



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

*CARACTERIZACIÓN Y REACTIVIDAD SUPERFICIAL DE MINERALES DE ÓXIDOS
DE HIERRO Y MANGANESO, COMPUESTOS POR NANOPARTÍCULAS, PARA SU
APLICACIÓN EN REMEDIACIÓN AMBIENTAL*

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Carlos Adolfo Salazar Camacho



TUTOR: Dr. Mario Villalobos Peñalosa

Año: 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

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 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 doctorado (Número de becario 215011).

Al Dr. Mario Villalobos Peñalosa por su asesoría en la realización del presente proyecto.

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

A los Investigadores, técnicos académicos y estudiantes que me apoyaron con asistencia técnica y equipos: Doctores América Vázquez, Rodolfo Zanella y Roberto Sato del CDADET, Dr. Raúl Valenzuela y la técnico académico Leticia Baños del Instituto de Investigaciones en Materiales, doctores Eduardo Vivaldo, Jorge Alcaráz y Gabriel Jaramillo de la Facultad de Química, Dra. Teresa Pi Puig y las técnicos académicos Blanca Sonia Ángeles y Margarita Reyes del Instituto de Geología, Dra. Margarita Gutiérrez y las técnicos académicos María de la Paz Orta y Pilar Fernández del Instituto de Geografía, Dra. María de la Luz Rivas del Instituto de Geofísica, y al estudiante de doctorado en Ciencias Químicas Giovanni Carabalí.

A mi familia

JURADO

Presidente

Dr. Miguel Antonio Costas Basín
Facultad de Química

Vocal

Dr. Edilso Reguera Ruíz
Centro de Investigación en Ciencia Avanzada y Tecnología Aplicada-IPN

Vocal

Dr. Jesús Gracia Fadrique
Facultad de Química

Vocal

Dra. Verónica García Montalvo
Instituto de Química

Secretario

Dra. América Rosalba Vázquez Olmos
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico

Sustentante

M. en C. Carlos Adolfo Salazar Camacho

Tutor

Dr. Mario Villalobos Peñalosa

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 los siguientes congresos y actividades académicas:

237th American Chemical Society National Meeting & Exposition. C. A. Salazar-Camacho, A. I. Olivos-Suarez, M. A. Cheney, J. R. Bargar, M. Villalobos. “Surface reactivity of arsenic (V) on two synthetic analogs of a biogenic manganese oxide”. Symposium, Geochemistry Division (co-sponsored by the Environmental Chemistry and Inorganic Chemistry Divisions), Salt Lake, City, Utah, March 24, 2009 [poster presentation].

239th American Chemical Society National Meeting & Exposition. M. Villalobos, C. Salazar-Camacho. “Goethite surface reactivity: A unified site density-based model, as illustrated by arsenate adsorption”. Symposium, Geochemistry Division (co-sponsored by the Environmental Chemistry Division), San Francisco, California, March 24, 2010 [oral presentation].

Actividad académica QuimiUNAM. C. A. Salazar-Camacho and Mario Villalobos. “Characterization of natural magnetites from a Mexican mineral deposit and analysis of their surface reactivity towards As(V). México D. F. Noviembre 25, 2010 [presentación oral]

Actividad académica QuimiUNAM. C. A. Salazar-Camacho and Mario Villalobos. “Surface reactivity of two synthetic analogs of a biogenic Mn oxide towards As(V), Zn(II) and Pb(II)”. México D. F. Noviembre 17, 2011 [presentación en cartel]

Publicación producto del tarabajo:

Salazar-Camacho, C. and Villalobos, M. Goethite surface reactivity: III. Unifying arsenate adsorption behavior through a variable crystal face - Site density model. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 2010, 74, 2257-2280.

