



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

*DETERMINACIÓN DE LA MOVILIDAD DEL As(V) EN SISTEMAS ACUOSOS DE
GOETITA/Pb(II)/As(V)/CARBONATO Y SU MODELACIÓN TERMODINÁMICA*

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Katherine Rocío Vaca Escobar



TUTOR: Dr. Mario Villalobos Peñalosa

AÑO: 2010



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

Dra. María Aurora Armienta Hernández
Instituto de Geofísica, UNAM

Vocal

Dra. Ana María Martínez Vázquez
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Vocal

Dra. Verónica García Montalvo
Instituto de Química, UNAM

Secretario

Dra. Silvia del Socorro Pérez Casas
Facultad de Química, UNAM

Sustentante

Q. Katherine Rocío Vaca Escobar

Tutor

Dr. Mario Villalobos Peñalosa

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado, de manera especial al Programa de Posgrado en Ciencias Químicas por su apoyo invaluable y colaboración para con los estudiantes.

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

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

A los miembros del jurado por la colaboración brindada con sus observaciones y sugerencias en este trabajo.

A mis amigos, en especial a los del LAFQA, con quienes compartí un ambiente de trabajo muy agradable, brindándome su apoyo con su experiencia y amistad.

Al hermoso país de México por abrirme sus puertas para prepararme mejor y a toda su gente que me abrió su corazón y me ofreció una sincera amistad.

A mis padres Hilter y Rocío

A mi hermano Fabricio

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Análisis Físico-Químicos del Ambiente (LAFQA), en el Instituto de Geografía de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Mario Villalobos Peñalosa.

Los resultados de este trabajo se presentaron en:

239th American Chemical Society Meeting. “The Need for Eclecticism in Modeling Adsorption at Mineral/Water Interfaces” Symposium, Geochemistry Division (co-sponsored by the Environmental Chemistry Division), San Francisco, California, March 24, 2010 [poster presentation],

Katherine Vaca and Mario Villalobos (2010) “*Coupling surface complexation modeling with thermodynamic precipitation data to describe the fate of arsenate in As(V)/Pb(II)/Goethite/carbonate systems*”.

ÍNDICE GENERAL

Tema	Pág.
Índice General	I
Índice de Figuras	III
Índice de Tablas	IV
Abreviaturas	V
Glosario	VI
Resumen	VII
Abstract	VIII
CAPÍTULO 1	1
Justificación	1
Objetivos	3
<i>Objetivo general</i>	3
<i>Objetivos específicos</i>	3
Hipótesis	4
CAPÍTULO 2	5
Introducción	5
1. Adsorción	5
1.1 Teoría de la complejación superficial	8
1.2 Modelos de complejación superficial	9
1.2.1 Postulados generales y atributos de los tres modelos	10
1.2.2 Modelos de capa difusa y capacitancia constante	14
1.2.3 Modelo de triple capa	17
2. MINEQL+ 4.5	20
2.1 Metodología general del programa	20
3. Elementos estudiados: Generalidades	21
3.1 Arsénico	21
3.2 Plomo	23
3.3 Especiación de As(V) en Suelos Contaminados	25
CAPÍTULO 3	26

Materiales y métodos	26
1. Modelaciones termodinámicas con MINEQL+4.5	26
2. Parte experimental	29
2.1 Reactivos	29
2.2 Materiales	29
2.3 Preparación de reactivos	31
2.3.1 Preparación de soluciones y suspensiones	32
2.4 Experimentos de sorción-precipitación.	33
2.5 Monitoreo de los experimentos	35
2.6 Métodos analíticos para la determinación de arsénico y plomo.	36
CAPÍTULO 4	39
Resultados y discusión	39
1. Modelaciones termodinámicas con MINEQL+4.5	39
2. Parte experimental	43
2.1 Experimentos de sorción-precipitación en goetita de 94m ² /g	43
Experimento 1. Relación As / Fe =0.0004 y Pb / Fe = 0.0007	43
Experimento 2. Relación As / Fe =0.1155 y Pb / Fe =0.1923	45
Experimento 3. Relación As / Fe =0.0222 y Pb / Fe =0.037	46
Experimento 4. Relación As / Fe =0.1155 y Pb / Fe =0.1923	47
2.2 Comparación entre las modelaciones termodinámicas y los datos experimentales	49
2.3 Experimentos de sorción-precipitación en goetita de 50m ² /g	53
CAPÍTULO 5	57
Conclusiones	57
Anexo A	59
Anexo B	61
Anexo C	63
Referencias	65

INDICE DE FIGURAS

Figura	Pág.
1.1. Varios mecanismos de sorción de un ión a la interfaz mineral / agua	6
1.2. Ejemplos de complejos de esfera interna, esfera externa y capa difusa.	7
1.3. Potencial de la interfaz correspondiente para cada uno de los modelos electrostáticos.	10
1.4 Interfaz sólido-solución de un oxi-hidróxido metálico que describe el modelo de capacitancia constante	15
1.5 Interfaz sólido-solución de un oxi-hidróxido metálico que describe el modelo de triple capa	18
1.6 Esquema de movilidad del Pb en función del pH y de la presencia de goetita en el medio fluvial afectado por actividades	24
2.1 Esquema general de los reactores diseñados para los experimentos	35
2.2 Representación esquemática de la absorción atómica acoplada a generador de hidruros.	38
3.1 Distribución de especies Arsénico (V) en el sistema Goetita/Pb(II)/As(V)/CO ₃ ²⁻ a pH 7, para una relación fija de As(V)/Pb(II) de 3/5.	41
3.2 Distribución de especies plomo (II) en el sistema Goetita/Pb(II)/As(V)/ CO ₃ ²⁻ a pH 7, para una relación fija de As(V)/Pb(II) de 3 / 5.	42
3.3 Exp 1. Comportamiento del As con respecto al tiempo	43
3.4 Exp 1. Comportamiento de Pb con respecto al tiempo.	44
3.5 Exp 2. Comportamiento del As con respecto al tiempo.	45
3.6 Exp 2. Comportamiento del Pb con respecto al tiempo.	46
3.7 Exp 3. Comportamiento del As con respecto al tiempo.	46
3.8 Exp 3. Comportamiento del Pb con respecto al tiempo.	47
3.9 Exp 4. Comportamiento del As con respecto al tiempo.	48
3.10 Exp 4. Comportamiento del Pb con respecto al tiempo.	49
3.11 Diagrama de Distribución de Especies As(V) y datos experimentales.	50
3.12 Efecto de la presencia del Pb(II) en la adsorción de As(V).	51
3.13 Diagrama de Distribución de Especies Pb(II) y datos experimentales .	52
3.14 Diagrama de Distribución de Especies As(V) (Modelación con Goe 94)	54
3.15 Diagrama de Distribución de Especies Pb(II) (Modelación con Goe 94)	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Pág.
2.1 Constantes de formación empleadas actualizadas en la base de datos MINEQL+	26
2.2 Valores de constantes de formación de los complejos superficiales estudiados.	28
2.3 Parámetros superficiales empleados en las modelaciones termodinámicas.	28
2.4 Reactivos empleados en los experimentos de sorción-precipitación.	29
2.5 Condiciones Experimentales Iniciales.	34
3.1 Distribución porcentual de las diferentes especies de arsénico(V) en función de la relación As total / Fe modeladas con MINEQL+	39
3.2 Distribución porcentual de las diferentes especies de plomo(II) en función de la relación Pb total / Fe modeladas con MINEQL+	40
3.3 Distribución experimental de especies de As(V) una vez alcanzado el equilibrio.	51
3.4 Distribución experimental de especies de Pb(II) una vez alcanzado el equilibrio.	52
3.5 Distribución experimental de especies de As(V) empleando Goe 50.	55
3.6 Distribución experimental de especies de Pb(II) empleando Goe50.	56

ABREVIATURAS

ASE	Área superficial específica medida en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
BET	Brunauer, Emmett y Teller
CEE	Complejo de esfera externa
CEI	Complejo de esfera interna
EDL	Electric double layer - Doble capa eléctrica
EE	Esfera externa
EI	Esfera interna
Goe 50	Goetita de área superficial específica $94 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$
Goe 94	Goetita de área superficial específica $50 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry – Espectroscopía de Emisión Atómica por Inducción de Plasma Acoplado
MIT	Massachusetts Institute of Technology
PZC	Punto de carga cero
PCNCP	Punto cero neto de carga protónica
SCM	Surface complexation modeling – Modelo de complejación superficial
USEPA	United States Environmental Protection Agency

GLOSARIO

C	Valor de capacitancia constante ($F\ m^{-2}$)
C_s	Peso del sorbente en contacto con un litro de solución ($g\ L^{-1}$)
F	Constante de Faraday ($96480\ C\ mol^{-1}$)
I	Fuerza iónica ($mol\ L^{-1}$)
MINTEQA2	Programa computacional de especiación química de la USEPA
R	Constante ideal de los gases ($8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
S_A	Área superficial del sorbente ($m^2\ g^{-1}$)
T	Temperatura absoluta (K)
Γ_o	Densidad de carga (mol de sitios L^{-1})
ψ_o	Potencial eléctrico en el “plano 0” (V)
ψ_β	Potencial eléctrico en el “plano β” (V)
σ_o	Carga superficial en el “plano 0” ($C\ m^{-2}$)
σ_β	Carga superficial en el “plano β” (V)
σ_d	Carga en la capa difusa ($C\ m^{-2}$)
γ_l	Coefficiente de actividad termodinámica para iones de $Z = 1$

RESUMEN

La contaminación de suelos por arsénico y metales pesados es un fenómeno altamente difundido alrededor del mundo, especialmente por residuos minero-metalúrgicos, los cuales liberan cantidades considerables de estos elementos al ambiente. En México las concentraciones de arsénico y metales como plomo, zinc, y cobre pueden alcanzar hasta cientos de mg Kg^{-1} , las cuales constituyen riesgos para los humanos, por las enfermedades que pueden provocar y los problemas ecológicos para la demás biota

Recientemente se ha encontrado que, en ciertos suelos mexicanos contaminados con residuos minero-metalúrgicos, los iones arseniato no están asociados a los óxidos de hierro presentes, como se reporta de manera generalizada en la literatura, sino que forman compuestos muy insolubles como arseniatos de plomo, cobre y de calcio. La investigación de esta tesis muestra la aplicación de un modelo termodinámico y los resultados de experimentos de química húmeda para determinar las condiciones geoquímicas fundamentales que regulan la movilidad del arsénico en un sistema simple de goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) / As (V) / Pb (II) / Carbonato, en función de la relación As(V)/Fe(III) a pH neutro. Para este trabajo se empleó el modelo de complejación superficial de la triple capa, dentro del programa de especiación química llamado MINEQL+, simultáneamente con los equilibrios de precipitación de arseniatos. El modelo predice que desde relaciones bastante bajas de As(V)/Fe(III), el mecanismo de precipitación influye de manera significativa en la atenuación del As(V), y rápidamente se convierte en el proceso predominante. Los resultados del modelo no solo identifican las condiciones cuantitativas en las que cada uno de los mecanismos predomina, sino que también describen las condiciones de transición en las que las fracciones relativamente altas de especies adsorbidas, precipitadas y disueltas de As(V) prevalecen. Los resultados experimentales en relaciones As(V)/Fe(III) seleccionadas confirmaron de manera muy cercana las predicciones termodinámicas del modelo.

ABSTRACT

Soil contamination with arsenic and heavy metals is a worldwide spread phenomenon, especially from mining and metallurgical wastes, which release substantial amounts of these elements to the environment. In Mexico the concentrations of arsenic and metals such as lead, zinc, and copper can reach hundreds of mg kg⁻¹, which constitute risks to human health and can cause diseases and environmental problems for other biota

Recently, it has been found that in certain Mexican soils contaminated with mining and metallurgical wastes, arsenate ions are not associated to the iron oxides present, as is generally reported in the literature, but are forming very insoluble compounds such as lead, copper and calcium arsenates. The research in this thesis shows the application of a thermodynamic model, and the results from wet chemical experiments to determine the fundamental geochemical conditions governing the mobility of arsenic in a simple system of goethite (α -FeOOH) / As (V) / Pb (II) / carbonate, as a function of the As(V)/Fe(III) ratio, at neutral pH. In this work we used the triple layer surface complexation model, within the chemical speciation program called MINEQL+, simultaneously with arsenate precipitation equilibria. The model predicts that from very low As(V)/Fe(III) ratios the precipitation mechanism influences significantly the attenuation of As(V), and rapidly becomes the dominant process. Model results not only identify the quantitative conditions of predominance for each mechanism, but also describe the transition conditions in which relatively large fractions of adsorbed, precipitated and dissolved As (V) species prevail. The experimental results at selected As(V)/Fe(III) ratios confirmed closely the thermodynamic predictions of the model.

JUSTIFICACIÓN

El arsénico es un elemento ubicuo en la corteza terrestre pero puede ser altamente tóxico para humanos, animales y plantas. La presencia del arsénico en elevadas concentraciones en ambientes naturales superficiales es atribuible a fuentes tanto antropogénicas como naturales (Violante, A. et. al., 2006). El drenaje ácido de minas generado por la disolución oxidativa de sulfuros es una de las mayores causas de movilización de arsénico alrededor del mundo, a partir de yacimientos ricos en arsénico como arsenopirita y pirita enriquecida en arsénico, cuyas concentraciones alcanzan hasta cientos de mg/L (Asta, M. P. et. al., 2009). El arsénico proveniente de residuos minero metalúrgicos a su vez está acompañado de metales pesados, tales como plomo, cobre, zinc, etcétera, en concentraciones usualmente altas (Vaughan D.J., 2006).

En la literatura se informa que el destino del arsénico(V) en el ambiente es principalmente, en forma de asociación con óxidos de hierro, y se han dedicado numerosos esfuerzos a determinar el mecanismo mediante el cual este elemento es atenuado de manera natural, ya sea mediante fuerte adsorción o coprecipitación a óxidos de Al y Fe (Carabante, I. et. al., 2009; Asta, M. P. et. al., 2009; Weng, L. et. al., 2009; Catalano, J.G. et. al., 2004; Lee, P.; et. al., 2005; Waychunas, G.A. et. al., 1993; Foster et. al., 1998; La Force et. al., 2000; Violante, A. et. al., 2006).

Recientemente el grupo de investigación de Bio-Geoquímica Ambiental de la Facultad de Química de la UNAM informó por primera vez la asociación del As(V) a cationes de metales pesados como Pb(II), para formar compuestos altamente insolubles en suelos contaminados con residuos minero-metalúrgicos, como mecanismo alternativo de atenuación natural de este contaminante (Gutiérrez-Ruiz et al., 2005; Villalobos et al., 2010). Se encontró que la formación de arseniatos de metales pesados en dichos suelos

se debe a que, aunque los contenidos de óxidos de Fe son normales (2% de Fe en peso, en promedio), las relaciones As(V)/Fe son relativamente altas (0.08-0.5 en peso), así como las relaciones de As(V)/metales (alrededor de 1), y por lo tanto estos últimos compiten favorablemente contra los óxidos de Fe para enlazar e inmovilizar al As(V) por sus bajos productos de solubilidad.

En el presente trabajo se investigaron las condiciones termodinámicas que determinan la formación de arseniatos de plomo y de complejos de adsorción de arsénico(V) sobre un óxido de Fe(III) representativo de ambientes naturales, la goetita – α -FeOOH, para determinar los factores que favorecen uno u otro mecanismo.

Estos estudios son relevantes tanto para el entendimiento del comportamiento geoquímico ambiental del arsénico, como para el diseño de esquemas eficientes de remediación de sistemas contaminados con arsénico.

OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar las condiciones geoquímicas ambientales que favorecen la formación de arseniatos de plomo y los procesos de adsorción del arsénico(V) a óxidos de hierro de relevancia ambiental, en un sistema simple de As(V)/Pb(II)/goetita/carbonato en equilibrio con el ambiente a pH neutro.

Objetivos Específicos

1. Aplicar modelos termodinámicos para estudiar el comportamiento del arsénico en el sistema bajo estudio, variando las relaciones As(V)/Fe(III) pero manteniendo una relación fija de As(V)/Pb(II) de 3/5, y empleando un programa de especiación química alimentado con las reacciones de precipitación y de adsorción apropiadas, cuyas constantes de formación se encuentren actualizadas.
2. Utilizando el programa de especiación química, identificar las condiciones en las que se da preferencialmente la precipitación de arseniatos de plomo, y aquellas en que domina la adsorción del arsénico a la goetita.
3. Basado en lo anterior, realizar experimentos de química húmeda que corroboren las predicciones del modelo.
4. Comparar el comportamiento experimental de dos goetitas de áreas superficiales específicas (ASEs) diferentes, una de alta ASE representativa de monocristales, y la otra de baja ASE, representativa de partículas más reactivas formadas por multicristales.

HIPÓTESIS

1. Si las constantes de adsorción de los sistemas binarios sólido:adsorbato describen adecuadamente los comportamientos independientes de los sistemas goetita/As(V), goetita/Pb(II), y goetita/CO₃²⁻, además de goetita/Na⁺, goetita/NO₃⁻, y goetita/H⁺, será posible describir el comportamiento del sistema conjunto goetita/As(V)/Pb(II)/CO₃²⁻ aplicando el modelo de complejación superficial de la Triple Capa, siempre y cuando también se incluyan las constantes de formación tanto de los equilibrios acuosos existentes, como especialmente los equilibrios de producto de solubilidad de los arseniatos de Pb(II) adecuados.
2. Si en el sistema bajo investigación se aumenta la relación As(V)/Fe, manteniendo la relación Pb(II)/As(V) = 5/3, entonces se favorecerá la precipitación de arseniatos de plomo muy insolubles, mientras que a relaciones bajas As(V)/Fe se favorecerá la adsorción del As(V) a la goetita.
3. Si la goetita empleada está formada por multicristales (baja área superficial específica) entonces se extenderá la región donde predomina el proceso de adsorción a relaciones As(V)/Fe mayores, en comparación con el sistema con la goetita formada por monocristales (alta área superficial específica).

MARCO TEÓRICO

1. ADSORCIÓN

La adsorción es un fenómeno fisicoquímico que se define como el proceso de acumulación neta de una especie química o material entre dos fases contiguas debido a factores de afinidad química y/o electrostáticos (Sposito, G., 2004). La adsorción en sistemas sólido-líquido puede incluir remoción de las moléculas del soluto desde la solución y de disolvente hacia la superficie del sólido, y la fijación de las moléculas de soluto a la superficie (Sparks, D., 2003). La adsorción depende fuertemente de las condiciones de la solución, como son el pH, la fuerza iónica o de la presencia de iones que pueden competir por los puntos de coordinación, además de la afinidad propia del soluto por la superficie del sólido. El medio donde se acumulan las especies químicas, se denomina interfaz.

La interfaz o superficie es el límite entre dos fases; estos términos se emplean muy a menudo como sinónimos, aunque la *interfaz* es el referido para la frontera entre dos fases condensadas y en los casos en que las dos fases se nombran de forma explícita, por ejemplo, la interfaz sólido/gas. Si sólo se nombra la fase condensada se emplea el término *superficie*. En algunas instancias la palabra *superficie* está limitada a su significado geométrico, mientras que *interfaz* se utiliza para describir la delgada capa tridimensional (capa superficial o capa interfacial) entre las fases en contacto (Sposito, G., 1989). La materia que se acumula en arreglos moleculares de dos dimensiones en una interfaz es el *adsorbato*. La superficie sólida en la cual se acumula es el *adsorbente*. Las especies químicas presentes en la fase más fluida como solutos y que potencialmente pueden ser adsorbidas se las llama “*adsorbibles*”. Si el adsorbato está inmovilizado sobre el adsorbente por un tiempo mayor que el que rige los movimientos de difusión de los “*adsorbibles*”, el adsorbato, junto con el sitio activo de la superficie

del adsorbente al cual se encuentra enlazado, forman un *complejo de adsorción* (Everett, D., 1972).

El fenómeno de adsorción difiere del de precipitación porque este último incluye la formación de una estructura molecular en tres dimensiones, incluso si esta estructura crece en una superficie (“precipitado superficial”) (Everett, D., 1972). Estos fenómenos son ejemplos de sorción, un término general usado cuando el mecanismo específico de retención a la superficie es desconocido. Existen varios mecanismos de sorción que involucran ambos procesos, químicos y físicos, que pueden ocurrir en la superficie de un mineral (Fig 1.1).

