyo durante la realización del presente trabajo.

A los compañeros del LAFQA en el Instituto de Geografía de la UNAM con quienes compartí un buen lugar de trabajo.

A mis padres Chela y Andrés
A mis hermanos y sobrinos

El trabajo de investigación se llevó a cabo en el laboratorio LAFQA del Instituto de Geografía de Universidad Nacional Autónoma de México bajo la dirección del Dr. Mario Villalobos Peñalosa, con financiamiento de CONACyT, IFS y PAPIIT.

Resultados preliminares del trabajo fueron presentados en:

American Geophysical Union-Joint Assembly

Acapulco, Guerrero, Mex. 22-25 de Mayo, 2007

”Adsorption of Arsenate Anions and Divalent Cations as a Probe for Surface Reactivity of Environmentally-Relevant Birnessite Nanoparticles”.

ÍNDICE

Índice.....	1
Índice de Figuras.....	3
Índice de Tablas.....	6
Introducción.....	7
Objetivos.....	10
Capítulo 1. Antecedentes.....	12
1.1 Generalidades.....	12
1.1.1 Óxidos de Manganeso.....	12
1.1.2 Arsénico.....	19
1.2 Marco Teórico.....	22
1.2.1 Interfaz Partícula-Disolución.....	22
1.2.2 Complejos de Superficie.....	26
1.2.3 Punto de Carga Cero.....	28
1.2.4 Isotermas de adsorción y Curvas de Contorno.....	29
1.3 Principales Modelos de Adsorción.....	31
1.3.1 Gouy-Chapman.....	33
1.3.2 Modelo de Capacitancia constante.....	35
1.3.3 Modelo de La Triple Capa (TLM).....	36
1.4 Principales técnicas analíticas.....	37
1.4.1 Espectroscopía de Absorción Atómica.....	38
1.4.2 Difracción de Rayos-X.....	41
1.4.3 EXAFS.....	44
Capítulo 2. Materiales y Métodos.....	48
Capítulo 3. Resultados.....	58
3.1 Síntesis y caracterización de óxidos de Manganeso.....	58
3.1.1 Síntesis.....	58

3.1.2 Caracterización fisicoquímica.	61
3.2 Experimentos de adsorción de AsO ₄ ³⁻ en MnO ₂ .	64
3.2.1 Determinación del comportamiento de sorción de AsO ₄ ³⁻ a diferentes valores de pH.	64
3.2.2 Isotermas de adsorción.	67
3.2.3 Experimentos con metales.	69
3.3 Espectroscopía EXAFS	75
Capítulo 4. Discusión de Resultados	78
Capítulo 5. Conclusiones.	90
Capitulo 6. Bibliografía	92
Apéndices	97
A. Datos de Determinación N ₂ -BET.	97
B. Datos de Determinación de Punto de Carga Cero.	99
C. Datos de Curvas de Contorno	100
D. Datos de Isotermas de Adsorción	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1.1	a)estructura de la calcofanita b)estructura de la birnesita triclínica.	17
1.2	Representación de capas en la interfaz.	27
1.3	Distintas isothermas. θ es la fracción de recubrimientos de sólidos y a es la concentración remanente en la disolución.	30
1.4	Ejemplo de curva de contorno.	31
1.5	Doble capa difusa según el modelo de Gouy Chapman.	33
1.6	Diagrama del modelo de Stern.	35
1.7	Diagrama del modelo de la Triple Capa.	36
1.8	Representación esquemática de transiciones electrónicas.	39
1.9	Representación esquemática de un espectrofotómetro de absorción atómica.	40
1.10	Transiciones electrónicas que ocurren cuando un electrón de la capa K es desplazado.	43
1.11	Relación entre la difracción de monocristal y difracción de polvos. Efecto de un patrón de difracción completo. Izquierda: difracción de un monocristal. Centro: patrón de cuatro monocristales alineados en forma aleatoria. Derecha: patrón de difracción de polvos, cada punto en el diagrama de la izquierda genera un círculo en el diagrama de la derecha.	44
1.12	Espectro XAFS de transición de ZnS	45
1.13	Espectro de absorción por átomos de Rh. Figura sacada de Valaic, 2004.	46
1.14	Espectro de absorción para Rh metálico (en el límite K) mostrando señal de EXAFS.	46
2.1	Métodos más comunes para la síntesis de óxidos de manganeso (Villalobos et al, 2003)	48
3.1	Patrón de difracción de rayos-X (DRX) para la birnesita ácida y el δ -MnO ₂ .	59
3.2	Imagen SEM de partículas de birnesita ácida x65	60
3.3	Imagen SEM de partículas de δ -MnO ₂ x65	60
3.4	Imagen HRTEM de partículas de birnesita ácida.	60
3.5	Imagen HRTEM de partículas de δ -MnO ₂ .	60
3.6	Imagen SEM de birnesita triclínica. Villalobos, 2003.	60
3.7	Imagen SEM de birnesita biogénica. Villalobos, 2003.	60
3.8	Gráfica de potencial zeta como función del pH. Diferentes concentraciones de birnesita ácida en 0.01M de NaNO ₃ .	62
3.9	Gráfica de potencial zeta como función del pH. Diferentes concentraciones de δ -MnO ₂ en 0.01M de NaNO ₃ .	62

3.10	Gráfica de % de As adsorbido en birnesita y δ -MnO ₂ . La proporción inicial fue 0.066 y 0.19 $\mu\text{mol As/m}^2$ para el δ -MnO ₂ y para la birnesita ácida, respectivamente.	65
3.11	Gráfica de contorno de pH para birnesita y δ -MnO ₂ en experimentos normalizados. 0.19 $\mu\text{mol As/m}^2$ de óxido para δ -MnO ₂ y birnesita ácida.	66
3.12	Comparación de óxidos de manganeso con Mn en estado de oxidación 4 con un óxido con estado de oxidación diferente de 4, 0.19 $\mu\text{mol As/m}^2$ de óxido para los tres óxidos. Los triángulos y cuadros representan los óxidos sintetizados en el presente trabajo y los círculos representan la birnesita reportada por Villalobos, 2003.	67
3.13	Gráfica de las isotermas de sorción para birnesita y δ -MnO ₂ . I=0.01M NaNO ₃ . A pH 3 y 6.	69
3.14	Diagrama de especiación para especies de As en función de pH. Se consideró las concentraciones iniciales de As y Pb, así como el equilibrio con los carbonatos por ser un experimento abierto a la atmosfera.	71
3.15	Gráfica de comparación de contornos sin presencia de metal con puntos representativos de experimentos con As/Pb 1:1, 0.19 $\mu\text{mol As/m}^2$ y 0.19 $\mu\text{mol Pb/m}^2$.	71
3.16	Diagrama de especiación de $[\text{AsO}_4^{3-}] = 1.34 \times 10^{-5}$ M en presencia de $[\text{Pb}^{2+}] = 1.34 \times 10^{-4}$ M y con una presión de CO ₂ de $10^{-3.5}$.	73
3.17	Diagrama de especiación de $[\text{AsO}_4^{3-}] = 1.34 \times 10^{-5}$ M en presencia de $[\text{Zn}^{2+}] = 1.34 \times 10^{-4}$ M y con una presión de CO ₂ de $10^{-3.5}$.	73
3.18	Adsorción de arseniatos en presencia de Pb ²⁺ y Zn ²⁺ . Cada punto representa proporciones molares As/M ²⁺ de 2, 5 y 10.	74
3.19	Curvas de contorno y puntos experimentales de δ -MnO ₂ con metales en proporciones 1:2 As/Pb.	75
3.20	Datos experimentales EXAFS para las muestras Birnesita/ AsO ₄ ³⁻ , δ -MnO ₂ / AsO ₄ ³⁻ , δ -MnO ₂ / AsO ₄ ³⁻ /Pb ²⁺ , y δ -MnO ₂ / AsO ₄ ³⁻ /Zn ²⁺ (líneas continuas). Datos modelados de la función EXAFS teórica.	76
3.21	Funciones de Estructura radial (sin corrección de Fase). Las líneas sólidas corresponden a los datos experimentales y las líneas punteadas a los datos modelados.	77
4.1	Imagen HRTEM de δ -MnO ₂ que muestra el arreglo hexagonal en la estructura. Hacia la derecha de la imagen en las partes oscuras no es distinguible la geometría como en el lado izquierdo de la imagen donde se señala con la figura.	79
4.2	Estructura hexagonal idealizada de una capa de octaedros de Mn(IV)-O que comparten los bordes, O=rojo, Mn=morado. En la figura de barras y esferas se muestra el arreglo hexagonal que mantienen los enlaces Mn-O-Mn-O. En la representación de esferas (esquina inferior) se nota la concentración de carga negativa del sitio vacante denotado con una V.	80
4.3	Diferentes tipos de oxígenos en una capa idealizada de octaedros. A	84

	la derecha se observan las posibles reacciones de ácidos que cada uno puede presentar según las reglas de Pauling.	
4.4	Posibles complejos de arseniatos con una capa octaédrica idealizada de la estructura laminar en las birnesitas. En todos los casos el arsénico puede enlazarse a sitios con oxígenos monocoordinado o doblemente coordinados.	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Título	Página
1.1	Número de coordinación de acuerdo a la proporción radial	24
3.1	Datos obtenidos de la determinación de estado de oxidación para birnesita ácida y para δ -MnO ₂ .	64
3.2	Tiempo de equilibrio óxido de manganeso/arseniato en condiciones de saturación.	69
3.3	Condiciones experimentales de datos reportados previamente para muestras EXAFS en experimentos de As.	72
3.4	Condiciones experimentales diseñadas para las muestras en y sin presencia de metales para experimentos EXAFS	73
3.5	Parámetros EXAFS optimizados usando SixPACK para las muestras de Birnesita/ AsO ₄ ³⁻ , δ -MnO ₂ / AsO ₄ ³⁻ , δ -MnO ₂ / AsO ₄ ³⁻ /Pb ²⁺ , y δ -MnO ₂ / AsO ₄ ³⁻ /Zn ²⁺ .	76

INTRODUCCIÓN

El suelo es un componente de suma importancia en la biosfera debido a que aporta nutrimentos, es un medio de purificación de agua al retener los contaminantes, controla así el transporte de sustancias de la atmósfera a la hidrósfera (Kabata-Pendias y Pendias 1989), conforma el sostén físico de la vegetación, protege al subsuelo y controla el clima. Por estas propiedades se considera el sumidero natural de los elementos potencialmente tóxicos (EPT). Sin embargo, en algunos casos la adición continua de EPT, producto principalmente de los desechos industriales y minero-metalúrgicos, puede llegar a saturar su capacidad amortiguadora, lo que deriva en un aumento de la movilidad de los EPT y puede facilitar su lixiviación hacia los mantos freáticos por formación de complejos con mayor disponibilidad o su movilidad por aire.

La biodisponibilidad, movilidad y toxicidad de los EPT está determinada por su cinética de distribución en la interfaz¹ líquido-sólido y otros componentes principalmente de la fase sólida. Numerosas investigaciones han mostrado la importancia del estudio de los procesos de sorción en cuerpos de agua, así como en suelos que han sido afectados por procesos industriales, principalmente procesos mineros.

La biodisponibilidad de metales y metaloides en general depende de su reactividad y solubilidad. La presencia de altas concentraciones de As en cuerpos de agua subterráneos ha recibido atención debido a su toxicidad e impacto que esto causa a la salud humana y al medio ambiente, aún cuando dicha contaminación puede ser natural. Según el límite establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS o por sus siglas en inglés WHO, 2006) para agua potable que es de 10 µg As/L, numerosos cuerpos de agua, entre ellos algunos ubicados en México, se encuentran contaminados, surgiendo así la necesidad de inmovilizar las especies solubles de arsénico. La movilidad de As en suelos está indiscutiblemente ligada a su especiación química dado que se observa una gran variabilidad de comportamientos de movilidad para las especies estables bajo condiciones ambientales (Brown et al., 1999, Meng et al., 2003). En suelos aireados se esperan las especies más oxidadas de arsénico, As(III) y As(V), las cuales también resultan las más móviles en ambientes acuosos, y por lo tanto, potencialmente

¹ El término que se emplea en inglés es "interface", cuya traducción al español es "intercara" o "interfaz". Sin embargo, se aclara que la zona de la cual se trata se encuentra entre la fase sólida del mineral cristalino y la fase acuosa, y corresponde a una zona de transición o de "interfase" que se define termodinámicamente como una "fase" nueva, diferente a las dos anteriores.

las más tóxicas (Smith et al., 1998; Sadiq, 1997). Estas dos especies químicas son fácilmente interconvertibles bajo condiciones óxido-reductoras variables en los suelos. Así, en condiciones oxidantes predominan las especies aniónicas H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} y bajo condiciones reductoras predomina el As(III) sin disociar (H_3AsO_3).

Los óxidos de manganeso han mostrado alta capacidad para retener EPT (principalmente cationes metálicos) y otros contaminantes, además de que son de los oxidantes naturales más importantes en ambientes acuosos. Los procesos de sorción son afectados por fuerzas químicas y electrostáticas; así, gracias a que los óxidos de manganeso poseen características como alta área superficial y carga superficial negativa en valores de pH de ambientes naturales, han sido objeto de numerosas investigaciones como adsorbentes, además que es de gran facilidad encontrarlos en la naturaleza, ya que están presentes en suelos y sedimentos, sin mencionar que en su mayoría están asociados a una producción microbiológica a partir de Mn(II). Por tanto, las propiedades superficiales de óxidos de manganeso han sido estudiadas tanto en laboratorio (Murray 1974, McKenzie, 1980; Catts y Lagmuir, 1986) como en ambientes naturales (Fuller y Davids, 1989; Tessier et al., 1997; Davis et al., 1998), y con más especificidad en experimentos de adsorción-oxidación de As (Manning et al., 2002; Foster et al., 2003; Lenoble et al., 2004). No obstante, el mecanismo de oxidación As(III)/As(V) mediado por óxidos de manganeso no ha sido elucidado completamente, en específico la ubicación del As(V) al final del proceso, paso de los más importantes, ya que permite entender de manera directa las propiedades de transporte del arsénico y la atenuación potencial de dicho contaminante.

En el mecanismo de oxidación de As(III) existen discrepancias en el destino final del As(V). Existen reportes donde no se observa adsorción del As(V) producido (Scott y Morgan, 1995). Sin embargo, en un intervalo de valores neutros de pH, donde se supone existe una alta repulsión electrostática entre la superficie cargada negativamente y el oxianión, Oscarson et al. (1983), Driehouse et al. (1995) y Manning et al. (2002) encontraron que el arsénico puede ser sorbido hasta en un 30%. Más aún, en experimentos directos de equilibrio de As(V) en MnO_2 tanto Oscarson et al. (1983) como Scott y Morgan (1995) no encontraron sorción alguna, no así los demás grupos de trabajo, quienes encontraron que existe una sorción aunque en más bajas cantidades que cuando provenía de la oxidación de As(III).

De acuerdo a Takamatsu et al. (1985), las curvas de contorno de As(V) a bajas proporciones molares de As/Mn (0.00073) muestran una pendiente ligeramente inclinada entre

pH 3 y 7, la cual conforme creciera la proporción As/Mn, se esperaría que se desplazara a valores de pH menores. Manning et al. (2002) y Foster et al. (2003) mediante estudios espectroscópicos de EXAFS han determinado detalles estructurales del enlace de As(V) a los óxidos de manganeso en valores de pH 6-7, ambos encontrando una distancia de 3.2 Å del As a la primera capa de Mn, que corresponde sólo a un complejo bidentado binuclear que comparte bordes de octaedros. Esta información no explica aún la adsorción de una especie negativa (H_2AsO_4^- , $\text{pK}_{a1}=2.25$) en una superficie altamente negativa, ya que el PZC de los óxidos de manganeso se encuentran alrededor de pH 2 (Kosmulski, 2002). Takamatsu et al. (1985) encontró sorción del 100 % del As(V) en valores de pH 6-7 sólo en presencia de altas concentraciones de metales divalentes tales como (Mn, Ba, Sr, Ni), esta evidencia es una de las pocas que prometen ayudar a la dilucidación del fenómeno.

OBJETIVOS

General:

Determinar el comportamiento de sorción del As(V) en dos óxidos laminares de Mn(IV) sintéticos de diferente área superficial específica (ASE), para dilucidar mecanismos de enlace entre el As(V) y los óxidos.

Específicos:

- (1) Determinar experimentalmente el comportamiento macroscópico de sorción del As(V) en óxidos laminares de Mn(IV), en función de: pH, concentración de As(V) y en presencia o ausencia de metales divalentes.
- (2) Realizar un primer sondeo molecular para determinar la(s) especie(s) química(s) de arsénico sorbido por medio de Espectroscopia de Absorción de rayos-X (EXAFS).

Metas:

- 1) Sintetizar óxidos de manganeso laminares análogos a los biogénicos (birnesita ácida y δ -MnO₂) mediante métodos electroquímicos, controlando el estado de oxidación del Mn para asegurar la presencia exclusiva del Mn(IV), y limpiando posibles residuos de Mn(II) proveniente del reactivo de síntesis (en el caso de α -MnO₂).
- 2) Caracterizar los óxidos de manganeso por DRX (Difracción de rayos-X), área superficial específica mediante adsorción BET de N₂, SEM y TEM (Microscopia de Barrido y Transmisión Electrónica), movilidad electroforética y punto isoeléctrico para determinar el punto neto de carga protónica cero (PZNPC) y estado de oxidación promedio del Mn mediante un método electroquímico con cuantificación por espectroscopia de absorción atómica (EAA).
- 3) Determinar las curvas de contorno de sorción de As(V) en suspensiones acuosas de ambos óxidos en función de pH, en concentraciones de no saturación.

- 4) Determinar isotermas de sorción de As(V) en los óxidos a valores de pH seleccionados del punto 3.
- 5) Determinar el comportamiento de sorción del As(V) en presencia de metales divalentes [Pb(II) y Zn(II)], en diferentes proporciones M^{2+}/As (1, 2, 5 y 10)
- 6) Pruebas de sondeo de sorción de As(V) en ausencia de los metales divalentes seleccionados para determinar la configuración molecular del complejo superficial por métodos espectroscópicos de absorción de rayos-X (EXAFS).

Hipótesis

- 1) La sorción del arsénico se presenta en los bordes de las partículas de los óxidos de manganeso mediante una reacción de adsorción; por tanto, la cantidad y velocidad de As total adsorbido depende directamente del área superficial específica de la partícula.
- 2) La sorción de As(V) a óxidos de manganeso se favorece con la presencia de metales divalentes, los cuales pueden fungir como puentes evitando la repulsión electrostática.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.

1.1 Generalidades

1.1.1 Óxidos de Manganeso

El manganeso es el décimo elemento más abundante en la corteza terrestre y el segundo, después del hierro, dentro de los metales transicionales. Las fases más observadas en suelos suelen ser óxidos de manganeso, los cuales contribuyen a diversas propiedades del suelo y ciertas reacciones químicas de importancia ambiental. Entre estos fenómenos encontramos la adsorción selectiva de metales tóxicos (Ba, Pb, etc), así como algunos nutrientes importantes (Co) (Dixon y White, 2002). Además, por su alta capacidad oxidante, contribuyen a la degradación del humus y provocan la oxidación de especies inorgánicas como el arsénico (Hui et al., 2003; Manning et al., 2002).

1.1.1.1 Características

A pesar de que los óxidos de manganeso son potenciales depuradores naturales o sintéticos, han sido menos estudiados que los óxidos de hierro (también abundantes y potenciales depuradores ambientales) debido a que estos últimos son más abundantes, sin embargo los óxidos de manganeso presentan mayor variedad de especies minerales oxidadas.

La mayoría de los óxidos de manganeso minerales son café-negro y por lo general se encuentran mezclados con diversos minerales. Son partículas finas, de alta área superficial específica, poco cristalinos y frecuentemente se encuentran como recubrimientos, por lo que caracterizar un mineral de esta naturaleza en una muestra natural resulta un reto y las publicaciones suelen referirse a estos compuestos como “óxidos de manganeso hidratados” únicamente (Villalobos et al., 2003).

A pesar de que los óxidos de manganeso han sido estudiados desde hace varias décadas, los detalles estructurales de muchos de ellos, incluyendo los de formación

incipiente en ambientes naturales no han sido investigados completamente y existen muchas fases que no son conocidas.

En la mayoría de los casos el manganeso en estos óxidos presenta una geometría de coordinación octaédrica. Existen dos tipos de estructuras poliméricas observadas en estos minerales: 1) de *cadena o túnel, o tectomanganatos*, las cuales están constituidas por una, dos, o tres cadenas que comparten las esquinas entre sí para producir un esqueleto que contiene túneles cuadrados o rectangulares por los que puede fluir la solución acuosa del medio; y 2) *estructuras en capas, o laminares* conocidas también como *filomanganatos*, consisten de capas apiladas, cada una de las cuales está formada por octaedros polimerizados que comparten bordes, en este caso la solución acuosa tiene acceso a la zona de intercapa y en ésta se pueden formar complejos de esfera interna y externa (Post, 1999).

1.1.1.2 Principales Fuentes

Los minerales de manganeso se encuentran principalmente como óxidos de Mn(III/IV), aunque también existen algunos de Mn(II), como carbonato (rodocrosita) o como impureza en carbonatos de hierro (siderita); en cuerpos de agua se le relaciona con nódulos de arcillas, cuarzo, apatita, biotita y feldespato, con núcleos de carbonatos minerales, remanentes de materia orgánica y fragmentos de coral, entre otros (Dixon y White, 2002).

La especie divalente, Mn(II), es muy soluble y móvil en suelos, pero en cuanto encuentra un ambiente ligeramente oxidante fácilmente formará óxidos de Mn(IV). Esta es la razón por la que suelen encontrarse como recubrimientos de piedras intemperizadas, particularmente en climas moderados a secos, aunque la diseminación abarca suelos de distintas edades y materiales parentales. Casi siempre se encuentran como nódulos negros de 1-2 mm de diámetro en capas del subsuelo donde el pH suele ser mayor y el potencial de oxidación del manganeso es menor a los ambientes naturales (Dixon y White, 2002). La movilidad del manganeso es muy alta en suelos ácidos con alto contenido de materia orgánica (condiciones reductoras) pero se acumula en suelos tropicales alcalinos (condiciones oxidantes). Los minerales que se encuentran mayoritariamente en suelos son

los óxidos litioforita, holandita y birnesita, aunque hay quien sostiene que la fase predominante es la birnesita (Cornell y Giovanoli, 1988).

En cuerpos de agua, la mayor parte de sedimentación de nódulos que contienen óxidos de manganeso se encuentra en el fondo del océano, *i.e.* se ha estimado que cubre el 10-30% del fondo del Océano Pacífico. Dichos nódulos se encuentran favorecidos en ambientes oxigenados con poca sedimentación y se llega a una mayor concentración en aguas más profundas que la zona de compensación de carbonatos, por lo que suele encontrarse por debajo de éstos. Investigaciones de nódulos marinos que contienen hierro y manganeso concluyen que las principales fases encontradas son las de la familia de la birnesita, incluyendo δ -MnO₂ o vernadita, y la todorokita. También sugieren que las fuentes de Mn y Fe provienen de difusión a través de la reducción de sedimentos provenientes de capas inferiores (Post, 1999).

Actualmente se acepta que la formación de óxidos de manganeso naturales se lleva a cabo por catálisis biológica, (Tebo et al., 2005; Schamphelaire et al., 2007). Sin embargo, hasta la década de los noventas las muestras obtenidas directamente por oxidación microbiológica habían sido poco estudiadas, por lo que las investigaciones que reportaban acerca del origen microbiológico no prestaban mucha atención a características como área superficial específica y la forma en que se unen los metales, debido a que el aislamiento de los óxidos de manganeso resulta complicado toda vez que se encuentran mezclados con óxidos de hierro y materia orgánica y biológica. Así, He y Tebo (1998) y Nealson et al. (1988) fueron de los primeros en caracterizar los óxidos de manganeso biogénicos y realizar estudios de adsorción de Cu y Pb demostrando que la capacidad de adsorción de metales es notoriamente mayor en las especies biogénicas.

Así, a finales de la década de los noventas entre los avances en biología molecular acerca de la oxidación de Mn(II) se comenzó el estudio de tres bacterias filogenéticas: la bacteria marina *Bacillus* sp. Strain SG-1 (Mandernack et al., 1995); *leptothrix discophora* strains SS-1 y SP-6, comunes en ambientes acuáticos, y *pseudomonas putida* strain MnB1 representativa de agua dulce y suelos.

Aún así los avances publicados no se han enfocado a experimentos de campo y no dejan de mostrar comportamientos de medios de cultivo aislados en laboratorio, por ejemplo Villalobos et al. 2003 y 2006 compararon el óxido de manganeso biogénico

producido por *pseudomonas putida* strain MnB1 con varios óxidos laminares sintéticos, y por medio de diversas técnicas, incluyendo espectroscopías de rayos-X, encontraron que los análogos estructurales más cercanos eran la birnesita ácida y el δ -MnO₂. De esta forma se pueden utilizar las fases sintéticas de laboratorio (obtenidas ya sea de cultivos microbiológicos o bien por métodos electroquímicos) para caracterizar y entender las propiedades de las fases naturales.

1.1.1.3 Propiedades. Reactividad

Dentro de los principales minerales de óxidos de Mn se encuentran:

Estructura de Tunel:

- Pirolusita (β -MnO₂)
- Ramsdelita
- Nautita (γ -MnO₂)
- Holandita grupo R (R=Ba, Pb, K o Na)
- Romanectita
- Todorokita
- Oxidróxidos de Manganese (MnOOH)

Estructuras de Capas (laminares):

- Litioforita
- Calcofanita
- Birnesita
- Bucerita (aunque no es reconocido como mineral ya que es la versión hidratada de la birnesita sintética)
- Vernadita (δ -MnO₂)

Los filomanganatos son estructuras laminares que contienen sitios catiónicos vacantes cargados negativamente, los cuales son neutralizados por cationes, formando complejos de esfera interna o externa (Post, 1999).

La literatura contiene numerosas discrepancias, sobre todo en la nomenclatura de los filomanganatos; esto es porque aunque hay muchas similitudes en sus características existen diferencias sobre todo estructurales que no son bien acotadas por la dificultad de caracterizar mediante técnicas espectroscópicas minerales poco cristalinos. Desafortunadamente, esto provoca que los patrones de difracción de muchos minerales de óxidos de manganeso laminares sean similares y por tanto es necesario complementar con otras técnicas como microscopía de transmisión electrónica y espectroscopía IR. A esto

se le puede añadir que existe una amplia gama de técnicas de síntesis que derivan en la misma fase y a su vez, pequeñas variaciones en una técnica puede resultar en enormes diferencias de productos. Así por ejemplo, el término $\delta\text{-MnO}_2$ ha sido asignado al análogo sintético de la vernadita (Manceau et al, 1992; Post, 1999), a la birnesita (Giovanoli, et al. 1970; McKenzie, 1971; Murray, 1974) y simplemente a óxidos de manganeso hidratados (Loganathan y Burau, 1973).

Aunado a esto, los filomanganatos son los que presentan una reactividad más alta en cuanto a carácter oxidante ya que podemos intuir propiedades como área superficial alta, lo cual es un factor importante en dicha propiedad. A continuación se presentarán las propiedades más importantes la familia de óxidos laminares (de las birnesitas), enfocándonos en la birnesita genérica y en el $\delta\text{-MnO}_2$, que son los óxidos utilizados en el presente trabajo.

Numerosas evidencias (Giovanoli et al., 1970; Post, 1999; Post y Veblen, 1990) sugieren que la estructura de las birnesitas es muy similar al mineral llamado calcofanita, mineral que consiste en capas de octaedros de MnO_6 que comparten los bordes y estas capas a su vez se encuentran alternadas con moléculas de agua, en donde una de cada 7 posiciones de Mn(IV) se encuentra vacía. Este sitio vacante provoca una carga negativa tetravalente la cual se encuentra compensada por un zinc en cada vacante y con una carga resultante de $-2/7$ por oxígeno. Así, de manera análoga, las birnesitas triclinicas presentan estructura laminar, pero a diferencia de la calcofanita su sitio vacante casi no es observado ya que es ocupada por un Mn(IV) , lo cual le confiere una carga de $-1/3$ por cada oxígeno de un lado de la hoja (fig 1.1).

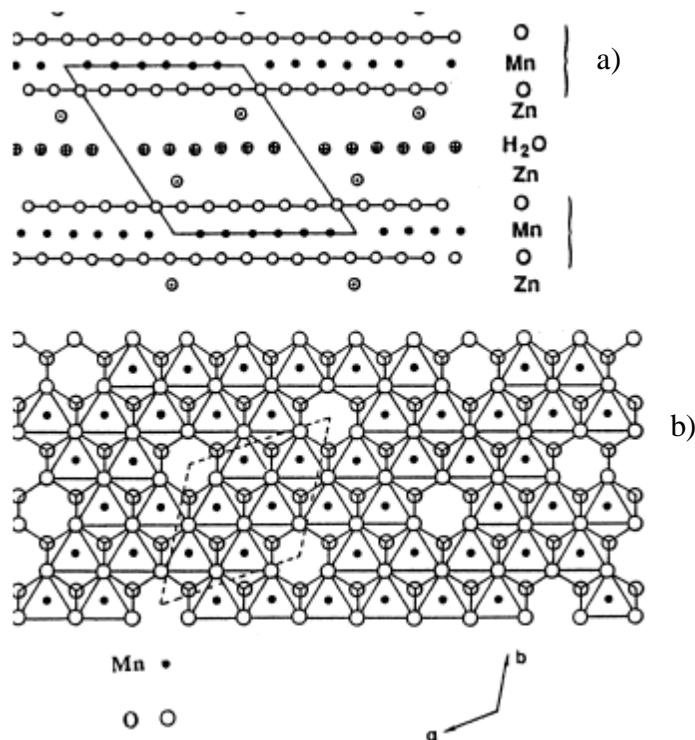


Figura 1.1 a) estructura de la calcofanita b) estructura de la birnesita triclinica.

Sin embargo, esta especie de birnesita es sintética y no se ha reportado su existencia en ambientes naturales, a diferencia de las biogénicas las cuales tienen también la estructura de octaedros y sus vacantes, pero presenta menor orden en el arreglo cristalino pues las capas son más pequeñas, se encuentran apiladas en forma aleatoria y poseen menor número de capas por partícula.