ÍNDICE GENERAL

Tema	Página
Índice general	I
Índice de figuras	VI
Índice de tablas	XII
Abreviaturas	XIII
Glosario	XIV
Resumen	XV
Abstract	XVIII
Capitulo 1. Introducción	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Antecedentes y justificación del trabajo	2
1.2.1 Birnesitas	3
1.2.2 Goetita	4
1.2.3 Magnetita	5
1.3 Objetivos	6
1.3.1 General	6
1.3.2 Metas	6
1.4 Hipótesis	7
Capitulo 2. Marco teórico	8
2.1. Adsorción	8
2.1.1 La Isoterma de adsorción (adsorción vs concentración)	13
2.1.1.1 El modelo de Freundlich	14
2.1.1.2 El modelo de Langmuir	15
2.2. Teoría de la Complejación Superficial	17
2.2.1 Modelos de Complejación Superficial	17

2.2.1.1 Modelos de protonación de la superficie	18
2.2.1.1.1 El modelo 1-pK	18
2.2.1.1.2 El modelo 2-pK	19
2.2.1.1.3 El punto de carga cero	19
2.2.1.2 Modelos de capacitancia constante, doble capa difusa y triple capa	20
2.2.1.2.1 Postulados generales y atributos de los tres modelos	20
2.2.1.2.2 Modelo de capacitancia constante	22
2.2.1.2.3 Modelo de la doble capa difusa	23
2.2.1.2.4 Modelo de la triple capa	25
2.2.1.2.5 Modelo CD - MUSIC	28
2.3 Sorbentes minerales	31
2.3.1 Óxidos de manganeso	32
2.3.2 Óxidos de hierro	38
2.3.2.1 Goetita	41
2.3.2.2 Magnetita	46
2.4 Iones adsorbato	49
2.4.1 Arsénico	50
2.4.2 Zinc	51
2.4.3 Plomo	54
2.5 Técnicas espectroscópicas utilizadas para estudiar el mecanismo de sorción de iones en la interfase mineral-agua	55
2.5.1 EXAFS	57
Capítulo 3. Materiales y métodos	61
3.1 Limpieza del material y del electrodo utilizado para la medición de pH	61
3.2 Medición de pH	61
3.3 Reactivos y equipos utilizados	61
3.4 Preparación de soluciones y suspensiones	62
3.5 Experimentos de sorción	64
3.6 Cuantificación de Zinc, Plomo y Arsénico en solución	64

3.7. Óxidos de manganeso (birnesitas)	65
3.7.1 Síntesis	65
3.7.2 Caracterización	66
3.7.3 Sorción versus tiempo	68
3.7.3.1 Arsénico	68
3.7.3.2 Zinc	69
3.7.3.3 Plomo	69
3.7.4 Sorción versus concentración (Isotermas)	69
3.7.4.1 Arsénico	69
3.7.4.2 Zinc	70
3.7.4.3 Plomo	70
3.7.5 Espectroscopia de EXAFS	70
3.8 Óxidos de hierro	71
3.8.1 Goetita	71
3.8.1.1 Estudio de la reactividad superficial de goetita hacia As^{+5}	71
3.8.1.2 Preparación y caracterización de las muestras de goetita	72
3.8.1.3. Determinación del máximo de Adsorción de As^{+5}	73
3.8.1.4 Datos de titulación y adsorción de As^{+5} utilizados para la modelación	73
3.8.1.5 Determinación de la densidad de sitios reactivos desde datos de titulación	74
3.8.1.6 Modelo de complejación superficial	75
3.8.1.6.1 Simulaciones de los datos de titulación	75
3.8.1.6.2 Simulaciones de los datos de adsorción de As^{+5}	76
3.8.2 Magnetita	76
3.8.2.1 Materiales	77
3.8.2.2 Técnicas de caracterización utilizadas	77
3.8.2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	78
3.8.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión y de barrido y de luz Transmitida y reflejada. (MTE, MBE y MOLTR)	78
3.8.2.2.3 Espectroscopia Raman	79
3.8.2.2.4 Ciclos de histéresis magnética	79
3.8.2.2.5 Distribución de tamaños de agregados	79