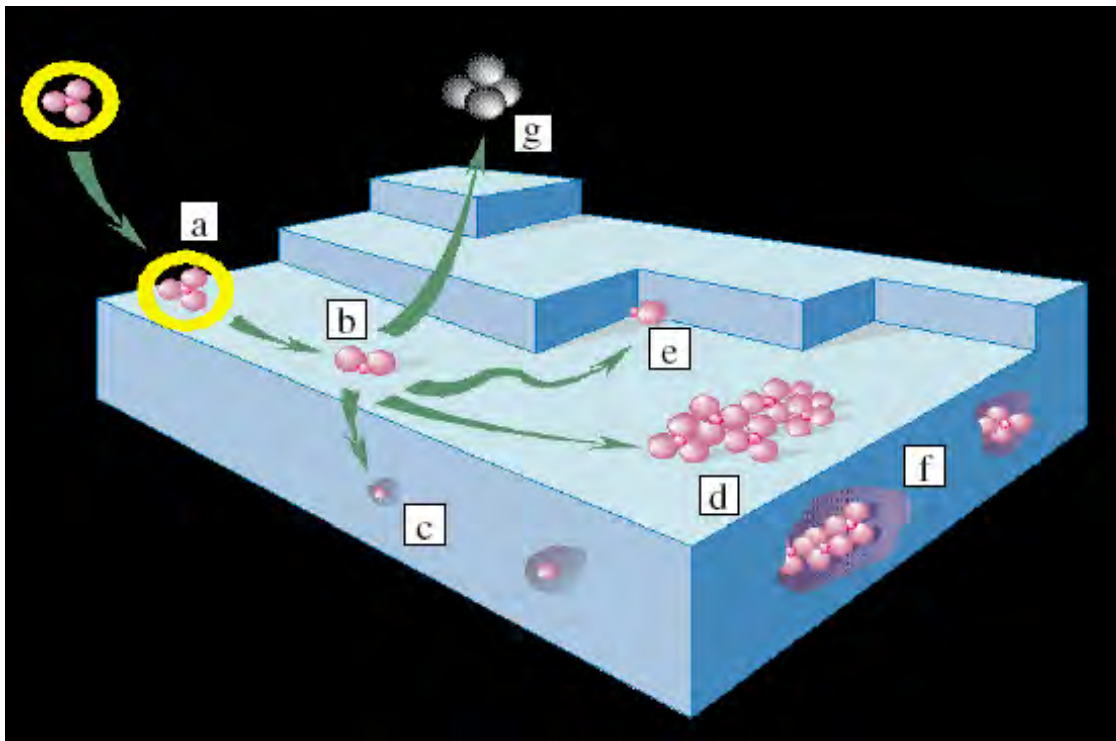


Figura 1.1. Varios mecanismos de sorción de un ión a la interfaz mineral / agua: (a) adsorción de un ión vía formación de un CEE; (b) pérdida de agua de hidratación y formación de un CEI; (c) difusión y sustitución isomórfica con el mineral; difusión lateral rápida con (d) la formación un polímero superficial o (e) adsorción en un saliente (el cual maximiza el números de enlaces del átomo). (f) Sobre el crecimiento de las partículas, los polímeros de la superficie terminan incrustados en la estructura reticular; (g) finalmente el ión adsorbido puede difundirse de regreso a la solución ya sea como resultado del equilibrio dinámico o como producto de reacciones redox en la superficie. (Tomada de Sparks, 2003).

Existen dos tipos de complejos superficiales que se pueden formar: el de esfera externa y el de esfera interna. La formación de un *complejo de esfera interna* ocurre cuando las especies químicas se enlazan directamente a la superficie con la no

intervención de moléculas de agua. Estos tipos de complejos superficiales están restringidos a iones que tienen una alta afinidad por los sitios superficiales e incluye iones adsorbidos específicamente que pueden unirse a la superficie a través de un enlace covalente o fuerzas electrostáticas fuertes. A pesar de que la formación de estos complejos implica la existencia de una especie adsorbato desolvatada, por lo general ésta se encuentra parcialmente solvatada por moléculas de agua que no intervienen en el enlace al sitio activo del adsorbente (Fig1.2).

Por otro lado, un *complejo de esfera externa* ocurre cuando las especies químicas no se enlazan directamente sino con intervención de una molécula de agua entre el grupo funcional superficial y el límite de la especie adsorbida (con una distancia entre la especie química y la superficie de adsorción mayor a 0.3 nm). Esta unión se da mediante fuerzas de van der Waals como puentes de hidrógeno.

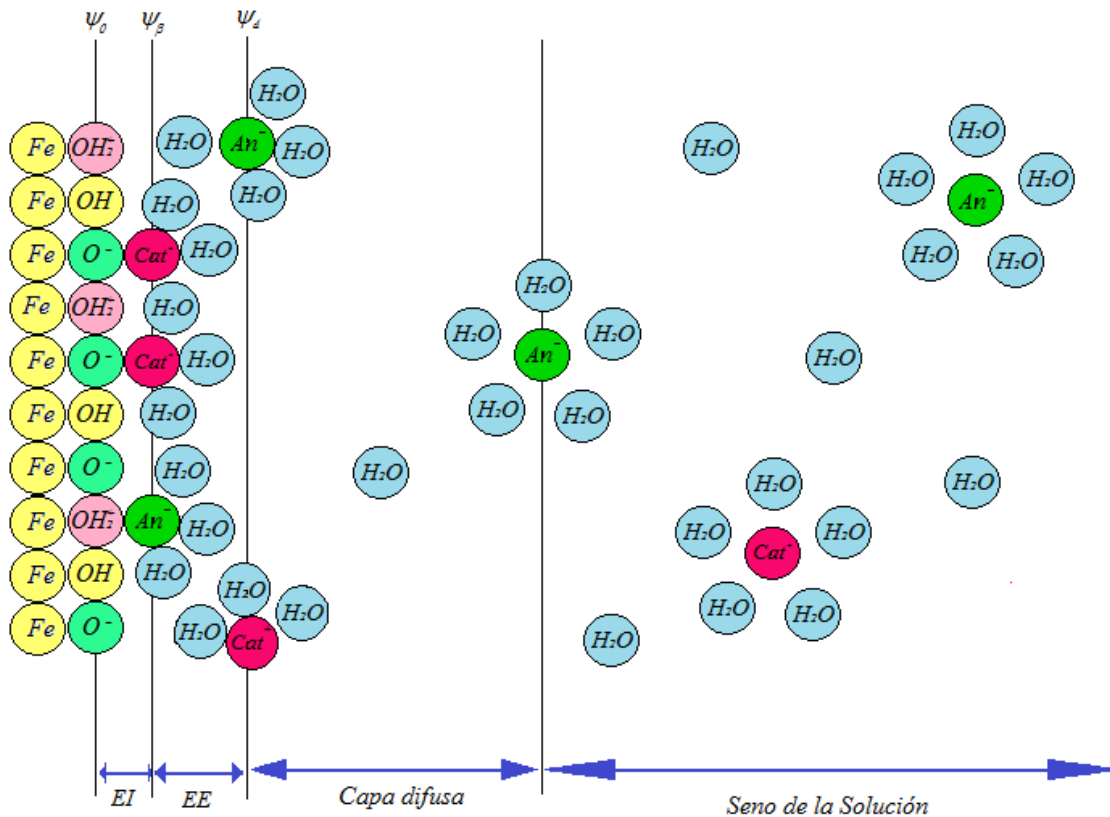


Figura 1.2. Ejemplos de complejos de esfera interna (EI), esfera externa (EE) y capa difusa.

Finalmente, se pueden adsorber iones en la llamada *capa difusa*, mediante fuerzas de atracción más fuertes, básicamente de naturaleza electrostática, por lo que el

adsorbato se encuentra a una distancia aún mayor que la que existe en un complejo de esfera externa (mayor a 0.6 nm) (Sposito, G., 1989), (Fig1.2).

Por lo general, los experimentos de adsorción se desarrollan en una secuencia de tres pasos esenciales: (1) *reacción* de un adsorbible con el adsorbente que se encuentra en contacto con una fase fluida de composición conocida, bajo condiciones de presión y temperatura controlada por un periodo de tiempo prescrito; (2) *separación* del adsorbente de la fase fluida después de la reacción entre el adsorbente y adsorbible, y (3) *cuantificación* de la sustancia química sometida a adsorción, tanto en la fase fluida sobrenadante, como en el adsorbente recién separado, pero además se debe verificar si se dieron reacciones superficiales no deseadas, como precipitación del adsorbible o la disolución del adsorbente, que modifiquen el proceso de adsorción (Sposito, G., 2004), por ejemplo: si la especie adsorbible es Pb(II), el adsorbente es goetita y la fase fluida es agua, la *reacción* se lleva a cabo cuando estos componentes se encuentran juntos en la solución, una vez que la reacción termina se procede a la *separación* del sólido de la solución y se *cuantifica* el plomo tanto en la solución, como en el sólido una vez disuelto.

1.1 Teoría de la Complejación Superficial

La formación de una interfaz entre el sólido y la fase fluida crea una asimetría en el entorno molecular de esa región. A pesar de que la carga en la totalidad de esta interfaz es neutra, existe una distribución de cargas que normalmente se describe según la teoría de doble capa eléctrica (EDL – por sus siglas en inglés) desarrollada por Gouy y Chapman en el siglo XX y modificada posteriormente por Stern.

Inicialmente, Gouy y Chapman describieron la distribución de los contraiones como un enjambre difuso formado por una doble capa plana. Posteriormente Stern separó la interfaz en dos capas. La primera consiste en una capa compacta de iones adsorbidos en la superficie (capa de Stern), mientras que la segunda consiste en una doble capa difusa. La separación de cargas induce a la creación de un potencial eléctrico a través de la interfaz partícula-agua (Davis, J.A., et. al., 1990).

1.2 Modelos de Complejación Superficial

Un modelo de complejación superficial (SCM – por sus siglas en inglés) es una herramienta usada indirectamente para definir las reacciones químicas y las constantes de equilibrio asociadas, responsables de la adsorción de compuestos. Además, si un mecanismo es conocido, como debe de ser identificado a través de una técnica espectroscópica, un SCM puede ser empleado para determinar la constante de equilibrio específica. Sin embargo, la verdadera utilidad de un SCM está asociada con su habilidad para predecir la distribución de una sustancia entre las fases adsorbidas y acuosas, asumiendo la validez de los mecanismos de retención y las constantes de equilibrio asociadas. Cuando un SCM es usado en combinación con los modelos que predicen la especiación acuosa y la solubilidad de los minerales, el producto resultante de la computación, es la distribución de una sustancia en una fase y entre fases, que debe parecerse detalladamente a la especiación actual de la sustancia (Langmuir, D. 1997).

Los complejos de adsorción se modelan basándose en la teoría de la doble capa, la cual toma un enfoque mecanístico y de escala atómica, puede ser usado para modelar y predecir estas observaciones. Ellos pueden considerar simultáneamente las propiedades importantes del sistema como cambios en el pH, formación de complejos acuosos, concentración de la fuerza iónica, y las propiedades ácido-base y complejantes de uno o más sitios en varias superficies sorbentes simultáneamente.

Varios SCM han sido desarrollados, particularmente desde finales de los años 70. Westall y Hool (1980) han mostrado que cualquiera de los estos modelos puede emplear el mismo conjunto de datos experimentales igualmente bien. A continuación nos enfocaremos a tres SCM disponibles para sistemas computacionales. Estos modelos son: el de capacitancia constante, de capa difusa, y el de triple capa.

1.2.1 Postulados generales y atributos de los tres modelos

Los SCM consideran a más de la fuerza iónica y las actividades iónicas acuosas, la teoría de la EDL. La teoría de la EDL asume que la carga superficial positiva o negativa de un sorbente en contacto con la solución genera un potencial electrostático que declina rápidamente lejos de la superficie del sorbente. La teoría de la EDL además asume que un exceso de contraiones (iones de carga opuesta a la fijada en la superficie) está presente cerca a la superficie en la EDL. Lejos de la superficie, la doble capa usualmente (no siempre) contiene un déficit de iones de la misma carga que la superficial (coiones), mientras a una gran distancia de la superficie, la solución tiene carga balanceada en cationes y aniones. Los SCM así consideran los procesos de adsorción en una forma relativamente más atomística y mecanística que los modelos simples.

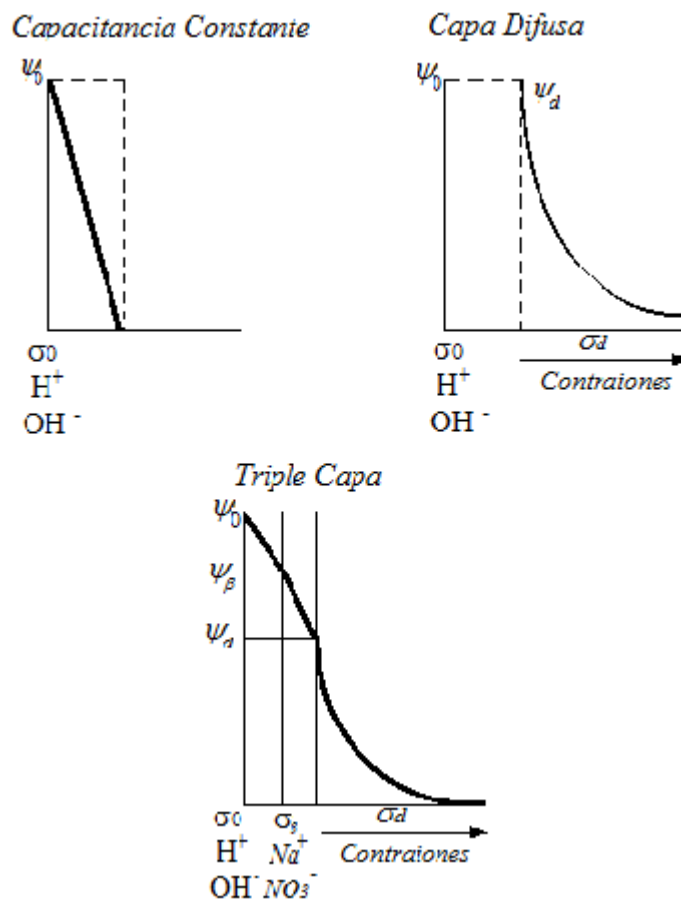


Fig. 1.3 Potencial de la interfaz que corresponde a cada uno de los modelos electrostáticos. (Tomado de Davis y Kent, 1990)

Algunas suposiciones comunes inherentes en los SCM incluyen:

- La superficie sorbente está compuesta de grupos funcionales específicos que reaccionan con los solutos para formar complejos superficiales (esfera interna, complejos verdaderos, o pares iónicos) en una forma análoga a la formación de complejos acuosos en la solución.
- La complejación superficial y las reacciones de ionización pueden ser descritas con ecuaciones de acción de masas, corregidas con efectos electrostáticos usando la teoría de la doble capa eléctrica.
- La carga superficial (σ) y el potencial eléctrico (ψ) se generan de las reacciones que involucran a grupos funcionales.
- Las constantes de enlace aparentes determinadas por las ecuaciones de ley de masas son parámetros empíricos relacionados con las constantes termodinámicas (también llamadas constantes intrínsecas) mediante coeficientes de actividad de las especies superficiales.

Allison et al. (1991) afirma que “la diferencia de actividad entre los iones cerca la superficie y los que se encuentran más lejos, es el resultado del trabajo eléctrico en mover los iones a través de la superficie cargada y la solución”. El cambio de actividad de un ión movido desde la superficie a la solución está descrito por la teoría de la EDL con una expresión exponencial de Boltzmann

$$\left(X_s^z\right) = \left(X^z\right) \left[e^{-\psi F / RT}\right]^z$$

En el cual z es la carga de ion X , $\left(X_s^z\right)$ es la actividad del ion X de carga z cerca a la superficie, $\left(X^z\right)$ es la actividad correspondiente de X en la solución inafectada por la superficie, $e^{-\psi F / RT}$ es el factor de Boltzmann (adimensional), ψ es el potencial en V en el plano de adsorción.

Los SCM difieren entre sí en cómo se conceptualiza la estructura de la doble capa y se describe los cambios en el potencial superficial y la carga de la superficie desde la superficie a la fase de sorbente de la solución. Los modelos hacen diferentes suposiciones con respecto a la posición de las especies adsorbidas, las cuales son consideradas *adsorbidas específicamente* si se localizan en la superficie del sorbente. Los iones H^+ y OH^- se supone que están adsorbidos específicamente en los tres modelos. En los modelos de capacitancia constante y de capa difusa, todas las especies adsorbidas son consideradas específicamente adsorbidas en el plano cero, y la adsorción de iones electrolitos individuales es ignorada. El modelo de triple capa, sin embargo, puede asignar especies adsorbidas ya sea a un plano cero o a un plano de mayor distancia (plano β) y considera la adsorción de iones electrolito.

Los cationes metálicos en la superficie del sólido sorbente están simbolizados como S . Las superficies minerales exhiben un comportamiento anfótero, este comportamiento es a menudo atribuido a la dominancia sucesiva de las especies superficiales SOH_2^+ , SOH y SO^- con el incremento de pH. En los tres modelos las reacciones de protonación y desprotonación se las escribe:



Donde H_s^+ representa al ión hidrógeno de la superficie. Las correspondientes expresiones de acción de masas y sus constantes intrínsecas son:

$$\frac{1}{K_{a1}^{int}} = \frac{[SOH_2^+]}{[SOH][H_s^+]} \quad (1.3)$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{[SO^-][H_s^+]}{[SOH]} \quad (1.4)$$

El valor de H_s^+ , el cual no puede ser medido directamente, se asume se relaciona con el H^+ de la solución mediante el factor de Boltzmann

$$[H_s^+] = [H^+] \exp(-\psi_o F / RT) \quad (1.5)$$

La expresión puede ser sustituida por H_s^+ en el cociente de acción de masa así:

$$\frac{1}{K_{a1}^{int}} = \frac{[SOH_2^+]}{[SOH][H^+] \exp(-\psi_o F / RT)} \quad (1.6)$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{[SO^-][H^+] \exp(-\psi_o F / RT)}{[SOH]} \quad (1.7)$$

Los términos del factor de Boltzmann pueden ser considerados equivalentes a los coeficientes de actividad para los procesos de sorción. Los tres modelos asumen que los protones son adsorbidos a la superficie del sorbente y ψ_o es el potencial de esta superficie, con el potencial de la solución supuesto cero.

Para una superficie de óxido en el cual H^+ y OH^- son los únicos iones adsorbidos específicamente, al pH del punto cero neto de carga protónica o pH_{PCNCP} el potencial superficial neto y la carga superficial neta es en ambos cero ($\psi_o = \sigma_o = 0$) y $[SOH_2^+] = [SO^-]$. Así a el pH_{PCNCP} la ecuación es:

$$pH_{PCNCP} = 0.5(pK_{a1}^{int} + pK_{a2}^{int}) \quad (1.8)$$

De acuerdo, los valores de pK_{a1}^{int} y pK_{a2}^{int} debe ser igual a las unidades pK arriba y abajo del pH_{PCNCP} .

Las expresiones de la constante intrínseca escrita en términos de la función de Boltzmann y correspondiendo a las reacciones hipotéticas de protonación y deprotonación, se escribe así:

$$SOH + H^+ + \exp(-\psi_o F / RT) = SOH^+ \quad (1.9)$$

$$SOH - H^+ - \exp(-\psi_o F / RT) = SO^- \quad (1.10)$$

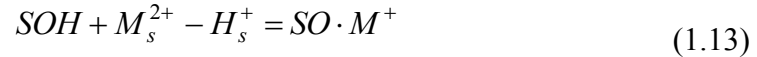
Un enfoque similar se toma con cationes metálicos y aniones adsorbidos. Así, para el catión M^{2+} la reacción se puede escribir:



Asumiendo la adsorción de M^{2+} en el plano cero, entonces $[M_s^{2+}] = [M^{2+}] (e^{-\psi_o F / RT})^2$. La medida $[M_s^{2+}]$ es inmedible y puede ser eliminada por sustitución con la constante intrínseca.

$$K_{M^{2+}}^{\text{int}} = \frac{[SO \cdot M^+]}{[SO^-][M^{2+}] \exp(-\psi_o F / RT)^2} \quad (1.12)$$

La adsorción de M^{2+} a menudo se escribe como intercambio de protón



Después de la sustitución del factor de Boltzmann, la expresión de la constante intrínseca es:

$$* K_{M^{2+}}^{\text{int}} = \frac{[SO \cdot M^+][H^+] \exp(-\psi_o F / RT)}{[SO^-][M^{2+}] \exp(-\psi_o F / RT)^2} = \frac{[SO \cdot M^+][H^+]}{[SO^-][M^{2+}] \exp(-\psi_o F / RT)} \quad (1.14)$$

Para lo cual su reacción equivalente es:

$$* K_{M^{2+}}^{\text{int}} = K_{a2}^{\text{int}} \cdot x K_{M^{2+}}^{\text{int}} \quad (1.15)$$

1.2.2 Modelos de capa difusa y capacitancia constante

El origen y la historia de los modelos de capa difusa y de capacitancia constante ha sido bien documentado por Davis y Kent (1990). Representado esquemáticamente para los dos modelos, en la Fig 1.4 están localizados los iones adsorbidos y asumió las relaciones carga-potencial en la doble capa. El modelo de la doble capa asume que los potenciales medidos en al plano cero y el plano de la capa difusa son iguales, o $\psi_o = \psi_d$. En ambos modelos, todo el balance de carga de la solución dicta que la carga debida a la superficie y sus especies adsorbidas (σ_o), más la contribución de los iones en la capa difusa (σ_d), debe ser igual a cero, o $\sigma_o + \sigma_d = 0$.

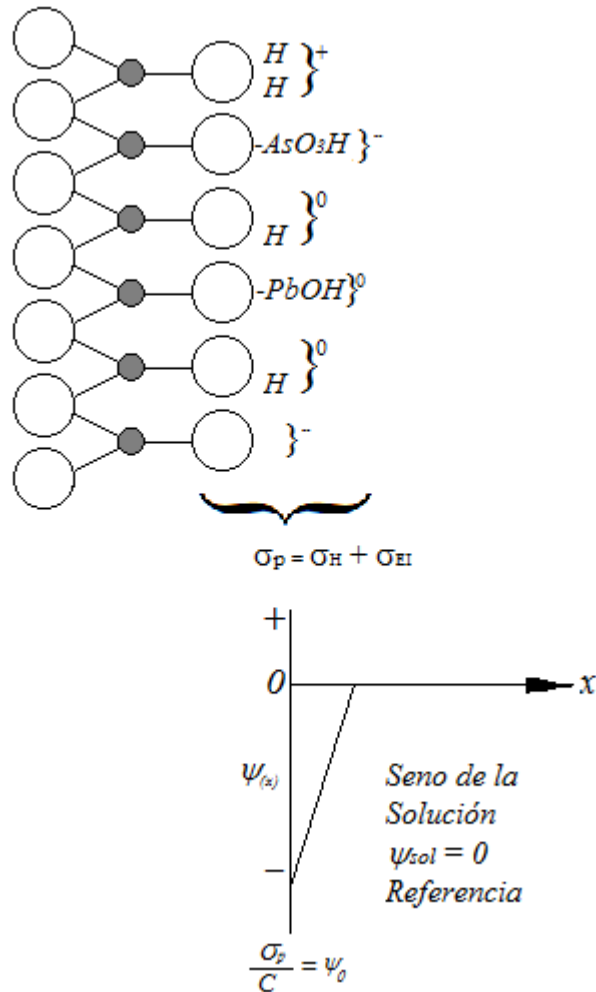


Fig 1.4 Interfaz sólido-solución de un oxi-hidróxido metálico que describe el modelo de capacitancia constante (Tomada de Essington, M., 2004).