La cantidad de agua que las birnesitas contienen en la intercapa depende totalmente de las condiciones ambientales y del catión presente en la intercapa. Así, el espacio entre capas depende del catión, de la temperatura y la humedad. Por ejemplo, una Na-birnesita triclinica tiene un espacio de 10Å con la presencia de agua, el cual disminuye a 7Å al secarse. Dicho proceso se clasifica por ser reversible aunque Giovanoli et al., (1970) demostró que después de varios procesos tiende a ser incompleto.

La carga superficial de las birnesitas naturales que contienen únicamente Mn(IV) se deriva de sus sitios vacantes y es a la que se le atribuyen las principales propiedades de intercambio iónico de la birnesita. Se ha observado que su capacidad de intercambio catiónico aumenta casi linealmente con el pH en intervalos de valores de 3 a 7.5 (Murray, 1974). No obstante, según Appelo y Postma (1999) el comportamiento como adsorbente

de la birnesita no es descrito fácilmente con modelos de sorción clásicos. Se sabe que la coordinación de los oxígenos estructurales es importante en la fuerza de enlace de los complejos metal-iónicos sorbidos, pero estructuras como la birnesita no han sido consideradas para dichos modelos (Hiemstra y Van Riemsdijk, 1996; Venema et al. 1996), sólo se sabe que en la mayoría de birnesitas oxidadas un sitio de sorción consiste de tres oxígenos alrededor de la vacante de la capa octaédrica, provocando una carga de -2 de cada lado del sitio (Drits et al. 1997). En birnesitas sintéticas parcialmente oxidadas las vacancias no son las únicas que provocan la carga, porque la compensación por manganeso de menor estado de oxidación se da no sólo por formación de complejos de esfera interna externos a la estructura, sino que se considera un proceso irreversible, considerando así que los posibles iones Mn(IV) y Mn(II) forman parte de la estructura.

Todos estos sitios vacantes le confieren una carga negativa variable con pH, lo que directamente provoca que sea un adsorbente principalmente para cationes dados sus bajos puntos de carga cero, otra característica que hace a las birnesitas minerales atractivos como adsorbentes.

Otra de sus características es su capacidad como agente oxidante. Se ha observado un alto valor de potencial redox de pares de Mn *per se* y debido a que el Mn puede presentar numerosos estados de oxidación se le considera un magnífico oxidante. Puede participar en cadenas de transferencia electrónica con uno o varios equivalentes, por lo cual se le considera un agente fuertemente oxidante con potenciales mayores inclusive que los del O^{2-} . De de los principales pares iónicos que puede oxidar el Mn (IV/III) se encuentran Co^{2+}/Co^{3+} , Cr^{3+}/Cr^{6+} y As(III)/As(V), y moléculas orgánicas como fenoles y aminas aromáticas a productos poliméricos (Hui et al., 2003, McBride, 1987).

El intervalo de potencial de óxido-reducción del Mn(IV)/Mn(II) es de 1.4 a 0.2V (según el diagrama publicado por Dixon y White en 2002), este potencial es inclusive mayor que el del hierro, encontrándose también por encima del potencial de nitrificación. Aunque los equilibrios termodinámicos no son observados comúnmente en suelos y no son los que rigen directamente los procesos, dichos potenciales establecen muchas de las principales reacciones en micro y macro escala en los suelos.

1.1.2 Arsénico

El arsénico se encuentra en forma nativa y principalmente en forma de sulfuro en una gran variedad de minerales que contienen cobre, plomo, hierro (arsenopirita o mispickel), níquel, cobalto y otros metales. Naturalmente ocurre en más de 200 formas minerales, de las cuales el 60 % son arseniatos, 20% sulfuros y sulfatos y el resto son los arsenitos, arsinas, óxidos, silicatos y arsénico elemental (Mandal y Suzuki, 2002).

Se conocen compuestos desde la antigüedad que son extremadamente tóxicos, aunque se ocupan en algunos medicamentos, en la agricultura, ganadería, industria electrónica y metalurgia. Es un elemento esencial para la vida aunque tanto el arsénico como sus compuestos son venenosos.

La concentración de arsénico en promedio en la corteza terrestres es aproximadamente el 0.5 mgKg^{-1} de la composición total, pero la distribución no es homogénea y se encuentra concentrado en algunos sedimentos marinos reducidos que pueden tener hasta $3000 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$. El arsénico puede coprecipitar con hidróxidos de hierro y sulfuros en las rocas sedimentarias, y se le relaciona también con los nódulos de manganeso (Mandal y Suzuki, 2002).

1.1.2.1 Propiedades Químicas

El arsénico es un elemento que se encuentra dentro del grupo de los metaloides, ubicado en el grupo 5, por lo que las valencias más observadas son 3+ y 5+, sin embargo, debido a que es el primer elemento de su grupo que involucra la capa *3d* en su configuración electrónica, se vuelve más costoso energéticamente promocionar un electrón *4s* a un *4p* para poder estabilizar su número de oxidación 5+, así se vuelve un candidato ideal para oscilar entre valencias de 3+ y 5+, no como el nitrógeno y fósforo que prefieren el 5+.

Debido a sus características de metaloide, se puede encontrar naturalmente en forma metálica. Las formas más reducidas no son observadas naturalmente debido a que son gases muy inestables, así las arsinas AsH_3 se pueden obtener reduciendo una solución ácida de As(III), pero son fácilmente descompuestas con un poco de calentamiento.

La reactividad del As frente a los haluros también es notable y son fácilmente obtenibles los trihaluros, pero por la poca estabilidad del estado 5+ los pentahaluros no son observados. Cabe mencionar que también se pueden formar compuestos orgánicos con el As(III) (Cotton, 2001).

1.1.2.2 Toxicidad

Las fuentes de arsénico son tanto antropogénicas como naturales, la distribución del arsénico antes del impacto de las actividades humanas también ha sido una fuente importante de dicho contaminante. A pesar que muchos minerales contienen compuestos de As, las fuentes antropogénicas han hecho una enorme contribución a este problema. Dentro de los principales productores de As en el mundo se encontraban China, USSR, Francia, México, Alemania, Perú, Namibia, Suecia y EUA. Se sabe que en la década de los 70, cerca del 80% del consumo de As era con fines agrícolas, como insecticidas y herbicidas, y el resto como aditivo alimenticio, en numerosos medicamentos, control de plagas en ganado, etc.

Desafortunadamente el arsénico se encuentra presente en mayor cantidad en suelos que en rocas, y el clima, componentes orgánicos e inorgánicos del suelo, el potencial de oxido-reducción de cada suelo, etc. son factores que determinan los niveles de arsénico. Las formas químicas más estables en suelos son las inorgánicas, aunque se observan con frecuencia compuestos orgánicos unidos a arsénico. Las formas de arsénico presentes en el suelo dependen del tipo y cantidad de adsorbentes, del pH y del potencial redox y de la actividad microbiana. Por ejemplo, los arseniatos de hierro y aluminio predominan en suelos ácidos, mientras que en suelos alcalinos se observa la especie más soluble, arseniato de calcio (Mandal, 2002). La formación de especies orgánicas se atribuyen a la participación microbiológica, por ejemplo el proceso de metilación se cree se inicia con una especie de As(III), la cual es oxidada a As(V) por bacterias y a la vez reducen CH_3^+ a CH_3^- para formar las especies de arsénico orgánicas.

Los efectos toxicológicos dependen de la biodisponibilidad, por esto el As(III) es más tóxico pues es más soluble y móvil que el As(V). Los efectos también dependen de la fuente o la ruta de incorporación y es notable advertir que el medio más susceptible es

el agua, en donde organizaciones ambientales como la EPA¹ y OMS han fijado límites de seguridad para la concentración de arsénico en agua potable de 10 µg/L (WHO, 2006).

En agua de mar se esperaría que el arsénico se encuentre en la forma pentavalente; sin embargo se encuentra en una proporción de 0.1:1 a 10:1 arseniatos:arsenitos (Johnson, 1972). Este fenómeno se le atribuye principalmente al factor biológico y térmico, ya que en zonas de actividad termal es donde más se observan concentraciones altas y también elevada actividad biológica.

Como ya se mencionó la presencia de arsénico en suelos depende de muchos factores naturales, sin embargo la toxicidad biológica está íntimamente ligada también a factores químicos, tales como el estado físico, si es partícula o ión acuoso, el tamaño de las partículas, la velocidad de absorción en las células, la velocidad de eliminación, la naturaleza de los sustituyentes químicos y por supuesto, el tiempo de existencia en los seres vivos. Así, se han realizado pruebas que demuestran que la toxicidad crece de forma inversamente proporcional al estado de oxidación y también crece conforme se debilita el enlace arsénico-sustituyente. También se sabe que la producción de compuestos orgánicos relacionados con los microorganismos se da gracias a que la principal vía de eliminación biológica del arsénico es la metilación, aunque estudios recientes también indican que los metabolitos metilados son los principales responsables de los efectos adversos asociados al arsénico (Cullen y Reimer, 1989).

Dentro de los órganos y sistemas afectados por la exposición crónica al arsénico se encuentran el tracto gastrointestinal, tracto respiratorio, piel, hígado, sistema cardiovascular y sistema nervioso; aunque los más comunes derivan en algún problema dermatológico o carcinogénico, sin descartar que los problemas inmunológicos y mutagenéticos son los más alarmantes.

La afección biológica es una de las líneas de investigación más importantes dentro del tema del arsénico, se ha trabajado mucho sobre la relación que guarda el estado de oxidación con respecto a la toxicidad, así se ha publicado: 1) el arsénico inorgánico es fácilmente metabolizado, 2) los compuestos orgánicos son más tóxicos y 3) no existe toxicidad a partir de As(V) inorgánico, esto porque la especie orgánica es

¹ EPA ó USEPA por sus siglas en inglés United States Environmental Protection Agency. La referencia en español no suele traducirse y se maneja como EPA.

predominantemente 3+ y considerando que el principal modo de toxicidad de un elemento es la inactivación de enzimas, el As(V) al no ser la especie que actúa directamente, primero tiene que romper la energía de reducción para provocar una afección dentro del sistema enzimático. Debido a estos mecanismos Aposhian (1989) postuló que alguna de las posibles soluciones a intoxicación por arsénico podía ser unir el contaminante a grupos sulfuros no esenciales en células.

La contaminación por arsénico es un problema que se encuentra focalizado en ciertos puntos del mundo, entre los cuales México figura como uno de los afectados por el factor natural, aunque no se descarta la fuente antropogénica. Este problema se suscita en la Región Lagunera en el norte del país, con una población de 200,000 habitantes, y una concentración de 0.008-0.624 mgL⁻¹. Del Razo et al. (1990 y 1993) determinaron que la especie predominante es la de As(V), aunque la trivalente está presente en la mayoría de las muestras, y también se determinó que la presencia de As se encuentra asociada a la presencia de fluoruros. No obstante, que la fuente se identifica como natural de origen volcánico, también existen casos de fuentes antropogénicas, como es el caso de la Cd de Torreón, en donde la contaminación se asocia a la industria minera y metal.

1.2 Marco Teórico

1.2.1 Interfaz Partícula-Disolución

Los estudios termodinámicos de dos o más fases en contacto consideran, en la mayoría de los casos, la existencia de fases estrictamente homogéneas en las que se supone un contacto con área bidimensional. Sin embargo, las moléculas de la región tridimensional de contacto entre dos fases interactúan con moléculas de ambas fases, por lo que a dicha región denominada “capa interfacial” o “interfaz” no se le puede considerar homogénea. Dado que el espesor de la capa interfacial es tan sólo del orden de diámetros moleculares casi siempre se incluyen en esta capa sólo una fracción extremadamente pequeña y despreciable de las moléculas del sistema. No obstante, para

algunos sistemas los efectos superficiales son significativos, tal es el caso en donde la relación superficie-volumen es elevada; estos fenómenos principalmente ocurren en sistemas coloidales y en suspensiones que involucran partículas muy pequeñas, como muchos de los sistemas naturales y en sistemas gas-sólido (Levine, 1996).

Así, la interfaz es una zona de transición entre ambas fases y no es homogénea, por lo que sus propiedades están determinadas por ambas fases y no pueden ser estudiadas considerando sólo una de ellas.

1.2.1.1 Fenómenos de Adsorción

Adsorción es el fenómeno a través del cual una sustancia química se acumula alrededor de dos fases contiguas. Si una de estas fases es la fase sólida y la otra es un fluido, entonces la fase sólida toma el nombre de adsorbente y la sustancia que se acumula es el adsorbato. Cuando dicho fenómeno permanece a través de periodos de tiempo suficientemente largos, es decir, que los periodos de difusión son menores que la permanencia de la sustancia, se le nombra entonces complejo de adsorción (Sposito, 1989). También existen otros tipos de clasificación de la adsorción como adsorción física y adsorción química, no obstante la diferencia entre ambos fenómenos no se encuentra muy bien definida. La adsorción física se define como aquel enlace del adsorbente al adsorbato a través de fuerzas intermoleculares del tipo de Van der Waals, relativamente débiles, y adsorción química como el fenómeno mediante el cual el adsorbato se mantiene unido a la superficie del sólido a través de un enlace más fuerte formado a partir de una reacción química (Levine, 1996). Sin embargo, existen enlaces de fuerza intermedia, por ejemplo puentes de hidrógeno, y no pueden clasificarse exclusivamente en sólo alguno de los dos casos.

En la adsorción química, cuando la superficie es cubierta por moléculas adsorbidas no se puede seguir observando la acumulación debido a que los sitios potenciales ya fueron ocupados, así se puede hablar de capacidad máxima de adsorción y a su vez realizar una descripción cuantitativa de la superficie.

El fenómeno de adsorción se contrasta directamente con el de precipitación y su principal diferencia radica en el tipo de acumulación en la superficie. En la precipitación

existe un crecimiento o acumulación del adsorbato en tercera dimensión y no depende únicamente de la ocupación de sitios activos. El proceso de adsorción es diferente también de la absorción, proceso mediante el cual la sustancia no se queda en la superficie del sólido sino que se difunde dentro de la estructura de éste y ahí es donde se retiene.

En química de suelos es muy frecuente que estos fenómenos se presenten al mismo tiempo y diferenciarlos puede resultar complejo, por lo que se adoptó el término sorción para nombrar la acumulación, de forma general, de una sustancia sobre un sólido.

1.2.1.2 Reglas de Pauling

La mayoría de las estructura en los minerales contienen carácter iónico y sus estructura se pueden predecir en las reglas de Pauling, 1929 (Sposito, 2003).

Regla 1. Alrededor de cada catión se coordinan los aniones formando poliedros, los cuales van a adoptar su geometría (que a su vez depende del número de coordinación) de acuerdo a la proporción de radios de ambos iones. Los números más comunes de coordinación en minerales se muestran en la siguiente tabla, así como correlación radio catiónico/radio iónico necesaria.

Proporción r_c/r_a	No. de coordinación
1.00	12
0.732	8
0.414	6
0.225	4

Tabla 1.1. Número de coordinación de acuerdo a la proporción radial.

Regla2. En una estructura cristalina estable, la suma de las fuerzas de enlace que cada anión ejerce sobre los cationes vecinos es igual a la carga total del anión. A esta regla se le conoce como Principio de Valencia electrostática.

Regla 3. Los cationes mantienen la distancia más grande posible entre sí y disminuyen su fuerza de repulsión con aniones intermedios. Por esto, en términos geométricos los

poliedros conformados por aniones tienden a no compartir aristas y, especialmente, caras para favorecer la mayor distancia entre cationes.

Regla 4. En una estructura que contiene más de una especie de cationes, aquellos con la valencia más alta y el número de coordinación más bajo tienden a no compartir ningún elemento de los poliedros, es decir, tienden a ubicarse lo más lejanos entre sí.

Regla 5. El número de tipo de iones diferentes en una estructura cristalina tiende a ser lo más bajo posible, esto provoca que el número de poliedros diferentes también sea el mínimo.

Las reglas de Pauling se aplican tanto a la estructura interna de los minerales como a sus terminaciones superficiales.

1.2.1.3 Principales Reacciones de Adsorción

El tamaño de las partículas del suelo es lo que le confiere su reactividad, que a su vez es resultado de la presencia de grupos funcionales de la superficie y de la extensión de esta última. Los grupos funcionales de la superficie pueden ser neutros o estar cargados (positiva o negativamente) dependiendo de la naturaleza del mineral, de si la estructura cristalina se encuentra cortada de manera abrupta, si contiene un grupo que le confiera carga por si mismo y de las condiciones del medio en que se encuentra el mineral.

Existen dos tipos de carga en la superficie de los sólidos: carga permanente (σ_0), y carga dependiente del pH o variable. La primera se origina durante la formación del sólido al ocurrir una sustitución isomórfica y como resultado de la descompensación eléctrica dentro de la estructura aparecen sitios cargados. En silicatos de capa 2:1 es significativo este tipo de carga, no obstante en oxihidróxidos y silicatos 1:1 la contribución es muy poca (Sposito, 1989).

Por otro lado, los suelos con carga dependiente del pH son resultado del ambiente químico y la superficie del mineral, es decir, la carga varía de acuerdo a la protonación o desprotonación de grupos hidroxilo en la superficie ($\equiv\text{SOH}$, donde $\equiv\text{S}$ representa un metal/catión unido a la estructura cristalina del sólido). La reactividad de estos grupos

hidroxilo de la superficie depende de la naturaleza química del metal/catión central, del número de coordinación, de la valencia, etc.

Existen dos formas de analizar la protonación de la superficie. El primero y más común es el modelo 2-pK. Este modelo asume que la carga superficial deriva de dos reacciones básicas de protólisis, asignando arbitrariamente una fuerza de enlace de 1 al enlace $\equiv\text{S-O}$, indistintamente del catión central y sin considerar las reglas de Pauling (Essigton, 2004).



El otro modelo es el 1-pK, el cual sí toma en cuenta la valencia del metal y toma en cuenta las reglas de Pauling, las cuales consideran que en una estructura estable la fuerza de cada enlace esta dada por la carga total del catión dividida por el número de coordinación. *i.e.* para el Fe^{3+} octaédrico en la goetita la fuerza de enlace es 0.5, por lo que tenemos:



1.2.2 Complejos de Superficie

Cuando un grupo funcional reacciona con un ión o molécula de la disolución, se dice que se ha formado un complejo de superficie. Los complejos de adsorción pueden ser clasificados como de esfera interna o esfera externa, en analogía a aquellos complejos acuosos. Por definición, un complejo de esfera externa tiene al menos una molécula de agua entre el adsorbato y el sitio del adsorbente y es mediante la(s) molécula(s) de agua que se encuentran unidos para formar un complejo, es decir, en este tipo de complejos se considera la adsorción de una especie solvatada. Estos complejos son mantenidos en la superficie por fuerzas electrostáticas, son poco específicos y pueden ser fácilmente desplazadas por otras especies de la disolución. Por el contrario, los complejos de esfera interna se definen como especies adsorbidas directamente al sólido sin presencia de moléculas de agua como intermediarias, es decir, la unión de una especie no solvatada. Este tipo de complejos pueden ser parcialmente solvatados en la parte que no interacciona con el adsorbente. Este enlace es específico, porque involucra la reactividad

química de ambos al considerar que se forma un enlace “covalente”. Estos complejos se clasifican en mono o *multi* dentados (dependiendo del número de sitios coordinados al complejo) y mono o *multi* nucleares (dependiendo del número de centros metálicos del sólido que se encuentran unidos al complejo). Así, se puede predecir el tipo de complejo a formar por los iones si se sabe la fuerza de solvatación que presentan.

1.2.2.1 Densidad de Carga en la Superficie

La interfaz disolución-sólido es una zona de transición debido a que la carga electrostática que muestran los sólidos interacciona con la disolución. La composición de esta zona se ve influenciada directamente por características estructurales, químicas y electroquímicas. Esta zona conceptualmente consiste en capas laminares que se diferencian entre sí por el cambio de propiedades químicas y electrostáticas, y es aquí donde se neutraliza la carga superficial con los iones y moléculas de la disolución. Existen varios modelos que nombran de distinta forma estas capas, sin embargo de manera general se puede hablar de la existencia de la superficie y de la capa difusa, que es en donde cambia la densidad de solutos y varían las concentraciones con respecto al resto de la solución, presentando un gradiente de potencial impuesto por la naturaleza del sólido y las especies retenidas en la capa. Como se puede ver en la figura 1.2, existen diversas capas que son definidas en función de distancia y ocupación, las cuales contienen a las distintas especies variando la carga y potencial eléctrico de capa a capa.

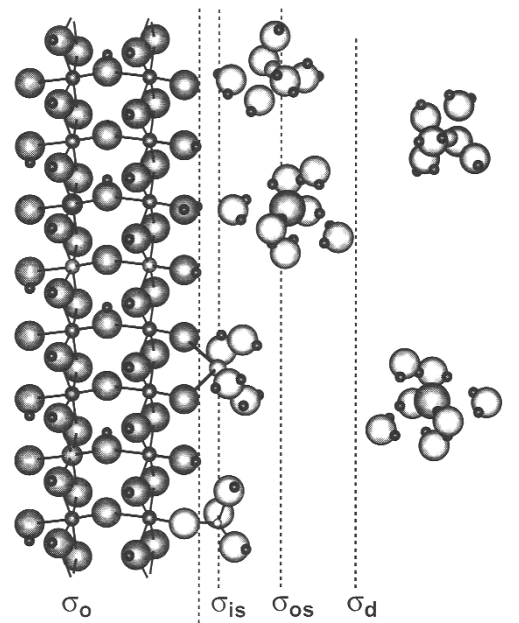


Figura 1.2 Representación de capas en la interfaz.

Si definimos la carga estructural (σ_0) como la carga permanente, la carga protónica (σ_H) de acuerdo a los grupos protonados, la carga por complejos de esfera interna (σ_{IS}) y la

carga por complejos de esfera externa (σ_{OS}) entonces podemos definir la carga de la partícula (σ_p) como:

$$\sigma_p = \sigma_0 + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} + \sigma_H$$

Ecuación 1.4

Aunque esperaríamos que las partículas fueran neutras después de todo este balance, no siempre ocurre y entonces deben ser neutralizadas por especies que no necesariamente son complejos de la superficie pero que permanecen en las vecindades de la interfaz. Estos iones son los que forman parte de la capa difusa y el espesor va a variar de acuerdo a la carga de la partícula y a la fuerza iónica del medio acuoso. Esencialmente la principal diferencia entre estos iones y los de esfera externa es la distancia a la que se encuentran de la superficie.

1.2.3 Punto de Carga Cero

El punto de carga cero es el punto en el cual la carga de la superficie es igual a cero, es decir la carga de la capa difusa es cero. En la literatura podemos encontrar distintos nombres de puntos que definen de alguna manera carga cero (ZPC, zero point charge; PZSE, point of zero salt effect; PZNC, point of zero net charge; PZNPC, point of zero net proton charge; IEPS isoelectric points of the solids; PPZC, pristine point of zero charge, ZPT zero point of titration), sin embargo están llenos de ambigüedad y no reflejan una situación objetiva de la carga de la partícula (Kosmulski, 2001). Los más aceptados son el punto de carga cero (PZC) que se refiere a carga cero en la capa difusa $\sigma_d=0$ y el punto neto cero de carga protónica (PZNPC) que se refiere a la neutralidad de la capa difusa en presencia únicamente de protones (y electrolito) $\sigma_H=0$.

Las variables que afectan las determinaciones de estos parámetros son muchas y tienen que ver con las condiciones de presión, temperatura e inclusive concentración de electrolitos, por esta razón, existen valores reportados para diversos sólidos que contienen intervalos y no un valor preciso (Parks, 1964). La confusión y ambigüedad de estos puntos nace de la determinación experimental. Existen métodos electrocinéticos para determinar el punto de carga cero, los más comunes son electroósmosis y electroforesis. Sin embargo, métodos de mediciones directas de titulación potenciométrica también son ampliamente utilizados. Las técnicas usuales son:

CIP. De sus siglas en inglés “common intersection point”. Determina la intersección de al menos tres curvas de carga a diferentes fuerzas iónicas.

IEP. De sus siglas en inglés “isoelectric point”. Representa la movilidad nula de la partícula en procesos de electroforésis, o electroósmosis.

pH. Es el cambio de pendiente en la curva de titulación del sólido, a una única fuerza iónica.

1.2.4 Isotermas de adsorción y Curvas de Contorno

Debido a que el proceso de adsorción restringe la movilidad y la disponibilidad de solutos, los mecanismos de cuantificación son necesarios para caracterizar el proceso de adsorción. Esto nos da información de la afinidad relativa adsorbente-adsorbato, de las condiciones químicas y del potencial de la interfaz. Los fenómenos de adsorción usualmente se estudian experimentalmente en función del pH y de la concentración, obteniendo así curvas de contorno e isotermas respectivamente, datos que son interpretados posteriormente mediante modelos de adsorción. En algunos casos, la información no puede ser interpretada de manera sencilla con los modelos teóricos con que se cuenta, por lo que experimentos como mediciones de la dependencia del electrolito también son necesarios. A su vez, esta información complementa información obtenida de la caracterización de los sólidos y en conjunto se logra una interpretación del comportamiento de adsorción de un sistema en específico.

Una *isoterma de adsorción* es una gráfica que muestra el equilibrio en la superficie entre el compuesto adsorbido y el remanente que radica en la disolución en función de la concentración de esta última. Este experimento se realiza a condiciones de temperatura constante, de ahí su nombre. Los datos generalmente se grafican y se obtiene una curva en donde la pendiente disminuye conforme la superficie se va saturando, es decir, a bajas concentraciones la pendiente es mayor que a altas concentraciones (fig 1.3). Existe un punto en donde la superficie es saturada por el adsorbato y entonces la pendiente es cero.

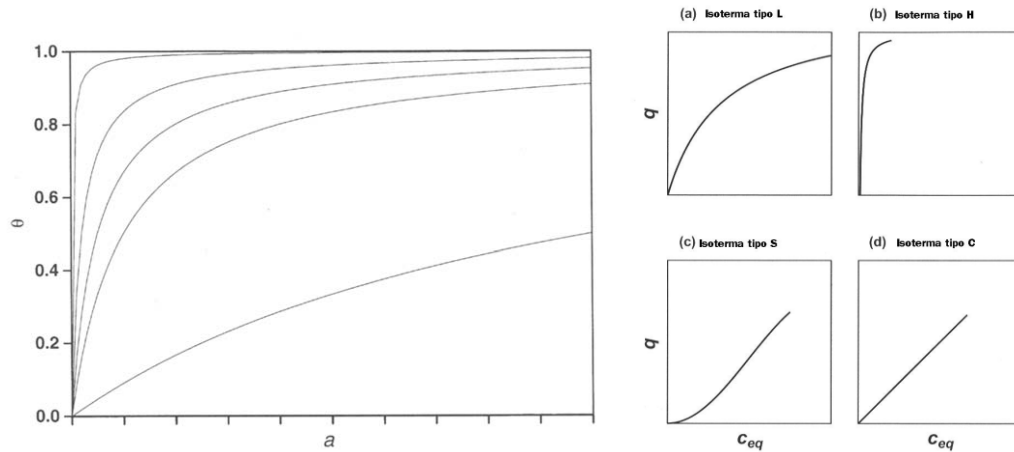


Figura 1.3 Distintas Isothermas. θ es la fracción de recubrimiento de sólido y a es la concentración remanente en la disolución.

La forma de la curva proporciona información sobre la afinidad, entre menos pronunciada es la pendiente menor es la afinidad (figura 1.3, (a)). Así tenemos las curvas de tipo L (“low affinity”), las cuales indican que el adsorbato tiene relativamente baja afinidad por la superficie; el caso extremo de este tipo de isothermas son las del tipo H (“High-affinity”) las cuales indican afinidad muy alta y por tanto son interpretadas como formación de complejos de esfera interna. Las curvas del tipo S son aquellas que a bajas concentraciones no ocurre adsorción, y a partir de cierto punto comienza un incremento de adsorción conforme aumenta la concentración, aunque inicialmente con una curvatura hacia arriba.

Una curva de contorno es una representación grafica de n_i^w en función del pH, donde n_i^w es el exceso superficial del compuesto i con respecto a la sustancia w . Este tipo de experimentos se diseñan a concentraciones totales fijas. (fig. 1.4).

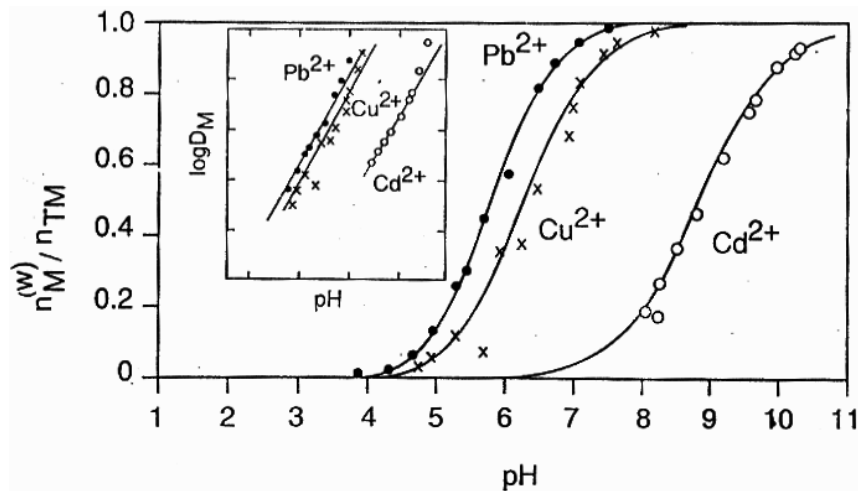


Figura 1.4 Ejemplo de curva de contorno.

1.3 Principales Modelos de Adsorción

Al estudiar una reacción en superficie, se deben considerar muchos factores tanto de la fase sólida como de la fase acuosa. Las propiedades no se pueden predecir con modelos que pertenezcan únicamente a alguna de las dos fases porque en la interfaz encontramos especies acuosas y sólidas interaccionando entre sí y esta interacción es la que nos aleja de dichos modelos. Al considerar que en esta zona las condiciones de potencial eléctrico cambian debido a la interacción tan cercana de todas estas especies, los modelos para describir las posibles reacciones de superficie deben considerar que existe un aumento de campo eléctrico pero que a su vez no es tan fuerte como en una especie sólida, ya que en la zona de la interfaz existe una gran capa (doble capa difusa) que no ha dejado de formar parte de la fase acuosa y que por tanto conserva movilidad física.