3.8.2.2.6 Área superficial específica (ASE)	79
3.8.2.2.7 Punto isoelectrico (PIE)	80
3.8.2.2.8 Contenido total de hierro	80
3.8.2.2.9 Obtención de las impurezas de las muestras de magnetita natural	81
3.8.2.3. Adsorción versus tiempo	81
3.8.2.3.1 Arsénico	81
3.8.2.3.2. Zinc	82
3.8.2.3.3 Plomo	82
3.8.2.4 Sorción versus concentración (Isotermas)	82
3.8.2.4.1 Arsénico	82
Capitulo 4. Resultados y discusión	83
4.1 Óxidos de manganeso (birnesita ácida y δ -MnO ₂)	83
4.1.1 Caracterización	83
4.1.2 Isotermas de adsorción de As ⁺⁵	85
4.1.3 Adsorción de As ⁺⁵ - Espectroscopia de EXAFS	88
4.1.4 Sorción de Zn ⁺² y Pb ⁺² en birnesitas	92
4.2 Óxidos de hierro. Goetita	96
4.2.1 Caracterización	96
4.2.2 Determinación de máximos de Adsorción de As ⁺⁵	96
4.2.3. Determinación de Ns desde datos de titulación	98
4.2.4. Modelación de la adsorción de Arseniato	105
4.2.4.1. Sistema As ⁺⁵ -goetita de ASE 98 m ² /g (GOE98 - Stachowicz et al., 2006, 2008)	107
4.2.4.2. Sistema As ⁺⁵ -goetita de ASE 71 m ² /g (GOE71 - Antelo et al., 2005)	110
4.2.4.3. Sistema As ⁺⁵ -goetita de ASE 54 m ² /g (GOE54 - Dixit y Hering, 2003)	112
4.2.4.4. Sistema As ⁺⁵ -goetita de ASE 28 m ² /g (GOE28 - Gao y Mucci, 2001)	116
4.2.4.5. Sistema As ⁺⁵ -goetita de ASE 44 m ² /g (GOE44 - Manning y Goldberg, 1996)	118

4.2.4.6. Sistemas As ⁺⁵ -goetitas de ASE 50, 27, 12 y 2 m ² /g (GOE50b - Grossl y Sparks, 1995; GOE27 – Zhang y Stanforth, 2005; GOE12 – Mamindy-Pajany et al., 2009; y GOE2 –Giménez et al., 1996)	119
4.2.5. Comportamiento general en la adsorción de As ⁺⁵	122
4.3 Magnetita	125
4.3.1 Caracterización	125
4.3.1.1 Composición química	125
4.3.1.2 DRX	125
4.3.1.3 Mediciones superficiales	127
4.3.1.3.1 MEB – DDX	127
4.3.1.3.2 Mediciones por espectroscopia Raman superficial	127
4.3.1.3.3 (ASE)	133
4.3.1.3.4 Punto isoelectrico (PIE)	133
4.3.1.3.5 Ciclos de histéresis magnética	136
4.3.1.4 Mediciones de tamaño	137
4.3.1.4.1. Métodos indirectos	137
4.3.1.4.2. Imágenes de microscopía (Métodos directos)	141
4.3.1.4.3. Muestra 948-fina	145
4.3.2. Adsorción de arseniato, plomo y zinc	146
4.3.2.1. Arseniato	146
4.3.2.2 Plomo y zinc	151
Capitulo 5. Conclusiones y perspectivas	155
Referencias	159