La figura 1.4 muestra que H^+ y OH^- están adsorbidos específicamente en los sitios superficiales en el plano cero para ambos modelos. Otras especies adsorbidas también se asumen que ocupan el plano cero. Con los sitios superficiales protonados y desprotonados simbolizados como SOH_2^+ , SOH y SO^- , un catión adsorbido específicamente M^{2+} y un anion A^{2-} puede ser representado como SOM^+ , y SOH_2A^- . La carga superficial, la cual por supuesto omite el SOH sin carga, entonces es igual:

$$\sigma_o = \frac{F}{S_A C_S} ([SOH_2^+] + [SOM^+] - [SO^-] - [SOH_2A^-]) \quad (1.16)$$

En el modelo de la doble capa, asumiendo la teoría de Gouy-Chapman para un electrolito simétrico de carga z y a 25°C , la densidad de carga, σ , a alguna distancia lejos de la superficie, está dada por:

$$\sigma_o = 0.1174I^{1/2} \sinh\left(\frac{z\psi F}{2RT}\right) \quad (1.17)$$

En la cual, para potenciales superficiales bajos ($\psi < 25\text{mV}$) reduce a $\sigma = 2.5I^{1/2}\psi$. La densidad de carga puede ser obtenida de la relación

$$\Gamma_o = [\sigma_o \times S_A \times C_S] / F \quad (1.18)$$

Dzombak y Morel (1990) ha publicado un tratamiento exhaustivo del modelo de doble capa, incluyendo una compilación de medias estimadas de las constantes intrínsecas de la adsorción de 20 cationes divalentes y 14 aniones en ferrhidrita.

El modelo de capacitancia constante puede ser visto como un caso especial del modelo de doble capa que aplica las condiciones de potencial superficial bajo ($<25\text{mV}$) y una fuerza iónica alta y constante. Para cada condición de carga superficial versus relaciones de potencial en la ecuación 1.17 se reduce a

$$\sigma_o \approx C\psi_o \quad (1.19)$$

Para optimizar un modelo de capacitancia constante ajustado a datos de adsorción medidos a diferentes fuerzas iónicas, es necesario ajustar los valores de la capacitancia.

Teóricamente, las constantes intrínsecas en el modelo de capacitancia constante aplican sólo a un fijo o estrecho intervalo de composición de electrolitos y de fuerzas iónicas. Todas las especies adsorbidas, incluyendo H^+ y OH^- , se asumen que son adsorbidas específicamente encontrándolas así en el plano cero. El modelo ha sido aplicado a la adsorción de cationes metálicos de transición, incluyendo Cd^{2+} , Pb^{2+} , y borato y fosfato, en oxi-hidróxidos de aluminio, hierro y silicio (Davis y Kent 1990; Brady 1992). El modelo de capacitancia constante ha sido usado para describir los datos de adsorción a bajas fuerzas iónicas para las condiciones a las que no son equivalentes con el modelo de doble capa.

1.2.3 Modelo de triple capa

Este modelo fue desarrollado por Davis et al. (1978) y Davis y Leckie (1978, 1980). El modelo es más versátil que el de doble capa y el de capacitancia constante ya que permite la observación de la adsorción de algunas especies que involucran enlaces químicos fuertes, mientras otras experimentan atracciones electrostáticas con la superficie, relativamente débiles. Existe evidencia reciente de que las especies fuertemente adsorbidas, como iones divalentes de metales de transición, y seleniatos, arsenatos, y fosfatos, están localizados en el plano de la superficie del sorbente. Débilmente adsorbidos los cationes alcalinos y alcalinotérreos y halogenuros, nitrato, y carbonatos están posicionados en el plano β , más lejos de la superficie (Davis y Kent 1990). La superficie de enlace de las especies fuertemente adsorbidas se asume comparable con el enlace que se experimenta para cationes acuosos y ligandos en complejos de esfera interna en solución. Las especies adsorbidas en el plano β , separadas de la superficie por aguas de hidratación y por las especies adsorbidas en el plano cero, son enlaces superficiales de amplio intervalo, con fuerzas de coulomb débiles. Cada enlace es equivalente a los que experimentan los iones que forman pares iónicos acuosos o complejos de esfera externa. Como una guía de las posiciones donde se adsorben las especies en la doble capa, se ha sugerido que cuando la adsorción es independiente de la fuerza iónica (como es la adsorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} en α -FeOOH, por ejemplo) las especies adsorbidas ocupan el plano cero. Al contrario, si la adsorción depende de la fuerza iónica indica que el ión adsorbido está localizado en el plano β (Smith y Jenne, 1991).

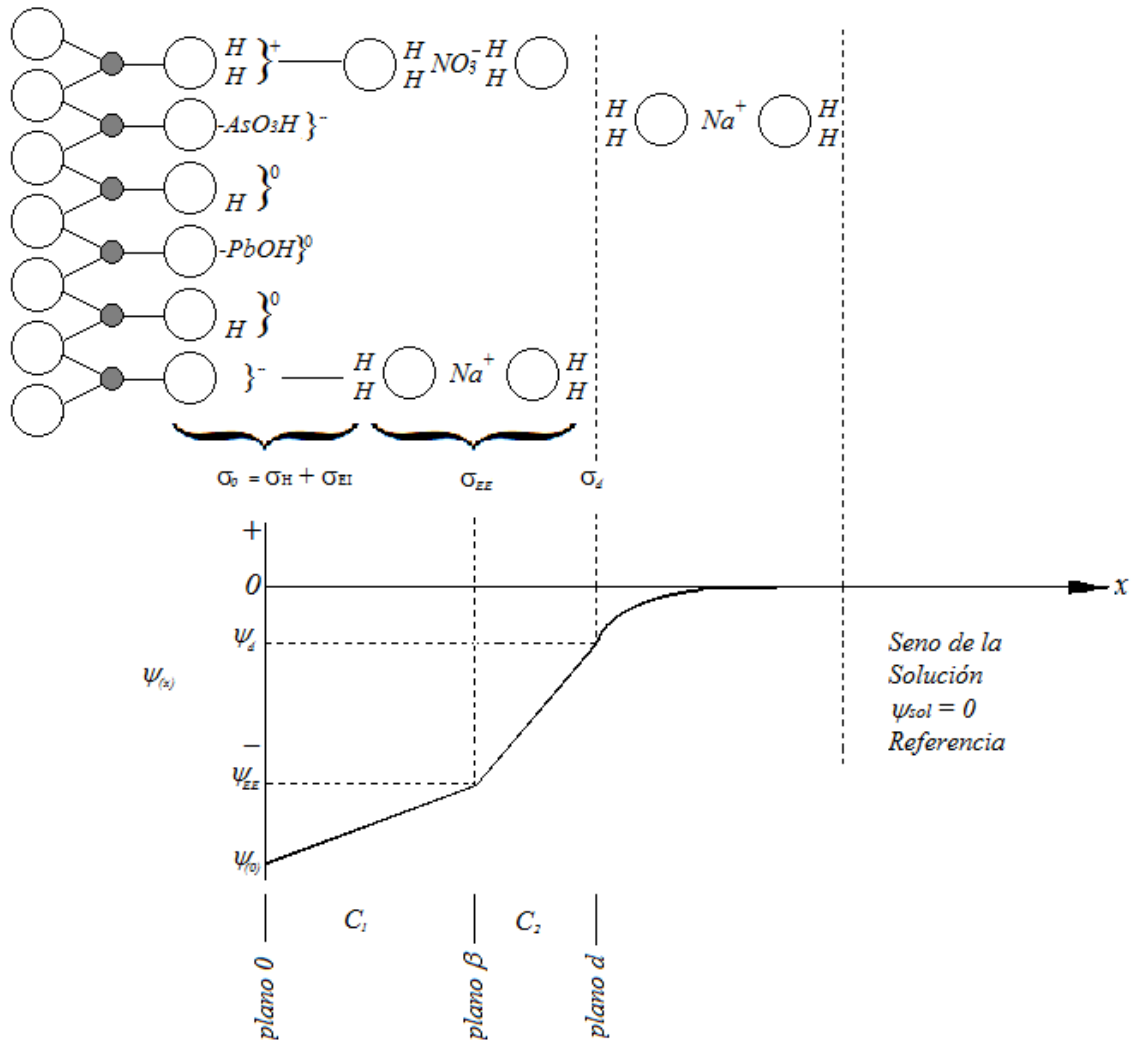


Fig 1.5 Interfaz sólido-solución de un oxi-hidróxido metálico que describe el modelo de triple capa (Tomada de Essington, M., 2004).

El modelo de triple capa asume que sólo H^+ y OH^- ocupan el plano cero con todas las otras especies adsorbidas posicionadas en el plano β . Asumiendo que $n=2$, la carga neta superficial en el plano cero será igual a

$$\sigma_o = \frac{F}{S_A C_S} ([SOH_2^+] + [SOH_2A^-] - [SO^-] - [SOM^+]) \quad (1.20)$$

La ecuación del balance de carga para el plano cero ignora las especies A^{2-} y M^{2+} en el plano β y considera sólo las especies del plano cero a las cuales estos iones son adsorbidos, más la adsorción de los sitios incompletos (sitios SO^-) y los sitios ocupados

por protones adsorbidos específicamente (sitios SOH_2^+). Con A^{2-} y M^{2+} asignados al plano β , la carga neta de este plano está dada por

$$\sigma_{\beta} = \frac{F}{S_A C_S} (2[\text{SOM}^+] - 2[\text{SOH}_2\text{A}^-]) \quad (1.21)$$

La carga neta está escrita en términos de los tres iones libres, puesto que se encuentran como tales en el plano β . El balance total de cargas requiere que

$$\sigma_0 + \sigma_{\beta} + \sigma_d = 0 \quad (1.22)$$

El modelo de triple capa denomina capacitancias C_1 y C_2 , correspondientes a las zonas entre los planos cero y entre los planos beta y d, respectivamente. Las capacitancias están relacionadas con la carga neta y los potenciales en estos planos a través de las expresiones

$$\sigma_0 = \text{C}_1(\psi_0 - \psi_{\beta}) \quad (1.23)$$

$$\sigma_{\beta} = \text{C}_1(\psi_{\beta} - \psi_0) - \text{C}_2(\psi_{\beta} - \psi_d) \quad (1.24)$$

$$\sigma_d = \text{C}_2(\psi_d - \psi_{\beta}) \quad (1.25)$$

Usualmente C_2 se asume constante 0.2 F m^{-2} , con los valores de C_1 y K^{int} ajustados para optimizar el arreglo del modelo de triple capa a datos empíricos de adsorción.

En el presente trabajo empleamos el modelo de triple capa, ya que fue desarrollado para ser válido con cualquier fuerza iónica, y a través de este modelo se encontraron los valores de las constantes de adsorción de los sistemas binarios usados para describir el comportamiento del sistema goetita/As(V)/Pb(II)/ CO_3^{2-} (Villalobos, M. & Perez-Gallegos, A., 2008). A continuación se describirán el funcionamiento del programa empleado para estudiar este sistema, MINEQL+ 4.5 y las generalidades del arsénico y plomo, que son los dos elementos contaminantes en estudio.

2. MINEQL+ 4.5

El programa computacional, llamado MINEQL+ versión 4.5, es un sistema generalizado de modelación de equilibrio químico, el cual incluye opciones de modelación en procesos acuosos como la disolución/precipitación de un compuesto químico, titulación a pH fijo, titulación ácido/base o una reacción de óxido-reducción, así como procesos de adsorción y de interacciones con ácidos húmicos, permitiéndonos la determinación de las especies presentes en los sistemas (Schecher, W. y McAvoy, D., 1990).

2.1 Metodología general del programa

La metodología general del programa no ha sido cambiada desde su publicación original (Westall et al., 1976). El programa usa las concentraciones iniciales de las especies para los cálculos (ingresado por el usuario), por lo que, MINEQL+ es un programa impulsado por los datos, no por programación. En el escenario más simple, se crea mediante la selección de sistemas de componentes químicos de un menú, seguido de un escaneo de la base de datos termodinámicos, para terminar con la ejecución del cálculo. Sin embargo, MINEQL+ también proporciona herramientas para que se pueda tomar el control de los datos de su reacción, crear una base de datos termodinámicos personal, realizar valoraciones de síntesis y proceso automático de muestras múltiples (como los datos de campo).

MINEQL+ obtiene su energía de dos fuentes: en primer lugar, su motor numérico es una versión modificada de la versión original de MINEQL+ desarrollada en el MIT a mediados de 1970. Este método numérico se ha convertido en el estándar para muchos otros modelos de equilibrio químico. En segundo lugar, MINEQL+ utiliza una base de datos termodinámicas que contiene toda la base de datos USEPA MINTEQA2.

El programa usa las constantes de equilibrio para las reacciones relevantes, sin tomar en cuenta las restricciones del balance de masas, para encontrar la solución del

sistema de ecuaciones que define el sistema estudiado. El programa asigna un valor de las concentraciones en solución de las especies presentes para iniciar la iteración. Durante las subsecuentes iteraciones la solución es “perfeccionada” hasta que el balance de masas para cada componente esté satisfecho. Cuando están presentes sólidos, las especies en solución deben estar en equilibrio con la fase(s) de sólido presente. En este caso, el balance de masas para todos los componentes debe estar especificado y no pueden exceder los productos de solubilidad (el procedimiento para modelar los procesos considerados en este estudio se detallan en el Anexo A).

Matemáticamente, consideraciones simultáneas de todas las restricciones del balance de masas resultan en un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales, las cuales son resueltas con el método iterativo de Newton- Raphson. Para cada iteración se origina el Jacobiano del sistema y las ecuaciones lineales obtenidas son resueltas usando el método de eliminación-sustitución Gaussiana.

3. ELEMENTOS ESTUDIADOS: Generalidades

3.1 Arsénico

El arsénico se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, con mayor frecuencia en forma de sulfuros o arseniatos metálicos. El arsénico se encuentra en fuentes de agua de consumo humano por la disolución natural de los minerales y minas. (World Health Organization, 2006). La contaminación por arsénico y metales pesados es un grave problema alrededor de áreas de extracción de metales debido a las sustancias químicas derramadas que ayudan a la solubilidad de los contaminantes y a su movilidad. El arsénico y los metales pesados han sido también contaminantes provenientes de la extracción de minerales metálicos y de efluentes industriales (Ko, I., 2005). La exposición a arsénico y algunos metales provoca efectos tóxicos para los humanos, tales como cáncer, afecciones al tracto gastrointestinal y respiratorio, al sistema cardiovascular, al sistema nervioso, riñones, vejiga, hígado y piel, además problemas inmunológicos y mutagénicos (Riveros, P. A. et. al., 2001).

Las fuentes de arsénico en el medio ambiente son naturales (emisiones volcánicas, minerales) y antropogénicas (las actividades mineras, el uso de combustibles fósiles y de pesticidas arsenicales) (Wang, S. et. al., 2006). El arsénico puede estar presente en cuatro diferentes estados de oxidación: (-III), (0), (III), y (V). Incluso si la especiación de arsénico está fuertemente influenciada por las condiciones redox, en las aguas superficiales las formas oxidadas As(III) y As(V) son las más generalizadas. En los suelos, el arseniato [As(V)] es la forma predominante, en virtud de las condiciones de oxidación (Mamindy-Pajany, Y. et. al., 2009).

La movilidad y la toxicidad del arsénico dependen de su especiación. Las especies de As(V) son menos solubles y tóxicas, en comparación con la forma reducida As(III). La movilidad del arsénico en el medio ambiente es dependiente de su interacción con los óxidos de metal. El enlace del arsénico a diferentes fases sólidas vía complejos superficiales está bien documentado en la literatura (De Vitre, R. et. al., 1991). Entre las especies de arsénico, el arseniato es el que se une más fuertemente a los óxidos de hierro y de manganeso en comparación con las especies As(III). Se sabe que los mecanismos de enlace son dependientes del pH y del potencial redox del medio ambiente.

Otro mecanismo de inmovilización del arsénico es el de precipitación. En investigaciones anteriores se ha encontrado que el arsénico en su estado de oxidación (V) puede precipitarse como $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ y CaHAsO_4 . La formación de los compuestos insolubles está controlada por las condiciones de oxidación-reducción del medio ambiente, así como el pH y, además de la presencia de componentes del sistema capaces de reaccionar con el arsénico y formar especies insolubles (Navarro, P. et. al., 2004). En suelos contaminados con residuos minero metalúrgicos se ha encontrado que a su vez, poseen altas concentraciones de metales pesados como plomo, cobre y zinc, revelando la formación de arseniatos metálicos muy insolubles, como un fenómeno predominante sobre el de adsorción (Villalobos, et. al., 2010)

Considerando riesgo representado por la movilidad del arsénico, principalmente en tratamientos fisicoquímicos y biológicos que han sido aplicados en sedimentos contaminados. Los tratamientos más comunes empleados para remediación son los tratamientos térmicos, bioremediación, lavado, solidificación/estabilización, etc. (Mamindy-Pajany, Y. et. al., 2009).

3.2 Plomo

El plomo es un metal suave, extraído de minerales de bajo costo y ampliamente utilizado en la fabricación de muchos productos de consumo tales como tuberías, partes de automóviles, equipos electrónicos, baterías, pigmentos y blindaje contra la radiación. Se puede encontrar en todo el entorno en el suelo, aire, agua, productos de consumo y alimentos, puede entrar en los organismos vivos por medio de la alimentación, respiración, o por absorción por la piel. A pesar de que se encuentra naturalmente en el medio ambiente, las concentraciones significativas de plomo en los organismos vivos pueden dar lugar a la intoxicación por plomo. Además, los niños y el desarrollo del feto pueden estar en riesgo incluso a niveles mucho más bajos que los niveles para los cuales es nocivo en adultos.

El plomo se acumula en el medio ambiente por residuos mineros y por desechos de tratamiento de pinturas, gasolinas, soldaduras (Bryant, S.D., 2004), también una de las mayores fuentes de contaminación de plomo antropogénico es la industria de la fundición (Romero, F. M. et. al., 2008).

El diagnóstico de una persona con intoxicación por plomo es difícil porque la sintomatología es multisistémica: astenia, dolor abdominal, irritabilidad, náusea, vómitos, pérdida de peso, cefalea, anemia, neuropatía periférica, entre otros. Afecta al sistema nervioso central y periférico, al tracto gastrointestinal, al sistema cardiovascular y reproductivo (Valdivia, M., 2005).

Existen varios procedimientos de estabilización del plomo siendo los más importantes la adsorción a óxidos de hierro y la precipitación mediante control de pH (a un pH mayor a 6 el plomo precipita y se inmoviliza). En varios sistemas naturales estos fenómenos ayudan a la disminución de la concentración de plomo de manera natural en el ambiente, por ejemplo: podemos tener un circuito en el cual el plomo lixiviado (resultante de la interacción de la galena con ácido carbónico y oxígeno disuelto en el agua lluvia) puede migrar a pH ácido, sin embargo a medida que sube el pH, el plomo va quedando fijo como catión adsorbido en goetita, y cuando se supera un pH de 6, todo el plomo ha sido retenido. A su vez, la goetita puede haberse generado a partir de la precipitación de Fe^{3+} que venía con el drenaje ácido de mina a lo largo de un curso fluvial a medida que el pH aumenta. Esa goetita a su vez es capaz de capturar al plomo proveniente de la lixiviación de la galena. Mientras más alto sea el pH, tendremos más goetita a lo largo del curso fluvial (disminuye la solubilidad del Fe^{3+}), y mientras más goetita (y mayor pH), mayor adsorción de plomo por parte de la primera (Fig. 1.6).

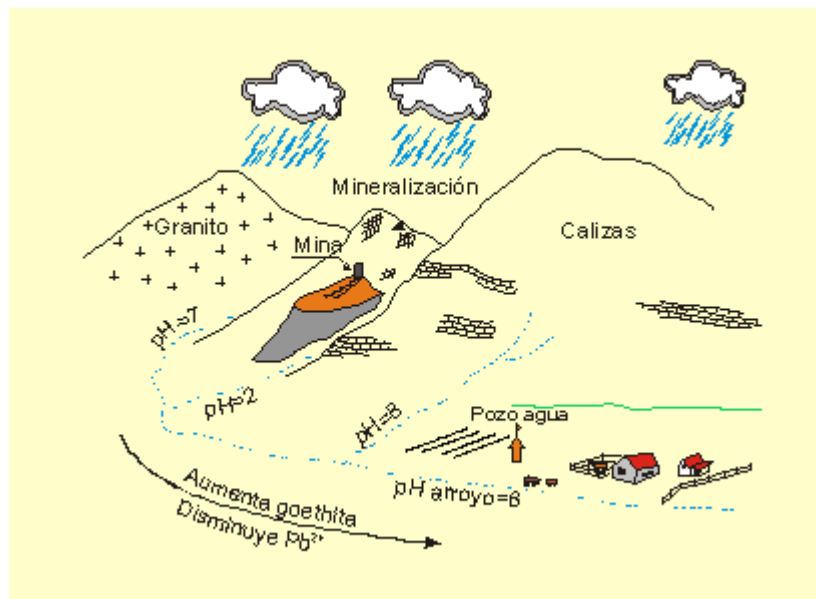


Figura 1.6 Esquema de movilidad del Pb en función del pH y de la presencia de goetita en el medio fluvial afectado por actividades mineras (Tomada de <http://www.uclm.es/users/higuera/mam/MMAM5.htm>).