A partir de estudios experimentales podemos describir los sistemas en función de la caracterización de la fase acuosa, la solubilidad del mineral, adsorción de las distintas especies acuosas, pero no podemos concluir acerca del fenómeno real que ocurrió en la superficie, *i.e.* al construir una isoterma obtenemos información de la capacidad máxima de adsorción, de la afinidad, y podemos inclusive intuir una descripción de cómo es que se lleva a cabo el fenómeno, pero nunca con exactitud cual es la especie adsorbida en la superficie, inclusive ni siquiera puede distinguir entre precipitación superficial o adsorción. Aquí la pregunta central es qué naturaleza

tienen las reacciones que se llevan a cabo en la superficie y cómo se pueden describir. Primero, es importante notar que la afinidad de las especies químicas no sólo depende de la afinidad química intrínseca por cierto tipo de sitio, sino que también depende del potencial de la superficie. Este potencial es el que determina la energía electrostática involucrada en la reacción de un ión con la superficie, mientras que la afinidad química tiene que ver con el enlace químico con la superficie (Van Riemsdijk et al., 2006).

Para describir las reacciones químicas que ocurren en la superficie y sus equilibrios asociados se usan los modelos de complejación superficial o modelos de adsorción, en donde si se conoce el mecanismo a través de un método espectroscópico se puede utilizar un modelo de adsorción para así obtener la constante de equilibrio. Así, la real utilidad de los modelos de complejación es poder predecir/explicar la distribución de una sustancia entre la fracción adsorbida y la fracción acuosa, es decir, las interacciones de iones en la superficie son descritas termodinámicamente con modelos matemáticos. Se han desarrollado y aplicado modelos de adsorción como el Modelo de Capacitancia Constante (Atkinson, 1967), el modelo Básico de Stern (Gouy-Chapman, 1913; Stern, 1924), modelo Generalizado de Doble Capa (Dozombak y Morel, 1990), modelo de la Triple capa (Davis y Leckie, 1978, 1980), modelo Carga Variable-Potencial Variable (Borden, 1977, 1980) y modelo de Distribución de Carga-Complejación Multisitios (Hiemstra, 1996).

A pesar que existen diferentes modelos de adsorción, todo ellos conllevan ciertas consideraciones comunes: 1) Los minerales contienen grupos funcionales (sitios superficiales) con propiedades de coordinación bien definidas. 2) Una especie química (anión o catión) es adsorbida como un complejo de superficie (de esfera interna o esfera externa) por uno o más ligandos que son parte de la estructura. 3) Para cada tipo de sitio superficial existe una concentración total definida y 4) Para cada reacción de adsorción descrita existe energía libre de Gibbs (ΔG_{ads}°) la cual es resultado de la suma de energía libre intrínseca, que se refiere a la reactividad química de la superficie, y la parte coulombica, que se refiere al término electrostático (Essington, 2004).

Los diferentes modelos de adsorción se basan en teorías de equilibrio en la interfaz, teorías que precedieron a los modelos de adsorción como tal, aunque hoy en día se consideran como modelos y son la base, con sus respectivas modificaciones, de los modelos más actuales. Dentro de estos modelos de equilibrio se encuentran la ecuación de Freundlich, modelo

completamente empírico, la ecuación de Langmuir y el modelo de la doble capa eléctrica, incluyendo la variante de la capa de Stern.

1.3.1 Gouy-Chapman

Dependiendo del pH, como se mencionó con anterioridad, en la interfaz existe un exceso o deficiencia de protones, provocando carga positiva o negativa en la superficie de un sólido, respectivamente. Dicha carga superficial es compensada por los iones del electrolito presente en la solución formando una capa a lo largo del sólido, que normalmente se asume es una capa difusa, a esto se le debe el nombre de doble capa difusa que incluye la capa compacta de carga de la superficie sólida. En 1910 Gouy y Chapman derivaron la ecuación que describe la distribución iónica en la capa difusa que se forma adyacente a la carga de la superficie (fig. 1.5). Ellos asumieron que: 1) la distancia entre cargas en el coloide y los contraiones en la solución es más grande que las dimensiones moleculares por lo que las cargas se pueden considerar como cargas puntuales, 2) Los contraiones, al encontrarse en la disolución y ser móviles no forman una capa homogénea sino una capa difusa, 3) el coloide se encuentra cargado negativamente 4) el disolvente se encuentra de forma continua desde la superficie y conserva sus propiedades 5) el potencial eléctrico es máximo en la superficie e igual a cero en el seno de la disolución 6) el cambio en la concentración iónica desde la superficie del sólido hasta el seno de la disolución es no lineal y 7) sólo existen interacciones electrostáticas.

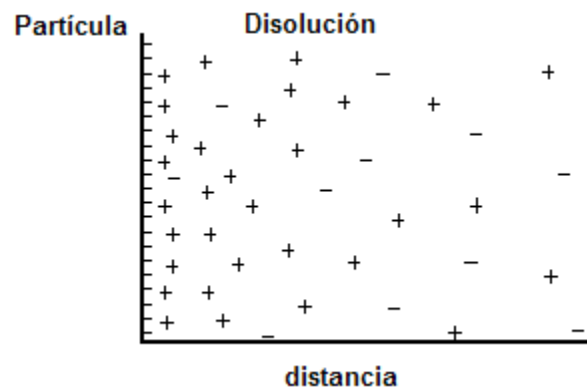


Figura 1.5 Doble-capa difusa según el modelo Gouy-Chapman.

A pesar de que la solución de la doble capa puede modelarse como un condensador, se debe conocer la distancia entre capas y la constante dieléctrica, que aún hoy en día no es posible determinar. La solución a la doble capa difusa que dieron Guy y Chapman fue (Zhu, 2002):

$$\sigma = (8RT \varepsilon \varepsilon_0 I \times 10^3)^{1/2} \sinh \left(\frac{z\Psi F}{2RT} \right) \quad \text{Ecuación 1.5}$$

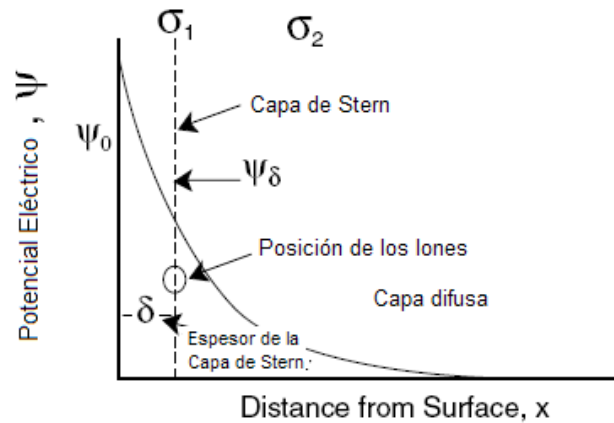
donde σ es la densidad de carga en cualquier punto de la interfaz, z es la carga iónica, I representa la fuerza iónica y Ψ el potencial en la superficie. También relacionaron el espesor de la capa, como el recíproco de κ (Parks, 2003):

$$\kappa = \left(\frac{1000 N_A e^2 \sum c_i z_i^2}{\varepsilon kT} \right) \quad \text{Ecuación 1.6}$$

En 1924, Stern realizó correcciones a esta teoría al tomar en cuenta los contraiones de la doble capa cercanos a la superficie (Sparks, 2003). Él supuso que la primera capa de iones no se encuentra inmediatamente después de la superficie, sino a una distancia de ésta. La carga de los contraiones se encuentra separada de la carga de la superficie por una capa de espesor δ en donde no hay carga (fig. 1.6). Esto es a lo que actualmente se le conoce como capa de Stern. Stern consideró que los iones adsorbidos se encontraban en la capa de Stern y que la carga que existe en la superficie σ (ec. 1.5) se encuentra balanceada por la carga en la solución, distribuída entre la carga en la capa de Stern σ_1 y la capa difusa σ_2 (ecuación 1.4). Así, introdujo una nueva ecuación para la carga en la capa de Stern y conservó la ecuación de Gouy-Chapman, sólo considerando que el valor del potencial de referencia para esta última era el de la capa de Stern y no el de la superficie (Sparks, 2003).

$$\sigma_1 = \frac{N_i Z e}{[1 + (N_A w / MI) \exp(-[Z e \psi_s + \phi] / kT)]} \quad \text{Ecuación 1.7}$$

Donde N_i es el número de sitios disponible para adsorción por m^{-2} , M es el peso molecular y w es la densidad del disolvente, I es la concentración del electrolito, ϕ es el potencial específico de adsorción y ψ_s es el potencial en la capa de Stern. En la aplicación de este modelo se usa la ecuación de Nernst para calcular el potencial en la superficie, por lo que en la literatura se le puede encontrar como Modelo Nerstiano de la Capa de Stern (Venema et al., 1996).



- δ = Potencial específico de adsorción
- Ψ_0 = Potencial en la superficie
- Ψ_δ = Potencial de Stern
- σ_1 = Carga de la capa de Stern
- σ_2 = Carga de la capa difusa

Figura 1.6 Diagrama del modelo de Stern.

1.3.2 Modelo de Capacitancia constante.

El modelo de Capacitancia Constante fue formulado por Schindler, Stumm y colaboradores en 1972. Este modelo asume que 1) todos los complejos adsorbidos son de esfera interna y que los aniones son adsorbidos por un mecanismo de intercambio de ligantes, 2) un estado constante de fuerza iónica determina los coeficientes de actividad de las especies acuosas en la constante condicional de equilibrio y 3) existe una relación lineal entre la carga (σ) y el potencial (ψ_0) de la superficie (Sparks, 2003):

$$\sigma = (CAa / F) \psi_0 \quad \text{Ecuación 1.8}$$

donde C es la densidad capacitiva, A es el área superficial, a es la concentración de sólidos. Por tanto, para este modelo el balance de carga sólo está dado por:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{IS} \quad \text{Ecuación 1.9}$$

Una de las ventajas de este modelo es que puede modelar bastante bien para fuerza iónica constante y esto evita que se tenga que cuantificar la interacción del electrolito. Sin embargo, este modelo presenta la gran deficiencia que al considerar lineal la relación σ_0/pH y Ψ_0/pH se compromete a describir experimentos de fuerza iónica alta, y para todos aquellos en donde la

fuerza iónica es suficientemente baja como para que dichas relaciones no sean lineales ya no funciona (Lützenkirchen, 1999).

1.3.3 Modelo de La Triple Capa (TLM)

El modelo de tres capas fue desarrollado por Yates et al. en 1974 y modificado por Davis y Leckie en 1978. Partiendo del modelo de capacitancia constante dividieron la doble capa en dos capas de capacitancia constante y una difusa (fig. 1.7). Además, la versión original considera que tanto metales como ligantes son retenidos como complejos de esfera externa, y sólo los H^+ y OH^- son adsorbidos como complejos de esfera interna. Por lo que el balance de cargas en la superficie esta dado por:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{os}$$

Ecuación 1.10

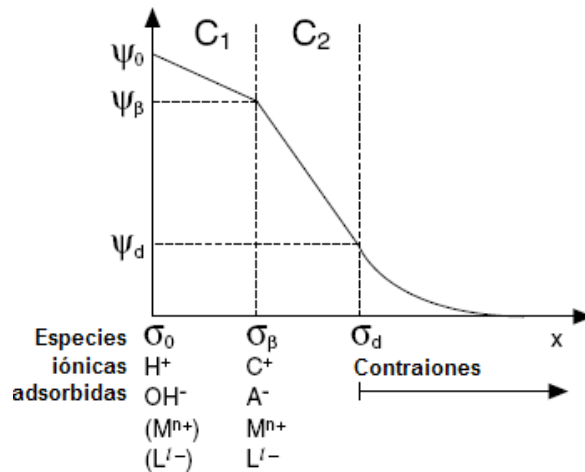


Figura 1.7 Diagrama del Modelo de la Triple Capa.

Como se observa en la figura los H^+ y OH^- se encuentran en la capa adyacente a la superficie y los pares iónicos del electrolito se ubican en el plano de en medio, que también se le llama plano interno de Helmholtz. Así, las tres ecuaciones del modelo que relacionan el potencial con la carga para cada capa son:

$$\psi_0 - \psi_\beta = \sigma_0 / C_1 \quad \text{Ecuación 1.11}$$

$$\psi_\beta - \psi_d = \sigma_d / C_2 \quad \text{Ecuación 1.12}$$

$$\sigma_d = -(8RTC \varepsilon_0 \varepsilon_r)^{1/2} \sinh (F \psi_d / 2RT) \quad \text{Ecuación 1.13}$$

También considera dos reacciones de superficie generales a la mayoría de modelos (modelo de 2-pK) para describir las propiedades ácido-base.



En el modelo de tres capas se necesitan dos valores de capacitancia, ya que considera las capas consecutivas a la superficie vacías en términos de carga. Normalmente se asigna un valor de 0.2 F/m² para la capacitancia total de las dos capas, sin embargo existen dudas acerca del criterio que se sigue para fijar este valor (Riemsdijk, 2006). Posteriormente, Hayes y Leckie en 1986 modificaron otra vez el modelo para poder considerar complejos metálicos de esfera interna, lo cual sólo modificó el balance total de carga. A favor, el modelo de las tres capas, tiene dos características no incluidas en otros modelos de complejación: las constantes químicas obtenidas pueden ser aplicadas para un amplio intervalo de valores de fuerza iónica y el ψ_d puede usarse para estimar el valor del potencial electrocinético (zeta).

1.4 Principales técnicas analíticas

Muchos de los fenómenos del campo de biogeoquímica tienen que ser estudiados cuantitativa y cualitativamente, requiriendo mediciones de la fase acuosa y la fase sólida. Por esto, técnicas analíticas y espectroscópicas son necesarias en afán de entender y dilucidar mecanismos de reacción y estructuras al equilibrio. Las técnicas cuantitativas más ocupadas en la medición de especies inorgánicas son espectrofotometría de absorción atómica de flama (EAA), espectrometría de emisión atómica, generación de hidruros en EAA y Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP). Los factores que influyen en la elección de la técnica son: la disponibilidad del equipo, el costo por muestra, los elementos de interés, el intervalo de concentraciones esperado, etc. Así por ejemplo ICP es usual para un análisis multielemental, mientras que técnicas de EAA con horno de grafito permiten leer concentraciones más bajas. Debido al intervalo de concentraciones que se requirieron para este trabajo, fue necesario diseñar los experimentos con el equipo de absorción atómica y en el caso específico de As, con el generador de hidruros usando esta última técnica.

Para la dilucidación de estructuras atómicas, se hace amplio uso de técnicas espectroscópicas. Debido a la complejidad de muchas muestras es necesario el uso de técnicas complementarias en forma conjunta. Entre las espectroscopias más usuales se encuentra Espectroscopía de infrarrojo (IR), Difracción de rayos-X de polvos (DRX) y Espectroscopía de absorción de rayos-X de estructura fina (EXAFS). El IR tiene la desventaja que existen muchos interferentes y es necesario el aislamiento total de las muestras, aunque en casos específicos es muy recomendable, sobre todo por el bajo costo que representa en comparación con las otras dos. La DRX es usual en su mayoría como difracción de polvos, para la determinación de estructuras internas de los minerales, aunque también presenta muchos interferentes por el material amorfo que suele estar en grandes cantidades en muestras ambientales. EXAFS es una de las técnicas más potentes que hoy en día se conocen, porque permite la presencia de agua. Existen grandes ventajas al usar esta técnica en muestras naturales, ya que no es necesario el aislamiento o tratamiento previo de la muestra lo que nos permite analizar la muestra tal cual es y sin modificaciones. Por lo tanto, se pueden observar estructuras moleculares que realmente se encuentran en la naturaleza, y debido a que es específica para cada elemento, el número de interferentes decrece dramáticamente. Sin embargo, la limitante de esta técnica es el acceso al

equipo, ya que al ser una técnica que utiliza rayos-X de fuente de sincrotrón la disponibilidad se ve limitada, pero si se cuenta con el recurso es de ayuda invaluable.

1.4.1 Espectroscopía de Absorción Atómica

La Espectrometría de Absorción Atómica permite determinar la concentración total de elementos en solución acuosa a través de la medición de energía absorbida por el elemento durante su excitación después de atomizarse por medio de alta temperatura. El método se basa en las transiciones electrónicas, que son de energía específica para cada elemento y por tanto la relación entre la intensidad de dichas transiciones y la concentración es la forma de cuantificar cada elemento.

Un átomo en estado gaseoso normalmente presenta su configuración electrónica de estado basal, sin embargo al irradiarle luz en una longitud de onda específica, el átomo absorbe energía y los electrones de capas externas presentan lo que se llama una transición electrónica. Esta energía que absorbe, al estar cuantizada, depende del elemento y de la transición, y está directamente relacionada con la longitud de onda de la luz. Por lo que cada elemento puede ser caracterizado mediante un conjunto de energías de excitación, que se obtienen con una lámpara específica de dicho elemento.

Para cada elemento existen tantas energías de excitación, que resultan en la promoción de electrones a niveles energéticos más altos, como transiciones posibles y estas transiciones pueden derivarse una de la otra. Al espectro de radiación que se origina de excitaciones múltiples se le denomina línea de radiación resonante (fig. 1.8), por lo que el número de átomos en vapor puede ser determinado midiendo la absorción de cualquiera de esas líneas de resonancia. La resolución depende del grado de absorción de la línea, y esto depende de que tan favorecida sea la transición electrónica. Los límites de detección dependen del elemento de interés, la línea de radiación seleccionada da la composición de la muestra y las variables de inicio del equipo. Los límites de detección ideales representan la detección mínima cuantitativa de estándares de alta pureza y óptimas condiciones instrumentales. Por lo que para determinar el límite de detección mínimo de cada muestra se tiene que tomar en cuenta las interferencias y las más comunes son las químicas, las de ionización, por matriz, de emisión y de fondo.

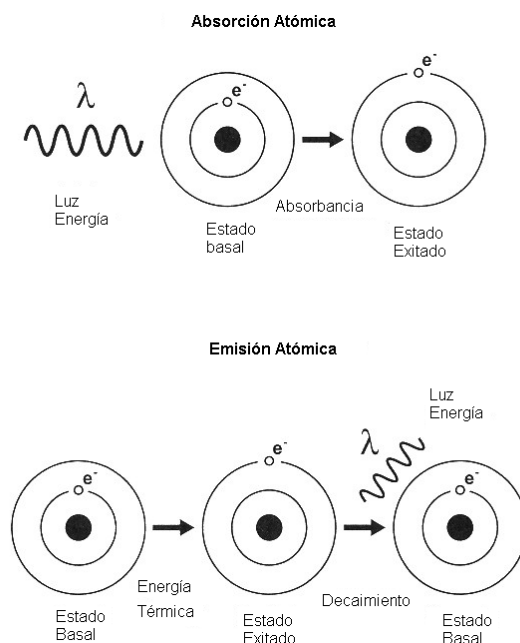


Figura 1.8 Representación esquemática de transiciones electrónicas.

Todos los equipos de absorción atómica tienen características comunes, inyectan la muestra líquida generando vapor atomizado el cual es dirigido a la flama. Normalmente la muestra es aspirada al nebulizador por un efecto de venturi (generado por el flujo del gas oxidante). De esta manera el aerosol generado se vierte directo a la flama y ahí es donde a los elementos de la muestra se les incide luz para llevarlos hasta la línea de radiación resonante. La mezcla de gases más comúnmente utilizada es aire-acetileno, la cual alcanza una temperatura de 2100 a 2400 °C, aunque a veces es necesario el óxido nitroso-acetileno que es más oxidante con temperaturas de hasta 2600-2800°C. Sin embargo, la elección de la mezcla depende del elemento a medir y por tanto de las proporciones óptimas de cada sistema, algunas requieren proporciones más altas de combustible y otras de oxidante, esto depende de la energía que requiere cada elemento para ser atomizado.

Las líneas de radiación resonante son generadas por una fuente de luz que puede ser una lámpara de cátodo hueco o una lámpara de descarga sin electrodo, la cual emite el espectro de la línea de resonancia del elemento. Así, cuando la línea pasa a través de la flama el elemento de interés absorbe la energía proporcionalmente a la concentración. La luz al salir de la flama pasa a través de un monocromador, el cual aísla la línea de resonancia absorbida y posteriormente es cuantificada por un fotomultiplicador (fig. 1.9).

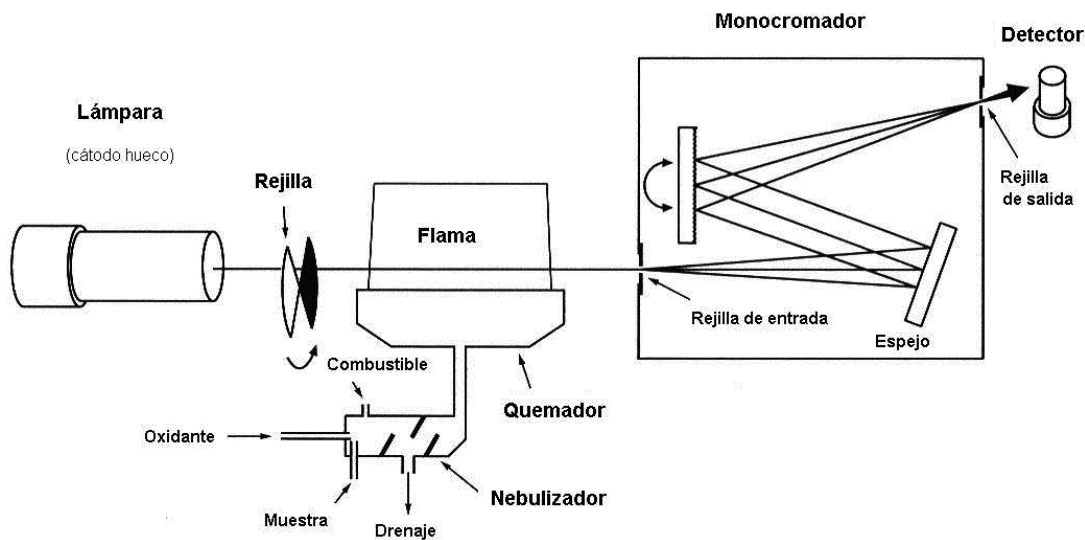
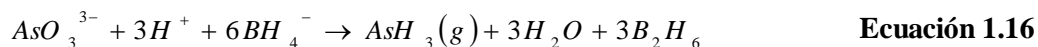


Figura 1.9 Representación esquemática de un espectrofotómetro de absorción atómica.

1.4.1.1 Generador de hidruros para Absorción atómica.

Algunos elementos son capaces de formar fácilmente hidruros volátiles (Hg, As, Se, Bi, Sb, etc.), los cuales a su vez son fácilmente reducidos a estado elemental. Esta propiedad es aprovechada por la técnica de generación de hidruros en absorción atómica, en donde se forma una densa nube de hidruros dirigida a una celda de cuarzo, ubicada en la flama del equipo. Al encontrarse encerrada en la celda la nube permanece mucho más tiempo, lo que provoca directamente que el tiempo de absorción de energía sea más prolongado y por tanto la técnica sea más sensible. Esta técnica es especialmente importante para elementos muy volátiles, característica que dificulta su cuantificación.

Los hidruros de As y Se se producen haciendo reaccionar las muestras con NaBH_4 en medio ácido, la reacción es:



Dicha reacción normalmente se lleva a cabo dentro del equipo en un accesorio adicional, en donde se mezcla la disolución de As(III) con el borohidruro. Una vez formados los hidruros estos son bombeados a la celda de cuarzo mediante el acarreo de un gas inerte. Aquí es donde los

hidruros por calentamiento en la flama son descompuestos a su forma elemental y son capaces de absorber la energía de luz primaria (para As es 193.7 nm).

Como se observa en la reacción la especie involucrada es As(III), por lo que cuando se necesita medir la concentración total es necesario un tratamiento previo de la muestra para reducir las especies a As(III). El reactivo más utilizado es KI en medio ácido.

1.4.2 Difracción de Rayos-X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas, como la luz visible, o las radiaciones ultravioleta e infrarroja, pero de longitud de onda mucho menor, del orden de 10^{-10} m, que corresponden a frecuencias (energías) mucho mayores. Las radiaciones comúnmente utilizadas en difracción de rayos-X se encuentran entre 0.7 y 2.3 Å. (Connolly, 2007)

Debido a la naturaleza onda-partícula, los rayos-X pueden ser descritos en términos de energía o longitud de onda, por medio de la ecuación:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12.398}{\lambda} \quad \text{Ecuación 1.17}$$

Los rayos-X son producidos cuando la materia es irradiada con un haz de fotones, cargados y con alta energía. Los equipos que se utilizan en los laboratorios de cristalografía para producir estos rayos X son esquemáticamente sencillos. Disponen de un generador de alta tensión (hasta 50,000 voltios), que se suministra al llamado tubo de rayos X, que es realmente donde se produce la radiación. La función del tubo de rayos-X es producir una radiación en la zona de rayos-X de alta energía. Esos 50 kV se suministran como diferencia de potencial (alto voltaje) entre un filamento incandescente (por el que se hace pasar una corriente i de bajo voltaje) y un metal puro (normalmente cobre para compuestos inorgánicos), estableciéndose entre ambos una corriente de unos 30 mA de electrones libres. Desde el filamento incandescente (cargado negativamente) saltan electrones hacia el ánodo provocando, en los átomos de este último, una reorganización electrónica en sus niveles de energía.

Este es un proceso en el que se genera mucho calor, por lo que los tubos de rayos-X deben estar muy refrigerados. Una alternativa a los tubos convencionales son los llamados generadores de ánodo rotatorio, en los cuales el ánodo, en forma de cilindro, se mantiene con un

giro continuo, consiguiendo con ello que la incidencia de los electrones se reparta por la superficie del cilindro y así se puedan obtener potencias mayores de rayos-X.

El restablecimiento energético del electrón anódico que se excitó, se lleva a cabo con emisión de rayos-X con una frecuencia que corresponde exactamente al salto de energía cuántico que necesita ese electrón para volver a su estado inicial. Estos rayos-X tienen por tanto una longitud de onda específica y se conocen con el nombre de radiación característica. Las radiaciones características más importantes en cristalografía de rayos-X son las llamadas líneas $K\alpha$ (fig.1.10), donde los electrones caen a la capa más interna del átomo (mayor energía de ligadura). Sin embargo, además de estas longitudes de onda características, se produce también todo un espectro de longitudes de onda, muy próximas entre sí, y que se denomina radiación continua.

Así, comúnmente los equipos se componen de: fuente de rayos-X, que depende del material del tubo, filtros para asegurar la luz monocromática (para la $K\beta$ de los tubos de Cu se ocupa normalmente un filtro de Ni) que depende del detector si es necesario (Connolly, 2007).

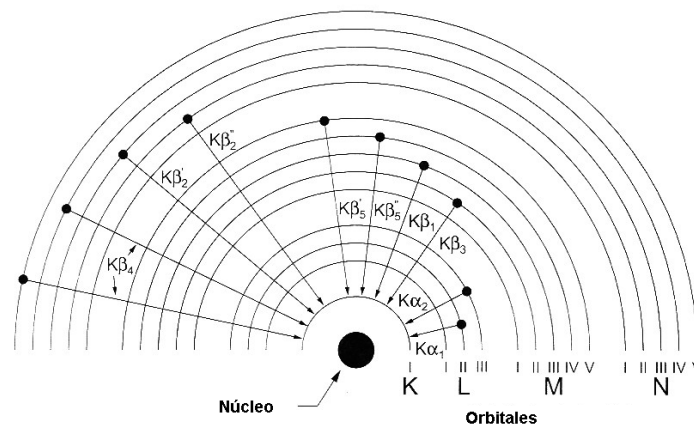


Figura 1.10 Transiciones electrónicas que ocurren cuando un electrón de la capa K es desplazado.

Según la naturaleza de la muestra es la respuesta que se obtiene y la forma en que la energía difractada se detecta. Un monocristal da patrones de difracción con haces difractados discretamente, cada uno en la dirección correspondiente a la orientación del cristal y el haz incidente de acuerdo a la ley de Bragg. Para esta técnica se requiere un monocristal estacionario que dé pocas reflexiones, y para generar un difractograma completo es necesario girar el monocristal con respecto al haz de rayos-X. Cuando muchos cristales pequeños de un mismo

material y que se encuentran orientados en distintas formas son irradiados simultáneamente, el patrón de difracción resultante es la suma de los patrones particulares con diferentes orientaciones, es decir, es como si un solo cristal fuera difractado en diferentes tiempos en diferentes ángulos. Lo que se obtiene de esto es un diagrama circular, en lugar de puntos para monocristal, productos de la repetición de un mismo punto (en el monocristal) difractado al mismo tiempo de diferentes cristales a lo largo de los 360°. Para un detector plano que se encuentre ubicado perpendicularmente al haz y opuesto a la muestra el grupo de reflexiones se parece a una proyección cónica (fig. 1.11).

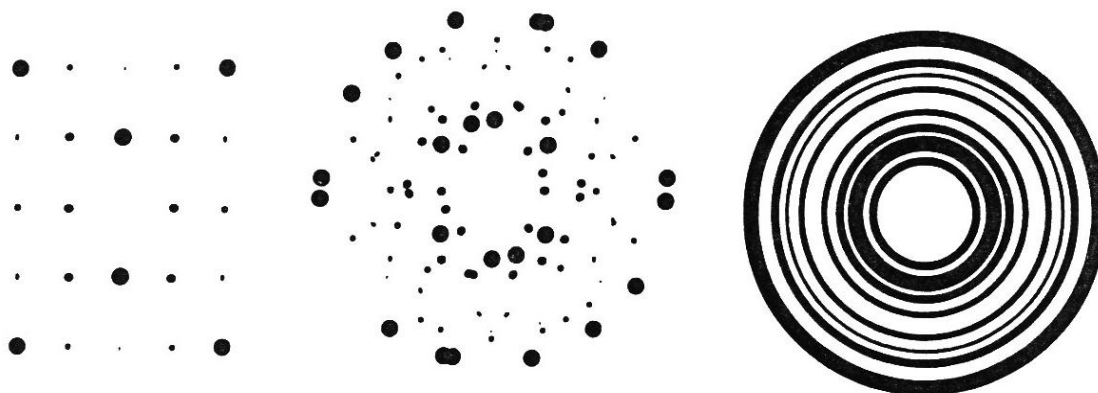


Figura 1.11 Relación entre difracción de monocristal y difracción de polvos. Efecto de un patrón de difracción completo. izquierda: difracción de un monocristal. centro: patrón de cuatro monocristales alineados en forma aleatoria. derecha: patrón de difracción de polvos, cada punto en el diagrama de la izquierda genera un círculo en el diagrama de la derecha.