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Título	Página
2.1	Mecanismos de sorción en la interfase mineral / agua	9
2.2	Esquema de la localización en la interfase de los complejos de adsorción superficiales.	10
2.3	Tipos de grupos hidroxilo superficiales.	11
2.4	Configuraciones moleculares de un ion adsorbido sobre la superficie de un mineral. (a) Bidentado binuclear, (b) bidentado mononuclear y (c) Monodentado mononuclear.	12
2.5	Principales tipos de adsorción. (a) Isoterma tipo C, (b) isoterma tipo L, (c) isoterma tipo H, (d) isoterma tipo S. Q representa la cantidad adsorbida al equilibrio y C la concentración en solución al equilibrio.	14
2.6	Potencial de la interfase que corresponde a cada uno de los modelos electrostáticos: (a) capacitancia constante, (b) doble capa difusa, (c) triple capa, (d) CD-MUSIC.	24
2.7	Ejemplos de los tipos de estructuras cristalinas de óxidos de Mn de cadena/túnel (todorokita, holandita y ramsdelita) y de capa (birnesita). Para hacer las estructuras de túnel más aparentes, los cationes de bario no se muestran en los túneles centrales de la estructura de la holandita. Tampoco se muestran los iones que balancean la carga (Ca, Na, y K) en la todorokita (tomada de Tebo et al., 2004).	35
2.8	Modelo estructural de una birnesita, en donde se muestran los sitios vacantes y la sorción de cationes y aniones. Las vacancias de Mn^{+4} cargadas tetravalentemente son compensadas por cationes como H^+ , Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , y Ca^{2+} (estos iones son omitidos en la figura). Los tipos de complejos mostrados son: a y b, complejos de intercapa triplemente coordinados por arriba y por abajo de los sitios vacantes, con una coordinación (a) tetraédrica o (b) octaédrica, (c) complejo doblemente coordinado en el borde superficial y (d) sustitución isomorfica de Mn^{+4} en la estructura (tomada de Miyata et al., 2007).	36
2.9	Modelos en función del tamaño de partícula de las principales formas cristalinas y planos superficiales dominantes de la goetita sintética (tomada de Cornell y Schwertmann, 1996).	42
2.10	Arreglo de las cadenas dobles de octaedros en la estructura de la goetita. También se muestra los tipo de sitios superficiales singular ($FeOH$), doble (Fe_2OH) y triplemente coordinados (Fe_3OH) dentro de la estructura.	43
2.11	Figura 2.11. (a) Secuencia de capas de la magnetita. Los cuadros grises grandes representan la sección transversal de la celda unitaria cubica convencional; los cuadros pequeños representan la sección transversal de una celda unitaria tetragonal alterna más pequeña. El arreglo de los átomos es el mismo en las dos celdas. El Fe^{+3} se representa por simbolos de diferentes tamaños los círculos grandes representan al Fe^{+3} en la coordinación octaedrica, y los pequeños en la tetraédrica (tomada de Berger et al., 1999). Estructura de la magnetita (b) modelo de bolas y líneas del arreglo de octaedros y tetraedros, (c) modelo	48

	poliédrico con octaedros alternantes y capas de tetraedros y octaedros acomodados a lo largo del plano [111], formas cristalinas de la magnetita (d a f) octaédricas, (e) romboédrica, (g) gemela (tomada de Cornell y Schweertmann, 2003).	
2.12	Esquema de los procesos de dispersión para (a) un átomo aislado, (b) átomos diferentes alrededor del absorbente (tomada de Vlaic y Olivi, 2004).	59
2.13	Espectro de absorción EXAFS del rodio (tomada de Vlaic y Olivi, 2004).	59
2.14	Espectro de absorción EXAFS del rodio metálico obtenido en el límite K (tomada de Vlaic y Olivi, 2004).	60
4.1	Patrón de difracción de rayos – X para el δ -MnO ₂ y la birnesita ácida (tomada de Olivos y Villalobos, 2008).	84
4.2	(a) Isotermas de adsorción de As ⁺⁵ sobre birnesita ácida y δ -MnO ₂ normalizadas por ASE. Las condiciones experimentales fueron: [As] ₀ = 0.4 a 5.7 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ para birnesita y 0.15 a 2.4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ para δ -MnO ₂ en los experimentos a pH 6, 0.4 a 8.0 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ a para birnesita y 0.3 a 3.3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ para δ -MnO ₂ a pH 3 y la concentración de sólidos fue de 0.35 g/L. Las líneas representan el ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir. (b) isotermas corregidas por el factor de 1.28.	86
4.3	Transformadas de Fourier de los datos experimentales EXAFS para las muestras birnesita ácida a pH 6 y δ -MnO ₂ a pH 3 (líneas continuas) y su modelación teórica (líneas discontinuas).	89
4.4	Representación de la estructura de los complejos de As ⁺⁵ sobre la superficie de los óxidos de Mn. (a) bidentado binuclear, (b) bidentado mononuclear	91
4.5	Adsorción de Zn ⁺² sobre MnO ₂ con respecto al tiempo normalizada por masa. Las condiciones experimentales fueron: [Zn] ₀ = 2400 mmol/kg para birnesita y δ -MnO ₂ , pH 5.8 y 7.2 y la concentración de sólidos fue de 0.35 g/L para los experimentos a pH 5.8 y 0.18 g/L a pH 7.2.	93
4.6	Isotermas de adsorción de Zn ⁺² sobre MnO ₂ normalizadas por masa. Las condiciones experimentales fueron: [Zn] ₀ = 880 a 2426 mmol/kg para birnesita y 850 a 2300 mmol/kg para δ -MnO ₂ , pH 7.2 y la concentración de sólidos fue de 0.19 g/L.	94
4.7	Isotermas de adsorción de Pb ⁺² sobre MnO ₂ normalizadas por masa. Las condiciones experimentales fueron: [Pb] ₀ = 900 a 4500 mmol/kg para birnesita y 950 a 8200 mmol/kg para δ -MnO ₂ , pH 5.8 y la concentración de sólidos fue de 0.02g/L para la birnesita y de 0.12 g/L para la δ -MnO ₂ .	95
4.8	(a) Comparación del comportamiento de adsorción de protones de las goetitas GOE94b en NaNO ₃ y GOE71 en KNO ₃ a diferentes valores de fuerza iónica (<i>I</i>). Los datos experimentales están normalizados por ASE. (b) Ejercicio de congruencia a dos valores de <i>I</i> , después de hacer la normalización de los datos (puntos) por ocupación de sitios reactivos para protones (>FeOH y >Fe ₃ OH). Los valores de Ns fueron 6.25 sitios/nm ² para GOE94b y 6.90 sitios/nm ² para GOE71. Las líneas continuas representan las simulaciones.	99