3.3 Especiación de As(V) en Suelos Contaminados

A pesar de que se conocen los diversos procesos de inmovilización de contaminantes, los más estudiados son los que se refieren a adsorción de éstos a óxidos metálicos, ya que se consideraba que éste era el proceso que se daba de manera preferencial. Sin embargo, en investigaciones posteriores se ha encontrado que la movilidad del arsénico es controlada por su solubilidad mediante la formación de arseniatos sólidos de Pb, Pb-Cu y Ca, así como la retención mediante calizas ya sea como adsorción o coprecipitación (Romero, F.M. et al., 2004 y 2006). La relación relativamente baja entre el hierro de los minerales y el arsénico, y las relaciones altas metal/As favorecen los procesos de precipitación y no la adsorción de arsénico sobre los óxidos de hierro (Villalobos, M. et. al. 2010).

Se ha informado que en suelos contaminados en ciudades del norte y centro de México que la relación en peso más alta de Pb / As es 4.38, que corresponde a una relación molar igual a 1.58 y su relación en peso más baja es de 0.92, que corresponde a una relación molar de 0.33. La relación en peso de As / Fe más alta encontrada es 0.24, que corresponde a una relación molar de 0.17, mientras que la relación en peso más baja encontrada es 0.0056, que corresponde a una relación igual a 0.004. Es por esta razón que en la presente investigación se abarcan los intervalos, encontrados en condiciones naturales, para identificar el fenómeno predominante en estas condiciones, y conocer si la atenuación natural de arsénico encontrada se debe a fenómenos de precipitación o de adsorción.

MATERIALES Y MÉTODOS

1. Modelaciones Termodinámicas con MINEQL+4.5

Para aplicar los modelos termodinámicos al sistema en estudio se empleó el programa MINEQL+ versión 4.5 (Schecher y McAvoy, 2003), cuya base de datos fue actualizada con las constantes de formación de arseniatos (Villalobos et al., 2010). En la tabla 2.1 se muestran las constantes actualizadas que se emplearon para modelar los sistemas en estudio.

Tabla 2.1 Constantes de formación empleadas actualizadas en la base de datos MINEQL+ (tomadas de Villalobos et al., 2010)

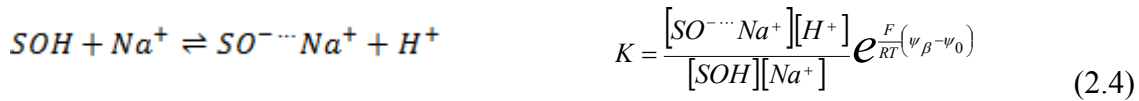
NOMBRE	FÓRMULA	Log K_f
<i>SÓLIDOS</i>		
Schultenita	PbHAsO ₄	23.97
Hidroximimetita	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ OH	62.12
Escorodita	FeAsO ₄ .H ₂ O	25.83
<i>COMPLEJOS ACUOSOS</i>		
	PbHAsO ₄ ⁰	14.03
	PbH ₂ AsO ₄ ⁺	19.73

Puesto que el objeto de esta investigación es conocer qué sucede tanto con el proceso de adsorción, como con el de precipitación, fue necesario incluir en el programa las constantes de formación de complejos de adsorción de arsénico, plomo y carbonatos informados por Salazar-Camacho y Villalobos (2010). A continuación se muestran las reacciones generales que se consideran en la interfaz mineral-sólido/solución acuosa y las expresiones de sus constantes de equilibrio (los valores correspondientes a cada una de las constantes se muestran en la tabla 2.2):

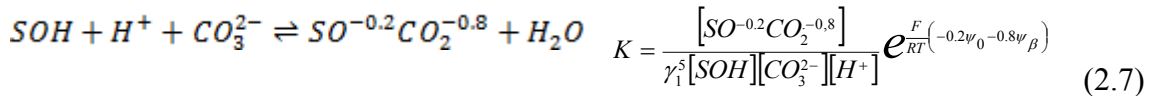
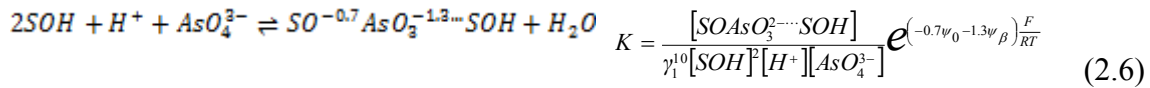
Reacciones ácido-base:



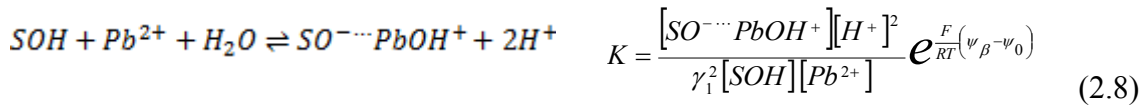
Reacciones de complejación de electrolitos:



Reacciones de complejación de esfera interna:



Reacciones de complejación de esfera externa:



Además, las ecuaciones de formación de todas las especies acuosas, sólidas y gaseosas presentes en el sistema bajo estudio se encuentran dentro de la base de datos del programa MINEQL+ (ver Anexo B), así como los valores de sus constantes de formación.

Tabla 2.2 Valores de constantes de formación de los complejos superficiales estudiados (Adaptadas de Salazar-Camacho y Villalobos, 2010).

REACCIÓN	LOG K
$SOH + H^+ \rightleftharpoons SOH_2^+$	7.2
$SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+$	-11.2
$SOH + H^+ + NO_3^- \rightleftharpoons SO_2^+ \cdots NO_3^-$	8.68
$SOH + Na^+ \rightleftharpoons SO^- \cdots Na^+ + H^+$	-9.82
$SOH + H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons SO^{-0.2}CO_2^{-0.8} + H_2O$	12.85
$SOH + Pb^{2+} \rightleftharpoons SOPb^+ + H^+$	0.691
$SOH + Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons SO^- \cdots PbOH^+ + 2H^+$	-10.4
$2SOH + H^+ + AsO_4^{3-} \rightleftharpoons SO^{-0.7}AsO_3^{-1.3} \cdots SOH + H_2O$	21.2

Otros parámetros requeridos por el modelo son: dos capacitancias eléctricas (C_1 y C_2) y densidades de sitios superficiales (n_s) en función de las caras específicas expuestas de los cristales de cada mineral. Los datos empleados en esta investigación se muestran a continuación:

Tabla 2.3 Parámetros superficiales empleados en las modelaciones termodinámicas.

PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES
C_1	0.729	F m ⁻²
C_2	0.200	F m ⁻²
Área superficial	94	m ² g ⁻¹
Concentración de sólidos	0.2	g L ⁻¹
Fuerza iónica	0.01	mol L ⁻¹
Log Pco ₂	-3.5	Log (atm)
Densidad de sitios	6.25	sitios nm ⁻²

2. Parte Experimental

2.1 Reactivos

Todos los reactivos empleados para el desarrollo del trabajo experimental son grado analítico y sus fuentes se muestran en la tabla 2.4:

Tabla 2.4 Reactivos empleados en los experimentos de sorción-precipitación.

Reactivo	Casa Comercial	Característica
Hidróxido de Sodio	J. T. Baker	98.8%
Arseniato monoácido de sodio heptahidratado	Merck	98.5%
Nitrato de plomo	J.T. Baker	99.3%
Yoduro de Potasio	J.T. Baker	100%
Borohidruro de Sodio	J.T. Baker	98%
Ácido Clorhídrico	J.T. Baker	36.5-38%
Nitrato de Sodio	Sigma Aldrich	≥ 97%
Ácido Nítrico	J.T. Baker	64.7%
Estándar As(V) al 2% en HCl	High Purity Standards	1000 mg L ⁻¹
Estándar Pb(II) al 2% en HNO ₃	High Purity Standards	1000 mg L ⁻¹
Estándar Fe(II) al 2% en HNO ₃	High Purity Standards	1000 mg L ⁻¹
Solución Amortiguadora pH4	J.T. Baker	Biftalato de Potasio
Solución Amortiguadora pH7	J.T. Baker	Fosfato de Sodio y Potasio
Solución Amortiguadora pH10	J.T. Baker	Borato de Potasio
Agua de alta pureza	Nanopura	Conductividad: 17.3MΩ.cm

2.2 Materiales

Los materiales empleados en la parte experimental de esta investigación se describen a continuación:

Como reactor se emplearon frascos de polipropileno de 250 mL de capacidad (Nalgene 3140-0250). Para poder distinguir entre los procesos de precipitación y de adsorción fue necesario emplear una membrana tubular de diálisis de celulosa regenerada marca SPECTRA/POR 7 cuyas características son: un diámetro de 2.04cm, una relación volumen/longitud de 3.3 mL cm^{-1} , se mantiene preservada en solución de azida de sodio al 0.1% en peso y deja pasar moléculas con un peso molecular de 8000da (Spectrum Laboratories Inc.), es decir presentan un tamaño de poro de 3nm (<http://www.spectrapor.com/dialysis/PoreSize.html>).

Además se emplearon barras de agitación cubiertas de teflón de 1 pulgada de largo por $\frac{1}{4}$ de pulgada de ancho (Cole-Parmer Instrument Co), para mantener una agitación constante.

Para la medición potenciométrica del pH durante los experimentos de sorción-precipitación, se empleó el pHmetro Beckman $\Phi 720$, con un electrodo combinado de vidrio (Orion, Ross Combination pH Electrode, 0-14 pH, glass body), cuya disolución interna es de KCl 3M (Orion 810007), con un flujo de 0.02 a 0.03 mL h^{-1} . Para limpiar y darle mantenimiento al electrodo, éste se debe sumergir en una disolución de HCl 0.1M durante media hora, para posteriormente colocar el electrodo en la disolución de almacenamiento (Electrode Storage Solution, Orion 910001) por lo menos una hora. Así, también es necesario calibrarlo potenciométricamente con disoluciones amortiguadoras de concentración conocida. Esta calibración se lleva a cabo utilizando 3 diferentes soluciones amortiguadoras comerciales pH 4, 7 y 10 que comprendían el intervalo de pH de trabajo.

Para realizar los experimentos de sorción-precipitación se emplearon dos goetitas de diferente área superficial, sintetizadas y caracterizadas en trabajos anteriores mediante difracción de rayos X, determinación de área superficial BET, diversas microscopías electrónicas, y titulaciones potenciométricas ácido-base (Van Green et. al., 1994; Villalobos et. al., 2001; Ostergren et. al., 2000). Estas goetitas fueron sintetizadas previamente mediante el método de Atkinson et. al. (1967) con una pequeña variación,

donde una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ es neutralizada con un exceso de NaOH libre de CO_2 (NaOH 5N), en relación de 4 mol NaOH : 1 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ya que la relación estequiométrica es de 3 mol NaOH : 1 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ para la formación de goetita. La mezcla se calienta a 60°C , manteniendo esta temperatura por 24h, luego de este período se neutralizan las suspensiones resultantes con ácido y posteriormente se lavan con agua nanopura libre de CO_2 para remover todas las sales que no reaccionaron. Durante la reacción se mantuvo una atmósfera inerte de N_2 o Ar con el fin de evitar una adsorción inicial de carbonato en la superficie de goetita. Las condiciones experimentales como la velocidad de adición y el total de base añadida, la presencia de sorbatos, y el tiempo de añejamiento, son los responsables de la forma cristalina y del tamaño de las partículas de goetita sintetizadas, que son las características que afectan el área superficial (Cornell et. al., 1996; Cornell et. al., 1974). De esta manera, la única diferencia en la síntesis de las goetitas en estudio, fue la velocidad de adición de la solución de NaOH durante la precipitación inicial de la ferridrita. Una adición relativamente rápida dio lugar a la formación de goetita de área superficial $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Goe50) (Van Green et. al., 1994); con una velocidad de adición cercana a 5 mL min^{-1} , se obtuvieron goetitas de área superficial de $94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Goe94) (Villalobos et. al., 2001).

2.3 Preparación de reactivos

Antes de preparar los reactivos empleados fue necesario realizar la limpieza del material a utilizarse, lo cual es muy importante debido a las concentraciones tan bajas que se consideraron para el desarrollo de esta investigación, a continuación se detalla el procedimiento que se siguió:

El material debe sumergirse en solución jabonosa (Hyclin, detergente sin espuma, libre de fosfatos, aproximadamente 20 g de detergente por litro de solución), durante unos minutos para proceder con el lavado con escobillas y el enjuague repetido con agua corriente para remover todo el detergente, a continuación se lleva el material a una tina de lavado con HNO_3 al 10% por lo menos por 2 h. Se enjuaga el material perfectamente con agua destilada y después con agua nanopura (de $17.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

Las disoluciones necesarias para realizar los experimentos se prepararon con material previamente calibrado gravimétricamente, con la finalidad de obtener datos más confiables. La masa se midió con la balanza analítica digital Sartorius R200D (con una precisión de 0.00005g).

2.3.1 Preparación de soluciones y suspensiones

1. *Suspensión de hidróxido de plomo*: se pesó 0.6669 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, se diluyó adicionando 28 g de agua y se llevó a pH 7, con solución de NaOH 1M pesándolo, se dejó estabilizar durante un día, luego se llevó a un volumen de 100mL con agua nanopura y se pesó. Además se determinó la densidad.
2. *Suspensión de Hidroximimetita*: se pesaron 0.55694 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y 0.31669 g de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, se adicionó 50 mL de agua, se fijó el pH a 7 y se llevó la suspensión a 100mL. Los volúmenes se pesaron y se halló su densidad.
3. *Solución de NaNO_3 1M*: se pesaron 8.497 g de NaNO_3 y se llevó a 100 mL de solución, tomando el peso de la solución.
4. *Solución de Na_2HAsO_4 1×10^{-2} M*: se pesaron 0.31669 g de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y se lo llevó a 100 mL.
5. *Preparación de goetita*: puesto que la goetita de estudio ha sido empleada en investigaciones anteriores de adsorción de cationes y de oxianiones, fue necesario realizar un proceso de lavado del material antes de su empleo en los experimentos de sorción-precipitación, dicho proceso se detalla tanto para cationes, como para oxianiones:
 - a. *Goetita con cationes adsorbidos*: las suspensiones de goetita se llevaron a pH 4 (pH en el que se pueden desorber los cationes sin que la goetita se disuelva o se descomponga, esto último ocurre a $\text{pH} < 3$) (Cornell et. al., 1974) adicionando una disolución de ácido nítrico 0.1M, y de fuerza iónica de 0.1 M establecida con NaNO_3 , para que la sedimentación de la goetita sea más fácil, se lo llevó a agitación por 30 min y se centrifugó durante 10 min a una velocidad de 2000 rpm, se separó el sobrenadante, nuevamente se adicionó ácido nítrico y NaNO_3 en las concentraciones

indicadas y se repitió el procedimiento varias veces. Se adicionó agua nanopura y NaNO_3 cuya concentración final fue 0.1M y se repitió el procedimiento descrito hasta que no se encontraron cationes en solución. Una vez concluido este proceso se procedió a llevar la goetita a pH neutro y libre de sales, lavándola con agua nanopura y centrifugándola durante 30 min a una velocidad de 3600 rpm hasta tener un pH alrededor de 7.

- b. *Goetita con oxianiones adsorbidos*: el procedimiento a realizar es muy similar al descrito en el punto anterior, la única diferencia radica en que las suspensiones de goetita se deben llevar a pH 13 en lugar de a pH 4, esto se logra con solución 0.1M de NaOH.

Una vez que se ha conseguido tener las goetitas libres de oxianiones y cationes, y con una mínima cantidad de agua, se procede a secarlas, colocándolas en la estufa en un vaso de precipitación a 105°C durante un día.

2.4 Experimentos de sorción-precipitación

Los experimentos de sorción-precipitación se diseñaron con base en lo encontrado mediante los modelos termodinámicos con el programa MINEQL+, cuyas condiciones se muestran en la tabla 2.5. Éstas se escogieron debido a que los modelos termodinámicos indican que ocurre un proceso de inmovilización de arsénico distinto en cada relación As / Fe, existiendo tres zonas principales. En los experimentos 1, 2 y 3, la condición inicial se estableció partiendo del arseniato de plomo sólido, hidroximimetita [$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$], en una proporción molar con respecto a la goetita de acuerdo a lo indicado en la tabla 2.5. El cuarto experimento corresponde a las mismas condiciones que las del experimento 2 pero se partió del sólido PbO y de Na_2HAsO_4 para proveer del As(V) necesario para cumplir con la relación As/Pb (igual a la de la hidroximimetita) y As/Fe.

Tabla 2.5 Condiciones Experimentales Iniciales.

Exp.	Concentración (M)		Relación As / Fe
	As	Pb	
1	1.0×10^{-6}	1.67×10^{-6}	0.0004
2	2.6×10^{-4}	4.33×10^{-4}	0.1155
3	5.0×10^{-5}	8.33×10^{-5}	0.0222
4	2.6×10^{-4}	4.33×10^{-4}	0.1155

El procedimiento para la realización de los experimentos de sorción-precipitación se detalla a continuación:

Se pesó cada reactor al inicio y después de cada adición para conocer el volumen final de las suspensiones. Se cortaron 10 cm del tubo de diálisis de celulosa regenerada, se lo lavó con agua nanopura para quitar el exceso de azida de sodio que presenta el material como medio de preservación, a continuación se cerró un extremo del tubo, y se lo ubicó dentro de un vaso de precipitación para poder pesarlo, posteriormente se procedió a pesar la suspensión de hidroximetita o de PbO, en las cantidades apropiadas para que las concentraciones finales fueran las descritas anteriormente.

La membrana se cerró de manera que no se existiera transferencia del sólido del interior de la membrana hacia la suspensión cuando se colocara dentro de ésta. Posteriormente se procedió a pesar la goetita, la cantidad necesaria para tener una concentración de sólidos de 0.2 g L^{-1} (en este caso 0.05 g), a continuación se ajustó la fuerza iónica a 0.01 M con la solución de NaNO₃ 1 M.

Adicionalmente, para el experimento 4, fue necesario pesar la solución de Na₂HAsO₄ en el reactor de manera que la concentración de As(V) fuera la descrita en la tabla 2.5. Se adicionó una cantidad de agua nanopura, y se ajustó el pH a 7, para simular condiciones ambientales.

Las suspensiones se llevaron a 250 mL, se colocó la barra magnética dentro del reactor, se cerraron los reactores y se los colocaron sobre los agitadores magnéticos (marca Corning PC-420D), con una velocidad de agitación de 900 rpm.

El esquema del reactor empleado se muestra en la figura 2.1

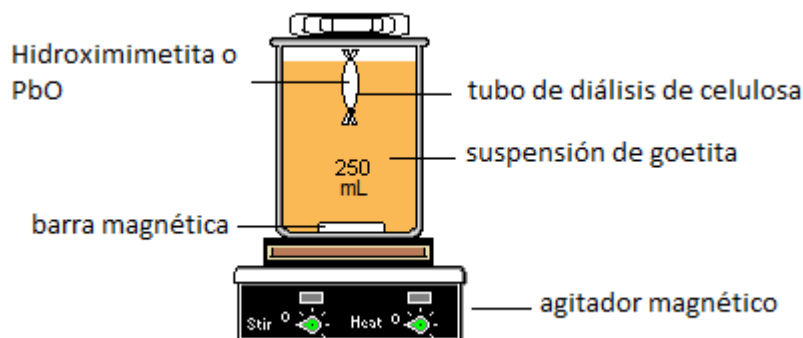


Figura 2.1 Esquema general de los reactores diseñados para los experimentos

A los sistemas en estudio se les ajustó el pH continuamente, para no alterar la condición establecida (pH 7), para ello fue necesaria la calibración de pHmetro y su lavado, como se describió en secciones anteriores, antes de su uso.

Además de las condiciones descritas en la tabla 2.5, se prepararon dos blancos, el primero en el que se colocó hidroximetita y el segundo con solución de Na_2HAsO_4 , en las concentraciones máximas que se presentan en la tabla 2.5. La razón para emplear estos blancos fue determinar si existía adsorción en la membrana o en el recipiente, y para confirmar que el ion AsO_4^{3-} atravesase la membrana.

2.5 Monitoreo de los experimentos

Para tener un conocimiento detallado del proceso de sorción-precipitación es necesario tomar muestras constantemente y analizarlas, para determinar cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio y de esta manera conocer la cinética del proceso.

Con una jeringuilla de 10 mL se tomó una muestra de la suspensión de 10 mL cada 2 días. Dichas muestras se filtraron a través de membranas de nitrocelulosa de $0.05\mu\text{m}$ de diámetro de poro (Millipore 9004-70-0 filter tipe) que se encontraban sostenidas en un swinnex (Swinnex-Gasket, Millipore SX0002501). El filtrado se

recogió, se pesó (se adicionan $60\mu\text{L}$ de $\text{HCl}_{(c)}$ para preservar la muestra), y se analizó con la finalidad de determinar la fracción de As(V) y Pb(II) soluble.