Esto es lo que ocurre con la ley de Bragg, en donde cada reflexión produce un cono de ángulo 2θ , por lo que resulta en un círculo en el detector. En la práctica, un patrón de difracción de polvos usualmente es captado por una película cilíndrica alrededor de la muestra o bien un detector que gire circularmente alrededor de la muestra. En cualquier caso la intensidad es obtenida en función del ángulo (Clegg, 1998).

Debido a que las muestras ambientales no son monocristales y por lo general se requiere la identificación de fases minerales, la técnica de DRX de polvos es de gran utilidad al dar la opción de caracterizar dichas fases. Por lo general, los materiales y diagramas se referencian a una base de datos con la cual se comparan las señales de minerales o sólidos previamente reportados.

1.4.3 EXAFS

La Espectroscopia de Absorción de rayos-X de Estructura Fina (XAFS) con fuente de sincrotrón es una de las técnicas más utilizadas en geoquímica y ciencias ambientales. Esta técnica tiene dos variantes, mide la absorción de un elemento en específico de la muestra en el límite (XANES) y por encima de la energía característica de absorción de rayos-X (EXAFS) (fig. 1.12).

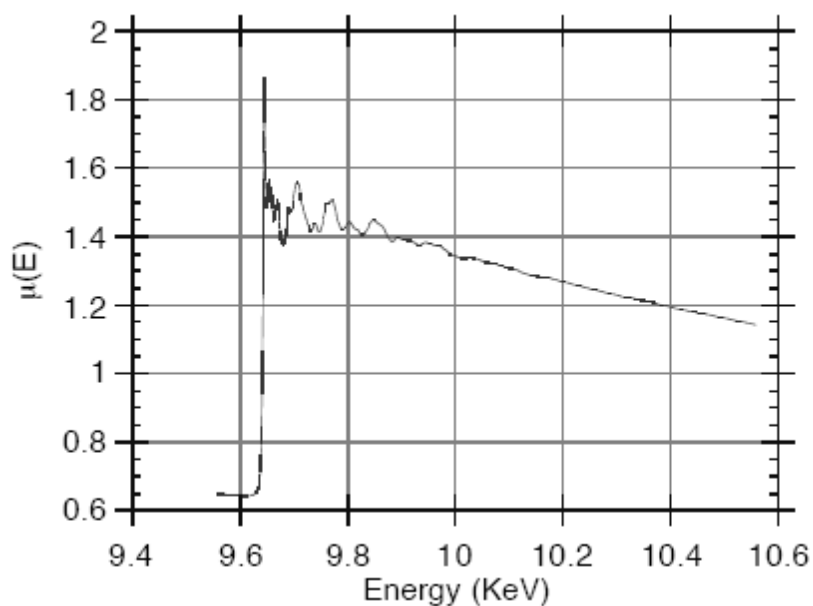


Figura 1.12 Espectro XAFS de transmisión de ZnS.

Esta energía característica de absorción es distinta para cada elemento ya que, al estar cuantizada la energía, el nivel energético de los electrones de capas más internas es distinto en cada elemento. Cuando un átomo absorbe un fotón de energía de rayos-X con energía suficiente para penetrar a las capas internas del átomo, sale un fotoelectrón en forma de onda. Dependiendo de la transición provocada es el nombre que se le da; un salto K es cuando un electrón de la capa K sale y el hueco es cubierto por la transición de un electrón de capas externas; así, si es cubierto por un electrón de la capa L se produce un $K\alpha$, si es cubierto por un electrón M se produce $K\beta$. Normalmente la línea que se mide es la $K\alpha$ por ser la más probable y por tanto la más intensa, aunque no se descarta que se puedan hacer mediciones de todas las líneas de absorción característica.

El valor de la energía de absorción característica está dada por la energía necesaria para sacar un electrón, que por lo general se habla de la capa 1s, y la energía emitida depende de la transición provocada. En el caso de un átomo aislado (*i.e.* estado gaseoso) el coeficiente de absorción decrece linealmente entre dos diferentes límites característicos consecutivos de un mismo elemento (fig. 1.13), sin embargo cuando el átomo es suficientemente cercano a otros átomos (fase condensada) a energías mayores de su absorción característica, presenta una oscilación que se prolonga hasta miles de eV después del límite, debido a que el aumento de energía es liberada como energía cinética (figura 1.14). Un fotón es capaz de extraer un electrón de capas internas sólo si su energía es igual o mayor a la energía límite, si el átomo que absorbe está aislado en el espacio el fotoelectrón se propaga como una onda, pero en las fases condensadas los átomos vecinos se comportan como centros de dispersión provocando un fenómeno de interferencia que depende directamente de la distancia y el elemento que difracte.

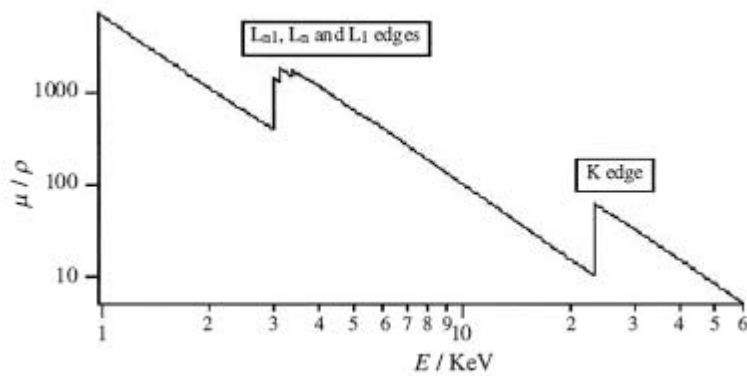


Figura 1.13 Espectro de absorción para átomos de Rh. Figura sacada de Valaic, 2004.

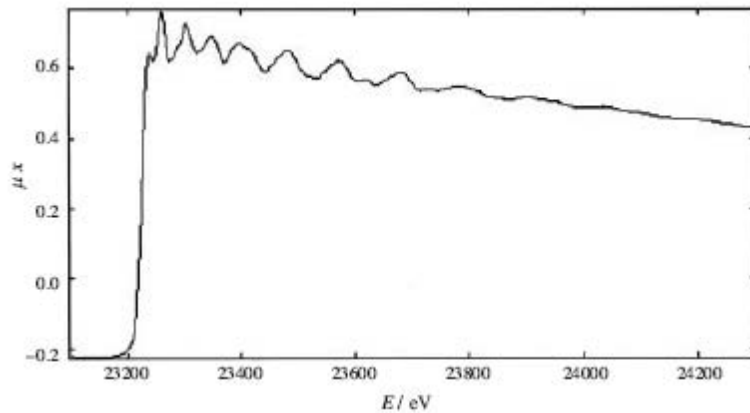


Figura 1.14 Espectro de absorción para Rh metálico (en límite K) mostrando señal de EXAFS.

El experimento se basa en el fenómeno que es producido al hacer pasar a través de la muestra rayos-X monocromáticos, la fuente es normalmente de sincrotrón aunque en laboratorios convencionales se puede llegar a usar fuentes de radiación libre *bremsstrahlung*. En una muestra homogénea de espesor uniforme el coeficiente de absorción depende principalmente de la sección transversal σ , de la densidad ρ y de la fracción masa del elemento. Sin embargo la dispersión de átomos vecinos afectan este coeficiente y es este fenómeno en lo que se basa el EXAFS, la absorción total no es simplemente la suma de los coeficientes de absorción atómicos, la cercanía con átomos vecinos también modulan fuertemente dichos coeficientes como una función de la energía.

De acuerdo a la figura 1.4.3.3 en la región cercana al pico de la absorción característica (XANES) las transiciones se dan a orbitales de enlace vacíos y orbitales de enlaces vecinos (se produce resonancia) de simetría apropiada, por esto esta técnica es sensible a estados de oxidación y geometría, mientras que la zona después de la absorción característica (EXAFS) la oscilación observada se debe a la dispersión de átomos vecinos y las transiciones ocurren a estados continuos, por lo que esta técnica da información de distancias interatómicas, número de vecinos y hace distinciones entre elementos.

Los experimentos de EXAFS pueden realizarse con diferentes tipos de detección: 1) transmisión, para muestras concentradas 2) fluorescencia, para muestras diluidas y 3) producción de electrones, para mejorar sensibilidad en la superficie y 4) luminiscencia óptica de rayos-X. Debido a su sensibilidad la fluorescencia es particularmente útil para determinar estructuras de complejos superficiales.

CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.

Síntesis

Dentro de las fases más abundantes de los óxidos de manganeso que se observan en la naturaleza se encuentran las especies biogénicas, cuyas características como estado de oxidación, área superficial específica, etc., varían, sin embargo en general son óxidos poco cristalinos y de gran área superficial. Los minerales más comunes son de estructura de capa como la birnesita, buserita y vernadita. Con base en esto, la síntesis de las especies análogas busca cubrir estas características para poder simular las propiedades físicas y de reactividad que presentan. La síntesis de los minerales de manganeso con que se trabajó incluye dos de las tres técnicas experimentales de síntesis más utilizadas en este tipo de óxidos. Como se puede observar en la figura 2.1, estas técnicas se basan en la obtención del Mn(III, IV) a través de reacciones redox, partiendo ya sea de Mn(VII), de Mn(II), o bien de la combinación de ambos. Así, se resumen de la siguiente manera: 1) oxidación de hidróxido de Mn(II), 2) reducción de soluciones de permanganato en medio ácido y 3) Métodos redox, aprovechando las propiedades de anfolito que presenta el Mn.

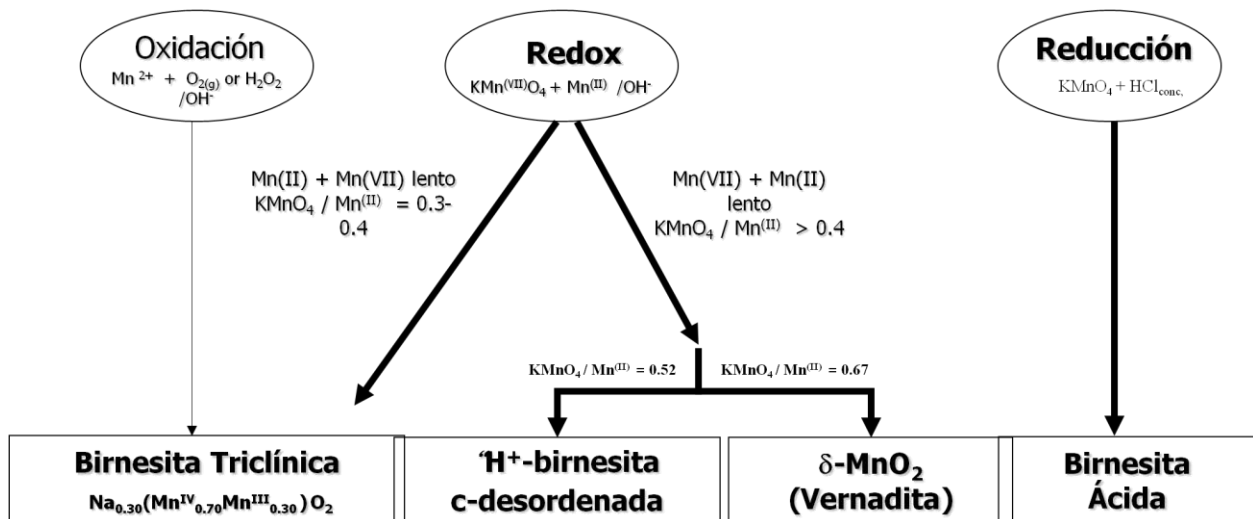
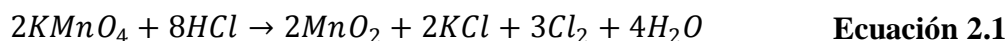


Figura 2.1 Métodos más comunes para la síntesis de óxidos de manganeso (Villalobos et al., 2003).

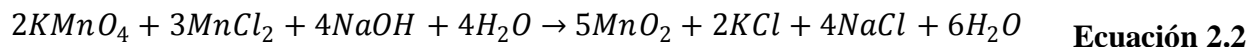
Los óxidos de manganeso utilizados en el trabajo fueron sintetizados en el laboratorio LAFQA a través de dos de los tres métodos mencionados previamente. Como agente reductor

para las soluciones de permanganato en el método 2, elegimos HCl concentrado como medio ácido a temperatura de ebullición porque es el medio más utilizado para este método (Mc.Kenzie, 1971; Loganathan y Borau, 1973; Scott y Morgan, 1995). Como se puede ver en la figura 2.1, el producto resultante es un sólido que por su medio de síntesis le nombraremos “birnesita ácida”. La ecuación 2.1 muestra la reacción mediante la cuál se sintetiza la birnesita ácida. Para su preparación la solución de HCl concentrado se llevó a temperatura de ebullición y por goteo lento desde una columna se agregó la solución 0.4 M de $KMnO_4$. Es importante el tiempo total en que se agrega la solución de permanganato ya que el tamaño de partícula depende de éste.



El segundo sólido fue sintetizado a través del método “redox” (fig. 2.1), en donde la fase final del sólido (δ - MnO_2) depende ampliamente de la relación molar y del orden de adición de reactivos. Luo y Suib, 1997, reportaron un estudio cinético, donde muestran las variaciones en la fase resultante en función de las condiciones experimentales. Mientras que para la obtención de la birnesita triclinica es necesario una relación molar de 0.3-0.4 Mn(VII)/Mn(II), para la obtención de una especie poco cristalina se necesita una relación molar por encima de dicho intervalo. También determinaron que para la obtención de una especie que contenga exclusivamente Mn(IV) se necesita una relación molar de aproximadamente 0.67.

Las condiciones experimentales usadas en la síntesis del segundo sólido fueron la adición lenta de la disolución de cloruro de manganeso a la disolución de permanganato en una proporción molar de 0.67 para obtener el mayor estado de oxidación en el sólido, es decir, el menor contenido catiónico de Mn(II) y Mn(III). La reacción que se lleva a cabo en este método es:



Con estos dos procedimientos nos aseguramos de obtener características lo más cercanas posibles a las condiciones biogénicas, sólidos de gran área superficial, estado de oxidación IV y baja cristalinidad (Villalobos et al., 2003).

Área Superficial Específica

La determinación de área superficial fue realizada por el método de adsorción de N₂-BET. Se procesaron 100 mg de sólido en un baño de nitrógeno a -77°C, en un tiempo aproximado de 5 horas. El equipo que se utilizó fue un Quantachrome Autosorb y el manejo de datos fue Autosorb for Windows Version 1.16. El experimento se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Química en la UNAM.

Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Los dos óxidos sintéticos con los que se trabajó experimentalmente se caracterizaron por DRX de polvos en un equipo Bruker modelo D8 Advance sobre base de vidrio en el Instituto de física de la UNAM. El sólido fue previamente secado en horno a 60°C y homogeneizado en mortero de ágata.

Microscopía Electrónica de Barrido y de Transición

Las imágenes de barrido se obtuvieron con un microscopio SEM JEOL JSM-5600F. Se colocó 3 mg de muestra seca en una tableta de carbón de doble lado. Para las imágenes de transmisión se utilizó un instrumento de transmisión Tecnai G²F30 S-Twin, el cual funciona a 300KV con un disparador de emisión de campo en modo Schottky como fuente de electrones. Las muestras fueron homogeneizadas al suspender 3 mg de óxido de manganeso en 10 mL de propanol con sonicación por 5 minutos. Después de esto, se colocaron unas gotas de la suspensión en celdas de cobre cubiertas de carbón.

Determinación de Punto de carga cero

La determinación del punto de carga cero se realizó a través de la técnica de movilidad electroforética. Se utilizó un equipo Zeta-meter 3.0+ del Grupo de Geoquímica Acuosa del Profesor Garrison Sposito en la Universidad de California en Berkeley.

Preparación de muestras.

Se utilizaron tres concentraciones de sólidos para la birnesita. Se suspendió 5 mg de óxido en 100 mL de agua MQ y se fijó la fuerza iónica a 0.1 M disolviendo 170 mg de NaNO_3 RA por cada 200 mL de suspensión. Se ajustó el pH de la suspensión a 7 mediante la adición de microlitros de HNO_3 y NaOH , y se dejó en equilibrio durante la noche. El pH se verificó y ajustó de la misma manera durante las mediciones a los valores requeridos por el experimento. Para las otras dos suspensiones se hicieron las diluciones correspondientes para obtener 10 mg/L y 2.5 mg/L, de igual manera se ajustó el pH.

Para el $\delta\text{-MnO}_2$ se utilizaron de igual manera tres concentraciones 25 mg/L, 2.5 mg/L y 0.25 mg/L. Los procedimientos de cada muestra se realizaron de la misma manera que para la birnesita.

Medición.

Se llenó la celda de cuarzo del equipo con 10 mL de cada suspensión y se impuso una diferencia de potencial de 100V en los electrodos de cada una de las celdas. Las cuentas registradas para cada punto fueron aquellas obtenidas en periodos cortos de tiempo (<3 minutos) para evitar posibles errores por corrientes de convección y polarización. El pH de cada muestra fue leído antes y después de cada medición, la lectura posterior se realizó homogeneizando nuevamente la suspensión ubicada en ánodo y cátodo para verificar que no habían ocurrido reacciones de óxido-reducción en cada celda y el pH permanecía constante.

Determinación de estado de oxidación.

Determinación de Mn total en birnesita y $\delta\text{-MnO}_2$

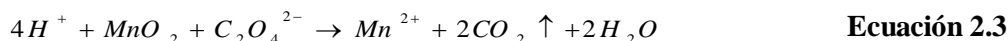
Se realizó una digestión del óxido de manganeso con oxalato de sodio en medio ácido para obtener el Mn(II) y se cuantificó éste por absorción atómica.

Los óxidos de manganeso se lavaron repetidamente por agitación-centrifugación con agua nanopura después de su síntesis, el sólido sedimentado fue secado durante 3 días a 60°C en horno. Se pesó 0.11 g de cada óxido y se suspendió en 10 ml de H₂SO₄ 0.1 M en un matraz erlenmeyer, se le agregó 0.2 g de oxalato (1.5 mmol) reactivo analítico y se agitó magnéticamente bajo calentamiento hasta ebullición. Se aforó a 50 mL y se realizó una dilución 1:50 (0.5 ml en un matraz volumétrico clase A de 25 ml). Las muestras fueron analizadas por absorción atómica de flama en un espectrofotómetro VARIAN SpectrAA 110, usando una mezcla aire-acetileno, con un ancho de ventana de 0.2 nm, por el intervalo de concentración la longitud de onda ocupada fue 403.1 nm. El experimento se realizó por triplicado de cada óxido y las mediciones se refirieron a una curva de calibración de 12-30 µg/mL a partir de estándares de alta pureza.

Determinación de equivalentes por gramo en cada óxido.

La determinación del estado de oxidación se realizó por un método que incluye la determinación del contenido total de Mn en la muestra y alternativamente la determinación de la cantidad de Mn(IV) en la misma.

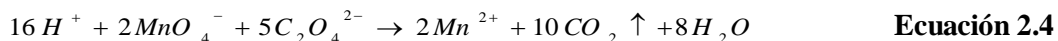
Para la determinación de contenido total de Mn se realizó una reducción completa del Mn en estado de oxidación mayor a 2. Este proceso se llevó a cabo mediante una reacción en presencia de exceso de oxalato de sodio, según muestra la ecuación 2.1.



Después de la reducción completa, mediante espectroscopia de absorción atómica se cuantificó el total de Mn(II) en la muestra. Entonces, a partir de la masa conocida de óxido se determinó la concentración de Mn presente en la muestra.

Para conocer el estado de oxidación promedio del Mn en la muestra se realizó una permanganometría. En este experimento primero se reduce todo el contenido de Mn^{n>2+} al agregar dos equivalentes de oxalato (Ec 2.3) por cada mol aproximado de Mn en el sólido, considerando que lo importante es agregar un exceso de oxalato, donde el remanente de oxalato

se tituló posteriormente con permanganato de potasio (Ec 2.4) previamente normalizado con oxalato de sodio como estándar primario.



Al conocer la cantidad total de Mn por masa de muestra, y el número de equivalentes electrónicos (NEE) necesarios para reducir todo el Mn a estado de oxidación II por masa de muestra, se determinó mediante la siguiente fórmula el estado de oxidación promedio de la muestra:

$$Edo. de. ox = 2 + \frac{NEE/g \text{ ox}}{Mn \text{ total}/g \text{ ox}} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Se pesó 0.2 gramos de cada óxido (2.3 mmol suponiendo MnO_2) y 0.62 g (4.6 mmol) de oxalato y se disolvieron en 10 mL de H_2SO_4 0.1 M en un matraz erlenmeyer, se agitó y calentó hasta ebullición, el calentamiento se suspendió hasta que el sólido desapareció y se dejó enfriar. Por separado se preparó una disolución 0.11 M de $KMnO_4$, la cual se valoró previamente con oxalato como estándar primario. El excedente de oxalato en cada muestra se tituló con la disolución de permanganato de potasio hasta observar el vire a ligeramente rosado y que permaneciera por más de 1 minuto. La titulación para cada óxido se realizó por triplicado.

Experimentos de química Húmeda

Se realizaron por control gravimétrico y la determinación de densidad de cada disolución utilizada se realizó por triplicado con una pipeta volumétrica de 1 mL, previamente calibrada. Para el caso de las disoluciones muy diluidas, se utilizó la densidad teórica del agua. Para la adición de sólidos a cada uno de los reactores se prepararon suspensiones madre de cada óxido, de 7 g en 1 L de disolución, previo a cada experimento. Cada suspensión se mantuvo en refrigeración y sin luz a pH 8 para evitar posibles cambios de fase de los óxidos, así como las posibles reacciones de reducción del Mn en el sólido. Antes de tomar cada muestra se colocaron

las disoluciones madre en un agitador orbital a 250 rpm durante 3 h, para asegurar homogeneidad de la suspensión por posible sedimentación durante el reposo.

En cada uno de los siguientes experimentos se utilizaron disoluciones estandarizadas de As(V). Para la preparación de dichas disoluciones se pesó 83.3 mg (0.27 μmol) de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y se disolvieron en 100 mL de HNO_3 0.01M. La concentración de cada disolución se verificó en absorción atómica con generador de hidruros. Para cada uno de los cálculos en concentraciones se tomó en cuenta la concentración determinada experimentalmente con su respectivo error.

Para fijar la fuerza iónica en cada reactor se preparó una suspensión madre 0.5 M de NaNO_3 , con una dilución necesaria para obtener 0.01M de concentración final de electrolito en cada reactor.

Se tomaron alícuotas de cada reactor y se realizó en agitación, a los tiempos designados según cada experimento. Debido a que dichos tiempos varían según el experimento se reportan junto con los resultados. Posterior a la toma de alícuota, se filtraron utilizando membranas millipore de 0.05 μm de poro montadas en Swinnex para obtener la muestra libre de sólidos, y se almacenaron en frascos viales color ámbar.

Contornos.

Para cada reactor se utilizaron botes de 250 mL de policarbonato y teflón FEP. Se tomó una alícuota de 5 ml de suspensión madre de sólido, se agregaron 100 μL de la disolución de As 2.7 μM (en el caso de $\delta\text{-MnO}_2$ se realizaron experimentos adicionales en los que se agregaron 285 μL para obtener una misma relación $[\text{As}]_{\text{total}}:\text{área superficial específica}$ para los dos óxidos) y 2 mL de NaNO_3 0.5 M, se aforó a 100 mL con agua MQ y se ajustó el pH por adiciones de microlitros de NaOH y HNO_3 , hasta el pH deseado. Las lecturas de potencial se realizaron con un potenciómetro Beckman $\Phi 720$ y electrodo combinado con conexión BNC marca Thermo. Después de 16 horas de agitación en un equipo orbital a 230 rpm se verificaron los valores de pH y se tomaron alícuotas de cada uno de los reactores (todos los valores de pH deseados), y todas las muestras se colocaron en un agitador orbital a 230 rpm durante la noche. Las muestras recolectadas y filtradas se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica para cuantificar el As con la técnica de generador de hidruros.

Contornos en presencia de Plomo

Para realizar este experimento se siguió la preparación anterior, excepto por la adición de Pb(II). Adicionalmente, a cada muestra se le agregó 100 μL de $[\text{Pb}^{2+}] = 0.0027 \text{ M}$ para la suspensión de birnesita, y 285 μL para la de $\delta\text{-MnO}_2$ en cada reactor. Estas adiciones de metal corresponden a una relación molar As:Pb total de 1:1.

Isotermas.

Para cada reactor se utilizaron botes de policarbonato y teflón FEP en un volumen total de 100 mL. Se agregó 5 mL de suspensión madre de cada óxido respectivamente, se agregó volumen variable de As de acuerdo al punto de la isoterma y se fijó la fuerza iónica con 2 mL NaNO_3 0.5 M. El pH se ajustó con un potenciómetro Beckman $\Phi 350$ y electrodo combinado con conexión BNC marca Thermo, mediante adiciones de NaOH y HNO_3 según fuera necesario, para valores de pH de 3 o de 6. Cada muestra se agitó en orbital a 230 rpm.

Para determinar el tiempo de agitación necesario en muestras con concentración alta de arsénico se monitoreó la cinética de sorción, utilizando los 3 reactores de concentración más alta. Para cada reactor se tomó una muestra de cada día hasta el día 15, verificando peso inicial y peso final, así como el valor de pH antes de la toma de cada muestra. Una vez determinado el tiempo necesario de equilibrio se prepararon todos los puntos de la isoterma. Para $\delta\text{-MnO}_2$ se determinó que con 5 días se aseguraba el equilibrio y reproducibilidad en ambos valores de pH. Para la birnesita fueron necesarios 8 días.

Medición de Arsénico por espectroscopia de Absorción Atómica.

Para todas las muestras de química húmeda se determinó la concentración de arsénico acuoso $[\text{As(V)}]$ mediante la técnica de generador de hidruros con un equipo VARIAN SpectrAA 110 con VGA-77, usando una mezcla aire-acetileno, a 193.7 nm de longitud de onda y con un ancho de ventana de 0.5 nm. Se agregaron 0.6 M de KI en HCl 1M a cada muestra para obtener la conversión total de As(V) a As(III). El agente reductor para convertir todo el As(V) a arsina (AsH_3) fue NaBH_4 0.16 M en NaOH 0.125 M y HCl 6M. Para la preparación de la curva de calibración se utilizó un estándar de alta pureza en 5% de HNO_3 de 1000 $\mu\text{g/ml}$.

Cálculo de errores en datos experimentales.

Los errores calculados en todos los datos experimentales obtenidos se obtuvieron a través del método de propagación de errores. Dichos errores se calcularon para cada uno de los datos obtenidos en cada uno de los métodos. Para los experimentos de química húmeda se partió de realizar cada una de las mediciones de forma gravimétrica debido a que las cantidades y volúmenes fueron suficientemente pequeños como para que con técnicas volumétricas se tuviera errores mayores al 10%.

Se consideró para una cantidad $V=f(x,y)$ la ecuación general:

$$s_v = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 s_x^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 s_y^2 \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde s_v es la desviación estándar o el error absoluto de la medición i .

Al aplicar la ecuación 2.6 a una función específica, obtenemos la ecuación simplificada de acuerdo al tipo de función como se muestra a continuación:

1) Suma y diferencia: $V = mx \pm qy$

$$s_v = [m^2 s_x^2 + q^2 s_y^2]^{1/2} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

2) Producto (cociente): $V = x^m y^q$

$$S_v = [m^2 S_x^2 + q^2 S_y^2]^{1/2} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde $S_v = \frac{s_v}{v}$ es el error relativo

De esta manera, se pudo calcular la propagación de errores de cada dato obtenido considerando cada uno de los datos experimentales y operaciones realizadas.

Preparación de muestras para experimento de EXAFS.

Se corrieron experimentos a dos concentraciones de arsénico. La concentración baja se determinó según referencias previas en Foster et al., 2003. Ellos informan dos concentraciones de As en el sólido ($\Gamma=0.08 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ y $\Gamma=0.57 \mu\text{mol}/\text{m}^2$). De acuerdo con la normalización por área de los sólidos con que se trabajó y el número de sitios vacantes encontrados de acuerdo a las isotermas, en experimentos previos, se determinó que a pH 7 la concentración de As inicial fuese de $13.4 \mu\text{M}$ para $\delta\text{-MnO}_2$ y $8.23 \mu\text{M}$ para birnesita ácida. También se consideraron experimentos en presencia de 1:2 As/Pb²⁺ y Zn²⁺. Sin embargo, sólo se obtuvieron los datos EXAFS para las muestras de As/M²⁺ del $\delta\text{-MnO}_2$.

Obtención de Datos XAFS y Análisis.

Las muestras analizadas mediante la técnica EXAFS no requirieron ninguna preparación previa. En todos los casos, de las muestras de química húmeda se filtró completamente el sólido y se almacenó en contenedores de polipropileno sellados hasta su análisis. La única precaución fue mantener la humedad con solución 0.01M de NaNO₃ en el caso de ser necesario. La concentración de As sorbido en el sólido fue determinada por el método indirecto de determinación el remanente del As total en disolución utilizando EAA. Los datos EXAFS en el límite K α de As fueron colectados en el Laboratorio de Radiación de Fuente Sincrotrón de Stanford, CA en la línea IV-3 en el intervalo de energía de 11635 a 12882 eV para As. Todos los experimentos fueron realizados en condiciones de presión y temperatura ambiente y el equipo fue calibrado para el límite de valencia cero de As: 11867eV. El espectro obtenido fue en fluorescencia usando un detector Lytle lleno de Ar con un filtro de 3 μm de espesor.