- 4.9 (a) Estructura del complejo de esfera interna bidentado binuclear desprotonado que se forma sobre los sitios $>FeOH$ superficiales de dos octaedros adyacentes de goetita. (b) Representación de la estructura de un complejo desprotonado monodentado binuclear, en el cual el segundo sitio ($FeOH$ o Fe_2OH) es ocupado a través de un puente de hidrógeno. 106
- 4.10 (a) Configuración de uno de los complejos de arseniato utilizado en las modelaciones. Se ilustra la cara (101) de la estructura de la goetita en donde se muestra al arseniato unido a dos sitios singularmente coordinados ($>FeOH$). (b) Cara (010) de la estructura de la goetita en donde se muestra al arseniato unido a un sitio singularmente coordinado ($FeOH$) y a otro doblemente coordinado (Fe_2OH). 108
- 4.11 Perfiles de adsorción de As^{+5} para la goetita ideal GOE98 a cinco concentraciones iniciales de As^{+5} en sistemas con $NaNO_3$ 0.1 M. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. Las concentraciones de As^{+5} fueron 0.5mM para suspensiones de goetita de 10 g/L (cuadros), 5 g/L (círculos), y 3 g/L (triángulos); y 0.67 mM de As^{+5} para suspensiones de 10 g/L (diamantes) y 3 g/L (cuadros vacíos). 109
- 4.12 Isotermas de adsorción de As^{+5} para la goetita GOE71 (a) a pH 4.5 y 9 (b) a pH 7 y 10. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. La concentración de sólidos utilizada fue de 0.6 g/L. Los símbolos abiertos y las líneas punteadas representan los experimentos que fueron hechos a una I de 0.001 M con KNO_3 , y los símbolos y líneas completos a una I de 0.1 M con KNO_3 . 111
- 4.13a Perfiles de adsorción de As^{+5} para la goetita GOE54 en $NaClO_4$ 0.01 M a cuatro concentraciones iniciales de As^{+5} . Las concentraciones de As^{+5} fueron de 25, 35, 50 y 100 mM y la concentración de sólidos fue de 0.5 g/L. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. 114
- 4.13b Comparación de los perfiles de adsorción de As^{+5} de las goetitas GOE54, GOE98 y GOE2 (Giménez et al., 2007) a una I de 0.1 M y a dos concentraciones de As^{+5} similares. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. 114
- 4.13c Comparación de los perfiles de adsorción de As^{+5} de las goetitas GOE54 y GOE50b (Grossl y Sparks, 1995) a una I de 0.1 M y a una concentración similar de As^{+5} . Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. Las líneas punteadas muestran la modelación de la especiación superficial para GOE54. 115
- 4.14 Comparación de las isotermas de adsorción de As^{+5} para las goetitas GOE54 a pH 4 en $NaClO_4$ 0.01 M y para GOE71 a pH 4.5. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los 116

- parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. La concentración de sólidos utilizada fue de 0.5 g/L. Las líneas punteadas muestran la modelación de la especiación superficial para GOE54. El segundo eje sólo aplica para los datos de GOE54.
- 4.15 Perfiles de adsorción de As^{+5} para la goetita GOE28 en NaCl 0.7 M a tres concentraciones iniciales de As^{+5} . Las concentraciones de As^{+5} fueron de 8.8, 23 y 34 mM y la concentración de sólidos fue de 0.5 g/L. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. Las líneas punteadas muestran la modelación de la especiación superficial para la concentración de 5.28 mmol/m². 117
- 4.16 Perfiles de adsorción de As^{+5} para la goetita GOE44 en NaCl 0.1 M a dos concentraciones iniciales de As(V). Las concentraciones de As^{+5} fueron de 133 y 266 mM y la concentración de sólidos fue de 2.5 g/L. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. Las líneas punteadas muestran la modelación de la especiación superficial para la concentración de 2.43 mmol/m². 118
- 4.17a Perfiles de adsorción de As^{+5} para la goetita GOE27 en NaNO_3 0.001 M a tres concentraciones iniciales de As(V). Las concentraciones de As^{+5} fueron de 5.3, 28.6 y 73.7mM y la concentración de sólidos fue de 0.25 g/L. Se muestra un perfil de GOE28 para comparar. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4 y 4.5. 120
- 4.17b Perfiles de adsorción de As^{+5} para la goetita GOE12 en NaNO_3 0.01 M a dos concentraciones iniciales de As^{+5} . Las concentraciones de As^{+5} fueron de 70 y 500 mg/L y la concentración de sólidos fue de 4 g/L. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4 y 4.5. 121
- 4.17c Comparación de las isotermas de adsorción de las goetitas GOE2 a pH 7.5 en NaNO_3 0.1 M y GOE71 a pH 7. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4 y 4.5. La concentración de sólidos utilizada fue de 0.25 g/L. 121
- 4.18a Isotermas de adsorción de As^{+5} predichas a pH 4 para cinco goetitas diferentes en NaClO_4 y su comparación con datos experimentales disponibles. 122
- 4.18b Isotermas de adsorción de As^{+5} predichas a pH 4 para cuatro goetitas diferentes normalizadas por sitios $>\text{FeOH}$ ocupados. 123
- 4.19 Patrones de difracción de las muestras de magnetita. 126
- 4.20 Espectros Raman de las muestras de magnetita (Mt) natural. (a) 996, (b) una impureza de goetita (Gt) en la muestra 996, (c) 910, (d) 948 con impurezas de hematita (Hm), (e) 963. 131
- 4.21 Patrones de difracción de las impurezas de las muestras de magnetita natural. 134
- 4.22 Curvas de histéresis de las muestras de magnetita natural (a) 996, (b) 910, (c) 948, (d) 963, (e) 948-fina, (f) $<5 \mu\text{m}$, (g) $<50 \text{nm}$. 138