Mientras tanto el sólido separado (pasta), que se retiene sobre la membrana de nitrocelulosa, se lavó por tres ocasiones con agua destilada con el fin de remover la solución acuosa remanente. Luego se procedió a digerir completamente la goetita empleando 5 mL de HCl concentrado y por último a la disolución resultante se agregó agua nanopura hasta alcanzar un volumen de 25mL , para proceder a analizar las fracciones de As(V) y Pb(II) adsorbidos.

Las fracciones precipitadas se calcularon por diferencia de las dos anteriores del total añadido al inicio.

2.6 Métodos analíticos para la determinación de arsénico y plomo

La determinación de arsénico se realizó por dos métodos, dependiendo del nivel de concentración esperado. Estos métodos se describen a continuación:

Para los sistemas donde se esperaban concentraciones altas de arsénico (provenientes de las fracciones adsorbidas), según los modelos termodinámicas, se empleó el método de espectrometría de emisión atómica acoplada a plasma inducido, con el equipo ICP-AES Thermo IRIS intrepid II XSP empleando una longitud de onda de 193.7 nm , cuyo plasma es de argón, el flujo de nebulizador fue de 0.5 L min^{-1} y un poder de radiofrecuencia de 1150 W .

Para esta determinación fue necesario realizar una curva de calibración en un intervalo de $1\text{-}6\text{ mg L}^{-1}$ a partir de una solución de 50 mg L^{-1} realizada a partir de la solución estándar comercial de 1000 mg L^{-1} . A los estándares se les adicionó una concentración alta de Fe(III) , con la finalidad de igualar la matriz en las muestras provenientes de la digestión de goetita. Los estándares fueron acidificados con HCl al 5% en volumen.

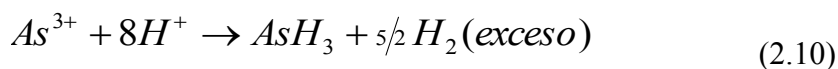
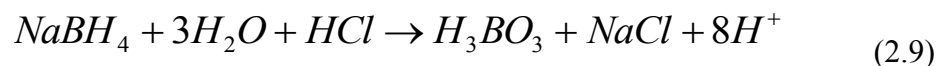
Para las muestras con concentraciones menores a 1 mg L^{-1} de As(V) se realizó un tratamiento para poder emplear el método de espectrometría de absorción atómica por generación hidruros. Esto se debe a que esta técnica nos permite medir concentraciones mucho más pequeñas (hasta 1 ppb), el equipo empleado es el VARIAN SpectrAA110 con una longitud de onda de 193.7 nm y con llama de acetileno.

El tratamiento previo que se le da a las muestras es el que se describe a continuación:

Se tomaron 3 mL de la muestra, se adicionaron 0.5 mL de solución de KI (con una concentración de 20% peso/ volumen), y 0.5 mL de HCl (en concentración de 50% en volumen) se dejaron reposar las muestras hasta que tomaron un color amarillo intenso (aproximadamente por tres horas), y se procedió a llevar las muestras a 10 mL. Con esto, todo el As(V) presente se reduce a As(III).

Un tratamiento similar se siguió para la preparación de los estándares de la curva de calibración, partiendo de una solución de 250 ppb de As, preparada a partir del estándar comercial de 1000 ppm, se prepararon 25 mL de las soluciones de la curva de calibración en un intervalo de 1 a 30 ppb, estableciendo una concentración final de KI de 1% peso/volumen y de HCl de 2.5 % en volumen.

Para la generación de hidruros es necesario preparar una solución de NaBH_4 de concentración 0.6% peso/volumen sobre una solución de NaOH de concentración 0.5% peso/volumen. Además es necesario preparar una solución 50:50 de HCl, ambas soluciones ingresarán al generador de hidruros junto con la muestra (como lo muestra la Fig. 2.2), para darse las reacciones de formación de arsina (AsH_3) que se muestran a continuación:



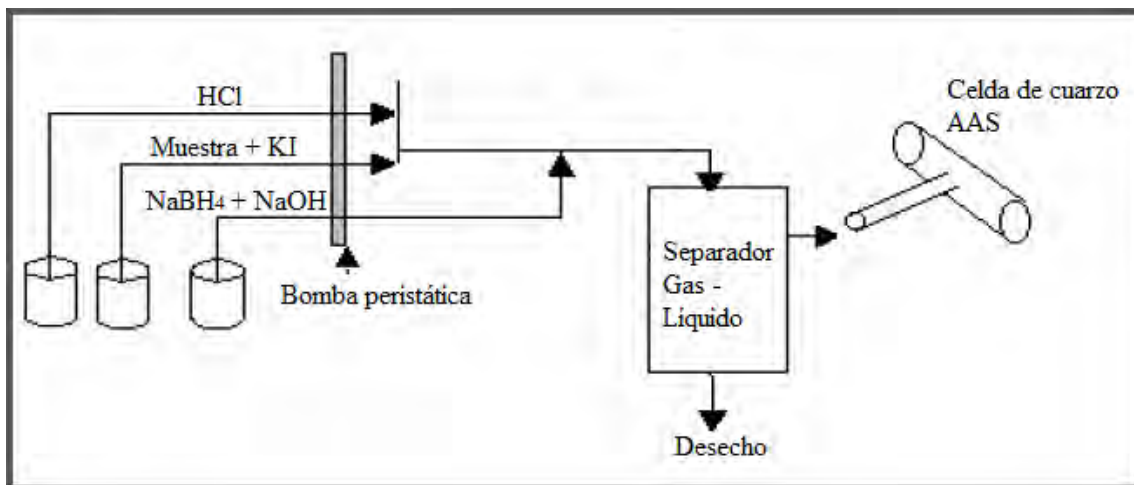


Figura 2.2 Representación esquemática del absorción atómica acoplada a generador de hidruros.

La determinación de la concentración de plomo se realizó mediante espectrometría de absorción atómica con el equipo VARIAN SpectrAA110 con las siguientes condiciones de trabajo: una longitud de onda de 217nm, con una llama producida por aire/acetileno.

Los estándares para la curva de calibración se prepararon a partir de una solución de 100 mg L⁻¹ preparada a partir de una comercial de 1000 mg L⁻¹, en un intervalo de concentraciones finales entre 0.1 a 5 mg L⁻¹. Al final los estándares fueron acidificados con HCl al 5% en volumen, al igual que las muestras.

Se midieron las concentraciones de arsénico(V) y plomo(II) tanto en las muestras filtradas como en los sólidos que se sometieron al proceso de disolución con HCl para conocer la fracción disuelta y la fracción adsorbida, y con la resta del valor inicial de concentración agregada de cada uno se calculó indirectamente la concentración de especies precipitadas en cada sistema. Esto se muestra en la siguiente ecuación:

$$[i]_{TOTAL} = [i]_{(aq)} + [i]_{(ads)} + [i]_{(s)} \quad (2.11)$$

Esto fue posible dado que las fracciones precipitadas [i]_s no atravesaron la membrana de diálisis, manteniéndose en el interior y de forma físicamente separada de la goetita.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Modelaciones Termodinámicas con MINEQL+4.5

En la tabla 3.1 se muestran los valores encontrados con el modelo termodinámico teórico empleando el programa MINEQL+, en función de la relación molar arsénico total / hierro contenido en la goetita, realizadas a pH 7 y con una concentración de sólidos de 0.2 g L⁻¹. Las relaciones As / Fe que se analizaron se encuentran en el intervalo encontrado en estudios de suelos contaminados en México (Gutierrez-Ruiz et. al., 2005; Villalobos et. al., 2010).

Tabla 3.1 Distribución porcentual de las diferentes especies de As(V) en función de la relación As total / Fe modeladas con MINEQL+ empleando el modelo de triple capa.

As / Fe	% Adsorbidas	% Disueltas	%Precipitadas
0.296	6.83	4.85	88.32
0.247	8.14	4.22	87.64
0.198	9.50	3.93	86.57
0.148	9.17	5.62	85.21
0.099	10.45	7.49	82.06
0.074	11.33	10.28	78.39
0.044	19.56	11.77	68.68
0.025	29.20	20.80	50.00
0.020	34.75	25.50	39.75
0.017	39.71	28.51	31.77
0.015	46.33	32.43	21.23
0.012	56.00	31.50	12.50
0.002	100.00	0.00	0.00

Los valores de la tabla 3.1 han sido convertidos a partir de las concentraciones molares obtenidas en el programa MINEQL+ con la finalidad de obtener datos de especiación de arsénico de manera general, en forma de porcentaje de especies As con respecto a la concentración inicial presente en cada sistema (las concentraciones absolutas se presentan en el Anexo C).

La tabla 3.2 presenta los porcentajes de las especies Pb, presentes en el sistema en estudio, obtenidos mediante el modelo termodinámico; las relaciones Pb / Fe que se indican se fijaron de acuerdo con las relaciones de arsénico mostradas anteriormente (tabla 3.1) para mantener una relación As/Pb de 3/5, que es la relación estequiométrica en la hidroximitita $[Pb_5(AsO_4)_3OH]$, el precipitado de arseniato de plomo es estable a pH 7 (ver constante de equilibrio – Tabla 2.1).

Tabla 3.2 Distribución porcentual de las diferentes especies de plomo(II) en función de la relación Pb total / Fe modeladas con MINEQL+ empleando el modelo de triple capa.

Pb / Fe	%Ads como $SO_4^{2-}PbOH^+$	%Ads como $SOPb^+$	% Disueltas	%Precip
0.444	0.54	1.28	0.00	98.18
0.370	0.76	1.79	0.00	97.45
0.296	1.08	2.65	0.00	96.27
0.222	3.53	3.93	0.00	92.53
0.148	2.60	6.73	0.00	90.67
0.111	2.83	9.42	0.00	87.75
0.067	5.58	18.15	0.00	76.27
0.037	10.12	34.27	0.00	55.61
0.030	12.72	43.33	0.01	43.94
0.026	14.70	50.10	0.01	35.19
0.022	17.33	59.11	0.01	23.55
0.019	19.28	65.87	0.02	14.83
0.002	11.09	88.87	0.04	0.00

A continuación (Fig. 3.1) se muestra el diagrama de especies de arsénico en el sistema en estudio. Como se puede observar existen tres zonas importantes, que fueron las que se tomaron en cuenta para el desarrollo de la parte experimental: la primera para una relación As / Fe baja, donde podemos observar que el proceso más importante de inmovilización es el de adsorción de As(V) teniendo porcentajes de esta especie de hasta 100% del total. En la segunda zona, con relaciones As / Fe de alrededor de 0.020, existe una competencia equivalente entre los procesos de adsorción y de precipitación, los porcentajes de estas especies son de alrededor de un 38%. Para relaciones As / Fe altas, alrededor de 0.1 el proceso predominante es el de precipitación, obteniéndose un porcentaje de hasta 88% de especies arsénico precipitadas. De hecho, el modelo indica que desde relaciones As / Fe arriba de 0.020, el mecanismo de precipitación se vuelve rápidamente el proceso de inmovilización de As(V) predominante. Las flechas muestran las condiciones escogidas para el desarrollo de los experimentos de sorción-precipitación.

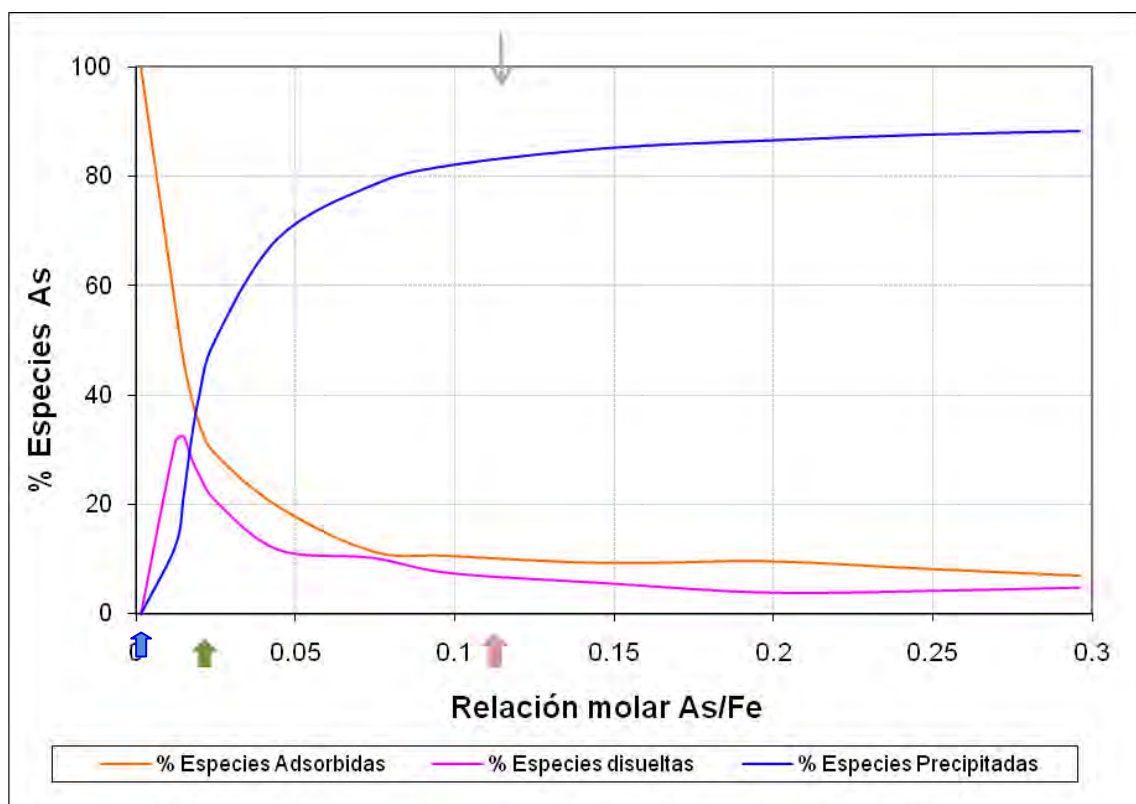


Figura 3.1 Distribución de especies Arsénico (V) en el sistema Goetita/Pb(II)/As(V)/Carbonato en equilibrio con el ambiente a pH 7, para una relación fija de As(V)/Pb(II) de 3/5.

En el caso del Pb(II) se observa un comportamiento muy parecido al del arsénico: a una relación Pb / Fe baja el proceso predominante es el de adsorción principalmente como complejo de esfera interna (CEI como $\text{SO}^{\cdot-}\text{Pb}^+$ - 88%). Sin embargo, el complejo de esfera externa (CEE como $\text{SO}^{\cdot-}\text{PbOH}^+$) contribuye con un 11% del total adsorbido. Para una relación Pb / Fe de 0.03 existe igual porcentaje de especies adsorbidas como CEI y precipitada (en forma de hidroximimetita), de alrededor de un 43%, y la especie adsorbida como CEE constituye alrededor de un 12%. Finalmente a relaciones Pb / Fe mayores los complejos superficiales en su totalidad no superan el 10% y las especies precipitadas (en forma de hidroximimetita) llegan hasta un 98%. Es importante señalar que el modelo correctamente predice la ausencia de especies de Pb(II) acuosas cuando el valor de pH es igual a 7.

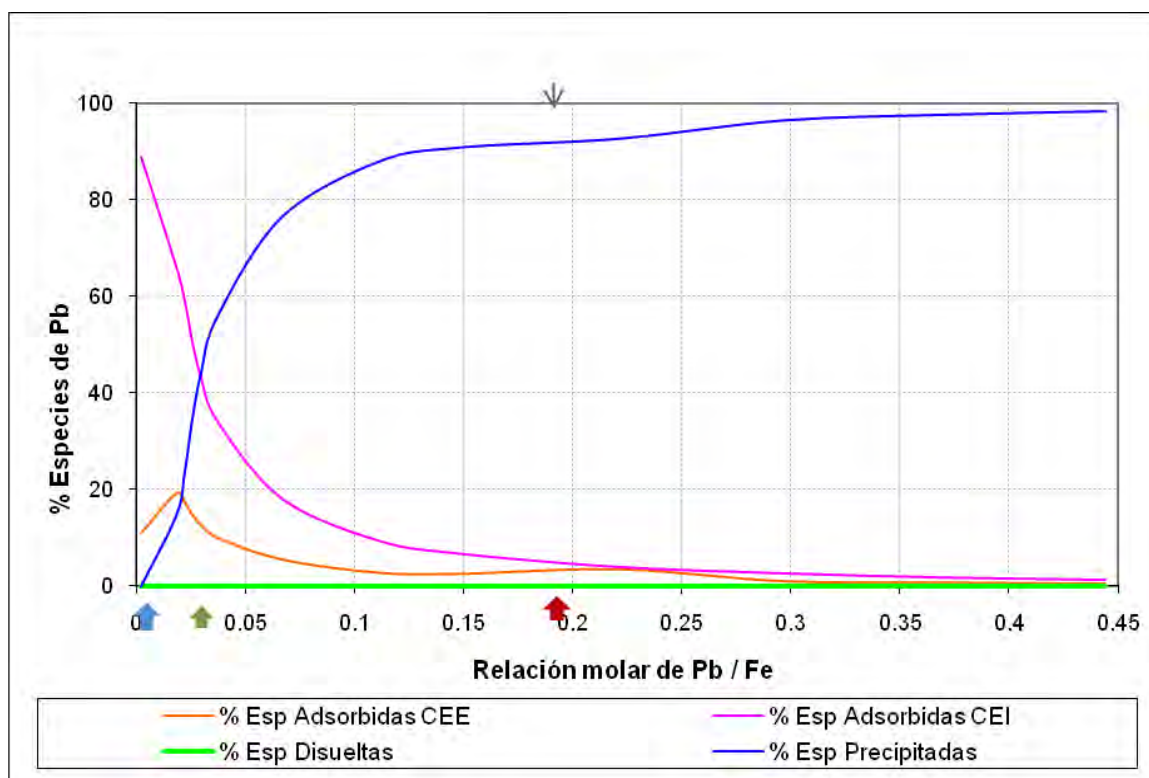


Figura 3.2 Distribución de especies plomo (II) en el sistema Goetita/Pb(II)/As(V)/Carbonato en equilibrio con el ambiente a pH 7, para una relación fija de As(V)/Pb(II) de 3/5.

2. Parte Experimental

2.1 Experimentos de Sorción-Precipitación en Goetita de $94\text{m}^2\text{g}^{-1}$

Los resultados experimentales se describen por separado para cada experimento-condición, dado que se investigó tanto la cinética de los procesos de adsorción y precipitación/disolución, como los valores de concentraciones al equilibrio, y se compararon estos últimos con los resultados de los modelos con MINEQL+.

Experimento 1. Relación $As / Fe = 0.0004$ y $Pb / Fe = 0.0007$

Como se puede observar en la figura 3.3, la disolución de hidroximimetita y la adsorción del As(V) a la goetita se llevan a cabo de forma extremadamente rápida, de tal manera que casi la totalidad de estos procesos ocurren antes de la primera toma de muestra al primer día. Sin embargo, el equilibrio final de las últimas pequeñas fracciones se alcanza después de alrededor de 7 días de iniciado el experimento.

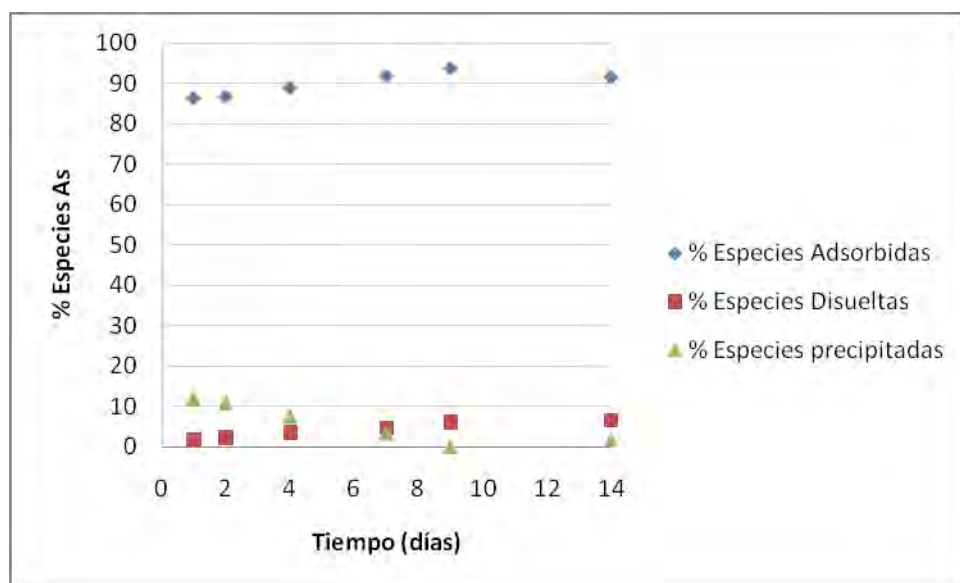


Figura 3.3 Exp 1. Comportamiento del As(V) con respecto al tiempo (relación $As/Fe = 0.0004$).