El análisis de los datos EXAFS se llevó a cabo utilizando el software SIXPACK Version 0.62, 2006, Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (Webb, 2005). El E₀ se fijo en 11885 eV y el ΔE_0 fue calculado únicamente para la primer esfera de coordinación, asumiendo que es el mismo para las esferas externas. Los datos de transformada de Fourier y los espectros EXAFS k³-weighted fueron calculados en el intervalo de Δk de 1.0 a 11 \AA^{-1} con una ventana Hanning, así como también con una función Keisser-Bassel con ancho de ventana de 3.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.1 Síntesis y caracterización de óxidos de Manganeso.

3.1.1 Síntesis

La birnesita ácida (sólido obtenido por el primer método) es un polvo café oscuro-rojizo, que de acuerdo con experimentos de adsorción de nitrógeno mediante el método BET tiene un área superficial de 39 m²/g. El δ -MnO₂ (sólido sintetizado por el método redox) es un polvo café oscuro que mediante el método BET-N₂ muestra un área superficial de 114 m²/g. El reporte completo de datos se adjunta al presente trabajo como apéndice.

Cada uno de los sólidos se caracterizó por difracción de rayos-X de polvos. Una cantidad suficiente de sólido se llevó a sequedad a 60°C, para evitar el cambio de fase con una temperatura más alta. Como se puede ver ambos sólidos presentan bandas de baja intensidad y poco definidas, indicativo de baja cristalinidad (figura 3.1). Los picos que se distinguen corresponden a los espacios interplanares característicos de la birnesita hexagonal. En principio, estos patrones de difracción confirman las fases esperadas y no muestra la presencia de otra fase. Dicho patrón muestra a ambos sólidos como poco cristalinos y se podría inferir una diferencia entre sí por la amplitud de las bandas presentadas. El espacio en la intercapa que muestra el pico en 12.3° (7.2 Å) sólo se observa ligeramente en la birnesita ácida a diferencia del δ -MnO₂, lo cual remarca que la birnesita ácida tiene un mayor número de capas por cristal, aunque el acomodo es aleatorio. En el caso del δ -MnO₂, la combinación de acomodo aleatorio y bajo número de capas por cristal, provocan que no se observe ninguna señal (Villalobos et al., 2006).

Este argumento se ve apoyado por la evidencia del área superficial específica, en efecto el tamaño de partícula es menor para el δ -MnO₂ que para la birnesita, lo que nos indica que estructuralmente el δ -MnO₂ debe presentar menos capas por partícula, aunque ambos sólidos sean nanopartículas.

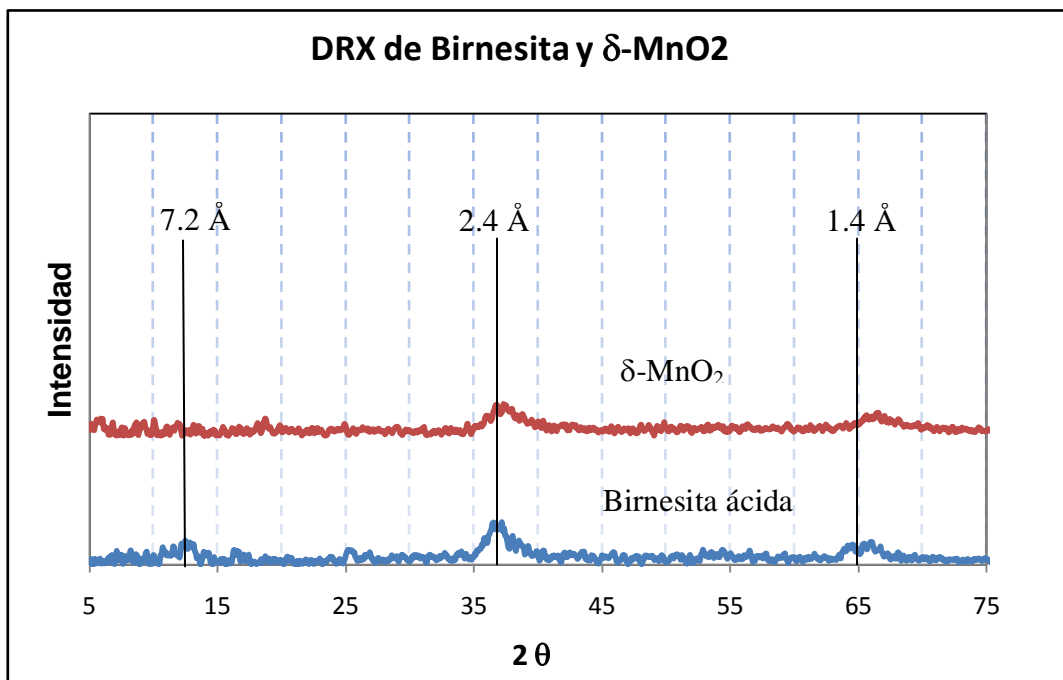


Figure 3.1 Patrón de difracción de rayos-X (DRX) para la birnesita ácida y el $\delta\text{-MnO}_2$.

Estudios adicionales de SEM y TEM, nos muestran la baja cristalinidad de ambos sólidos. Como se puede observar en las figuras 3.2 a la 3.7, donde se comparan las imágenes obtenidas, el tamaño de partícula es evidentemente mayor en el caso de la birnesita ácida y comparado con la birnesita triclinica no se distinguen cristales. Así mismo, comparando con imágenes de la birnesita biogénica, que también muestra baja cristalinidad, se observa que las partículas de las dos especies sintéticas son aproximadamente del mismo tamaño que la especie biogénica.

Por otro lado, en las imágenes obtenidas para la escala de nanómetros se puede distinguir la distancia interplanar que muestra la estructura hexagonal en la intercapa.

En conjunto, estas evidencias en la caracterización nos indican que la birnesitas sintetizadas son nanopartículas de óxidos de manganeso con alta área superficial específica y que presentan estructura laminar con un arreglo hexagonal y similitud en características físicas con la birnesita biogénica.

Birnesita ácida

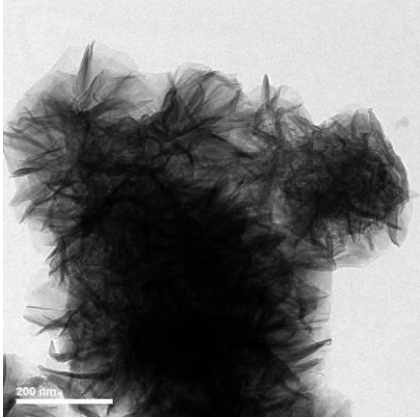


Figura 3.2 Imagen SEM de partículas de Birnesita ácida x65K.

δ -MnO₂

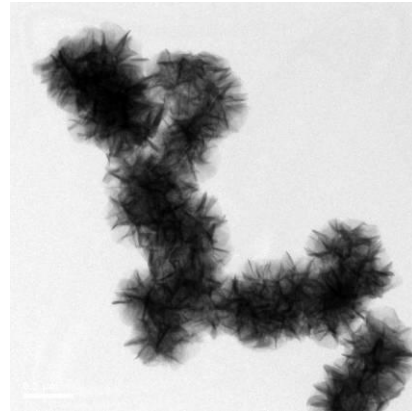


Figura 3.3 Imagen SEM de partículas de δ -MnO₂ x65K.

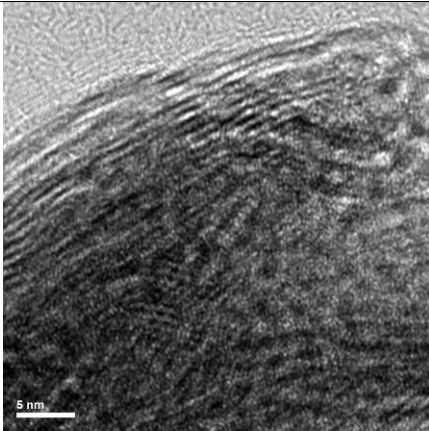


Figura 3.4 Imagen HRTEM de birnesita ácida.

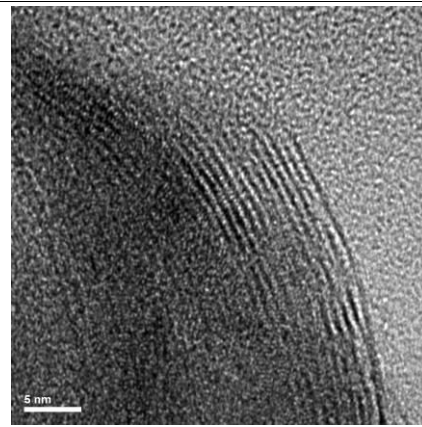


Figura 3.5 Imagen HRTEM de δ -MnO₂.

Birnesita triclnica

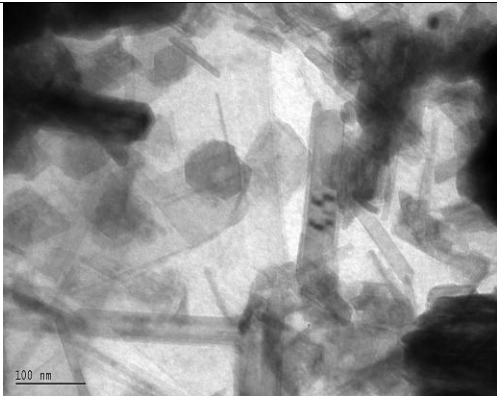


Figura 3.6 Imagen SEM de Birnesita triclnica. Villalobos, 2003.

Birnesita boigénica

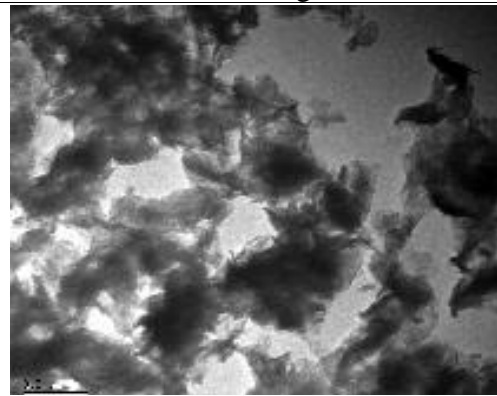


Figura 3.7 Imagen SEM de Birnesita biogénica. Villalobos, 2003.

3.1.2 Caracterización fisicoquímica.

3.1.2.1 Determinación del punto de carga cero. PZC.

Los experimentos de movilidad electroforética se realizaron en un equipo zeta meter 3.0+ en el laboratorio del Dr. Garrison Sposito en el departamento de Ciencia, Política y Manejo Ambiental de la Universidad de California en Berkeley. Según lo reportado en la literatura la influencia de la fuerza iónica, así como la naturaleza de la sal que la impone es importante para la determinación del PZC. De esta manera, para obtener un valor que tenga correlación con los experimentos que posteriormente se describirán se fijó la fuerza iónica en 0.01 M con NaNO_3 , que es la fuerza iónica impuesta en todos los experimentos.

Para determinar la concentración de sólidos apropiada fue necesario realizar pruebas previas. Se observó que existe una fuerte dependencia de la movilidad con respecto a la concentración. Conforme se aumenta la concentración de sólidos, la polarización de la solución es mayor y por tanto el movimiento browniano aumenta. Sin embargo, por el equipo que se utilizó y como las lecturas se toman a través de un microscopio, no es posible trabajar a concentraciones de sólidos por debajo de 1mg/L. Cuando esto ocurre no hay suficiente reproducibilidad para obtener un dato confiable. Por otro lado, como es de esperarse, el tiempo de equilibrio del sólido con el electrolito que impone la fuerza iónica y con los H^+/OH^- del valor de pH al que se desea realizar la lectura es fundamental para lograr lecturas de potencial confiables.

Así se determinó que para la obtención de datos confiables y reproducibles mediante esta técnica y con este equipo, la concentración apropiada es de 2.5 mg/L y que para equilibrarse es necesario por lo menos un día después de ajustar el pH a un valor nuevo (sobre todo mientras más alejado sea éste del pH original de la suspensión). Otro factor relevante es la determinación de la diferencia de potencial impuesto en los electrodos. Para este experimento se utilizó una diferencia de potencial de 100V entre los electrodos.

Con el experimento se confirmó que las partículas de los óxidos, tanto de la birnesita ácida como del $\delta\text{-MnO}_2$, a valores de pH neutro se encuentran negativamente cargadas, como lo mostró su desplazamiento de cátodo hacia ánodo. Así, para llevar a cabo los experimento se

emplearon suspensiones de fuerza iónica $I=0.01$ y concentración de sólidos $C_s=25, 10$ y 2.5 mg/L. El pH se ajustó 24 horas previo a la lectura y se dejó en agitación, antes de cada lectura se confirmó el valor de pH. La lectura de pH considerada en los datos reportados en el presente trabajo es la realizada al momento de medir la movilidad electroforética.

El comportamiento del potencial zeta en función del pH se muestra en las figuras 3.8 y 3.9.

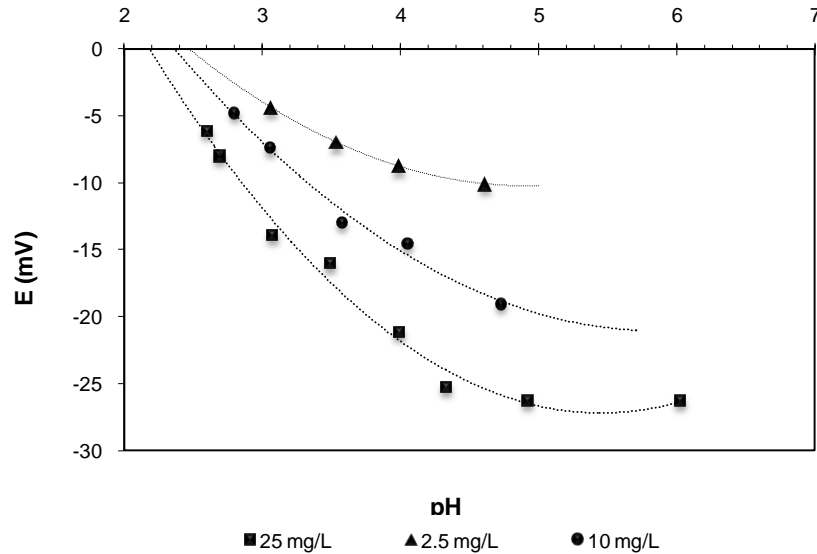


Figura 3.8 Gráfica de potencial zeta como función del pH. Diferentes concentraciones de Birnesita en 0.01M de NaNO₃.

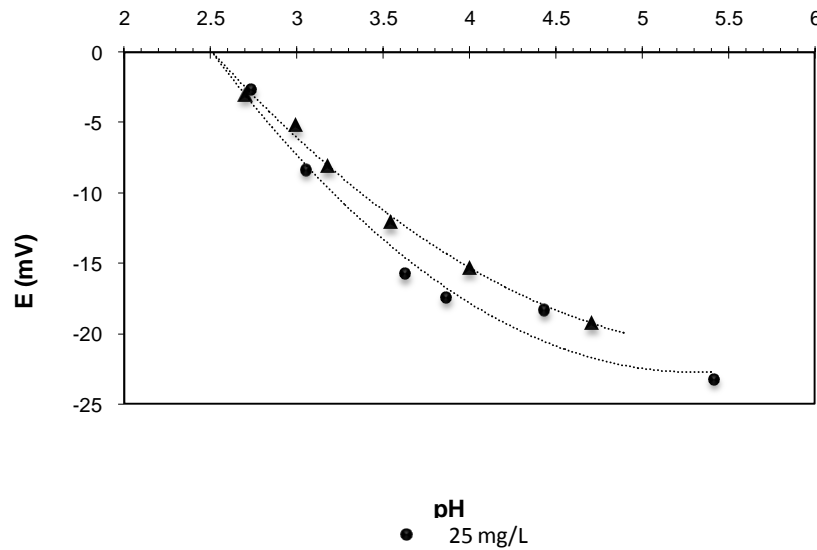


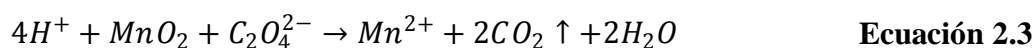
Figura 3.9 Gráfica de potencial zeta como función del pH. Diferentes concentraciones de δ -MnO₂ en 0.01M de NaNO₃.

Debido a que en valores de pH muy bajos (pH 1 o 2), cercanos al PZC, tenemos la posibilidad de reacciones redox en los electrodos y la fuerza iónica se ve determinada por la concentración de H^+ , se realizó una extrapolación de la curva obtenida desde valores de pH mayores, para determinar el valor de pH en donde la movilidad es nula. Así, de las gráficas podemos observar que para la birnesita ácida el PZC es 2.2-2.5 y para el δ - MnO_2 es 2.5 (Figuras 3.8 y 3.9).

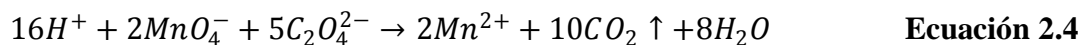
3.1.2.2 Determinación de estado de oxidación del Mn en los óxidos sintetizados.

La determinación del estado de oxidación se realizó por un método que implica la medición del número de equivalentes de electrones promedio necesarios para reducir el Mn total a Mn(II), por átomo de Mn. Esto requiere la determinación simultánea del contenido total de Mn en la muestra además del número de equivalentes.

Para la determinación de contenido total de Mn en los sólidos, se realizó una reducción del Mn en estados de oxidación mayores a 2 a través de una reacción de óxido reducción con oxalato de sodio como agente reductor en medio ácido (ecuación 2.3). Después de la reacción de reducción total, mediante espectroscopia de absorción atómica se cuantificó el total de Mn(II) en la muestra.



Para conocer la cantidad de equivalentes electrónicos para reducir a Mn(II) en la muestra se realizó una permanganometría.



Al conocer la cantidad total de Mn y específicamente la cantidad de equivalentes electrónicos se determina mediante la fórmula el estado de oxidación de la muestra.

$$Edo. de. ox = 2 + \frac{NEE/g\ ox}{Mn\ total/g\ ox}$$

Ecuación 2.5

Los resultados experimentales fueron los mostrados en la siguiente tabla:

	gMn tot/g óxido	g Mn(IV)/g óxido	g Mn(II)/g óxido	Edo. de Ox.
Birnesita ácida	0.3987	0.4025	-0.0038	4.0193±0.039
δ-MnO ₂	0.4082	0.4079	0.00035	3.9982±0.038

Tabla 3.1. Datos obtenidos de la determinación de estado de oxidación para birnesita ácida y para δ-MnO₂.

Lo anterior confirma la dominancia del Mn (IV), similar a la que se presenta en la birnesita biogénica, con la certeza de considerar nulos los cationes divalentes por presencia de Mn(II).

3.2 Experimentos de adsorción de AsO_4^{3-} en MnO_2 .

3.2.1 Determinación del comportamiento de sorción de AsO_4^{3-} a diferentes valores de pH.

La fuerte repulsión electrostática que se infiere debido a la naturaleza eléctrica tanto de los aniones del arseniato, como de la superficie negativa de los óxidos de manganeso laminares no ayuda a explicar la ocurrencia de un enlace entre estas dos especies. Por tanto, en afán de comprobar y explicar este fenómeno, que por cuestiones eléctricas pudiera parecer imposible, se diseñaron experimentos de química húmeda para observar el comportamiento de sorción en un intervalo de valores de pH de 3 a 9, donde la carga neta superficial en los óxidos de manganeso es negativa, en específico para los sintetizados en el presente trabajo.

Takamatsu et al. (1985) en sus experimentos informa la adsorción de arseniato cuando la relación molar inicial de As/Mn es 0.001 y las gráficas que presenta muestran un contorno de

adsorción bastante suave para el caso de ausencia de metal divalente, mientras que en presencia de metales divalentes existe una adsorción total y sólo hasta pH 7 ocurre la desorción inmediata.

Los experimentos realizados para ambos óxidos se diseñaron de acuerdo a dichas condiciones con fines comparativos, aun cuando los resultados del trabajo de Takamatsu no pueden ser ampliamente interpretados debido a que la caracterización del óxido de manganeso sintetizado no es muy clara y detalles importantes tales como área superficial específica, estado de oxidación promedio del Mn, etc. no se informan en dicho trabajo. Así, para experimentos preliminares se prepararon suspensiones de ambos óxidos de 0.35 g/L de óxido y $[\text{AsO}_4^{3-}]_{\text{inicial}}=2.67\mu\text{M}$ ($=0.066$ y $0.19 \mu\text{mol As/m}^2$ de óxido para $\delta\text{-MnO}_2$ y birnesita ácida, respectivamente). La fuerza iónica se fijó con NaNO_3 a 0.01 M y se ajustaron los correspondientes pH's con adiciones de disoluciones de NaOH y HNO_3 . Las gráficas obtenidas para estos experimentos muestran los contornos del experimento en la figura 3.10.

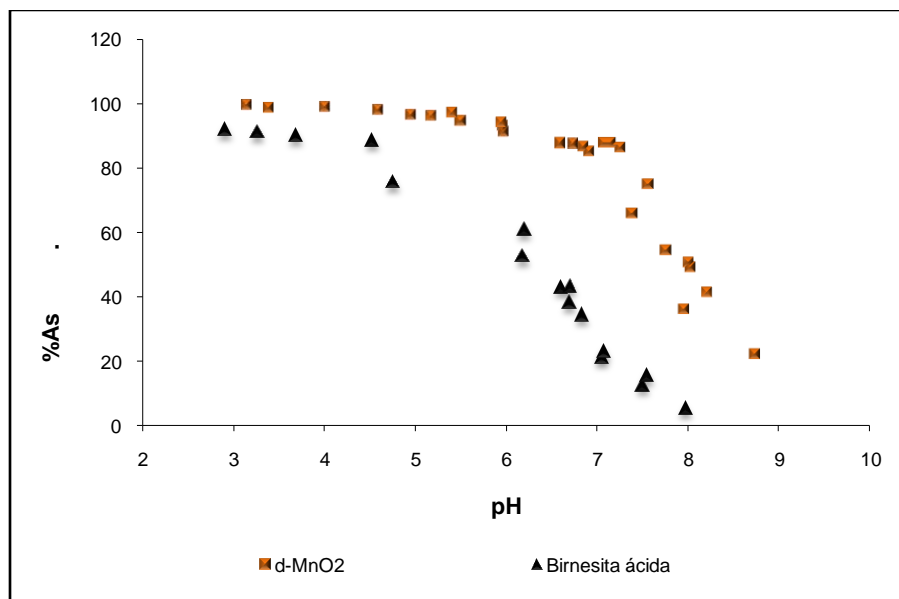


Figura 3.10 Porcentaje de As adsorbido en birnesita y $\delta\text{-MnO}_2$. La proporción inicial fue 0.066 y $0.19 \mu\text{mol As/m}^2$ para el $\delta\text{-MnO}_2$ y para la birnesita ácida, respectivamente.

De estudios previos se determinó que el tiempo necesario para que la adsorción de arseniato en dichas concentraciones llegara a un equilibrio termodinámico era suficiente con 16 horas a una agitación de 230 rpm.

Debido a que uno de los factores que se deben tomar en cuenta al estudiar fenómenos de sorción es el área superficial específica, posterior a estos experimentos preliminares se realizó la normalización por área para ambos óxidos (en lugar de por masa), variando la concentración

inicial de As de $0.066 \mu\text{mol As/m}^2$ a $0.19 \mu\text{mol As/m}^2$ para el caso del $\delta\text{-MnO}_2$, para que de esta manera los datos obtenidos con la birnesita sean comparables.

Las curvas obtenidas se muestran en las siguientes gráficas de contorno (figura 3.11) de pH, donde se expresan en función de $\mu\text{mol de As/m}^2$. En dichas gráficas se muestran los errores experimentales, afortunadamente por la alta sensibilidad de la técnica de EAA y por la técnica gravimétrica que se empleó se logró reducir estos a valores bastante pequeños siendo imperceptibles gráficamente.

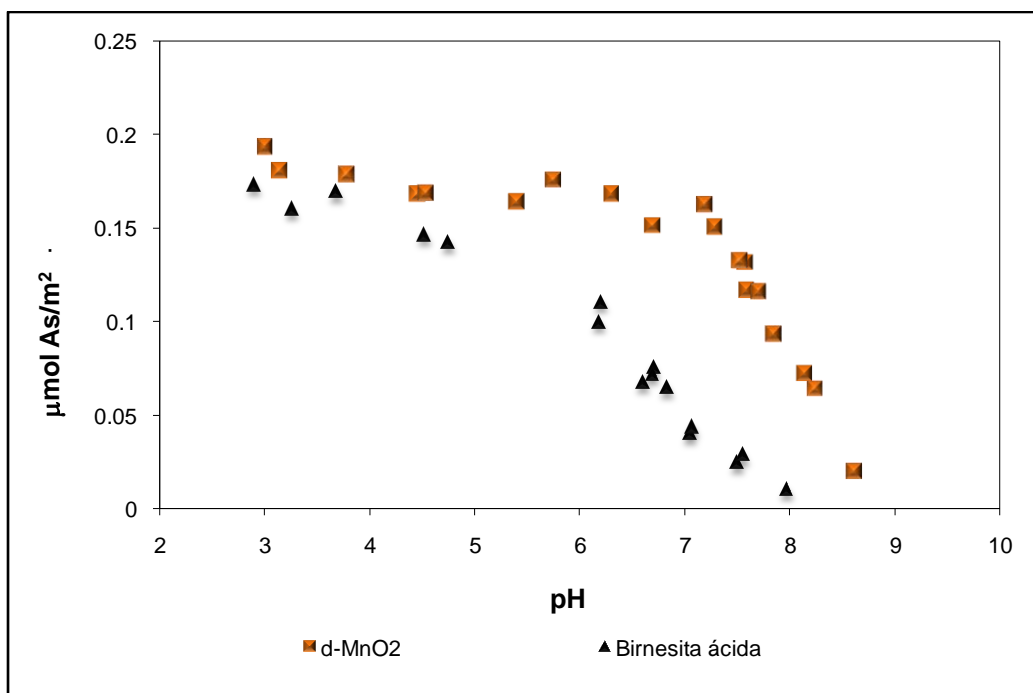


Figura 3.11 Contorno de pH para birnesita y $\delta\text{-MnO}_2$ en experimentos normalizados. $0.19 \mu\text{mol As/m}^2$ de óxido para $\delta\text{-MnO}_2$ y birnesita ácida.

En la figura podemos observar dos contornos con diferente pendiente. La curva que representa el comportamiento de $\delta\text{-MnO}_2$ muestra como hasta un pH de 7 la afinidad por los arseniatos es considerable y presenta una pendiente suave, conservándose la adsorción mayor al 80%, después de este valor se observa como la desorción es casi inmediata, mostrando un cambio abrupto en la pendiente. No así el comportamiento para la birnesita ácida, la cual muestra una pendiente más pronunciada desde un inicio que se mantiene constante hasta llegar a la no adsorción de arseniatos en un pH de 8. Esta diferencia de comportamiento provoca que en un intervalo de pH de 5 a 8, la cantidad de arseniatos adsorbidos por unidad de área sea notablemente diferente, siendo mayor para el $\delta\text{-MnO}_2$.

Al observarse una diferencia entre los contornos de sorción de los dos sólidos estudiados, se realizaron estudios con una birnesita sintetizada previamente, la cual tiene un área superficial de $154 \text{ m}^2/\text{g}$ y un estado de oxidación promedio de Mn de 3.7. Las concentraciones de sólido fueron las mismas y la concentración inicial de arsénico se ajustó a $0.19 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ como en los contornos normalizados. En la figura podemos observar que el comportamiento de la birnesita de estado de oxidación 3.7 se sobrepone al comportamiento del $\delta\text{-MnO}_2$, como podemos distinguir con los puntos de pH 7 y 8, donde es crucial la diferencia de comportamiento.

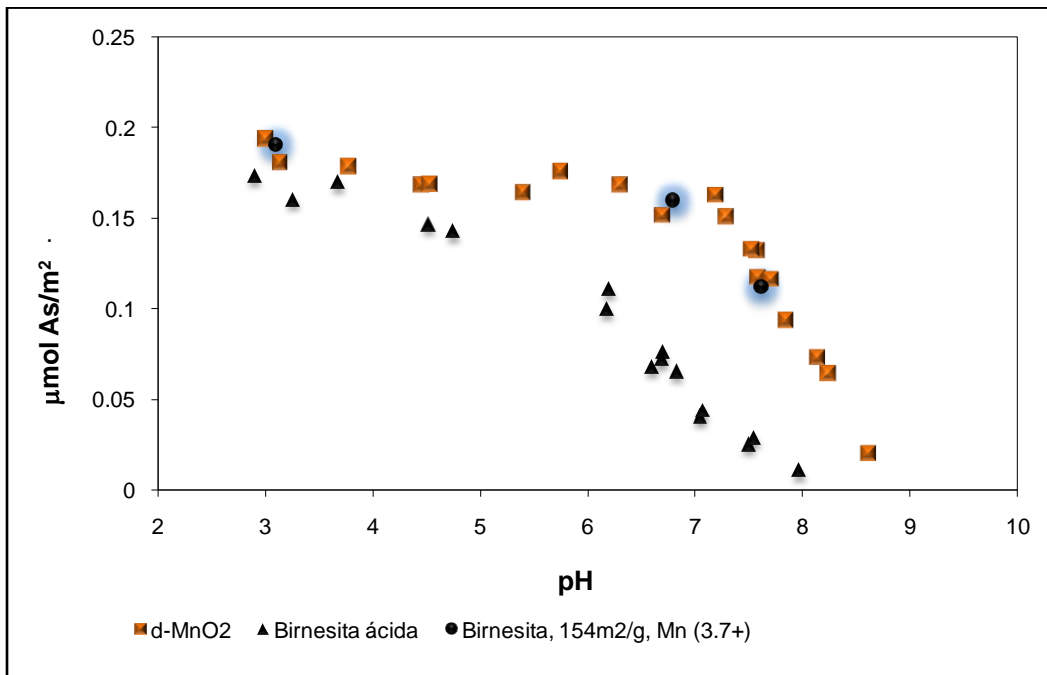


Figure 3.12 Comparación de óxidos de manganeso con Mn en estado de oxidación 4 con un óxido con estado de oxidación diferente de 4, $0.19 \text{ } \mu\text{mol As}/\text{m}^2$ de óxido para los tres óxidos. Los triángulos y cuadros representan los óxidos sintetizados en el presente trabajo y los círculos representan la birnesita reportada por Villalobos, 2003.