4.23	Distribución de tamaños de agregados de las muestras de magnetita utilizando dispersión dinámica de luz. (a) Sin ultrasonido, (b) con ultrasonido.	140
4.24	Imágenes de MTE de las muestras de magnetita comercial (a) <5 μm con una barra de escala de 0.2 mm (b) <50 nm con una barra de escala de 100 nm.	141
4.25	Imágenes MBE de las muestras de magnetita. (a) 996, (b) 910, (c) 948, (d) 963 (e) 948-fina, (f) <5 μm , (g) <50 nm.	142
4.26	Imágenes de agregados de nanopartículas de magnetita obtenidas por microscopía óptica de luz reflejada y transmitida de las muestras (a) 948 y (b) 948 fina. (c) Imágen HAADF de un agregado de magnetita de la muestra 948-fina.	144
4.27	(a) Imágen de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (MTEAR) de la muestra 948-fina que muestra nanopartículas de magnetita en diferentes direcciones. (b) imágen de MTEAR de la muestra 948-fina que muestra algunas distancias interplanares que corresponden a magnetita.	146
4.28	Concentración de As^{+5} adsorbido vs tiempo sobre las diferentes muestras de magnetita, normalizada por masa. La concentración inicial de As^{+5} fue de 5 mg/L que corresponde a 133.5 $\mu\text{mol/g}$ para las muestras <5 μm , <50 nm y 948-fina, y 9.6 y 6.7 $\mu\text{mol/g}$ para las muestras 948 y 996 respectivamente, el pH fue ajustado a 6, y las concentraciones de sólidos a 0.5 g/L para las muestras <5 μm , <50 nm y 948-fina, y 7.4 y 10.0 g/L para las muestras 948 y 996 respectivamente.	147
4.29	Isotermas de adsorción de As^{+5} sobre magnetita normalizadas por (a) masa y (b) ASE. Las condiciones experimentales fueron: $[\text{As}]_0 = 20$ a 2100 $\mu\text{mol/g}$ para las muestras <50 nm, <5 μm y 948-fina, 2 a 210 $\mu\text{mol/g}$ para la muestra 996 y 2.7 a 284 para la muestra 948. El pH fue 6 en todos los experimentos y la concentración de sólidos fue de 1.0 g/L para las magnetitas de <50 nm, <5 μm y 948 fina, 10.0 g/L para la 996 y 7.4 g/L para la 948. El tiempo de equilibrio fue de 8 días para las muestras <50 nm, <5 μm y 948 fina, y 5 días para las muestras 948 y 996.	148
4.30	Adsorción de As^{+5} sobre magnetita normalizadas por ASE a diferentes concentraciones de sólidos (dcs). Las condiciones experimentales fueron: $[\text{As}]_0 = 20$ a 2100 $\mu\text{mol/g}$ para las isotermas de las muestras <50 nm, <5 μm y 2100 $\mu\text{mol/g}$ para las muestras <50 nm, <5 μm a dcs. El pH fue 6 en todos los experimentos y la concentración de sólidos fue de 1.0 g/L para las isotermas de las magnetitas de <50 nm y <5 μm y 5.0 y 10.0 g/L para los experimentos a dcs (símbolos vacíos).	150
4.31	Adsorción de plomo Vs tiempo sobre las muestras de magnetita, normalizada por (a) masa y (b) ASE. Todas las mediciones fueron hechas a concentraciones iniciales de Pb de 10 y 20 mg/L (ésta última para las muestras <50 nm y <5 μm) que corresponden a 322, 193, 97, 97 y 19 $\mu\text{mol/g}$ para las muestras <50 nm, <5 μm , 948, 948 fina y 996 respectivamente. El pH fue 5.8 y las concentraciones de sólidos fueron de 0.3 g/L para las muestras <50 nm, 0.50 g/L para <5 μm , 948 y 948-Fina y 2.6 g/L para la muestra 996.	152

- 4.32 Adsorción de Zn^{+2} vs tiempo sobre las muestras de magnetita normalizadas por (a) masa (b) ASE. Todas las mediciones fueron hechas a concentraciones iniciales de Zn^{+2} de 612 y 312, 44, 44 y 44 y $\mu\text{mol/g}$ para las muestras <50 nm, <5 μm , 948, 948 fina y 996 respectivamente. El pH fue 7.0 y las concentraciones de sólidos fueron de 0.25 g/L para la muestra <50 nm, 0,49 para la muestra <5 μm y 3.5 g/L para las muestras 948, 948-fina y 996 respectiva.
-