En el caso del plomo, en el mismo experimento, en la Fig 3.4 se observa que las reacciones son menos cuantitativas al inicio, que las de As(V), pero el equilibrio final se

alcanza a partir del día 4, mostrando que el proceso que predomina en esta condición es el de adsorción al igual que para el As(V), pero el experimento macroscópico de química húmeda no permite distinguir a los complejos de esfera interna de los de esfera externa. Las especies disueltas de Pb(II) siempre son despreciables, como se esperaba a pH cercanos a 7, en el que el plomo en ausencia de complejantes fuertes en solución, no se encuentra soluble. Se puede observar que en los primeros días existe un incremento de especies adsorbidas a costa de una disminución del porcentaje de especies precipitadas. Es decir, a medida que el sólido de partida (hidroximimetita) se disuelve hasta alcanzar su constante de solubilidad, el Pb(II), producto de esta disolución, es rápidamente adsorbido por el óxido de hierro (a pesar de encontrarse en una zona de carga protónica positiva de la goetita – PZC=9.2), permitiendo la total disolución del sólido.

Los resultados obtenidos en este experimento son consecuencia del exceso de sitios superficiales reactivos presentes en la goetita, con respecto al total de las demás especies presentes.

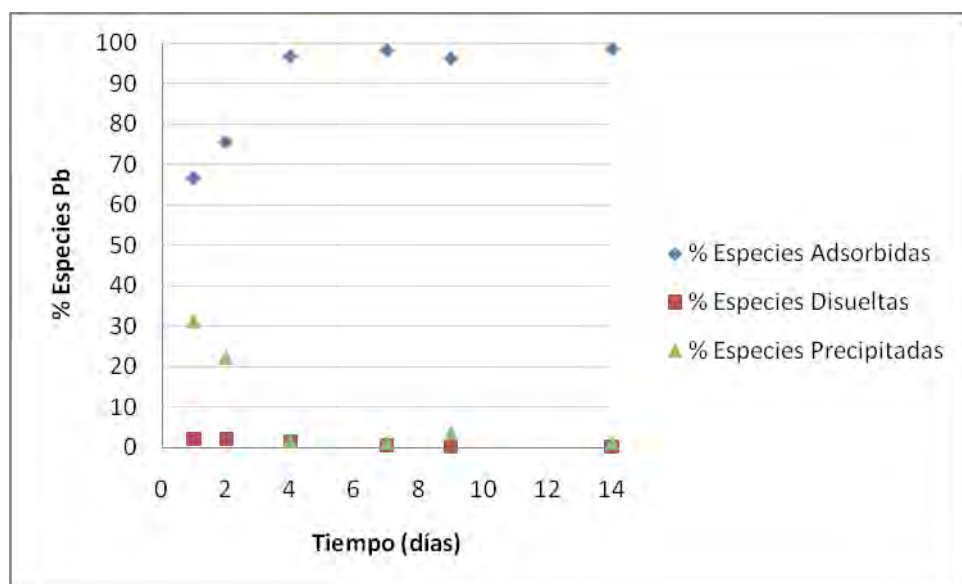


Figura 3.4 Exp 1. Comportamiento del Pb(II) con respecto al tiempo (relación Pb/Fe = 0.0007).

Experimento 2. Relación $As / Fe = 0.1155$ y $Pb / Fe = 0.1923$

El aumento considerable de la relación As (y Pb) / Fe provoca la predominancia de los procesos de precipitación, teniendo porcentajes de menos del 13% de especies adsorbidas de $As(V)$ y valores despreciables de especies disueltas (Fig. 3.5). Para este caso la cinética es algo más lenta, ya que se necesitaron 9 días para llegar al equilibrio, a pesar de que partimos de la especie (hidroximetita sólida) que predomina altamente al equilibrio.

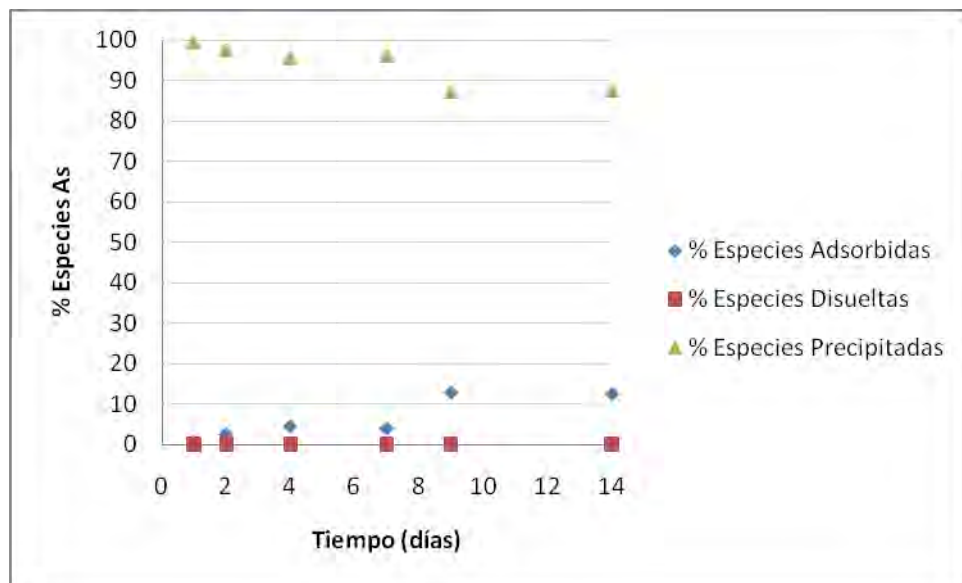


Figura 3.5 Exp 2. Comportamiento del $As(V)$ con respecto al tiempo (relación $As/Fe = 0.1155$).

El mismo fenómeno se observa para el caso del plomo (Fig. 3.6), la mayoría de especies se encuentran precipitadas, de forma que las especies de plomo adsorbidas no llegan ni al 10% de la concentración total inicial. Una vez más observamos que la velocidad de estabilización del sistema es mayor para el caso del plomo que para el arsénico.

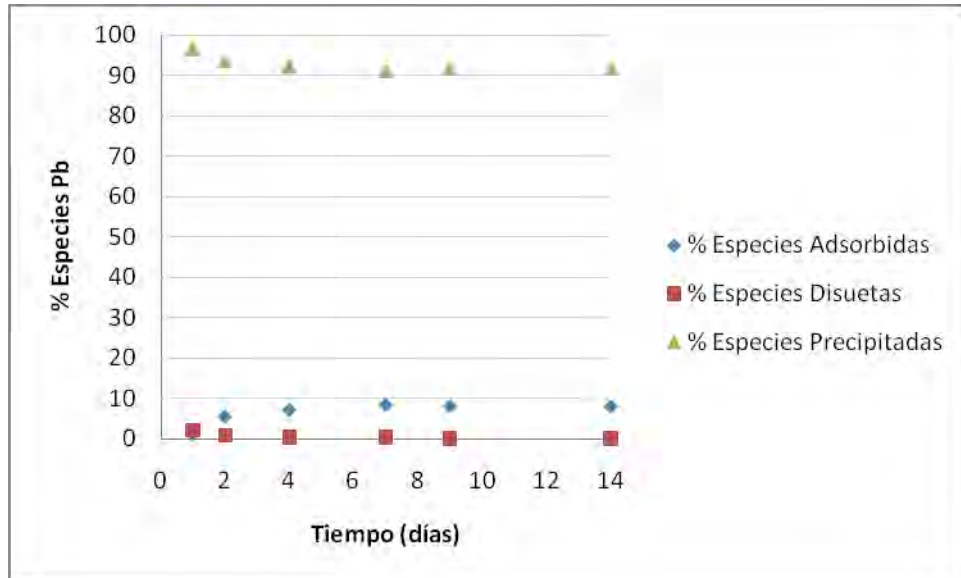


Figura 3.6 Exp 2. Comportamiento del Pb(II) con respecto al tiempo (relación Pb/Fe = 0.1923).

Experimento 3. Relación As / Fe = 0.0222 y Pb / Fe = 0.037

En estas condiciones existe una competencia equivalente entre los fenómenos de adsorción y precipitación, llegando a estabilizarse para el As(V) alrededor del séptimo día (Fig. 3.7). Las especies disueltas son las que se encuentran en menor porcentaje, sin llegar al 10%, mientras que las especies adsorbidas y las especies precipitadas llegan hasta un 53 y 40% respectivamente.

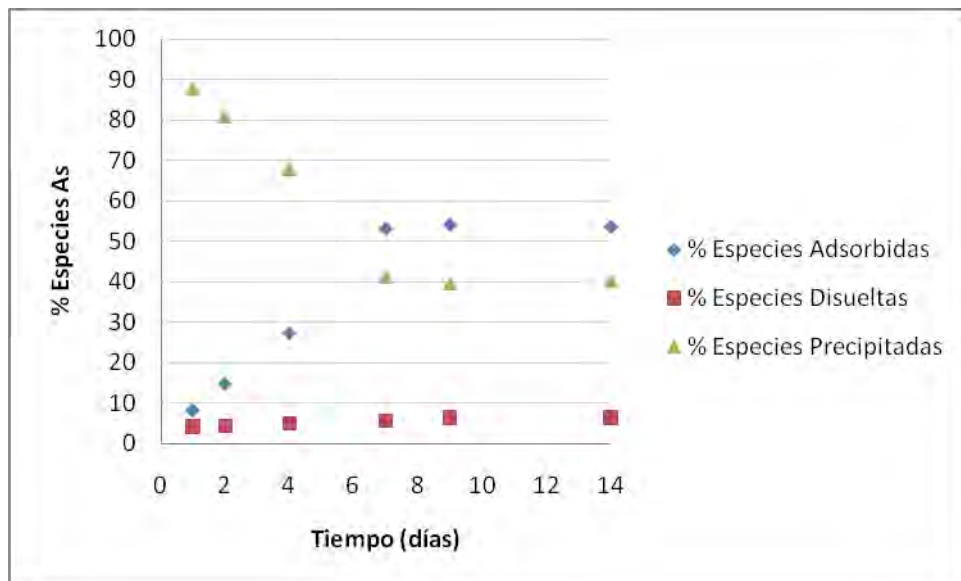


Figura 3.7 Exp 3. Comportamiento del As con respecto al tiempo (relación As/Fe = 0.0222).

En este caso el plomo tiene un comportamiento bastante similar al que muestra el arsénico, incluyendo el tiempo de equilibrio (Fig. 3.8), aunque la proporción de especies adsorbidas es ligeramente mayor (60%).

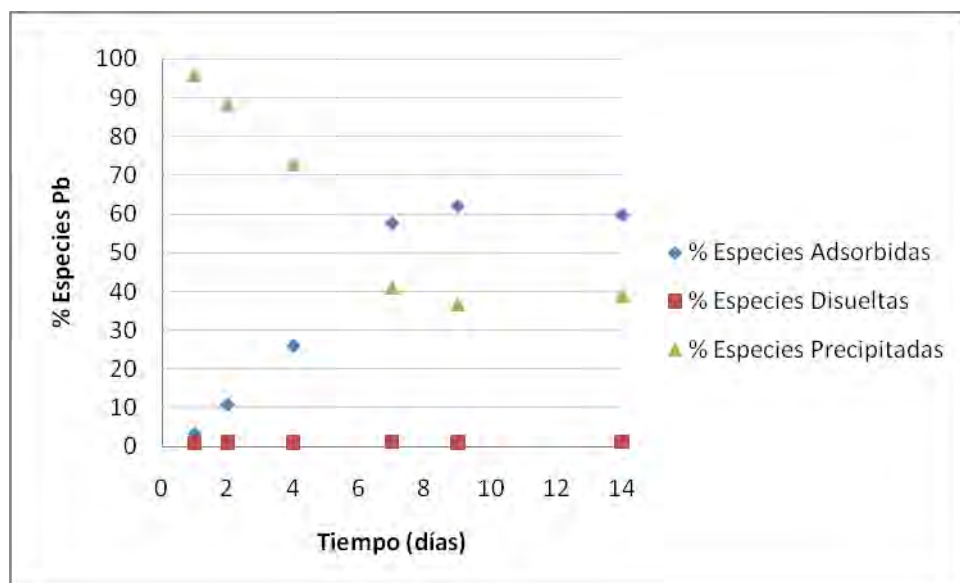


Figura 3.8 Exp 3. Comportamiento del Pb(II) con respecto al tiempo (relación Pb/Fe = 0.037).

Experimento 4. Relación $As / Fe = 0.1155$ y $Pb / Fe = 0.1923$

Para simular una situación en que la fuente contaminante de plomo fuera independiente a la de arsénico se consideró oportuno realizar un experimento con PbO como sólido de partida. En este caso se reprodujeron exactamente las proporciones elementales del experimento 2. Como se esperaba el comportamiento cinético (Fig. 3.9) es muy diferente al del experimento 2 (Fig. 3.5) ya que el As(V) se encuentra inicialmente en solución y no como sólido como en el experimento 2. Sin embargo, al llegar al equilibrio (alrededor de los 9 días), las especies llegan a valores similares a los que se muestran para el experimento 2.

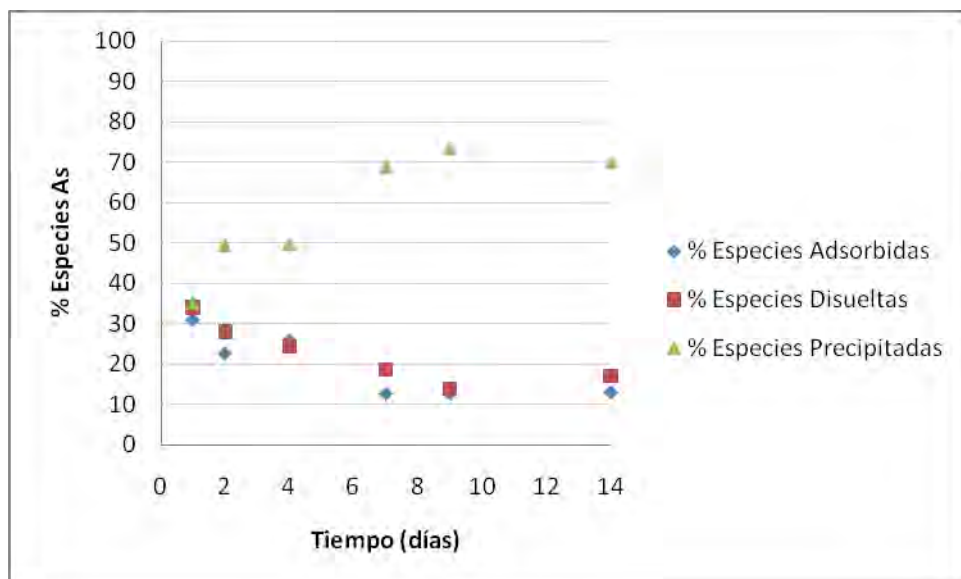


Figura 3.9 Exp 4. Comportamiento del As(V) con respecto al tiempo (relación As/Fe = 0.1155).

Para el caso del plomo (Fig. 3.10), el comportamiento es similar al del experimento 2 (Fig. 3.6). Esto se debe a que para este elemento se partió de igual forma de una especie sólida, por lo que se llegó al equilibrio de forma muy rápida. De la misma manera, las especies adsorbidas no superan el 10%, y las especies disueltas son despreciables. Los resultados de este experimento permiten obtener cierta información sobre el mecanismo de formación de la hidroximetita. Puesto que la precipitación del As(V) ocurrió exclusivamente dentro de la membrana de diálisis, se especula que la formación de la hidroximetita a partir del PbO ocurre probablemente por incorporación del As(V) al PbO sólido ya presente, y no por fenómenos de disolución y reprecipitación, pues de lo contrario se habría encontrado As(V) detectable (como hidroximetita) fuera de la membrana en la suspensión muestreada. Esto a menos que el proceso de reprecipitación sea instantáneo a partir del Pb(II) disuelto del PbO, de tal manera que no permita la salida del Pb(II) de la membrana.

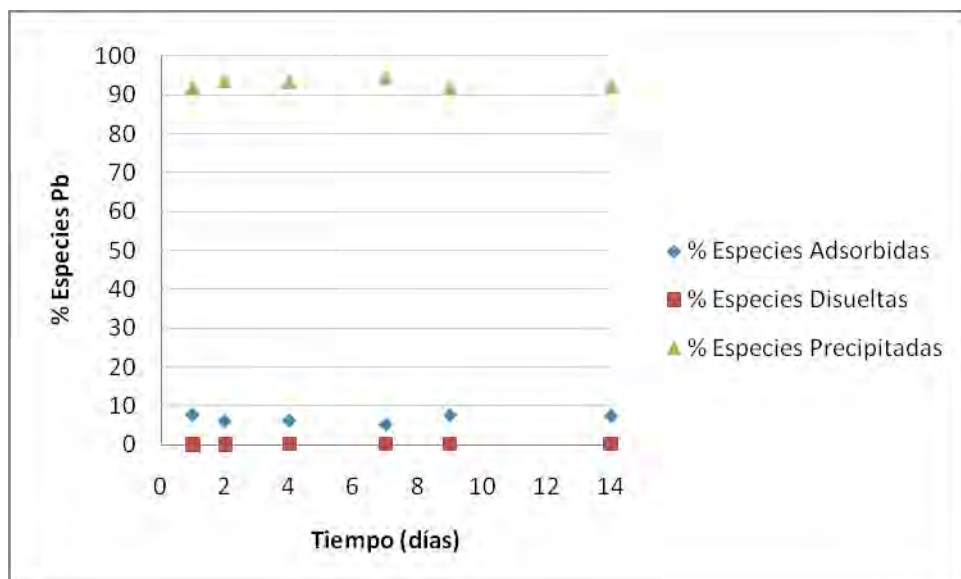


Figura 3.10 Exp 4. Comportamiento del Pb(II) con respecto al tiempo (relación As/Fe = 0.1923).

2.2 Comparación entre los modelos termodinámicos y los datos experimentales

Los experimentos confirmaron que la adsorción de As(V) a goetita es altamente favorable vs. la precipitación como arseniato de plomo (hidroximimetita), pero sólo a una relación muy baja de As / Fe (flecha azul - Fig 3.11). Sin embargo, cuando esta relación se incrementa, el proceso de precipitación ejerce un efecto altamente competitivo (demás flechas – Fig 3.11), hasta que predomina cuando la relación As / Fe es mayor a 0.025. Los resultados experimentales son similares a los previstos por el modelo en todas las condiciones. El único efecto de la modelación que no se comprobó experimentalmente es el aumento de especies de As(V) disueltas hasta llegar a un máximo a As / Fe = 0.017. El comportamiento experimental de las especies disueltas es más bien un valor constante al inicio, seguido ya sea de una disminución o un aumento ligeros a relaciones As / Fe muy altos.

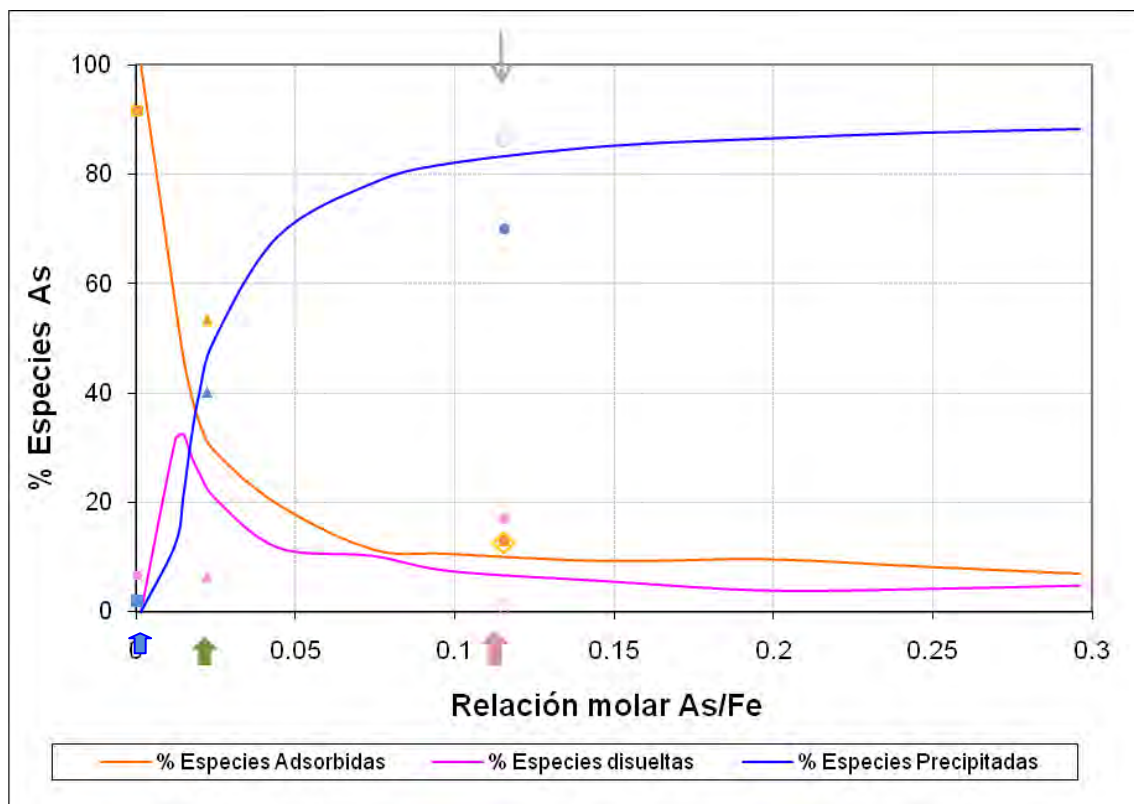


Figura 3.11 Diagrama de Distribución de Especies As(V) (líneas) y datos experimentales (símbolos). Cuadrados: Exp 1, Diamantes abiertos: Exp 2, Triángulos: Exp 3, Círculos: Exp 4.