3.2.2 Isotermas de adsorción.

De estudios previos se demostró la dependencia lineal que existe entre la capacidad máxima de sorción total de cationes y el área superficial (Villalobos et al., 2005). De esos resultados se concluyó que los sitios de los óxidos donde se enlazan los cationes se encuentran en la zona de intercapa (en los sitios vacantes), y en las orillas (en la superficie propiamente dicha). De este modo, la cantidad de sitios varía en función del tamaño de partícula y por tanto del área

superficial, mostrando un comportamiento de dependencia lineal. Extrapolando dicha conclusión y observando la diferencia de pendiente en los contornos de cada uno de los óxidos, se realizaron las isothermas de cada uno de los óxidos para averiguar la capacidad máxima de sorción y si es que existe una diferencia de comportamiento para ambos óxidos en función de la concentración total de arseniatos. Así mismo, se espera que los sitios activos en donde se enlace el arseniato no sean todos los mismos a los ocupados por cationes, toda vez que la naturaleza química de los cationes divalentes se ve determinada por su carga positiva, mientras que para el arseniato por su carga negativa.

Para determinar la capacidad máxima y sondear el comportamiento de dicho fenómeno se realizaron las isothermas en valores de pH 3 y 6 para cada óxido, estos valores fueron elegidos ya que es importante conocer las diferencias en un valor cercano al PZC (pH=3) donde no existe una gran diferencia de comportamiento a bajas concentraciones y otro en donde se exhibe una diferencia entre ambos óxidos (pH=6). A un valor de pH de 6 para el δ -MnO₂ se observa una adsorción de casi el 90%, mientras que para la birnesita ácida es de tan sólo 50% (figura 3.12).

Los experimentos para las gráficas de las isothermas se llevaron a cabo con la misma fuerza iónica y la misma concentración de sólidos que en los experimentos anteriores. Únicamente se varió la concentración inicial de arseniatos.

Otro parámetro que se consideró fue el tiempo de equilibrio. A diferencia de los experimentos para las gráficas de contorno, se verificó el tiempo necesario para llegar al equilibrio termodinámico en concentraciones mayores de arsénico, ya que mientras que en las curvas de contorno la relación molar As/Mn es de tan sólo 0.00066 para llegar a una saturación de As se necesita una proporción de 0.029, es decir casi 50 veces más concentrado. Para esto se diseñaron reactores en donde cada 24 horas se verificaba el valor de pH y se tomaban alícuotas para monitorear la cantidad adsorbida de arsénico.

De estos experimentos se observó que la mayor parte de la adsorción se llevaba a cabo en las primeras 24 horas, sin embargo no ha llegado a su valor máximo y por tanto la variabilidad en la cantidad remanente es suficiente como para causar error en las determinaciones de la meseta de la isoterma. Así, se determinaron los tiempos necesarios para llegar al equilibrio en cada una de las condiciones experimentales planteadas (tabla 2).

pH		Birnesita		δ -MnO ₂
----	--	-----------	--	----------------------------

3	3 días	3 días
6	8 días	5 días

Tabla 3.2. Tiempo de equilibrio óxido de manganeso/arseniatos en condiciones de saturación.

Los datos obtenidos se muestran en la siguiente gráfica (figura 3.13) donde se comparan los valores para cada uno de los sólidos y cada uno de los valores de pH. Así mismo se señala con líneas punteadas las mesetas en cada una de las curvas que es donde la adsorción es máxima. Cabe aclarar que de igual manera que en las gráficas que muestran los contornos de pH, los errores experimentales fueron calculados por propagación de errores, sin embargo de igual manera no son significativos gráficamente.

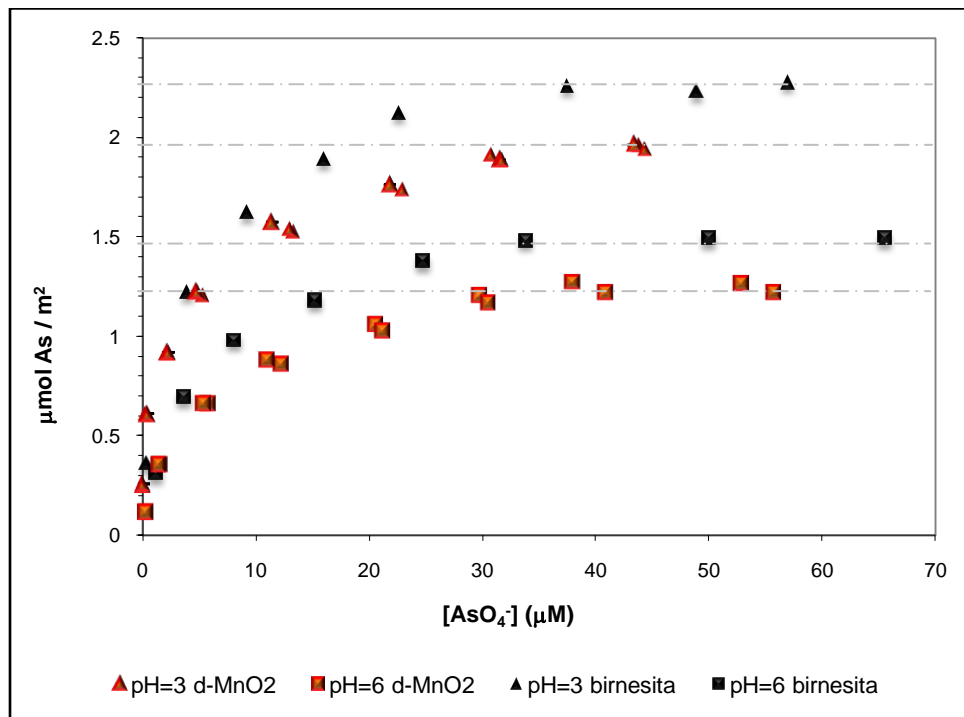


Figure 3.13 Gráfica de las isotermas de sorción para birnesita y δ -MnO₂. I=0.01M NaNO₃. A pH 3 y 6.

3.2.3 Experimentos con metales.

Consistente con lo publicado por Manning et al. (2002) y Foster et al. (2003) se demostró que pese a la repulsión electrostática entre la superficie de los óxidos de manganeso y los arseniatos existe una sorción. Sin embargo, debido a que el estudio fue inspirado a raíz de las

condiciones existentes a partir de la oxidación del arsenito en la superficie de la birnesita, se puede inferir la presencia de Mn(II) al momento de la sorción del arseniato, es donde las condiciones experimentales indican que puede existir la presencia de este catión divalente producto de las reacciones de óxido reducción que se llevan a cabo en la superficie favorecen el fenómeno. Desde el trabajo publicado por Takamatsu et al. (1985) se habla de la influencia de los cationes divalentes en el fenómeno de sorción del arseniato, donde se reporta que la sorción se ve completamente favorecida por la presencia de cationes como Mn(II), Ni²⁺, Sr²⁺ y Ba²⁺ en una proporción molar de 0.002 As/M²⁺, por lo que para los experimentos aquí planteados siguiendo la tendencia de los metales divalentes se realizaron pruebas con Pb²⁺ y Zn²⁺. Sin embargo, para poder entender el fenómeno, se eligieron distintas proporciones molares para poder observar si es que hay correlación. También se consideró la influencia que pudieran tener los equilibrios de precipitación al momento de la sorción, ya que al reproducir las condiciones que Takamatsu et al. (1985) emplearon para sus experimentos, los diagramas indicaban que el producto de solubilidad se encontraba en la zona de saturación y que el producto de solubilidad de los correspondientes arseniatos de los metales alcanzaba su actividad de 1.

Para empezar a sondear el efecto de metales considerando que se puede ver afectado por la concentración de los mismos, los primeros experimentos se realizaron con una relación molar 1:1 As/Pb, con las mismas concentraciones de arsénico en las curvas de contorno (0.19 μmol As/m²). Para esto, se verificó que no exista ningún equilibrio de precipitación que pudiera interferir con la interpretación de los resultados. El diagrama de especiación (Fig. 3.14), que nos confirma la ausencia de un precipitado en ausencia de sorbente, está calculado con el programa MINEQL+ versión 4.5. Los cálculos incluyeron las condiciones en presencia de Pb²⁺, AsO₄³⁻, equilibrios H⁺/OH⁻, fuerza iónica 0.01M con NaNO₃ y que el experimento se lleva a cabo en atmósfera abierta por lo que se considera el CO₂ y su equilibrio con CO₃²⁻. Como se puede observar el arseniato de plomo sólido no alcanza su producto de actividad iónica (PAI) de saturación (Fig. 3.14), y por lo tanto no llega a precipitar, es decir, no alcanza un valor de Log (PAI/Kps) = 0 en la figura 3.14.

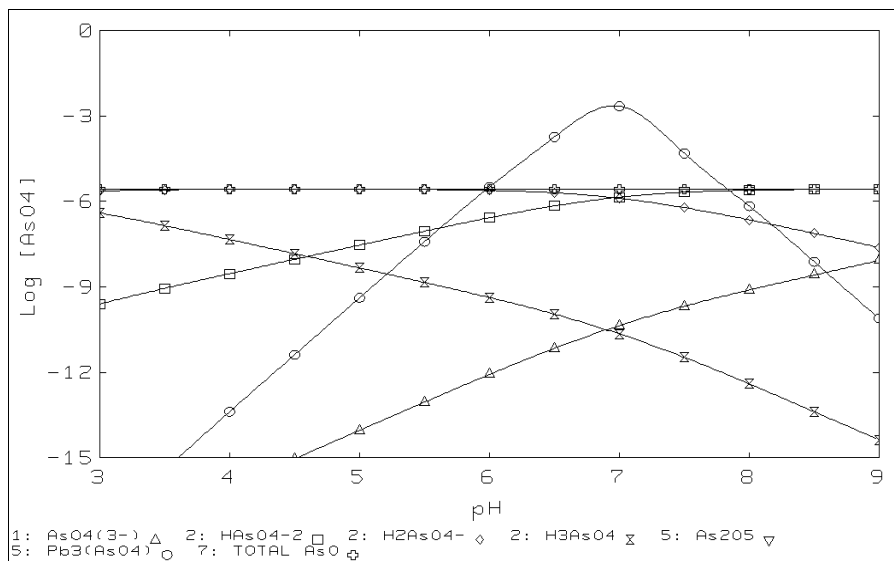


Figure 3.14. Diagrama de especiación para especies de As en función de pH. se consideró las concentraciones iniciales de As y Pb, así como el equilibrio con los carbonatos por ser un experimento abierto a la atmósfera.

Los datos obtenidos fueron graficados junto con los datos de las curvas de contorno, y como se puede ver en la siguiente gráfica (Fig. 3.15), donde se resaltan los puntos en presencia de Pb^{2+} , se observa que se alinean con los datos de la curva de la birnesita ácida.

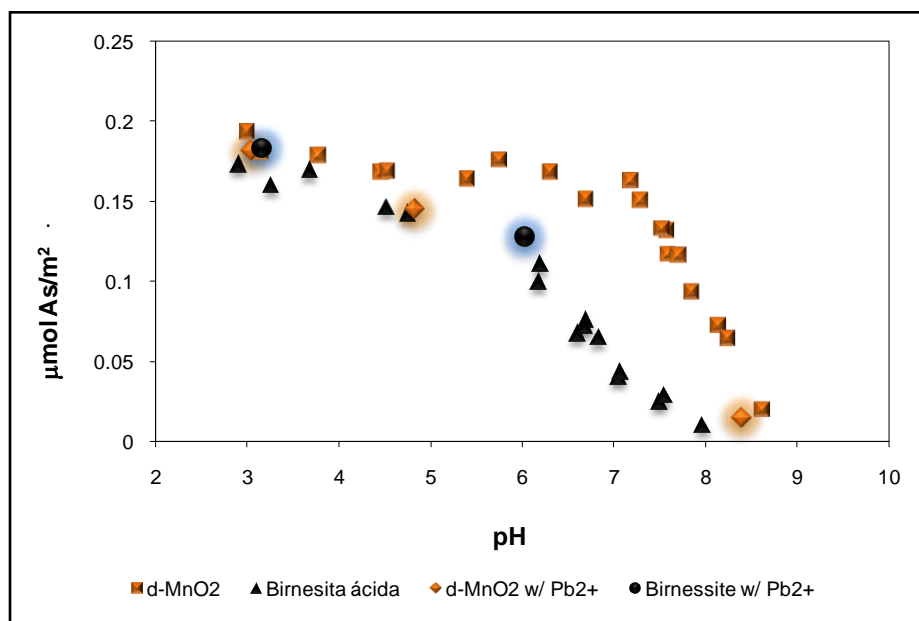


Figure 3.15 Gráfica de comparación de contornos sin presencia de metal con puntos representativos de experimentos con As/Pb 1:1, $0.19 \mu\text{mol As/m}^2$ y $0.19 \mu\text{mol Pb/m}^2$.

Para dilucidar la estructura del complejo superficial que ocurre cuando el arseniato se adsorbe a los óxidos de Mn en presencia y en ausencia de cationes divalentes se necesitan

técnicas espectroscópicas, en específico en este trabajo se trabajó la técnica de EXAFS. De esta manera, los siguientes experimentos se diseñaron para poder ser caracterizados a través de técnicas de química húmeda, pero también en función de los requerimientos de concentración para la técnica de EXAFS. Los experimentos que se han publicado de arseniatos detectados con EXAFS muestran los siguientes valores:

Autor	Conc. Sólidos g/L	[AsO ₄ ³⁻] total M	Área de sólido m ² /g	[AsO ₄ -]/m ² Γ μmol/m ²
Foster et al. (2003)	2.4	3.02E-05	150	8.39E-02
	2.42	2.11E-04	150	5.81E-01
Manning et al. (2002)	1	1.00E-03	32	3.13E+01

Tabla 3.3. Condiciones experimentales de datos reportados previamente para muestras EXAFS en experimentos de As

Debido a que una condición necesaria es no trabajar en condiciones de saturación de sólidos para evitar la posible competencia con el equilibrio de adsorción; previo a cada equilibrio, se estudió la posibilidad de formación de precipitados. También se consideró, en las muestras que fue posible analizar por EXAFS, el mínimo de concentración para poder obtener una buena señal en dichos experimentos. Con la información anterior se decidió examinar muestras con dos veces la concentración baja de arseniato en sólidos publicado por Foster et al. (2003). Para esto, considerando la proporción adsorbida a pH 6 en los óxidos sintetizados, así como el área superficial específica, se prepararon muestras con las características que muestra la tabla 3.3. Estos datos fueron calculados esperando un $\Gamma=0.15\mu\text{mol}/\text{m}^2$, por ejemplo en el caso del $\delta\text{-MnO}_2$ esta cantidad es adsorbida con una concentración inicial de 13.4 μM de As, considerando un 77% de adsorción según los datos que se obtuvieron con las curvas de contorno.

Óxido	Conc de sólidos	[AsO ₄ ³⁻] (M)	[Pb ²⁺] (M)	[Zn ²⁺] (M)
$\delta\text{-MnO}_2$	0.6 g/L	1.34E-05	1.34E-04	---
			---	1.34E-04

			---	---
Birnesita ácida	0.6 g/L	8.23E-06	8.23E-05	---
			---	8.23E-05
			---	---

Tabla 3.4 Condiciones experimentales diseñadas para las muestras en y sin presencia de metales para experimentos EXAFS.

De igual manera, se comprobó mediante diagramas de especiación la posibilidad de aparición de precipitados en el experimento. Como se puede ver en la figura 3.17 no se observa la posibilidad de precipitación en presencia de Zn, y en el caso de Pb (figura 3.16) a pH 7 apenas existe una aparición de precipitado, la cual se consideró nula al tomar en cuenta la competencia de sorción que existe por la presencia del sólido, por lo que tampoco se predice precipitación.

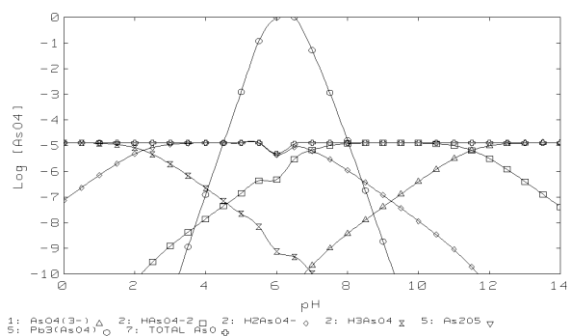


Figura 3.16. Diagrama de especiación de $[AsO_4^{3-}] = 1.34 \times 10^{-5} M$ en presencia de $[Pb^{2+}] = 1.34 \times 10^{-4} M$ y con una presión de CO_2 de $10^{-3.5}$.

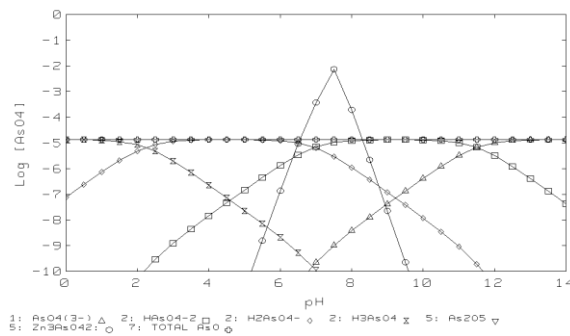


Figura 3.17. Diagrama de especiación de $[AsO_4^{3-}] = 1.34 \times 10^{-5} M$ en presencia de $[Zn^{2+}] = 1.34 \times 10^{-4} M$ y con una presión de CO_2 de $10^{-3.5}$.

Las muestras se equilibraron hasta pH 7 y se agitaron por tres días. De igual manera se filtró la suspensión para medir la disolución de arsénico por absorción atómica y el sólido se colectó para su medición con EXAFS. En una gráfica comparativa (Fig. 3.18) de las isotermas con estas muestras con metales, podemos observar que no existe un incremento notorio en la sorción del arsénico comparado con muestras que contienen únicamente arsénico, y más bien parecería que la presencia de metales disminuye la concentración adsorbida de As.

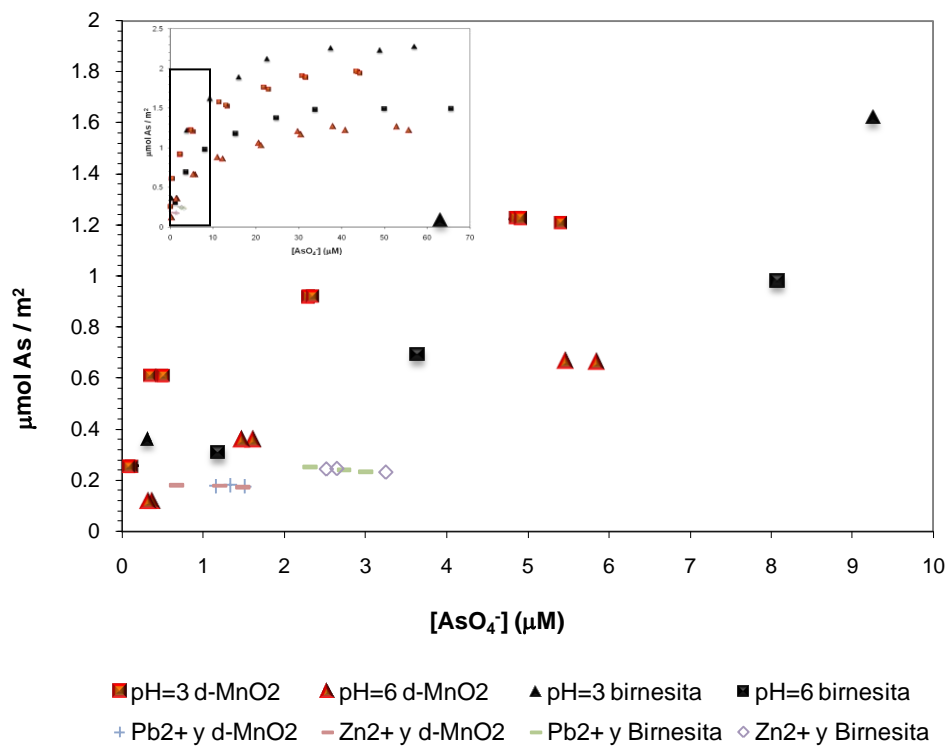


Figura 3.18 Adsorción de arseniatos en presencia de Pb^{2+} y Zn^{2+} . Cada punto representa proporciones molares As/M^{2+} de 2, 5 y 10.

En una gráfica comparativa (Fig. 3.19) de los puntos con las gráficas de contorno se confirma que no existe incremento de adsorción de As en presencia del doble de concentración del metal.

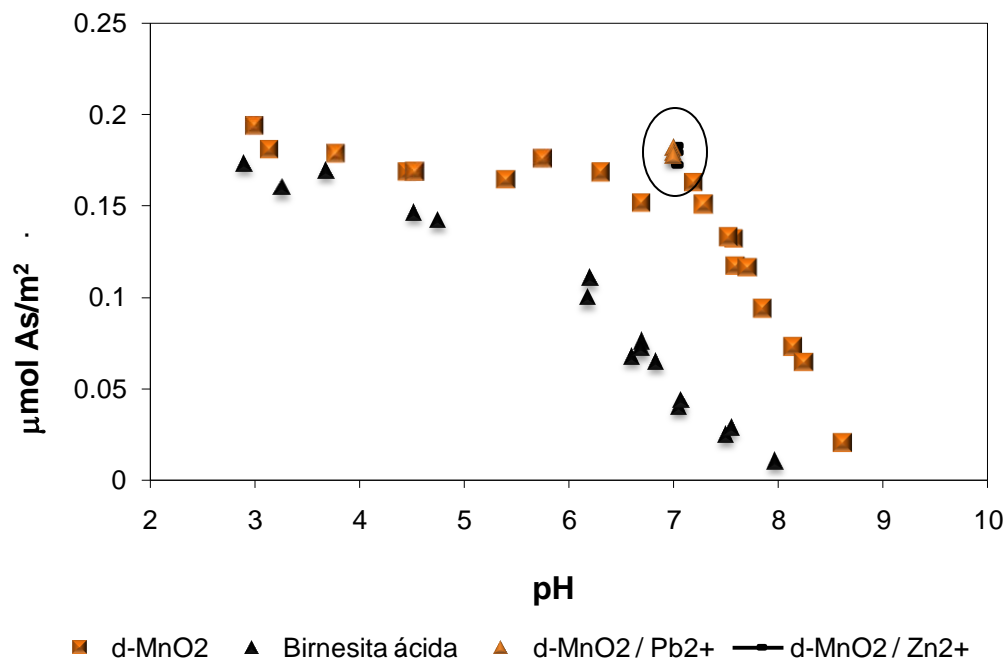


Figura 3.19 Curvas de contorno y puntos experimentales de d-MnO₂ con metales en proporciones 1:2 As/Pb.

3.3 Espectroscopía EXAFS

Se realizaron los experimentos de EXAFS en el límite K de As para las 3 muestras de δ -MnO₂ y para la muestra que sólo tiene arsénico de birnesita ácida. La manipulación de las muestras no incluyó ninguna preparación previa, únicamente se filtró el sólido de los reactores y se almacenaron hasta el análisis manteniendo la humedad con solución 0.01M de NaNO₃. Los datos obtenidos se procesaron con el software SixPACK.

La expresión teórica de EXAFS fue ajustada a los datos experimentales utilizando el software SixPACK. Los picos producidos por las esferas de coordinación de As-O y As-M fueron modeladas individualmente y la función compuesta fue tratada con la transformada de Fourier para producir las funciones EXAFS Fourier-filtradas. Los datos experimentales fueron modelados con la ecuación teórica EXAFS en donde el número de coordinación **N**, la distancia interatómica **R**, el parámetro de Debye-Weller σ^2 , la energía de compensación **E₀**, se dejaron como parámetros ajustables. La fase y la amplitud de las funciones para la dispersión múltiple y la absorbancia fueron definidas por una función de onda de dispersión simple según el modelo

FEFF 6.0. La estimación de errores de los parámetros modelados fue $R \pm 0.02 \text{ \AA}$, $N \pm 20\%$ y $\sigma^2 \pm 20\text{-}30\%$.

Las funciones teóricas EXAFS ($\chi(k)k^3$) para las muestras de los óxidos de manganeso con AsO_4^{3-} y con Pb^{2+} y Zn^{2+} se muestran en la figura 3.20. Las expresiones fueron modeladas a los datos experimentales y los parámetros ajustables se muestran en la tabla 3.5.

Esfera de coordinación			As-O			As-Mn		
Muestra	Γ	pH	N	R (\AA)	σ^2 (\AA)	N	R (\AA)	σ^2 (\AA)
Birnesita/ AsO_4^{3-}	0.18	7	3.78	1.693	0.001	1.409	3.173	0.003
$\delta\text{-MnO}_2$ / AsO_4^{3-}	0.18	7	4.49	1.695	0.002	1.693	3.182	0.003
$\delta\text{-MnO}_2$ / $\text{AsO}_4^{3-}/\text{Pb}^{2+}$	0.18	7	4.025	1.693	0.002	1.155	3.175	0.002
$\delta\text{-MnO}_2$ / $\text{AsO}_4^{3-}/\text{Zn}^{2+}$	0.18	7	4.41	1.693	0.002	1.41	3.175	0.002

Tabla 3.5. Parámetros EXAFS optimizados usando SixPACK para las muestras de Birnesita/ AsO_4^{3-} , $\delta\text{-MnO}_2$ / AsO_4^{3-} , $\delta\text{-MnO}_2$ / $\text{AsO}_4^{3-}/\text{Pb}^{2+}$, y $\delta\text{-MnO}_2$ / $\text{AsO}_4^{3-}/\text{Zn}^{2+}$.

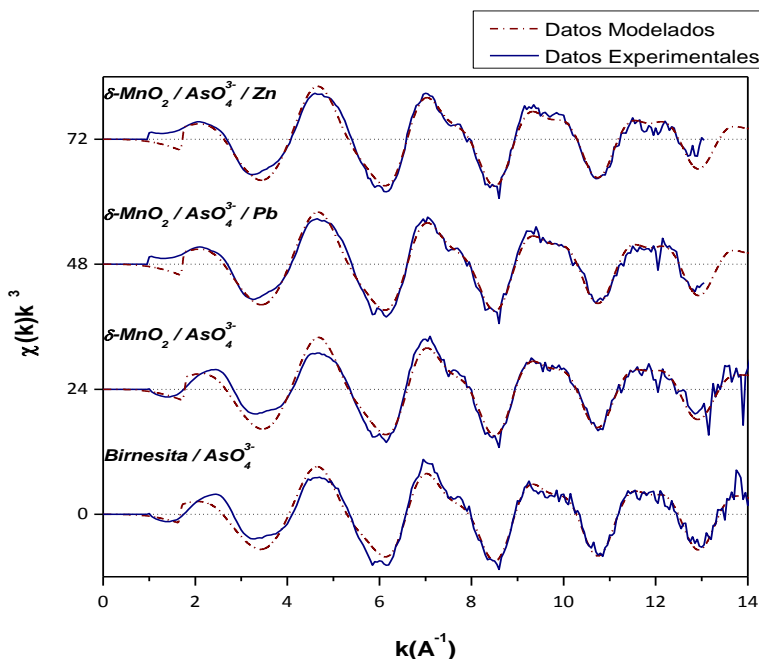


Figura 3.20 Datos experimentales EXAFS para las muestras Birnesita/ AsO_4^{3-} , $\delta\text{-MnO}_2$ / AsO_4^{3-} , $\delta\text{-MnO}_2$ / $\text{AsO}_4^{3-}/\text{Pb}^{2+}$, y $\delta\text{-MnO}_2$ / $\text{AsO}_4^{3-}/\text{Zn}^{2+}$ (líneas continuas). Datos modelados de la función EXAFS teórica.

La transformada de Fourier de los datos de la función $(\chi(k)k^3)$ se muestran en la figura 3.21. Las curvas muestran la función de estructura radial con dos picos, los cuales corresponden a la esfera de coordinación As-O y mucho menos intenso el segundo a las interacciones As-Mn. Los datos obtenidos de la esfera de coordinación así como de las distancias interatómicas en todas las muestras pueden ser interpretadas como constantes, mostrando así una esfera de coordinación tetraédrica y distancia interatómica de 1.69Å para As-O y una coordinación de 1.2-1.7 con distancia interatómica de 3.17-3.18Å.

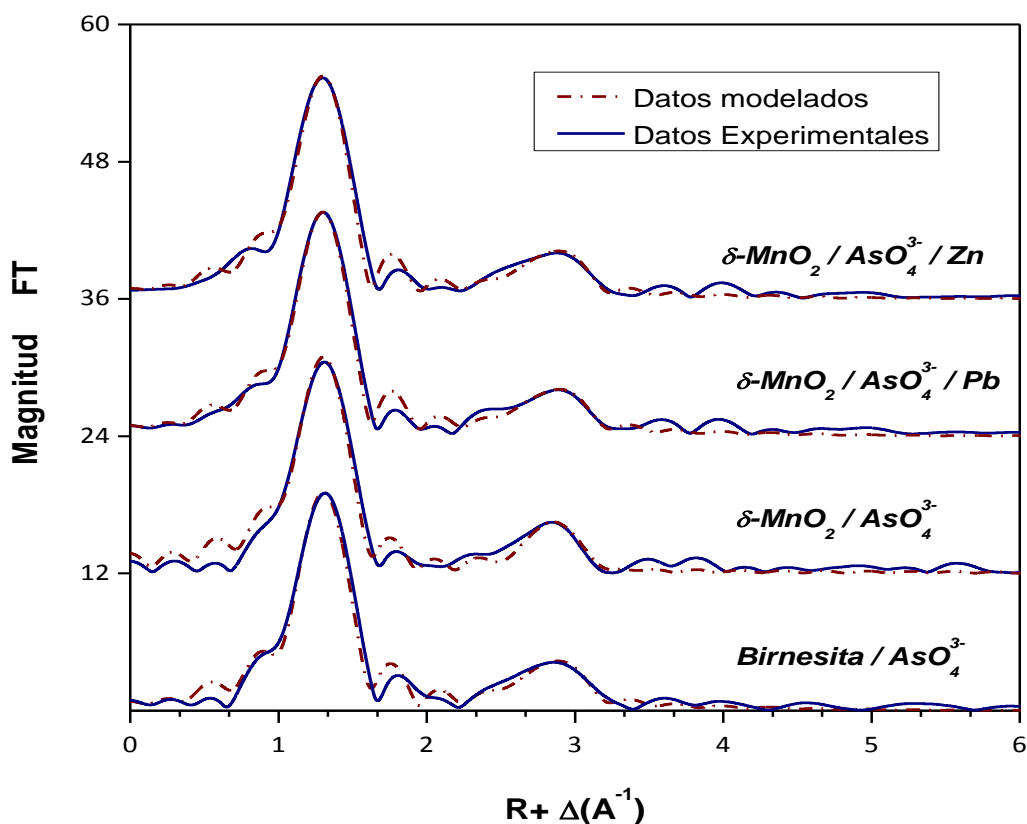


Figura 3.21 Funciones de Estructura radial (sin corrección de Fase). Las líneas sólidas corresponden a los datos experimentales y las líneas punteadas a los datos modelados.

CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Caracterización.

Como se puede ver de los patrones obtenidos por difracción de rayos-X (Fig. 3.1), los sólidos que se sintetizaron son sólidos poco cristalinos. Por trabajo anterior de simulación de dichos patrones (Villalobos et al., 2006) se deduce que las partículas son de tamaño nanométrico. Esto es avalado por los análisis de microscopía donde se pueden observar los cúmulos de nanopartículas (Figs. 3.2-3.5). También, a través del análisis de área superficial, los valores obtenidos de 39 m²/g para la birnesita ácida y sobre todo el de 114 m²/g del δ -MnO₂ normalmente corresponden a partículas de tamaños en el intervalo nanométrico; además se sabe que el tamaño de poro de las partículas es de 3 Å aproximadamente como lo indican los estudios BET en el reporte de sorción. Los patrones de difracción de especies cristalinas de birnesitas muestran picos muy definidos en 7.10, 2.44 y 1.41 Å de acuerdo a lo publicado por Post y Velven, 1990. También existen reportes de birnesitas ácidas y birnesitas naturales que muestran estos picos aunque reflejando una cristalinidad más baja (Drits, 1997). De hecho, las especies que se sintetizaron en el trabajo corresponden a estructuras laminares muy pequeñas que muestran picos bastante ensanchados, y que indican menor cristalinidad comparadas con las anteriores. La señal de 7.2 Å representa el espacio entre capas adyacentes, pero su amplitud es muy baja en el caso de la birnesita ácida y nula en el δ -MnO₂ debido al reducido número de capas por partícula. Además, la presencia de un apilamiento de capas al azar contribuye tanto al ensanchamiento de bandas como a la disminución de su amplitud. El cociente de las otras dos señales observadas (2.44 y 1.41 Å) es de $1.71 \approx \sqrt{3}$, que es el parámetro esperado para una simetría hexagonal (a/b) de los cristales. Como se observa en la figura 4.1, la simetría hexagonal que muestra el acomodo cristalino de dichas partículas se distingue en las imágenes de HRTEM, no obstante, el arreglo es corto y es por esto que se distingue de forma discontinua.

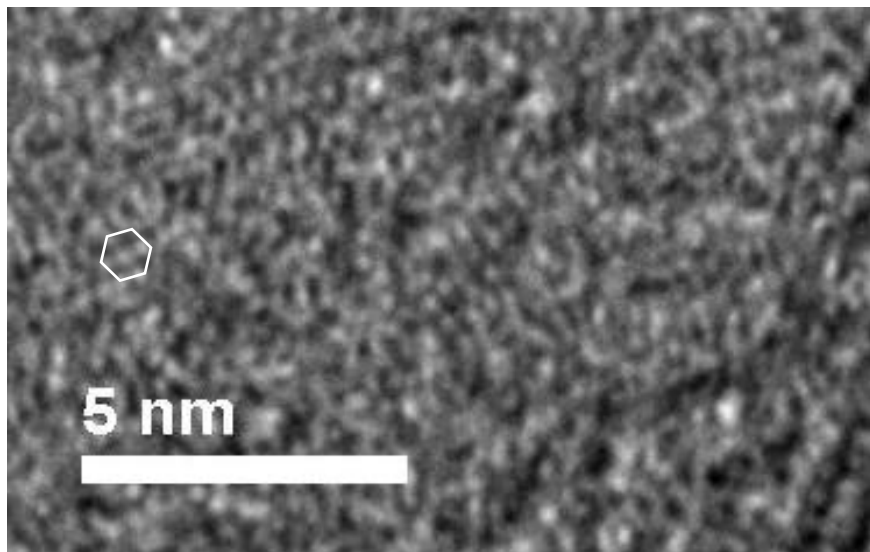


Figura 4.1. Imagen HRTEM de δ -MnO₂ que muestra el arreglo hexagonal en la estructura (más claro en el lado izquierdo que en el derecho de la imagen).

De acuerdo a las características informadas de las birnesitas cristalinas y ácidas que se han estudiado, se sabe que pueden existir defectos, sustituciones isomórficas o bien sitios vacantes dentro de la red (Essington, 2004). En el caso de nuestros sólidos a través de estudios de HRTEM es difícil concluir acerca de posibles fenómenos de este tipo. Para esto, determinar el estado de oxidación del Mn en cada uno de los sólidos es de suma importancia. Según los métodos de síntesis y los estudios cinéticos que realizaron Luo et al. (2002), factores como la temperatura, el tiempo de adición de reactivos y la proporción molar afectan características físicas de los sólidos obtenidos, así para el caso de la birnesita ácida el método de síntesis aseguraba el estado de oxidación muy cercano a 4, aunque el tamaño de partícula fuera controlado por la velocidad de adición. Sin embargo, para el δ -MnO₂ era de suma importancia la proporción molar de oxidante/reductor ya que el estado de oxidación promedio del sólido obtenido dependía completamente de esto. Los resultados experimentales del estado de oxidación promedio de 4 del manganeso indican que los óxidos no presentan en su estructura ni Mn(III) ni Mn(II). Cabe destacar que en el proceso experimental se tomó cuidado especial en minimizar el error intrínseco de la determinación para asegurar dichas consideraciones (todas las mediciones fueron gravimétricas y se calculó el error de propagación para corroborar la desviación estándar).

Con todos estos datos de caracterización los sólidos obtenidos pueden describirse como especies de estructura hexagonal con posibles sitios vacantes, sin sustituciones isomórficas y sin presencia de cationes divalentes o trivalentes en la estructura. En la siguiente figura (4.2) se muestra una representación gráfica de la estructura de una capa, donde se muestran las distancias interatómicas Mn-O y Mn-Mn esperadas para un arreglo hexagonal idealizado de óxidos de manganeso.

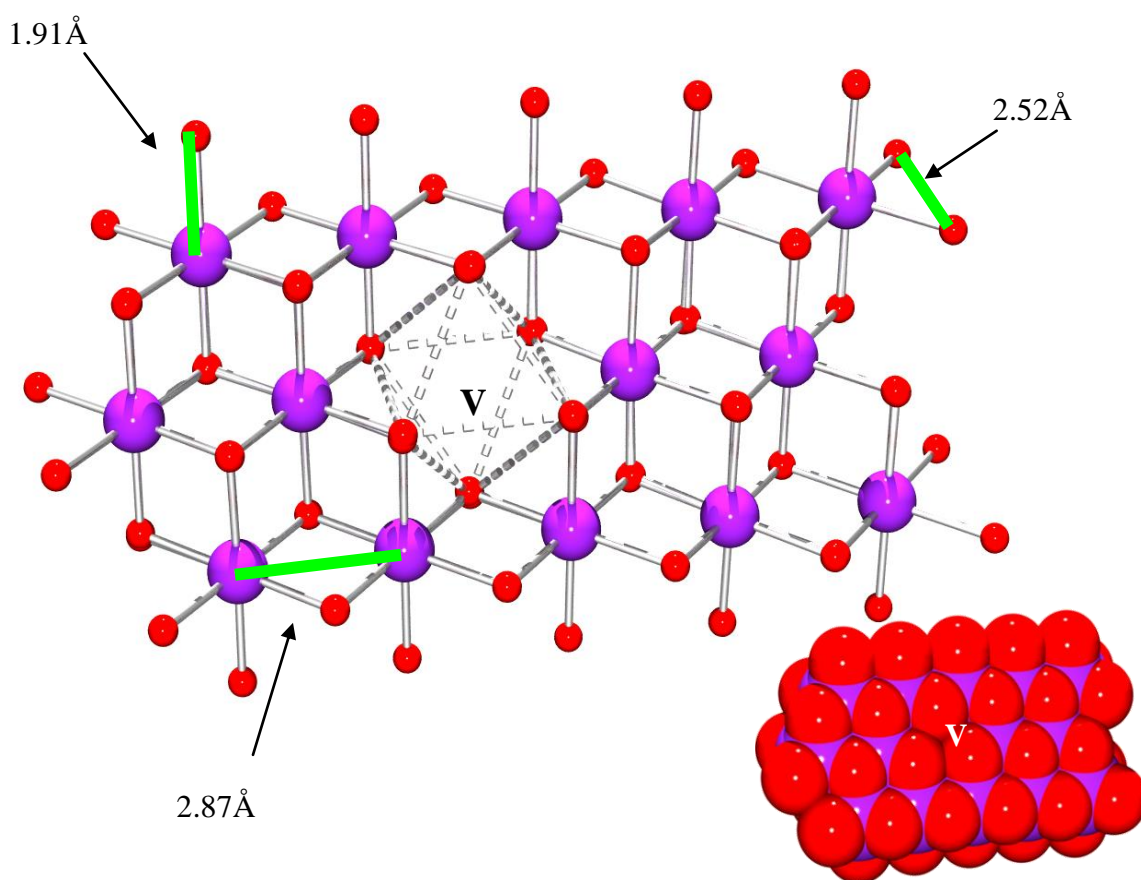


Figura 4.1 Estructura hexagonal idealizada de una capa de octaedros de Mn(IV)-O que comparten los bordes, O=rojo, Mn=morado. En la figura de barras y esferas se muestra el arreglo hexagonal que mantienen los enlaces Mn-O-Mn-O. En la representación de esferas (esquina inferior) se denota con una V al sitio vacante, en el cual ocurre una acumulación de carga negativa.

Los sitios vacantes indicados en la figura 4.2 son los que contribuyen a la carga negativa de dichas especies, junto con la carga superficial, en los bordes de cada una de las capas, por enlaces de O- rotos. A diferencia de las especies cristalinas de birnesita triclinica las cuales no

contienen sitios vacantes sino sustituciones isomórficas, los sitios vacantes son aleatorios y, en suspensión con electrolito soporte, se encuentran compensados electrostáticamente por medio de complejos de esfera externa con cationes del electrolito y con protones. Lo mismo ocurre con los sitios superficiales cargados por enlaces de -O rotos. En el modelo de esferas que se representa en la Fig. 4.2 se puede apreciar cómo los oxígenos son los que le confieren el valor negativo a la superficie de dichos óxidos, así también se puede notar como afecta la aparición de un sitio vacante donde la densidad de carga negativa es evidentemente mayor (4- por cada sitio vacante) y por tanto, si dichos sitios vacantes y los bordes del óxido no se encuentran protonados (o enlazados químicamente a cationes metálicos) tendremos una carga superficial negativa.

La afinidad de protones hacia los enlaces rotos de -O, tanto en sitios vacantes como en la superficie (bordes), y su distribución determinan el PZC de estos óxidos, el cual puede ser conocido por métodos experimentales tales como movilidad electroforética. Como se mencionó en el capítulo anterior la movilidad que presentan las partículas suspendidas se ve afectada por factores como la diferencia de potencial entre electrodos así como por la concentración de sólidos y electrolito soporte. En efecto, en los experimentos realizados con los óxidos del presente trabajo las partículas mostraron carga negativa en los valores de pH mayores a 2.5. Cabe destacar que dicha movilidad no pudo ser observada por debajo del PZC debido a que la concentración de H^+ a estos valores de pH y la diferencia de potencial aplicado en los electrodos provocarían reacciones de óxido reducción, además que la fuerza iónica que se utilizó para los experimentos fue de $I=0.01M$ y por debajo de $pH=2$ la concentración de H^+ comienza a dominar la fuerza iónica del medio. Como se puede observar en las gráficas de E vs. pH (figuras 3.1.2.1.1 y 3.1.2.1.2) la relación no es lineal a excepción quizás del intervalo cercano al valor de PZC. La falta de linealidad se debe a efectos de repulsión electrostática por el campo electrostático negativo que crece a medida que el pH aumenta, causando por lo tanto una dificultad de remover el protón subsecuentemente de la partícula sólida. Además se observó que existe cierta tendencia a reducir la movilidad de las partículas por encima de valores de $pH=6$. Este fenómeno no ha podido ser dilucidado completamente pero otros investigadores lo han reportado previamente (Janusz, 2001).

Como se mencionó en la parte experimental, el tiempo que tarda una suspensión del sólido en equilibrarse a un pH determinado, es un indicativo adicional de las reacciones de iones H^+/OH^- y del electrolito con los grupos -O mencionados arriba.

El valor del PZC se obtuvo por extrapolación ya que, como se mencionó, experimentalmente no se puede determinar la curva completa. Los valores obtenidos para la birnesita ácida y el δ -MnO₂ son semejantes entre sí y coinciden con aquellos reportados previamente (Parks, 1965; Kosmulski, 2006) para birnesitas sintéticas y para óxidos de Mn biogénicos. Sin embargo, presentaron diferencias de comportamiento entre sí: mientras que para la birnesita ácida el valor depende de la concentración de sólidos, para el δ -MnO₂ no, y aunque el tiempo necesario para llegar a un equilibrio para este último es mayor, el intervalo de valor de PZC obtenido es menor. Este comportamiento marca una clara diferencia en el comportamiento de ambas especies

Experimentos de sorción de As(V)

Química húmeda.

Las gráficas de contorno que se obtuvieron experimentalmente para ambos sólidos muestran la adsorción de AsO_4^{3-} en la superficie de los óxidos (figura 3.2.1.2). De los experimentos de punto de carga cero es evidente que la carga neta en la superficie de las partículas de óxidos de manganeso sintetizados es negativa en el intervalo de valores de pH en que se trabajó (3-9). A pesar de la repulsión electrostática que sugiere la carga negativa total de las partículas, con la de los arseniatos, se observa la adsorción positiva de estos aniones.

El valor del primer pKa del AsO_3^{4-} es de 2.24, por lo que desde los valores de pH más bajos en los experimentos realizados, el arseniato se encuentra negativo (H_2AsO_4^-), así como la superficie de los óxidos. Sin embargo, las curvas de contorno (figura 3.10 y 3.11) muestran que existe una adsorción considerable de As(V), que llega, para las concentraciones empleadas, al 100% para el δ -MnO₂ en un intervalo amplio de pH (3-6). En el caso de la birnesita ácida a partir de valores de pH=5 se empieza a notar una ligera desorción de los arseniatos. En este punto y según las gráficas de determinación de punto de carga cero, la carga neta superficial es negativa en todo el intervalo ya que empieza por lo menos a 0.5 unidades por arriba del pH del PZC.

Es evidente que la diferencia de comportamiento entre estos dos óxidos no es resultado de la diferencia en el área superficial, ya que se normalizaron las concentraciones adsorbidas por m^2 , e incluso se igualaron las cantidades iniciales de As(V) normalizadas al área total disponible del sólido (Figs. 3.11). En estas curvas se observan aproximadamente dos regiones de pendientes negativas con pH para ambos óxidos. A pH bajo, se inicia con una primera pendiente suave, que para la birnesita ácida ocurre hasta alrededor de pH 6 y para el $\delta\text{-MnO}_2$ hasta pH mayor que 7, subsecuentemente cambia la pendiente de manera abrupta al aumentar el pH. Este comportamiento sugiere que posiblemente se esté accediendo a diferentes grupos $-\text{O}$ en los dos intervalos de pH mencionados.

Para poder observar la influencia del estado de oxidación promedio y del área superficial específica se realizaron algunos experimentos puntuales con una birnesita ácida antes sintetizada (figura 3.2.1.3). Aquí se puede observar que aunque el área superficial es notoriamente más alta comparado con ambos sólidos ($154 \text{ m}^2/\text{g}$), los puntos se encuentran en la misma región del contorno, aunque el comportamiento es parecido al del $\delta\text{-MnO}_2$ y no al de la birnesita ácida. Esta similitud puede deberse a una estructura análoga, dado que ambos sólidos se prepararon por el mismo método, en el cual la única diferencia fue en el total de oxidante permanganato agregado al Mn(II).

Si consideramos las reglas de Pauling, podemos calcular la fuerza de enlace que presentan los distintos oxígenos de la estructura, las cuáles dependen del número de átomos de manganeso a los que se encuentran enlazados. Así, la carga varía para cada oxígeno según sea monocoordinado, doblemente coordinado o triplemente coordinado. Esta característica afecta directamente la acidez que presenta cada tipo de oxígeno, y por tanto la protonación depende de esta característica así como de su afinidad de enlace a otros iones. De acuerdo a esto, no es difícil suponer que las constantes de acidez no sean las mismas para cada uno de los distintos tipos de sitios en la superficie.

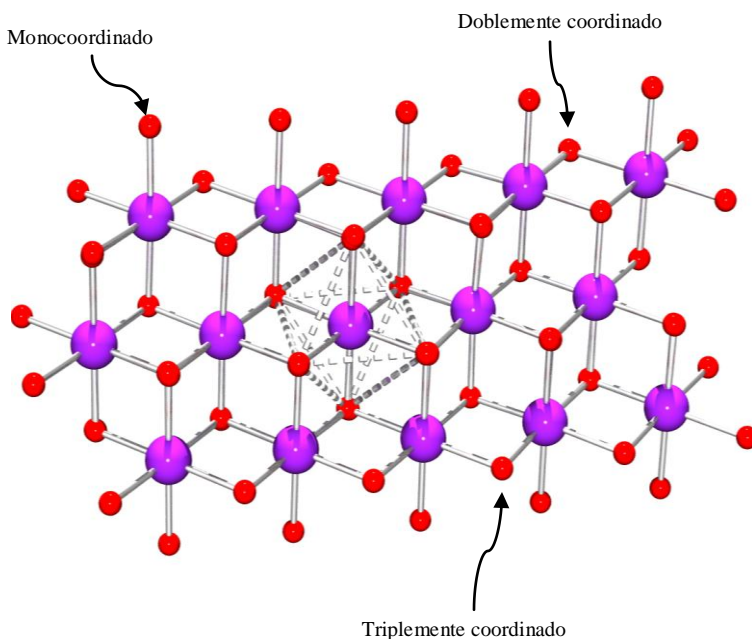


Figura 4.3 Diferentes tipos de oxígenos en una capa idealizada de octaedros. A la derecha se observan las posibles reacciones de acidez que cada oxígeno puede presentar según las reglas de Pauling.

$$\frac{4}{6} = \frac{2}{3}$$

por cada
enlace Mn-O



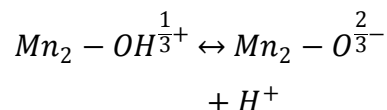
Triplemente coordinado

$$O = -2 + 3 * \frac{2}{3} = 0$$

M₃-O sitio no reactivo

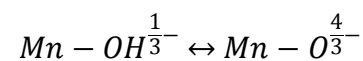
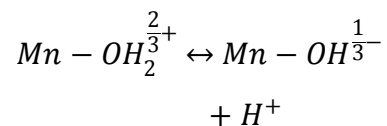
Doblemente coordinado

$$O = -2 + 2 * \frac{2}{3} = -\frac{2}{3}$$



Monocoordinado

$$O = -2 + 1 * \frac{2}{3} = -\frac{4}{3}$$



De esta manera, la carga parcial que van a presentar los diferentes sitios no necesariamente va a ser negativa como lo es en conjunto la carga neta en la superficie. De acuerdo a los cálculos realizados arriba, se estima la posibilidad de que existan dos estados de protonación de los grupos oxígenos:

(1) Ambos sitios, mono y doblemente coordinados, se encuentran monoprotonados y por tanto cargados negativamente con $-1/3$, y positivamente con $+1/3$, respectivamente. Es decir, ambos grupos presentan una basicidad similar.

(2) Los sitios mono coordinados, siendo muy reactivos, se encuentran bi-protonados y por tanto con carga $+2/3$, mientras que los doblemente coordinados, desprotonados con carga $-2/3$. Es decir, los grupos mono coordinados poseen una basicidad relativamente mayor a la de los doblemente coordinados.

Así, no necesariamente todos y cada uno de los sitios son negativos cuando la carga neta es negativa, entonces la repulsión del arseniato puede ser parcial y mediante estos sitios positivos es que sea posible la adsorción, sobre todo a pH alto. Dado que los sitios doblemente coordinados están presentes tanto en la superficie (bordes) de las capas, como en los sitios vacantes (en la estructura interna de las capas) (Fig. 4.2), y dada la carga neta negativa de las partículas en todo el intervalo de pH de trabajo, el segundo esquema es el más probable. En éste, los grupos mono coordinados serían los responsables principales del enlace del arseniato. Esto concuerda con la estructura del complejo superficial que se ha propuesto en trabajos anteriores (Manning et al. 2002). Los cambios de pendiente de las curvas de contorno a valores bajos de pH (Fig.3.11) pueden estar ligados al acceso de los sitios doblemente coordinados, tanto en la superficie como en la zona de intercapas.

Adicionalmente, las diferencias de comportamiento entre ambos óxidos, manifiestas en las curvas de contorno de adsorción con pH (Fig. 3.11), pueden deberse al efecto de repulsión de la carga negativa de los sitios vacantes (grupos doblemente coordinados), dado que probablemente la proporción de estos sitios es diferente en cada óxido. La desorción mayor de arseniato en la birnesita ácida sugiere que este óxido contiene una mayor proporción de sitios vacantes que le confieren una carga negativa total mayor. Esto concuerda con la proporción de sitios vacantes estimada para ambos óxidos anteriormente, de 6 mol% para el δ -MnO₂ y de 12 mol% para la birnesita ácida, a partir de simulaciones de patrones de difracción de rayos X (Villalobos et al., 2006).

El comportamiento de adsorción de arseniato similar entre la birnesita de 154 m²/g y el δ -MnO₂, es indicativo de una estructura similar entre ambos, y diferente a la birnesita ácida, aunque su patrón de difracción de rayos X (no mostrado) sea más parecido al de ésta última (Villalobos et al., 2003), posiblemente por una proporción semejante de capas por partícula.

En las isotermas de sorción, en función de la concentración acuosa de As(V), se observa un comportamiento interesante. A bajas concentraciones se confirma el comportamiento de los contornos descrito en los párrafos anteriores. Sin embargo, en concentraciones que tienden hacia la saturación de concentraciones sorbidas, dicho comportamiento se revierte de forma dramática (Fig. 3.13). El δ -MnO₂ presenta una saturación en 1.95 y 1.25 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ para pH 3 y 6, respectivamente, mientras que la birnesita ácida muestra una saturación en 2.25 y 1.5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ para pH 3 y 6, respectivamente; es decir, entre 15% y 20% mayores. Esta diferencia en

saturación, aunada a que el tiempo de equilibrio en los experimentos de sorción es más lento con la birnesita ácida (5 vs. 8 días), podría explicarse por el mismo mecanismo mencionado anteriormente. Al forzar a saturación la sorción de As(V), éste puede comenzar a ocupar además de los sitios mono coordinados en la superficie, los sitios doblemente coordinados, sobre todo los de los sitios vacantes en la zona de intercapas. Dado que la birnesita ácida posee una mayor proporción de estos sitios, puede enlazar una mayor concentración de As(V). Éstos sitios, al ser menos básicos, también poseen menor afinidad por el As(V) y sólo se ocupan al aumentar la concentración de este oxianión en solución.

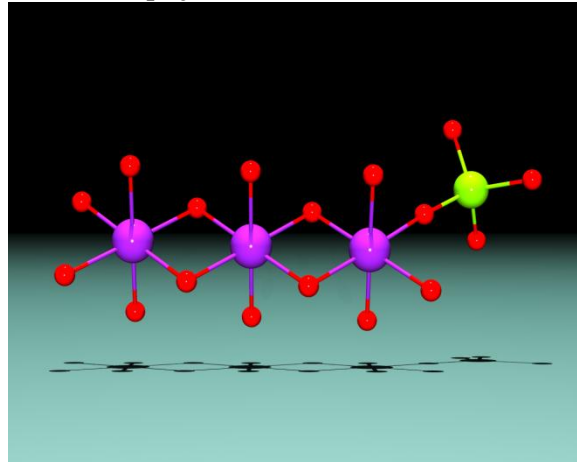
Es necesario notar que todos estos procesos de sorción descritos se llevan a cabo en un ambiente no propenso, de repulsión electrostática, por lo que las concentraciones totales sorbidas son considerablemente inferiores a las que se presentan para cationes metálicos. Por ejemplo, en el caso de plomo(II) las concentraciones de saturación a pH 6 para óxidos similares son de 25-35 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Villalobos et al., 2005), es decir, más de una orden de magnitud mayores, puesto que el ambiente electrostático en este caso es muy favorable. Por lo tanto, se puede concluir que, aunque se confirma la alta afinidad química de los óxidos de manganeso laminares estudiados por el oxianión arseniato, la repulsión electrostática presente no permite una asociación en magnitud comparable con la que existe por metales catiónicos a valores de pH ambientales.

En los experimentos que se realizaron en presencia simultánea de metales catiónicos divalentes, se observó que una proporción de 1:1, 1:2, 1:5 y 1:10 As/Pb²⁺ no es suficiente como para influir en el máximo de adsorción del arseniato (Figs.3.18 y 3.19). Incluso, en algunos casos disminuye la concentración de As(V) adsorbido. Esto último se podría explicar por la formación de complejos en solución de As(V)-M(II) de baja afinidad por la superficie. Es decir, el metal divalente compite contra la superficie para enlazar al As(V).

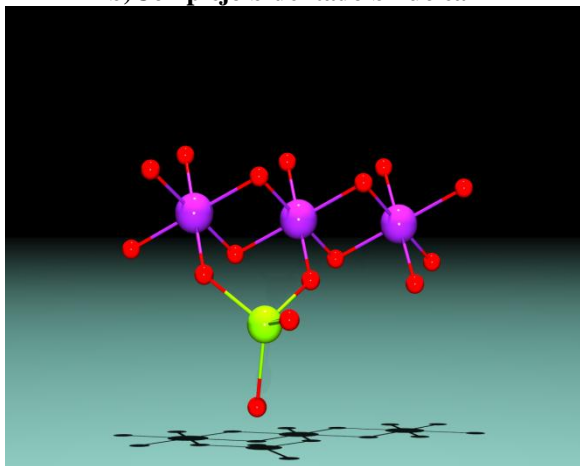
EXAFS

Geoméricamente son posibles tres complejos que ocupan ya sea sitios con oxígenos monocoordinados o doblemente coordinados. Como se observa en la figura 4.4 existe la posibilidad de formación de los complejos monodentados mononuclear, o bien bidentados mononuclear, y binuclear. Sin embargo, las distancias interatómicas son distintas y por tanto las repulsiones e interacciones son los criterios que determinan la distancia interatómica As-Mn.

a) Complejo monodentado mononuclear



b) Complejo bidentado binuclear



c) Complejo bidentado mononuclear

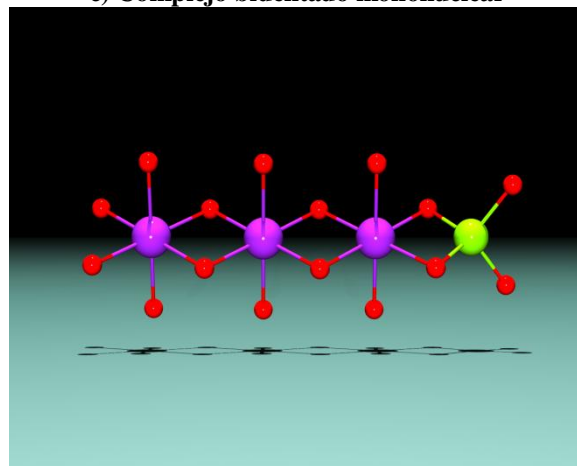


Figura 4.4 Posibles complejos de arseniatos con una capa octaédrica idealizada de la estructura laminar en las birnesitas. En todos los casos el arsénico puede enlazarse a sitios con oxígenos monocoordinado o doblemente coordinados.

Como se mencionó en el capítulo anterior, debido a limitantes en el acceso al sincrotrón no se pudieron analizar todas las muestras de los experimentos de química húmeda, sin embargo de los que se analizaron se pueden notar varias cosas:

- 1) La esfera de coordinación del arsénico se mantiene constante (como arseniato) a primeros vecinos, es decir, los oxígenos mantienen la coordinación tetraédrica a una distancia de 1.69 Å As-O. Este valor es el que corresponde al pico que en la Fig 3.21 se observa en

1.3 Å ya que la gráfica no tiene la corrección de fase¹. Este valor, considerando un error de ± 0.02 Å, es el mismo que en los estudios previamente publicados (Foster et al., 2003, Manning et al., 2002), y aunque haya informes de valores ligeramente más cortos por ≈ 0.02 Å en los datos cristalográficos de minerales con arseniatos (Hill, 1976) el error de la técnica no permite asegurar que sea una distancia mayor o diferente.

- 2) El segundo pico que se observa en la función radial se encuentra en 3.18 Å aproximadamente considerando la corrección de fase. Según lo que se modeló tanto para las muestras que no contienen metales divalentes como para las muestras con metales, el pico corresponde a la dispersión provocada por el Mn. Si bien durante la modelación se consideró la dispersión múltiple, las mejoras en la aproximación no fueron notorias, por lo que este pico de igual forma que el anterior se consideró como única dispersión directa. De acuerdo a esta información y comparando los valores de R para las cuatro muestras estudiadas (tabla 3.3.1) se observa que la distancia es constante y no se ve afectada por la naturaleza del óxido ni por la presencia o ausencia de cationes divalentes.
- 3) Sabiendo que existe un error intrínseco por el modelaje de 20% en el número de coordinación, la geometría de la esfera de coordinación As-O es tetraédrica para todas las muestras, pero no es constante en el caso de la esfera de coordinación As-Mn. Como podemos observar en la tabla 3.3.1 esta última es más cercana a describir un complejo monodentado ya que se observa un número de coordinación ≈ 1 (el error para alcanzar el 2 es mayor a 30%), siendo esta característica más notoria en las muestras que contienen Pb y Zn.