El efecto competitivo de la precipitación sobre la adsorción se ilustra mejor mediante la comparación de las concentraciones absolutas adsorbidas de As(V) con y sin Pb(II) (Fig 3.12). Las concentraciones adsorbidas son menores en presencia de Pb(II) (excepto a una relación As / Fe muy baja), aunque el modelo sobreestima el efecto. Incluso, en la relación As / Fe más elevada [cinco veces mayor a la relación requerida para llegar a la saturación de sitios en ausencia de Pb(II)], los sitios de adsorción no alcanzan la máxima ocupación, y obviamente bajo estas condiciones el As(V) precipita mayormente como hidroximimetita (flechas roja y violeta – Fig 3.11).

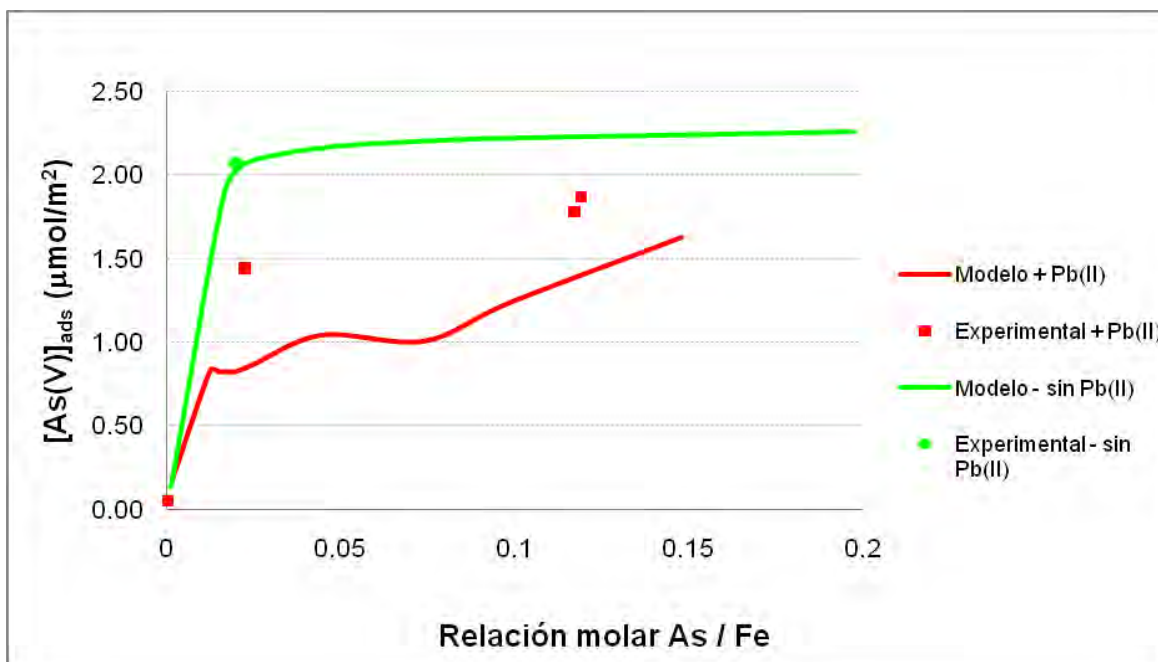


Figura 3.12 Efecto de la presencia del Pb(II) en la adsorción de As(V).

Estos resultados son válidos sólo para Pb(II) total en concentraciones crecientes manteniendo la misma proporción As / Pb, la cual representa a algunos escenarios reales de contaminación con residuos de minas. Los datos experimentales de la distribución de especies As(V) está resumida en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Distribución experimental de especies de As(V) una vez alcanzado el equilibrio.

Exp	Relación As / Fe	Especies As(V) (% de la concentración)			Símbolo en Fig. 3.11
		E. Adsorbidas	E. Acuosas	E. Precipitadas	
1	0.0004	91.6	6.6	1.9	Cuadrados
2	0.1155	12.6	0.97	86.5	Diamantes abiertos
3	0.0222	53.4	6.4	40.2	Triángulos
4	0.1155	12.9	17	70.1	Círculos

La especiación de Pb(II) sigue un comportamiento similar al del As(V), con excepción de las fracciones disueltas, las cuales son insignificantes como se podría esperar al establecer un pH neutro (Fig. 3.13). A relaciones muy bajas de Pb / Fe, todo el

plomo es adsorbido y no precipitado como PbO (Tabla 3.4). De hecho, en ninguna condición investigada a pH neutro en presencia de As(V) se predice que sea estable el PbO. El modelo predice que la forma de Pb(II) adsorbido predominante es a través del complejo de esfera interna como muestra la ecuación 2.5.

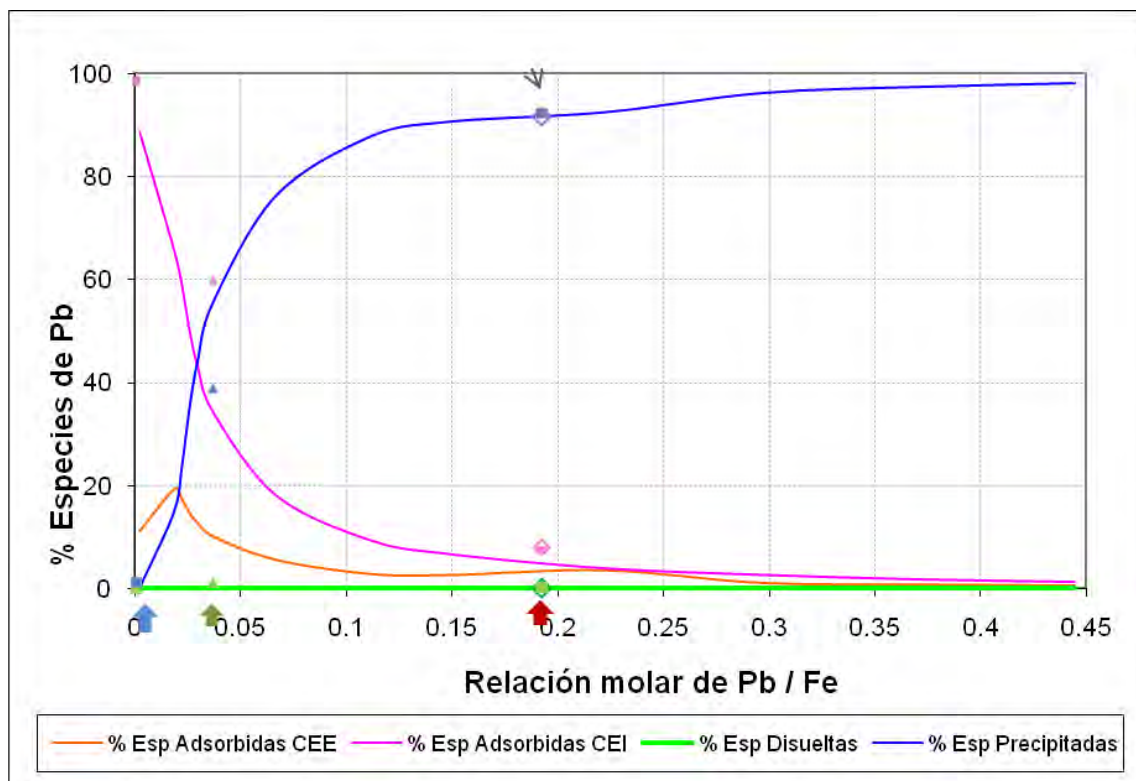


Figura 3.13 Diagrama de Distribución de Especies Pb(II) (líneas) y datos experimentales (símbolos). Cuadrados: Exp 1, Diamantes abiertos: Exp 2, Triángulos: Exp 3, Círculos: Exp 4.

Tabla 3.4 Distribución experimental de especies de Pb(II) una vez alcanzado el equilibrio.

Exp	Relación Pb / Fe	Especies Pb(II) (% de la concentración)			Símbolo en Fig. 3.13
		E. Adsorbidas	E. Acuosas	E. Precipitadas	
1	0.0007	98.6	0.1	1.3	Cuadrados
2	0.1923	8.1	0.06	91.8	Diamantes abiertos
3	0.0370	59.8	1.2	39.0	Triángulos
4	0.1923	7.5	0.2	92.4	Círculos

2.3 Experimentos de sorción-precipitación en goetita de $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$

Como complemento de este estudio se realizaron experimentos empleando una goetita de área superficial específica (ASE) de $50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (Goe50) a la misma concentración de sólidos que la anterior de $94\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (Goe94), con la finalidad de conocer el comportamiento del arsénico en el sistema goetita/As(V)/Pb(II)/carbonato, al cambiar el área superficial del mineral de óxido de hierro empleado. En principio se espera que un ASE menor provoque menor reactividad superficial por unidad de masa o por mol de Fe estructural, sin embargo estudios previos muestran que debido a la distribución especial de caras cristalinas en las goetitas por debajo de $80\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, su densidad de sitios promedio aumenta considerablemente y por lo tanto asimismo su reactividad superficial, tanto por unidad de masa o mol de Fe como por unidad de área (Villalobos y Pérez-Gallegos, 2008; Salazar-Camacho y Villalobos, 2010). Por lo tanto se espera que la adsorción juegue un papel de mayor competitividad frente a la precipitación en presencia de Goe50 que en la Goe94.

En la figura 3.14, podemos observar el comportamiento del arsénico empleando la Goe50, en experimentos realizados bajo las mismas condiciones que se emplearon para los experimentos con Goe94, tanto de concentración como de pH. La modelación termodinámica en este nuevo sistema no se realizó pues resulta mucho más compleja por la presencia de dos tipos de caras reactivas en la Goe50, y por lo tanto dos tipos de complejos superficiales de arsénico (Salazar-Camacho y Villalobos, 2010), y por ello no es posible utilizar MINEQL+. Sin embargo, se comparó con la modelación para Goe94.

Como podemos observar el proceso de adsorción predomina a relaciones As / Fe mayores que las encontradas empleando la Goe94. Interpolando los datos experimentales encontrados (líneas discontinuas) podemos predecir la zona aproximada en la que los procesos de adsorción y de precipitación se cruzan. Este cruce resulta a una relación As/ Fe de 0.04, es decir, al doble que para el sistema con Goe94. Por arriba de esta proporción predomina la precipitación pero la adsorción baja solamente a

una contribución de 21% del total a la relación de As / Fe mayor ($=0.12$), es decir, de nuevo casi el doble de lo observado para Goe94.

Estos datos resultan bastante significativos pues demuestran que la Goe50 es más reactiva a pH 7 que la Goe94, y que en ambientes de suelos contaminados reales la estructura mineral específica del óxido de Fe presente será crucial para determinar la preponderancia de los procesos de adsorción o de precipitación, y en el caso de Goe50, aún a concentraciones muy altas de As(V) [y Pb(II)], en que la precipitación como hidroximetita predomina, el proceso de adsorción está presente en forma considerable. Se espera que en presencia de ferrihidrita, nanomineral de hidróxido de Fe(III) tan común como la goetita, la reactividad de adsorción sea aun mayor debido a que tienen un área superficial específica mayor, y por lo tanto continúen desplazándose las curvas de las especies hacia relaciones mayores de As/Fe.

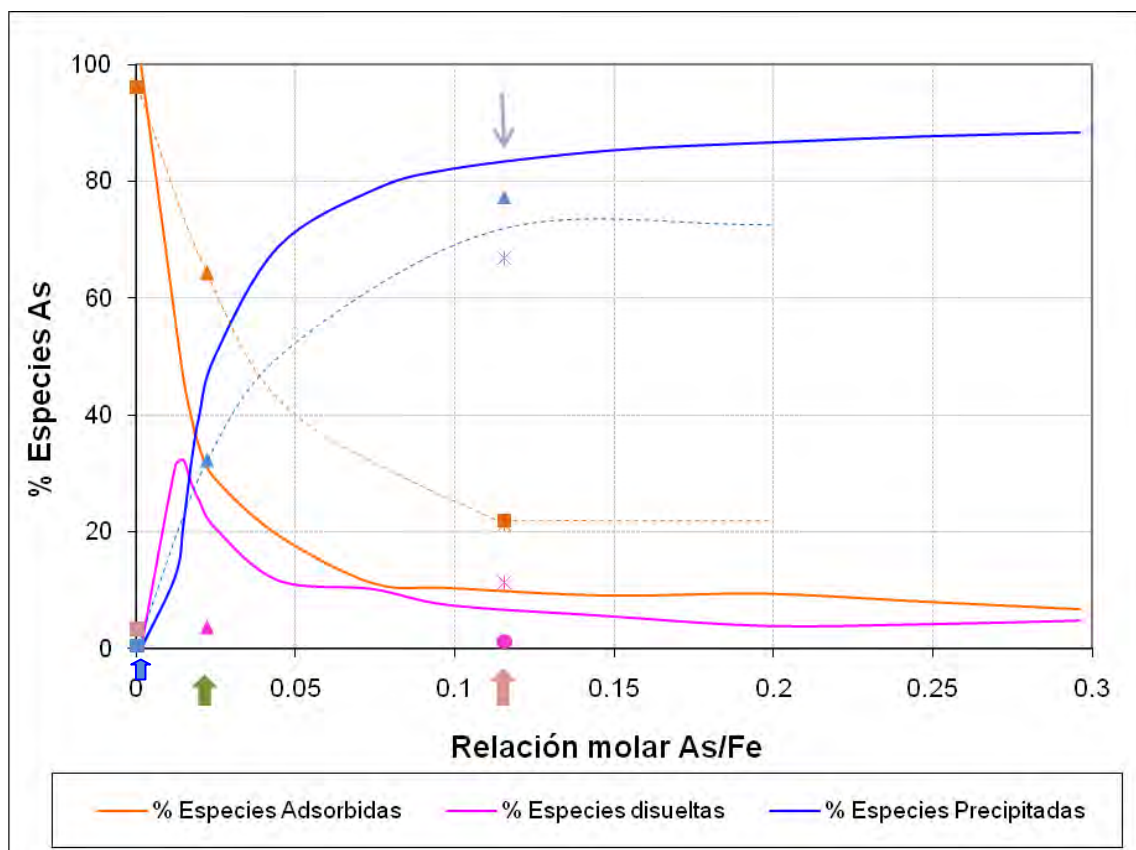


Figura 3.14 Diagrama de Distribución de Especies As(V) (Modelación con Goe94 – líneas continuas), tendencia del comportamiento Goe50 (líneas discontinuas) y datos experimentales para Goe50 (símbolos). Cuadrados: Exp 1, Círculos: Exp 2, Triángulos: Exp 3, Asteriscos: Exp 4.

Los valores de los porcentajes de las especies As(V) una vez alcanzado el equilibrio se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Distribución experimental de especies de As(V) empleando Goe50.

Exp	Relación As / Fe	Especies As(V) (% de la concentración inicial)			Símbolo
		E. Adsorbidas	E. Acuosas	E. Precipitadas	
1	0.0004	96.1	3.4	0.5	Cuadrados
2	0.1155	21.4	1.3	77.3	Círculos
3	0.0222	64.2	3.6	32.2	Triángulos
4	0.1155	21.9	11.3	66.8	Asteriscos

El Pb(II) muestra el mismo comportamiento que el As(V) y la nueva relación Pb / Fe de cruce entre especies adsorbidas y precipitadas es alrededor de 0.07, de nuevo mayor que para Goe94 (Fig. 3.15).

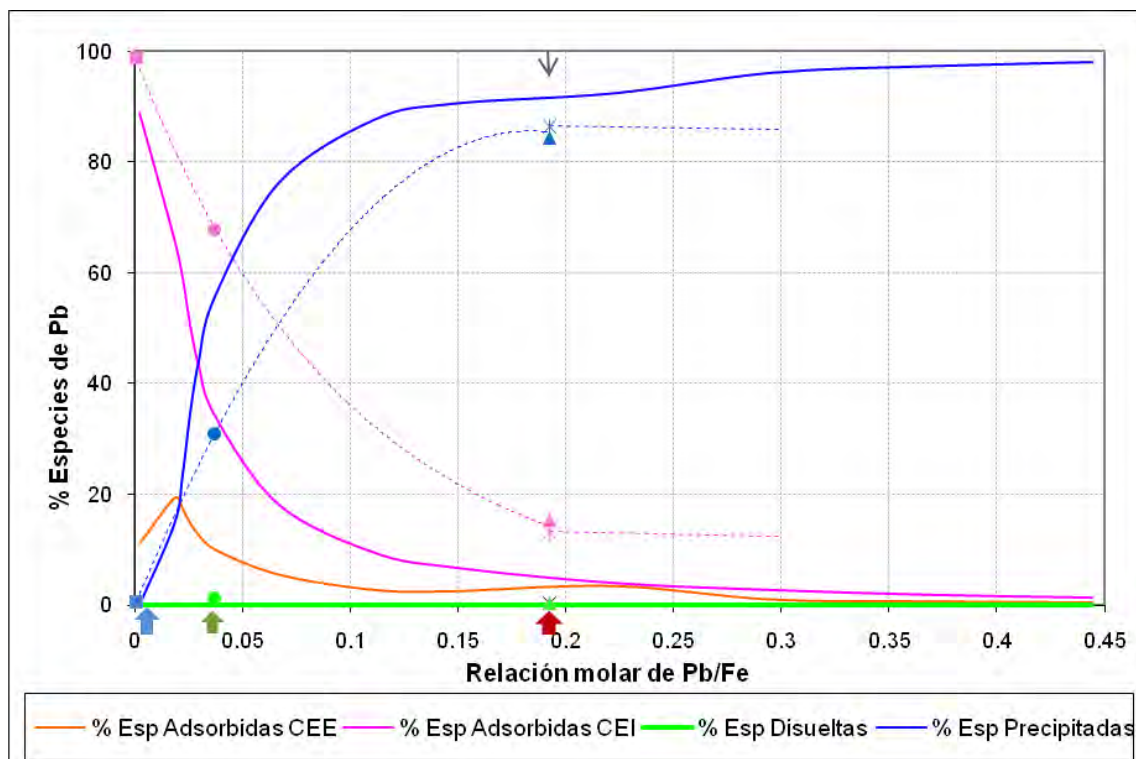


Figura 3.15 Diagrama de Distribución de Especies Pb(II) (Modelación con Goe94 – líneas continuas), tendencia del comportamiento Goe50 (líneas discontinuas) y datos experimentales para Goe50 (símbolos). Cuadrados: Exp 1, Asteriscos: Exp 2, Círculos: Exp 3, Triángulos: Exp 4.

En la tabla 3.6 se muestran los valores de porcentajes experimentales de especies de Pb(II) hallados al emplear la Goe50:

Tabla 3.6 Distribución experimental de especies de Pb(II) empleando Goe50.

Exp	Relación Pb / Fe	Especies Pb(II) (% de la concentración inicial)			Símbolo
		E. Adsorbidas	E. Acuosas	E. Precipitadas	
1	0.0007	98.9	0.53	0.56	Cuadrados
2	0.1923	15.3	0.32	84.4	Asteriscos
3	0.0370	67.8	1.29	30.9	Círculos
4	0.1923	13.2	0.36	86.4	Triángulos

CONCLUSIONES

Los modelos termodinámicos del sistema goetita/As(V)/Pb(II)/carbonato describen de manera aceptable el comportamiento experimental observado, a través de las constantes de afinidad superficial obtenidas a partir de los diferentes sistemas binarios de goetita, y utilizando las constantes de formación de los sólidos de arseniato de plomo actualizadas (además de todas las reacciones termodinámicas acuosas conocidas).

A una relación As / Fe muy baja el proceso de adsorción es predominante, pues los sitios superficiales se encuentran en alto exceso relativo. Conforme esta relación se incrementa, se comienza a formar el arseniato de plomo (hidroximimetita) rápidamente, el cual ejerce un fuerte efecto competitivo y decrece considerablemente la adsorción de As(V) con respecto a lo que sucede en ausencia de Pb(II).

En relaciones altas de As (y Pb) / Fe, las cuales corresponden a escenarios reales de suelos contaminados, la precipitación de arseniato de plomo es el proceso de inmovilización predominante de ambos As(V) y Pb(II) y no se saturan los sitios superficiales en la goetita. Esto fue evidente tanto para los experimentos en los que partimos de hidroximimetita, como en los que partimos de PbO. El primero es producido desde PbO aparentemente por incorporación de los iones arseniato en la estructura del óxido, o por procesos de disolución/precipitación extremadamente rápidos en el óxido.

En el punto donde la proporción de As / Fe satura los sitios superficiales activos de la goetita con As(V) en ausencia de Pb(II), cuando el plomo está presente en una relación As(V) / Pb(II) de 3/5, ambos procesos de adsorción y precipitación ocurren en proporciones similares.

El proceso de precipitación parece ofrecer un mecanismo ventajoso para la atenuación de arseniato [y de Pb(II)] en ambientes contaminados donde ambos elementos se presentan en cantidad similares, ya que las concentraciones acuosas al equilibrio tienen un valor de 0.0044 mg/L de As(V) para el experimento 1 y de 0.002 mg/L de As(V) para el experimento 2 (condiciones de menor y de mayor concentración total de contaminantes respectivamente), en contraste con el límite máximo permisible para aguas potables según la NOM-127-SSA1-2000, que es de 0.025 mg/L de As. En ambas condiciones se tienen valores por debajo de lo que indica la norma.

La goetita de menor área superficial (Goe50) presenta una mayor reactividad en el sistema estudiado. Esto se debe a que presenta una mayor densidad de sitios y permite que el proceso de adsorción predomine sobre el de precipitación cuando la relación As/Fe es mayor que las determinadas en presencia de Goe94.

Los resultados de este trabajo contribuyen de manera relevante al conocimiento del comportamiento geoquímico ambiental del As(V) pues demuestran que desde muy pequeñas proporciones molares de As(V)/Fe(III) (0.025-0.04), cuando se encuentra acompañado por contenidos de Pb(II) de magnitud similar, predomina el mecanismo de precipitación por sobre el de adsorción. Esto sugiere que la mezcla de desechos ricos en As(V) con otros ricos en Pb(II) a valores de pH neutros puede constituir un método sencillo de remediación que logre la atenuación simultánea de ambos contaminantes.

Es esencial continuar las investigaciones presentadas en función de cambios en las condiciones estudiadas, sobre todo del pH, la proporción As(V)/Pb(II), el tipo de óxido de Fe(III), y el tamaño de partícula. Asimismo, el aumento de datos en condiciones variables permitirá validar los modelos termodinámicos de los procesos conjuntos precipitación-adsorción, desarrolladas en sistemas de referencia independientes, para proponerlas como predictores confiables que a su vez permitan sustituir al trabajo experimental en cada condición geoquímico-ambiental específica.

Procedimiento para modelar procesos de Adsorción y Precipitación: MINEQL+ 4.5

La opción que nos presenta de “*modelado de adsorción*”, la cual es una de las más importantes para nuestro estudio, está enfocada en las vías de modelación de la interacción de solutos con las superficies sólidas. En el programa MINEQL+ se pueden usar cuatro modelos de adsorción, para los cuales el programa incluye una herramienta en la que se ingresan las expresiones de acción de masas. Los tres modelos adicionales que presenta la opción de “*modelado de adsorción*” son de complejación superficial y para ello presenta la opción de ingresar al sistema las correcciones electrostáticas de carga superficial. Adicionalmente, se deben introducir correctamente las expresiones de acción de masas y se tendrá que seleccionar el modelo que será empleado.

Para esta investigación el modelo empleado fue el de *triple capa*, razón por la cuál a continuación se mostrarán los pasos necesarios para calcular el modelo de triple capa en MINEQL+:

1. Elegir en la lista que muestra el programa al iniciarlo, los componentes presentes en el sistema a modelar, los cuales conforman todas las especies presentes: disueltas (incluyendo las que son parte de la imposición de la fuerza iónica y las que se tiene por disociación del agua), sólidas y gaseosas, y las adsorbidas y las que representan a la superficie del óxido en donde se dará el proceso de adsorción, y finalmente los potenciales superficiales Ψ_0 (PSI0) y Ψ_β (PSI β).
2. Debido a que los datos de complejación superficial son escasos, será necesario suministrar las ecuaciones de reacción correctas con sus respectivas constantes, para lo cual es necesario establecer la estequiometría de las reacciones

superficiales y tomar en cuenta los efectos del factor electrostático. Normalmente se requieren extraer de trabajos previos.

3. Usando *Calculation Wizard*, ingresar las concentraciones totales de los componentes del sistema, y las condiciones de trabajo, es decir: pH (es fijo, o si el cálculo se realizará en un intervalo determinado) y carbonato (si es abierto a la atmósfera o si el sistema no tiene carbonatos).
4. Los valores de “concentración” de $PSI\alpha$ y $PSI\beta$ es un procedimiento de ensayo y error. Por lo general los valores que se encuentran en un intervalo de 1×10^{-3} a 3×10^{-2} parecen trabajar bien.
5. En la tabla de “cálculo”, establecer las condiciones de fuerza iónica, y de ser necesario la corrección por temperatura. También, establecer el modelo en el que se va a trabajar, en este caso *triple capa*.
6. En la parte posterior, se muestra el botón “options”, aquí se muestra la tabla: “*Surface Adsorption Modeling Parameters*”, en la que se ingresa: el área superficial, la concentración de sólidos y los valores de capacitancia.
7. Luego se presiona el botón *MultiRun*, estableciendo el tipo de cálculo que es *Titulación* y seleccionando que los datos se presenten como *Log K of pH*, además establecer el intervalo de pH en el que se va a trabajar y el número de puntos. Y para finalizar se presiona el botón *Run*.
8. En la tabla *Output Manager* se selecciona el modo en el que se desea se presenten los valores de salida, por ejemplo si se desea que los datos se presenten de manera gráfica, se selecciona esta opción, las especies de interés (solo se pueden ver hasta diez especies) y la forma cómo se muestren los datos, es decir si se los requiere como concentración (molar) o en escala logarítmica de la concentración.
9. Se pueden guardar los datos como *Block de Notas*, y se los extrae de acuerdo a las necesidades del usuario.

CONSTANTES DE FORMACIÓN DE ESPECIES ACUOSAS Y SÓLIDAS

Otras ecuaciones necesarias para la modelación termodinámica del sistema bajo estudio son las de formación de especies acuosas y de especies sólidas, éstas se muestran a continuación:

Tabla B1. Constantes de formación de especies acuosas y sólidas.

REACCIÓN	LOG K
<i>Especies Acuosas</i>	
$AsO_4^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HAsO_4^{2-}$	11.6
$AsO_4^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2AsO_4^-$	18.35
$AsO_4^{3-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_4$	20.6
$Pb^{2+} + AsO_4^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons PbH_2AsO_4^+$	19.736
$Pb^{2+} + AsO_4^{3-} + H^+ \rightleftharpoons PbHASO_4$ (Acuoso)	14.038
$Pb^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Pb(OH)_2 + 2H^+$	-17.897
$Pb^{2+} + 2NO_3^- \rightleftharpoons Pb(NO_3)_2$	1.4
$Pb^{2+} + NO_3^- \rightleftharpoons PbNO_3^+$	1.17
$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$	-7.597
$4Pb^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Pb_4(OH)_4^{4+} + 4H^+$	-19.988
$2Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Pb_2(OH)^{3+} + H^+$	-6.397
$Pb^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_3^- + 3H^+$	-28.091
$Pb^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-39.699
$3Pb^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Pb_3(OH)_4^{2+} + 4H^+$	-23.888

$2H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons H_2CO_3$	16.681
$H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^-$	10.329
$H^+ + Na + CO_3^{2-} \rightleftharpoons NaHCO_3(aq)$	10.079
$Pb^{2+} + H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons PbHCO_3^*$	13.200
$Na^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons NaCO_3^-$	1.270
$Pb^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons PbCO_3$	6.478
$Pb^{2+} + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons Pb(CO_3)_2^{2-}$	9.938
<i>Sólidos Disueltos</i>	
$10Pb^{2+} + 6CO_3^{2-} + 7H_2O \rightleftharpoons Pb_{10}(OH)_6O(CO_3)_6 + 8H^+$	8.760
$3Pb^{2+} + CO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons Pb_3O_2CO_3 + 4H^+$	-11.02
$2Pb^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons Pb_2OCO_3 + 2H^+$	0.558
$3Pb^{2+} + 2CO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons Pb_3(OH)_2(CO_3)_2 + 2H^+$ (Hidrocerusita)	18.77
$2Na^+ + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons Na_2CO_3 \cdot H_2O$ (Termonatrita)	-0.637
$2Na^+ + CO_3^{2-} + 10H_2O \rightleftharpoons Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (Natron)	1.311
$Pb^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons PbCO_3$ (Cerusita)	13.13
$2Pb^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Pb_2O(OH)_2 + 4H^+$	-26.188
$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbO + 2H^+$ (Massicot)	-12.894
$Pb^{2+} + AsO_4^{3-} + H^+ \rightleftharpoons PbHAsO_4$ (Sólido)	23.969
$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbO + 2H^+$ (Litharge)	-12.694
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_2 + 2H^+$	-8.15
$Pb^{2+} + 1.3H_2O \rightleftharpoons PbO : 0.3H_2O + 2H^+$	-12.98
$2AsO_4^{3-} + 6H^+ \rightleftharpoons As_2O_5 + 3H_2O$	34.694
$5Pb^{2+} + H_2O + 3AsO_4^{3-} \rightleftharpoons Pb_5(AsO_4)_3OH + H^+$	62.115

CONCENTRACIONES MOLARES ENCONTRADAS AL MODELAR EL SISTEMA CON MINEQL+**Tabla C1.** Distribución de las diferentes especies de arsénico(V) en función de la relación As total / Fe modeladas con MINEQL+ mostradas en concentraciones molares.

As/Fe	C_{total} As(V) (M)	C adsorbidas (M)	C disueltas (M)	C precipitadas (M)
0.296	6.00×10^{-3}	4.10×10^{-4}	2.91×10^{-4}	5.30×10^{-3}
0.247	5.00×10^{-3}	4.07×10^{-4}	2.11×10^{-4}	4.38×10^{-3}
0.198	4.00×10^{-3}	3.80×10^{-4}	1.57×10^{-4}	3.46×10^{-3}
0.148	3.00×10^{-3}	2.75×10^{-4}	1.69×10^{-4}	2.56×10^{-3}
0.099	2.00×10^{-3}	2.09×10^{-4}	1.50×10^{-4}	1.64×10^{-3}
0.074	1.50×10^{-3}	1.70×10^{-4}	1.54×10^{-4}	1.18×10^{-3}
0.044	9.00×10^{-4}	1.76×10^{-4}	1.06×10^{-4}	6.18×10^{-4}
0.025	5.00×10^{-4}	1.46×10^{-4}	1.04×10^{-4}	2.50×10^{-4}
0.020	4.00×10^{-4}	1.39×10^{-4}	1.02×10^{-4}	1.59×10^{-4}
0.017	3.50×10^{-4}	1.39×10^{-4}	9.98×10^{-5}	1.11×10^{-4}
0.015	3.00×10^{-4}	1.39×10^{-4}	9.73×10^{-5}	6.37×10^{-5}
0.012	2.50×10^{-4}	1.40×10^{-4}	7.88×10^{-5}	3.12×10^{-5}
0.002	3.00×10^{-5}	3.00×10^{-5}	3.93×10^{-11}	0.00

Tabla C2. Distribución de las diferentes especies de plomo(II) en función de la relación Pb total / Fe modeladas con MINEQL+ mostradas en concentraciones molares.

Pb/Fe	C_{total} Pb(II) (M)	Cads EE (M)	Cads EI (M)	C disueltas (M)	C precipitadas (M)
0.444	9.00 x 10 ⁻³	4.90 x 10 ⁻⁵	1.15 x 10 ⁻⁴	1.65 x 10 ⁻⁸	8.84 x 10 ⁻³
0.370	7.50 x 10 ⁻³	5.71 x 10 ⁻⁵	1.34 x 10 ⁻⁴	2.00 x 10 ⁻⁸	7.31 x 10 ⁻³
0.296	6.00 x 10 ⁻³	6.50 x 10 ⁻⁵	1.59 x 10 ⁻⁴	2.38 x 10 ⁻⁸	5.78 x 10 ⁻³
0.222	4.50 x 10 ⁻³	6.19 x 10 ⁻⁵	1.77 x 10 ⁻⁴	2.29 x 10 ⁻⁸	4.26 x 10 ⁻³
0.148	3.00 x 10 ⁻³	6.48 x 10 ⁻⁵	2.02 x 10 ⁻⁴	2.46 x 10 ⁻⁸	2.73 x 10 ⁻³
0.111	2.25 x 10 ⁻³	6.37 x 10 ⁻⁵	2.12 x 10 ⁻⁴	2.41 x 10 ⁻⁸	1.97 x 10 ⁻³
0.067	1.35 x 10 ⁻³	7.53 x 10 ⁻⁵	2.45 x 10 ⁻⁴	3.02 x 10 ⁻⁸	1.03 x 10 ⁻³
0.037	7.50 x 10 ⁻⁴	7.59 x 10 ⁻⁵	2.57 x 10 ⁻⁴	3.06 x 10 ⁻⁸	4.17 x 10 ⁻⁴
0.030	6.00 x 10 ⁻⁴	7.63 x 10 ⁻⁵	2.60 x 10 ⁻⁴	3.09 x 10 ⁻⁸	2.64 x 10 ⁻⁴
0.026	5.25 x 10 ⁻⁴	7.72 x 10 ⁻⁵	2.63 x 10 ⁻⁴	3.13 x 10 ⁻⁸	1.85 x 10 ⁻⁴
0.022	4.50 x 10 ⁻⁴	7.80 x 10 ⁻⁵	2.66 x 10 ⁻⁴	3.18 x 10 ⁻⁸	1.06 x 10 ⁻⁴
0.019	3.75 x 10 ⁻⁴	7.23 x 10 ⁻⁵	2.47 x 10 ⁻⁴	8.62 x 10 ⁻⁸	5.56 x 10 ⁻⁵
0.002	4.50 x 10 ⁻⁵	4.99 x 10 ⁻⁶	4.00 x 10 ⁻⁵	1.79 x 10 ⁻⁸	2.10 x 10 ⁻⁹

REFERENCIAS

1. Allison, J., Brown, D., Novo-Gradac, K. "*MINTEQA2, A geochemical assessment data base and test cases for environmental systems: Vers. 3.0 user's manual*" Report EPA/600/3-91/-21. Athens, GA: USEPA, **1991**.
2. Asta, M.P., Cama, J., Martínez, M., Giménez, J. "*Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications*" Journal of Hazardous Materials. 171, **2009**, 965-972.
3. Atkinson, F.; Posner, A.; Quirk, J. "*Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface*" J. Phys. Chem. **1967**, 71, 550.
4. Brady, P. "*Silica surface chemistry at elevated temperatures*" Geochim. Cosmochim. Acta, 56, **1992**, 2941-2946.
5. Bryant, S.D. "*Lead-contaminated drinking waters in the public schools of Philadelphia*" Journal of Toxicology- Clinical Toxicology. 42 (3), **2004**, 287.
6. Carabante, I., Grahn, M., Holmgren, A., Kumpiene, J., Hedlund, J. "*Adsorption of As(V) on iron oxide nanoparticle films studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy*" Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 346, **2009**, 106-113.
7. Cornell, R., Posner, V., Quirk, J. "*Crystal morphology and the dissolution of goethite*" J. Inorg. Nuc. Chem. **1974**, 36, 1937
8. Cornell, R.; Schwertmann, U. "*The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*"; VCH: Weinheim, **1996**.
9. Davis, J., James, R., Leckie, J. "*Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes*" J. Colloid Interface Sci., 63, **1978**, 480-499.
10. Davis, J.A., y Kent, D.B. "*Surface complexation modeling in aqueous geochemistry*". In Review in Mineralogy: Mineral Water Interface

- Geochemistry, Ed. Hochella Jr, M.F., White, A.F. Mineralogical Society of America, 5, **1990**, 23.
11. Davis, J.A., & Leckie, J.O. “*Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions*”. J. Colloid Interf. Sci. 67, **1978**, 90–107.
 12. Davis, J.A., & Leckie, J.O. “*Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. III. Adsorption of anions*” J. Colloid Interf. Sci. 74, **1980**, 32–42.
 13. De Vitre, R., Belzile, N., Tessier, A. “*Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides*” Limnol. Oceanogr., 36 (7), **1991**, 1480.
 14. Dzombak, D. & Morel, M. *Surface complexation modelling. Hydrous ferric oxide*. New York: Wiley-Interscience, **1990**.
 15. Essington, M. *Soil and water chemistry: An integrative approach*. New York: CRC Press LLC, **2004**.
 16. Everett, D. H. “*Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*” Pure & App. Chem. 31, **1972**, 577-638.
 17. Foster, A.L., Brown, G.E. Jr, Tingle, T.N., Parks, G.A. “*Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy*”. Am Mineral **83**, **1998**, 553–568
 18. Glossary of Soil Science Terms. Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI. **1987**.
 19. Gutierrez-Ruiz M, Villalobos M, Romero F, Fernandez-Lomelin P. 2005. “*Natural attenuation of arsenic in semiarid soils contaminated by oxidized arsenic wastes*”. In O’Day PA, Vlassopoulos D, Meng X, Benning LG (eds) *Advances in arsenic research: integration of experimental and observational studies and implications for mitigation*. ACS, Washington DC, ACS Symposium Series, 915
 20. <http://www.spectrapor.com/dialysis/PoreSize.html>

21. http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-1214104-093200//04Fcb04de08.pdf
22. <http://www.uclm.es/users/higuera/mam/MMAM5.htm>
23. Ko, I., Chang, Y., Lee, C., Kim, K. “*Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction*”. Journal of Hazardous Materials.127, **2005**, 1-13.
24. La Force, M.J., Hansel, C.M., Fendorf, S. “*Arsenic speciation, seasonal transformations, and co-distribution with iron in a mine waste-influenced palustrine emergent wetland*”. Envi-ron Sci Technol 34, **2000**, 3937–3943.
25. Langmuir, D. *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice Hall: New Jersey, **1997**.
26. Lee, P.K., Kang, M.J., Choi, S.H., Touray, J.C. “*Sulfide oxidation and the natural attenuation of arsenic and trace metals in the waste rocks of the abandoned Seobo tungsten mine, Korea*”. Applied Geochemistry, 20, **2005**, 1687-1703.
27. Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., Roméo, M. “*Arsenic adsorption onto hematite and goethite*”. C. R. Chimie, 12, **2009**, 876-881.
28. Navarro, P., Martín, L., Alguacil, F.J., Vargas, C., Araya, E. “*Precipitación de arsénico desde efluentes metalúrgicos*”. Revista de Metalurgia. 40 (6), **2004**, 409.
29. Ostergren, J., Trainor, T., Bargar, J., Brown, T., Parks, G. “*Inorganic Ligand Effects on Pb(II) Sorption to Goethite (α -FeOOH)*” J. Colloid. Interface Sci. 225, **2000**, 466-482.
30. Riveros, P.A., Dutrizac, J.E., Spencer, P. “*Arsenic disposal practices in the metallurgical industry*”. Canadian Metallurgical Quarterly. , 40, **2001**, 395-420.

31. Romero, F. M., Armienta, M. A., Carrillo-Chavez, A. *Arsenic Sorption by Carbonate-Rich Aquifer Material, a Control on Arsenic Mobility at Zimapán, México*. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 47, **2004**, 1-13.
32. Romero, F. M., Armienta, M. A., Villaseñor, G., Gonzalez, J. L., “*Mineralogical constraints on the movility of arsenic in tailings from Zimapan, Hidalgo, Mexico*”. International Journal of Environment and Pollution, 26 (1-3), **2006**, 23-40.
33. Romero, F. M., Villalobos, M., Aguirre, R., Gutiérrez, M. E. “*Solid-Phase Control on Lead Bioaccessibility in Smelter-Impacted Soils*”. Arch, Environ. Toxicol. 55, **2008**, 566-575.
34. Salazar-Camacho, C. & Villalobos, M. “*Goethite surface reactivity: III. Unifying arseniate adsorption behavior through a variable crystal face- Site density model*”. Geochimica et Cosmochimica Acta, **2010**,74: 2257-2280.
35. Schecher, W. y McAvoy, D. “*MINEQL+, A Chemical Equilibrium Modeling System*”; Environmental Research Software. **1999**, 103-110
36. Sparks, D. *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press: New York, **2003**
37. Spectrum Laboratories Inc. “*Spectrum Product Instruction Booklet*”, Spectrum Europe, 15-16
38. Sposito, G. “*The Chemistry of Soils*”; Oxford University Press: New York, **1989**.
39. Sposito, G. “*The Surface Chemistry of Natural Particles*”; Oxford University Press: New York, **2004**.
40. Valdivia, M. “*Lead poisoning*”. Rev. Soc. Per. Med. Inter. 18(1), **2005**, 22.
41. Van Green, A., Robertson, A., Leckie, J. O. “*Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural waters*”. Geochim. Cosmochim. Acta **1994**, 58, 2073.
42. Vaughan D.J. “*Arsenic*”. Elements. 2, **2006**, 71–75.

43. Villalobos, M., García-Payne, D., López-Zepeda, J., Cenicerros-Gómez, A., Gutiérrez-Ruiz, M. “*Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: I. Wet chemical and thermodynamic evidences*”. Aquatic Geochemistry 16, **2010**, 225-250.
44. Villalobos, M. & Perez-Gallegos, A. “*Goethite surface reactivity: A macroscopic investigation unifying proton, chromate, carbonate, and lead(II) adsorption*” Journal of Colloid and Interface Science 326, **2008**, 307-323.
45. Villalobos, M., Trotz, M. A., Leckie, J. O. “*Surface Complexation Modeling of Carbonate Effects on the Adsorption of Cr(VI), Pb(II), and U(VI) on Goethite*”. Environ. Sci. Technol. 35, **2001**, 3849.
46. Violante, A., Ricciardella, M., Del Gaudio, S., Pigna, M. “*Coprecipitation of arsenate with metal oxides: Nature, mineralogy, and reactivity of aluminum precipitates*”. Environ. Sci. Technol., 40, **2006**, 4961-4967.
47. Wang, S., Mulligan, C.N. “*Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution*”. Sci. Total Environ. 366, **2006**, 701.
48. Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., Davis, J.A. “*Surface chemistry of ferrhidrite: Part I. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate*”. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, **1993**, 2251-2269.
49. Weng, L., Van Riemsdijk, W., Hiemstra, T. “*Effects of fulvic and humic acids on arsenate adsorption to goethite: Experiments and modelling*”. Environ. Sci. Technol., 43, **2009**, 7198-7204.
50. Westall, J. C., & Hohl, H. “*A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface*” Adv. Colloid Interface Sci., 12, **1980**, 265-294.
51. Westall, J. C., Zachary, J. L., Morel, F. “*MINEQL, A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems*” Tech. Note 18, Dept. Civil Eng., MIT, Cambridge, MA. **1976**.
52. World Health Organization. “*Guidelines for Drinking Water Quality*”. Vol 1. Recommendations. First addendum to 3rd ed. World Health Organization. **2006**.