Es destacable señalar que las funciones de estructura radial muestran un patrón semejante entre sí, las principales señales de las 4 muestras aparecen a un desplazamiento similar y la magnitud de la intensidad también es del mismo orden, por lo que se infiere que el complejo que se forma en la superficie es equivalente en las cuatro muestras. No obstante, durante la modelación y a causa que la esfera de coordinación indica una posible monocoordinación, sobre todo en la muestra con Pb, se consideró la estructura de un complejo en donde la coordinación no fuera únicamente con Mn, es decir, que el metal divalente fuera quien dispersara para mostrar

¹La función de estructura radial presentada en la gráfica no está corregida en fase (-0.4Å), por lo que las distancias interatómicas aparecen ligeramente desplazadas.

esa señal. En la modelación para Pb definitivamente no hay un complejo tal que provoque la interacción de As-Pb a una distancia de 3.18Å. Las distancias de As-O-Pb sobrepasan notoriamente los valores aún para un complejo bidentado mononuclear en el cual se logra la menor distancia As-Pb. Por otro lado, para Zn la distancia ajusta perfecto para un complejo bidentado binuclear, sin embargo es de considerar que la proporción en magnitud de las señales en la estructura radial no corresponden. Ambas modelaciones muestran que la segunda señal no corresponde a la dispersión As-M²⁺ sino que más bien el complejo en la superficie es el mismo para cada una de las muestras y que a la concentración de arseniatos y catión divalente que se trabajó no existe un puenteo para la adsorción de arsénico.

De acuerdo a estas distancia encontradas se puede decir que el arsénico se coordinó a la superficie de los óxidos formando un complejo bidentado binuclear (figura 4.4b) Aunque la modelación del número de vecinos de Mn sugiere una posibilidad de monocordinación, la distancia corresponde a la distancia previamente encontrada.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.

Las conclusiones del presente trabajo se resumen en los siguientes puntos:

- 1) Se sintetizaron óxidos de manganeso laminares que contienen únicamente Mn(IV). Son partículas nanométricas de alta área superficial (114.5 y 39 m²/g para el δ -MnO₂ y birnesita ácida respectivamente) análogas a las especies biogénicas. Exhiben una geometría hexagonal de capa según se observa en las imágenes de HRTEM y en los patrones de difracción de rayos-X, y muestran muy baja cristalinidad.
- 2) Estas dos variedades muestran una diferencia en el comportamiento electroforético, aunque sus puntos de carga cero son similares, (pH=2.5 para el δ -MnO₂, y para la birnesita ácida de pH=2.3-2.5). Los valores concuerdan con las características de otras birnesitas estudiadas por distintos grupos de trabajo. Las diferencia entre ambos comportamientos habla de la posible diferencia en el contenido de sitios vacantes de ambos sólidos, Villalobos et al. (2006) reportó que la birnesita ácida debe contener más sitios vacantes que el δ -MnO₂ provocando que la repulsión electrostática hacia aniones sea más significativa en el primer sólido.
- 3) Se confirmó la sorción de los arseniatos en la superficie de las birnesitas, pese a la fuerte repulsión electrostática que se espera en valores de pH mayores al PZC, especialmente a 6 unidades de pH por encima de éste.
- 4) Se considera que la adsorción ocurre únicamente en la superficie de las partículas, su comportamiento es distinto para los dos sólidos estudiados en el presente trabajo, pese a normalizarse por área superficial. A concentraciones de no saturación la birnesita ácida muestra una desorción mucho más suave y homogénea a lo largo del intervalo de pH 3-8, mientras que el δ -MnO₂ muestra dos etapas, en donde la primera es bastante suave y por encima de pH 7 se vuelve bastante pronunciada. Este fenómeno se puede atribuir a la repulsión electrostática que pudieran causar un mayor proporción de sitios vacantes por partícula (y por tanto por unidad de área) en la birnesita ácida.
- 5) Otra diferencia que muestran ambos sólidos es en el máximo de As(V) sorbido, sobre todo a pH 3. Pero, incluso a pH 6 la birnesita ácida comparada con el δ -MnO₂ muestra

una mayor capacidad para adsorber arseniatos (1.5 vs. $1.25 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ para birnesita y δ - MnO_2 respectivamente).

- 6) Los estudios de EXAFS realizados en las muestras a valores de pH 7 muestran que pese a la diferencia en cantidades totales adsorbidas el complejo es el mismo tanto para condiciones de saturación como de no saturación en ambos sólidos. Dicho complejo concuerda con lo anteriormente reportado (Manning, 2002), es un complejo bidentado binuclear con distancia As-O de 1.69 \AA y geometría tetraédrica, y distancia As-Mn de 3.18 \AA con posibilidad a monodentado.
- 7) La cinética de adsorción en condiciones de saturación también es diferente. La birnesita ácida requiere más tiempo para poder establecer un equilibrio entre lo adsorbido y el remanente en solución acuosa. Esto habla de la diferencia de sitios en donde se une el arsénico a la superficie de los óxidos. Es posible que la birnesita al tener mayor repulsión por el aumento en los sitios vacantes, cinéticamente le cueste más trabajo poder llegar a formar el complejo de esfera interna formado por el arsénico(V).
- 8) Los experimentos con Pb^{2+} y Zn^{2+} mostraron que proporciones 1:1, 1:2 y 1:10 As/ M^{2+} no favorecen la adsorción del arsénico. Esto concuerda con los experimentos EXAFS que muestran el mismo complejo de adsorción que las muestras sin metal. Sin embargo, no se descarta que a mayores proporciones de M^{2+} sí ocurra un aumento de adsorción del As(V). Sin embargo, no se comprobó la influencia esperada de cationes de metales divalentes hacia una mayor adsorción de As(V) por posible puenteo con la superficie del óxido de Mn.

CAPITULO 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Aposhian H.V. (1989) Biochemical toxicology of arsenic. *Rev. Biochem. Toxicol.* **10**, 265-299.
2. Appelo C. A. J. y Postma D. (1999) A consistent model for surface complexation on birnessite (δ -MnO₂) and its application to a column experiment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3039–3048.
3. Brown Jr. G.E., Foster A.L. y Ostergren J.D. (1999) Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96**, 3388-3395.
4. Catts, J.G., y Langmuir, D. (1986) Adsorption of Cu, Pb and Zn by δ -MnO₂: applicability of the site binding-surface complexation model. *Appl. Geochem.* **1**, 255–264.
5. Connolly J. R. (2007) Introduction to X-Ray Powder Diffraction Course Information. *A Resource Page for X-Ray Diffraction*. <http://epswww.unm.edu/xrd/resources.htm> , Earth and Planetary Science.
6. Cornell R.M. y Giovanoli R. (1988) Transformation of hausmannite into birnessite in alkaline media. *Clay. Clay Miner.* **36**, 249-257.
7. Cotton F.A. y Wilkinson G. “Química Inorgánica Avanzada”, John Wiley and Sons, 2001.
8. Cullen W.R. y Reimer K.J. (1989) Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* **89**, 713-764.
9. Drits V.A., Silvester E., Gorshkov A.I. y Manceau A. (1997) Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: I. Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction. *Am. Mineral.* **82**, 946-961.
10. Davis J.A., James R.O. y Leckie J.O. (1978) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid Interf. Sci.* **63**, 480-499.
11. Davis J.A., Coston J.A., Kent D.B. y Fuller C.C. (1998) Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2820–2828.

12. Del Razo L.M., Corona J.C., Garcia V.G., Albores A. y Cebrian M.E. (1993) Fluoride Levels in well-water from a chronic arsenicism area of northern Mexico. *Environ. Pollut.* **80**, 91-94.
13. Del Razo L.M., Arellano M.A. y Cebrian M.A. (1990) The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of Northern Mexico *Environ.Pollut.* **64**, 143-153.
14. Dixon, J. y White N. (2002) Manganese Oxides. *Soil Mineralogy with environmental Application*
15. Driehouse W., Seith R. y Jekel M. (1995) Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment. *Wat. Res.* **29**, 297-305.
16. Essington, M. E. "Soil and water Chemistry: an interrogative approach"; CRC Press LLC, 2004.
17. Foster A.L., Brown Jr.G.E. y Parks G.A. (2003) X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(11), 1937-1953.
18. Fuller C.C. y Davis J.A. (1989) Influence of coupling of sorption and photosynthetic processes on trace-element cycles in natural-waters. *Nature* **340**, 52-54.
19. Giovanoli R., Stahli E. y Feitknecht W. (1970) Über oxidhydroxide des vierwertigen mangans mit schichtengitter. 2. mitteilung: Mangan(III)-manganat(IV). *Helv. Chim. Acta* **53**, 453-464.
20. He L.M. y Tebo B.M. (1999) Microbially mediated oxidative precipitation reactions. In *Mineral-Water Interfacial Reactions Kinetics and Mechanisms* (eds. D. L. Sparks and T. J. Grundl), Chap. 20, pp. 393-414. American Chemical Society, Washington, D.C.
21. Hiemstra, T. y W.H. Vanriemsdijk (1996) A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model *J. Colloid Interface Sci.* **179**(2), 488-508.
22. Hui li L.;Schulze D. y Guest C. (2003) Role of soil manganese in the oxidation of aromatic Amines *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2686-2693.
23. Johnson, D. L. (1972) Bacterial reduction of arsenate in sea water. *Nature* **240**, 44-45.
24. Janusz W. y Galgan A. (2001) Electrical double layer at manganese oxides/ 1:1 electrolyte solution interface. *Physicochemical Problem of mineral processing.* **35**, 31-41.
25. Kabata-Pendias, A. (2004) Soil Plant transfer of trace elements- an environmental issue *Geoderma* **122**(2-4), 143-139.

26. Kosmulski M. (2002) The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *J. Colloid Interface Sci.* **253**, 77-87.
27. Kosmulski M., "Chemical properties of material surfaces." Dekker, New York, 2001.
28. Lenoble V., Laclautre C. y Serpaud B. (2004) As(V) retention and As(III) simultaneous oxidation and removal on a MnO₂-loaded polystyrene resin. *Sci. Total Environ.* **326**, 197-207.
29. Levine I. N.; "Fisicoquímica", 4ta ed. Vol. 1; McGraw-Hill, 1996.
30. Loganathan P. y Burau R. G. (1973) Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 1277-1293.
31. Lützenkirchen J. (1999) The constant capacitance model and variable ionic strength: an evaluation of possible applications and applicability. *J. Colloid Interface Sci.* **217**, 8-18.
32. Mandernack K. W., Post J. y Tebo B. M. (1995) Manganese mineral formation by bacterial spores of the marine bacillus, strain SG-1: Evidence for the direct oxidation of Mn(II) to Mn(IV). *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4393-4408.
33. Mandal B.K. y Suzuki K.T. (2006) Arsenic around the world: a review; *Talanta*; **58**, 201-235.
34. Manning B.A., Fendorf S.E., Bostick B. y Suarez D.L. (2002). Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 976-981.
35. Manceau A., Gorshkov A. I. y Drits V. A. (1992b) Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides: Part I. Information from EXAFS spectroscopy and electron and X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **77**, 1144-1157.
36. McBride, M.B. (1987) Adsorption and oxidation of phenolic compounds by iron and manganese oxides *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**, 1466-1472.
37. McKenzie R. M. (1971) The synthesis of birnessite, cryptomelane y some other oxides and hydroxides of manganese. *Mineral. Mag.* **38**, 493-502.
38. Meng X., Jing C. y Korfiatis P. (2003). A review of redox transformations of arsenic in aquatic environments. in *Biogeochemistry of environmentally important trace elements* (ed. Y. Cai, O.C. Braids). American Chemical Society, Washington, D.C. pp. 70-83.
39. Murray J. W. (1974) The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *J. Coll. Interf. Sci.* **46**, 357-371.

40. McKenzie R. M. (1980) The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.* **18**, 61–73.
41. Nealson K. H., Tebo B. M. y Rosson R. A. (1988) Occurrence and mechanisms of microbial oxidation of manganese. *Adv. Appl. Microbiol.* **33**, 279–318.
42. Oscarson D.W., Huang P.M., Liaw W.K. y Hammer U.T. (1983) Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **47**, 644–648.
43. Parks G. A. (1965) The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides y aqueous hydroxo complex system. *Chem. Rev.* **65**, 177-198.
44. Post E.J (1999) Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **96**, 3447-3454.
45. Post J.E. y Veblen D.R. (1990) Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium y potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. *Amer. Mineral.* **75**, 477–489.
46. Sadiq M. (1997). Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air, and soil pollution* **93**, 117-136.
47. Schampelaire L., Rabaey K., Boon N. y Verstraete W. (2007) Minireview: the potential of enhanced manganese redox cycling for Sediment Oxidation. *Geomicrobiol. J.* **24**, 547-558.
48. Scott M. J., Morgan J. J. (1995) Reactions at oxide surfaces. 1. Oxidation of As(III) by synthetic birnessite. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 1898-1905.
49. Smith E., Naidu R. y Alston A.M. (1998) Arsenic in the soil environment: A review. *Adv. Agron.* **64**, 149-195.
50. Sparks D.L “Environmental Soil Chemistry”, 2da ed., Academic Press, 2003.
51. Sposito G. “The Chemistry of Soils.” Oxford Univ. Press, New York, 1989.
52. Tessier A., Fortin D., Belzile N., DeVitre R.R., Leppard G.G. (1996) Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 387–404.
53. Takamatsu T., Kawashima M. y Koyama M. (1985) The role of Mn²⁺-rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments. *Water Res.* **19**, 1029-1032.
54. Tebo B.M., Jonson H.A., McCarthy J.K. y Templeton A.S. (2005) Geomicrobiology of manganese (II) oxidation *Trends Microbiol.* **13**, 421-428.

55. Van Riemsdijk W.H. y Hiemstra T. (2006) The CD-MUSIC model as a framework for interpreting ion adsorption on metal (hydr) oxide surfaces. *Capítulo 8. Surface complexation Modellin.* **11**, 251-268.
56. Venema P., Hiemstra T., Vanriemsdijk W.H. (1996) Comparison of Different Site Binding Models for Cation Sorption: Description of pH Dependency, Salt Dependency and Cation–Proton Exchange. *J. Colloid Interface Sci.* **183**(2), 515-527.
57. Villalobos M; Toner B; Bargar J. (2003) Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(14), 2649-2662.
58. Villalobos M., Bargar J., Sposito G. (2005) Mechanisms of Pb(II) sorption on a biogenic Mn oxide. *Environmental Science and Technology.* **39**(2), 569-576.
59. Villalobos M; Lanson B; Manceau A. (2006) Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida*. *Am. Miner.* **91**-4; 489-502.
60. Webb, S.M. (2005) SixPACK: A graphical user interface for XAS analysis using IFEFFIT. *Phys. Scr.* **T115**, 1011–1014.
61. World Health Organization (2006) *Guidelines for Drinking Water Quality.* Vol 1 *Recommendations.* First addendum to 3rd ed. World Health Organization.

APÉNDICES

A. Datos de Determinación N₂-BET.

Sample ID deltaMNO2
Description d'MnO2 mestra geograf{ia
Comments
Sample Weight 0.0952 g
Adsorbate NITROGEN Outgas Temp Unknown Operator DR
Cross-Sec Area 16.2 Å²/molec Outgas Time Unknown Analysis Time 279.2 min
NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 5 End of Run 02/15/2007 18:34
Molecular Wt 28.0134 g/mol Equil Time 2 File Name DMNO2GEO.RAW
Station # 1 Bath Temp. 77.35

MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
1.0983e-01	27.4364	3.598E+00
1.6030e-01	29.9935	5.092E+00
2.1113e-01	32.4761	6.594E+00
2.6134e-01	34.9065	8.110E+00
3.1160e-01	37.3503	9.696E+00

Area = 1.145E+02 m²/g

Slope = 3.015E+01

Y - Intercept = 2.611E-01

Correlation Coefficient = 0.999906

C = 1.165E+02

Quantachrome Corporation

Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report

Autosorb for Windows® Version 1.16

Sample ID deltaMNO2
Description d'MnO2 mestra geograf{ia

Comments

Sample Weight 0.0952 g
Adsorbate NITROGEN Outgas Temp Unknown Operator DR
Cross-Sec Area 16.2 Å²/molec Outgas Time Unknown Analysis Time 279.2 min
NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 5 End of Run 02/15/2007 18:34
Molecular Wt 28.0134 g/mol Equil Time 2 File Name DMNO2GEO.RAW
Station # 1 Bath Temp. 77.35

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET..... 1.145E+02 m²/g
Langmuir Surface Area..... 2.029E+02 m²/g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... 8.244E+01 m²/g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... 9.736E+01 m²/g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... 8.466E+01 m²/g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area..... 1.000E+02 m²/g
t-Method External Surface Area..... 1.145E+02 m²/g
t-Method Micro Pore Surface Area..... 0.000E+00 m²/g
DR Method Micro Pore Area..... 1.777E+02 m²/g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter
less than 1740.0 Å at P/Po = 0.98884..... 8.660E-01 cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 8.454E-01 cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 8.493E-01 cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 3.590E-01 cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 3.614E-01 cc/g
t-Method Micro Pore Volume..... 0.000E+00 cc/g
DR Method Micro Pore Volume..... 6.314E-02 cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume..... 4.578E-02 cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume..... 4.691E-02 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter..... 3.025E+02 Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 3.611E+01 Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 1.624E+02 Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 9.683E+02 Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 9.801E+02 Å
DR Method Micro Pore Width..... 7.302E+01 Å
DA Method Pore Diameter (Mode)..... 1.760E+01 Å
HK Method Pore Width (Mode)..... 1.777E+01 Å

SF Method Pore Diameter (Mode)..... 3.359E+01 Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm³ x kJ/mol

B. Datos de Determinación de Punto de Carga Cero.

Birnesita ácida			
	pH	ZP	s
Concentración de sólidos 25 mg/L	6.729		3.937
	6.027	-26.312	4.312
	4.92	-26.304	6.312
	4.331	-25.257	5.781
	3.99	-21.171	2.328
	3.489	-16.05	2.88
	3.077	-13.94	3.515
	2.689	-8.04747368	2.624
	2.6	-6.124	2.031
Concentración de sólidos 10 mg/g	4.725	-19.085	2.859
	4.053	-14.546	3.39
	3.578	-13.023	3.328
	3.06	-7.421	3.406
	2.798	-4.82	2.109
Concentración de sólidos 2.5 mg/L	2.772		0.88127177
	3.065	-4.382	0.695
	3.535	-7.002375	1.39882656
	3.988	-8.77	1.85
	4.612	-10.1059474	1.68607363
δ-MnO₂			
	pH	ZP	S
conc de sólido s 25	2.736	-2.691	0.59114127
	3.053	-8.398	2.265

	3.625	-15.804	2.124
	3.867	-17.46	2.562
	4.434	-18.382	2.546
	5.416	-23.259	2.156
conc de sólidos 2.5 mg/L	2.7	-3.0035	0.87254857
	2.998	-5.2	2.42
	3.18	-8.093	2.71121795
	3.545	-12.109	1.335
	4	-15.343	1.664
	4.71	-19.2281667	1.97819764

C. Datos de Curvas de Contorno

Datos δ -MnO ₂							
mg iniciales de oxido	volumen total (ml)	[As] inicial (ppm)	[As] final en disolución (ppb)	% As adsorbido	mg de As adsorbido por g de óxido (mg/g)	mg de As adsorbido por m ² de óxido (mg/m ²)	µmol As/m ² de óxido
34.2000	99.7782	0.1985	1.2829	99.3537	0.5754	0.0050	0.0674
35.9000	99.7112	0.1994	2.3371	98.8282	0.5475	0.0048	0.0641
38.3000	100.8529	0.1960	3.9735	97.9727	0.5057	0.0044	0.0592
45.0000	100.2416	0.1962	6.7639	96.5525	0.4220	0.0037	0.0494
36.7000	99.8814	0.1965	7.4351	96.2163	0.5146	0.0045	0.0602
38.3000	100.3142	0.1933	10.5369	94.5479	0.4786	0.0042	0.0560
33.9000	100.6306	0.1968	16.6989	91.5161	0.5347	0.0047	0.0626
42.2000	100.4048	0.1951	13.5523	93.0530	0.4319	0.0038	0.0506
31.3000	100.5309	0.1938	23.9374	87.6511	0.5457	0.0048	0.0639
34.5374	100.3506	0.1966	2.7249	98.6139	0.5633	0.0049	0.0659
34.4937	100.0275	0.1966	5.6155	97.1439	0.5539	0.0049	0.0649
34.5581	100.0609	0.1966	11.9023	93.9444	0.5346	0.0047	0.0626
34.5000	103.9386	0.1898	23.4262	87.6572	0.5012	0.0044	0.0587
34.0667	100.3696	0.1969	29.1796	85.1838	0.4943	0.0043	0.0579
34.5505	100.0250	0.1974	26.5805	86.5362	0.4946	0.0043	0.0579
34.5610	99.1386	0.1992	67.7982	65.9626	0.3769	0.0033	0.0441
34.5241	100.1168	0.1978	89.6709	54.6752	0.3137	0.0028	0.0367
34.5500	99.9948	0.1971	125.0119	36.5879	0.2088	0.0018	0.0244
34.2605	100.2662	0.5547	29.1098	94.7524	1.5383	0.0135	0.1801

34.3815	100.2982	0.5674	75.6400	86.6689	1.4346	0.0126	0.1680
33.9393	100.4139	0.5611	88.3207	84.2589	1.3987	0.0123	0.1638
34.4418	100.6332	0.5632	72.7103	87.0898	1.4331	0.0126	0.1678
34.1733	100.3449	0.5663	126.5607	77.6495	1.2911	0.0113	0.1512
34.5581	100.3436	0.5649	122.1767	78.3706	1.2854	0.0113	0.1505
34.5512	100.3904	0.5646	177.1463	68.6246	1.1258	0.0099	0.1318
34.6377	100.3643	0.5643	218.9101	61.2102	1.0009	0.0088	0.1172
34.1020	100.2678	0.5605	347.9117	37.9287	0.6251	0.0055	0.0732
34.7969	106.2928	0.5593	105.4881	81.1389	1.3862	0.0122	0.1623
34.5854	100.2366	0.5918	200.9072	66.0531	1.1330	0.0099	0.1327
34.6801	100.0398	0.5927	248.9637	57.9915	0.9914	0.0087	0.1161
34.5145	102.4447	0.5786	309.2727	46.5512	0.7995	0.0070	0.0936
34.6066	100.1437	0.5934	402.9717	32.0930	0.5511	0.0048	0.0645
34.4924	100.2172	0.5936	532.9934	10.2129	0.1761	0.0015	0.0206
34.6485	100.2850	0.5938	594.6715	-0.1411	-0.0024	0.0000	-0.0003
35.1070	99.9581	0.5885	9.1805	98.4401	1.6495	0.0145	0.1931
34.7953	99.9408	0.5864	55.2995	90.5700	1.5255	0.0134	0.1786
34.8135	102.4194	0.5648	74.1506	86.8710	1.4434	0.0127	0.1690
34.7273	100.0613	0.5800	58.7483	89.8715	1.5020	0.0132	0.1759
35.5797	99.6108	0.2044	4.9288	97.5891	0.5586	0.0143	0.1912
35.8417	101.4908	0.1977	122.5726	38.0147	0.2129	0.0055	0.0729
35.7539	100.0363	0.2031	144.4452	28.8958	0.1642	0.0042	0.0562
34.9416	99.7477	0.7995	30.0274	96.2443	2.1967	0.0143	0.1904
34.8513	99.9325	0.8092	167.6786	79.2788	1.8395	0.0119	0.1594
35.1299	98.9970	0.8056	347.7785	56.8291	1.2901	0.0084	0.1118
35.8486	102.3955	0.2030	10.6184	94.7690	0.5495	0.0137	0.1834
35.6723	98.3759	0.2085	69.5475	66.6441	0.3832	0.0096	0.1279
35.4584	107.2804	0.1910	5.2402	97.2564	0.5620	0.0141	0.1875
35.0005	94.2187	0.5809	6.5879	98.8659	1.5460	0.0136	0.1810
35.4125	106.4151	0.5765	165.5525	71.2816	1.2348	0.0108	0.1446
35.3810	103.8835	0.5923	547.9071	7.5014	0.1305	0.0011	0.0153

Datos Birnesita Ácida							
mg iniciales de óxido	volumen total (ml)	[As] inicial (ppm)	[As] final en disolución (ppb)	% As adsorbido	mg de As adsorbido por g de óxido (mg/g)	mg de As adsorbido por m ² de óxido (mg/m ²)	μmol As/m ² de óxido
35.2849	99.9445	0.1990	15.5462	92.1872	0.5196	0.0130	0.1734

35.3281	100.2350	0.1980	18.9104	90.4496	0.5081	0.0127	0.1696
35.4067	99.8859	0.1995	48.1297	75.8748	0.4270	0.0107	0.1425
35.3642	99.9833	0.2001	94.1702	52.9399	0.2995	0.0075	0.0999
35.3777	100.1734	0.1995	130.6723	34.5088	0.1950	0.0049	0.0651
35.3327	99.9817	0.1984	121.8931	38.5707	0.2166	0.0054	0.0723
35.3612	100.0549	0.1998	156.9701	21.4375	0.1212	0.0030	0.0404
35.3471	99.8968	0.1995	153.0926	23.2766	0.1313	0.0033	0.0438
35.3092	99.7390	0.2009	210.2281	-4.6551	-0.0264	-0.0007	-0.0088
37.4000	100.5512	0.1956	16.8264	91.3982	0.4807	0.0120	0.1604
39.8000	101.0959	0.1948	21.8799	88.7678	0.4392	0.0110	0.1466
36.1500	99.8255	0.1964	76.1619	61.2238	0.3321	0.0083	0.1108
42.0500	100.1039	0.1974	112.0293	43.2380	0.2032	0.0051	0.0678
33.8000	100.8335	0.1954	170.2809	12.8388	0.0748	0.0019	0.0250
37.4000	99.6694	0.1957	110.3471	43.6193	0.2275	0.0057	0.0759
36.8000	100.0064	0.2011	169.1856	15.8533	0.0866	0.0022	0.0289
35.5000	100.0803	0.1977	186.6210	5.6102	0.0313	0.0008	0.0104
38.1000	100.9497	0.1911	195.6707	-2.4156	-0.0122	-0.0003	-0.0041

D. Datos de Isotermas de Adsorción

	mg iniciales de óxido	volumen total (ml)	[As] inicial (ppm)	[As] final en disolución (ppb)	% As adsorbid o	mg de As adsorbi do por g de óxido (mg/g)	mg de As adsorbid o por m ² de óxido (mg/m ²)	μmol As/m ² de óxido
Isoterma pH 3 d-MnO ₂	17.7535	47.8513	0.8192	7.1573	99.1263	2.1886	0.0192	0.2563
	17.6452	48.1633	1.9356	26.9290	98.6088	5.2099	0.0457	0.6100
	17.5771	49.5425	2.9428	172.3283	94.1441	7.8089	0.0685	0.9143
	17.7672	48.2126	4.1933	404.1183	90.3629	10.2824	0.0902	1.2039
	17.6588	48.9126	5.6956	1001.0797	82.4235	13.0030	0.1141	1.5224
	17.6409	49.6785	6.9701	1639.7737	76.4743	15.0108	0.1317	1.7575
	17.6079	51.2611	7.8970	2304.0664	70.8236	16.2825	0.1428	1.9064
	17.6746	52.1776	8.9339	3278.0320	63.3080	16.6969	0.1465	1.9549
Isoterma pH 6 d-MnO ₂	18.1275	45.5965	0.4403	28.3532	93.5602	1.0361	0.0091	0.1213
	17.9780	46.8058	1.3033	121.3796	90.6871	3.0772	0.0270	0.3603
	18.0169	51.2863	2.4241	437.4290	81.9548	5.6551	0.0496	0.6621
	18.0843	51.1287	3.5156	918.3930	73.8764	7.3429	0.0644	0.8597
	17.9595	51.9752	4.6689	1545.2877	66.9026	9.0398	0.0793	1.0584
	18.0542	51.6422	5.8260	2230.2801	61.7185	10.2852	0.0902	1.2042
	17.9566	51.7397	6.6744	3058.4357	54.1769	10.4191	0.0914	1.2199

	17.8992	52.2385	7.7365	4169.5873	46.1048	10.4099	0.0913	1.2188
Isoterma pH 3 Birnesita ácida	17.2312	48.2593	0.4374	23.0942	94.7201	1.1603	0.0298	0.3971
	17.4265	47.6303	1.7174	294.2828	82.8647	3.8897	0.0997	1.3312
	17.3088	48.5118	2.5372	693.4716	72.6682	5.1676	0.1325	1.7686
	17.2104	50.2232	3.2643	1200.5141	63.2234	6.0226	0.1544	2.0612
	17.4348	49.4577	4.0792	1695.8233	58.4273	6.7609	0.1734	2.3139
	17.2125	49.5682	5.3068	2809.6730	47.0548	7.1911	0.1844	2.4611
	17.3164	49.8455	6.1340	3666.6925	40.2230	7.1020	0.1821	2.4306
	17.4161	48.6356	6.8659	4269.4346	37.8170	7.2509	0.1859	2.4816
Isoterma pH 6 Birnesita ácida	17.3455	47.9713	0.4447	88.5000	80.0976	0.9850	0.0253	0.3371
	17.3933	46.5068	1.0977	272.8357	75.1443	2.2055	0.0566	0.7548
	17.3843	49.4900	1.7012	605.1998	64.4246	3.1200	0.0800	1.0678
	17.2187	48.5730	2.4711	1140.9700	53.8268	3.7521	0.0962	1.2841
	17.3753	47.1220	3.4697	1853.8580	46.5704	4.3822	0.1124	1.4998
	17.3358	47.1970	4.2673	2534.5098	40.6058	4.7175	0.1210	1.6145
	17.3974	47.6891	5.4772	3744.2399	31.6396	4.7503	0.1218	1.6258
	17.3676	47.1213	6.6627	4911.0684	26.2899	4.7524	0.1219	1.6265