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Título	Página
3.1	Reactivos utilizados durante el trabajo experimental.	62
3.2	Equipos utilizados durante el trabajo experimental.	63
4.1	Parámetros EXAFS optimizados para las muestras de birnesita/As(V) y δ -MnO ₂ /As ⁺⁵ .	90
4.2	Valores experimentales de la cantidad máxima (Γ_{\max}) de As ⁺⁵ y Cr ⁺⁶ adsorbida sobre una goetita ideal (GOE94a) y otra altamente reactiva (GOE50b). Los datos se tomaron a pH 4.	97
4.3	Densidad de sitios predicha (sitios/nm ²) para los diferentes grupos oxígeno reactivos terminales predominantes sobre las caras cristalinas en la goetita.	100
4.4	Resultados de los ejercicios de congruencia de carga protónica para los diferentes sistemas de goetitas.	101
4.5	Goetitas modeladas, parámetros utilizados, y composición de caras propuesta.	103
4.6	Logaritmo de las constantes de afinidad de electrolito optimizadas y de las simulaciones de adsorción de As ⁺⁵ .	104
4.7	Logaritmo de las constantes de afinidad intrínsecas para protonación superficial y unión de electrolito.	105
4.8	Área superficial específica (ASE), tamaños de partícula obtenidos mediante la ecuación de Debye Scherrer, Puntos isoeléctricos y contenidos de hierro e impurezas de las muestras de magnetita.	125
4.9	Mediciones de MBE/DDX.	128
4.10	Señales Raman de los óxidos de hierro encontrados en las muestras de magnetita natural de mayor tamaño.	132
4.11	Mediciones MBE/DDX de las impurezas de las muestras de magnetita natural.	135

ABREVIATURAS

ABREVIATURA	SIGNIFICADO
ASE	Área superficial específica en m ² /g
ATR	Attenuated total reflectance – Reflectancia total atenuada
CCM	Constant capacitance model – Modelo de capacitancia constante
CD-MUSIC	Charge distribution Multisite complexation – Modelo de complejación superficial multisitio con distribución de carga
DDL	Diffuse double layer – Doble capa difusa
DDL	Dispersión dinámica de luz
DDX	Detección por dispersión de rayos - X
DRIFT	Diffuse reflectance infrared Fourier-transform – Espectroscopía de Infrarrojo de transformada de Fourier de reflectancia difusa
DRX	Difracción de rayos - X
EDL	Electric double layer – Doble capa eléctrica
EEA-PIA	Espectroscopia de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado
ER	Espectroscopia Raman
ESR	Electron spin resonance - Resonancia de espín electrónico
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure – Absorción de rayos-X en la estructura fina extendida
FITEQL 3.2	Programa computacional iterativo de optimización diseñado para ajustar valores de constantes de equilibrio
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy – Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier
GOEX	Goetita de área superficial específica X m ² /g (GOE2,12, 27, 28, 40, 44, 50, 54, 71, 94, 98)
MBE	Microscopia de barrido electrónico
MINEQL+ 4.5	Programa computacional de especiación química
MTE	Microscopia de transmisión electrónica
MTEAR	Microscopia de transmisión electrónica de alta resolución
NMR	Nuclear magnetic resonance – Resonancia magnética nuclear
N _s	Número o densidad de sitios en sitios/nm ²
PCCNP	Punto de carga cero neta protónica
PIE	Punto isoeléctrico
PZC	Point zero charge – punto de carga cero
SCM	Surface complexation model – Modelo de complejación superficial
TLM	Triple layer model – Modelo de triple capa
XANES	X ray absorption near edge structure - Absorción de rayos - X de la estructura cercana al límite
XAS	X-rays absorption spectroscopy – Espectroscopia de absorción de rayos-X

GLOSARIO

SIMBOLO	SIGNIFICADO
C	Capacitancia en F/m ²
C _{eq}	Concentración en solución al equilibrio del compuesto en mmol/L o mg/L
eV	Electron voltios (1 eV = 1,602176462 × 10 ⁻¹⁹ J)
F	Constante de Faraday (96,485 C/mol)
N ₂ -BET	Determinación del área superficial específica utilizando N ₂ por el método de Brunauer, Emmett y Teller
Q o q	Cantidad de compuesto o ion adsorbida en μmol/m ² , μmol/g o μmol/kg
R	Constante ideal de los gases [8.314 J/(mol K)]
S _a	Área superficial específica en m ² /g
T	Temperatura absoluta en (K)
σ _o	Carga superficial en el “plano 0” en C/m ²
σ _β	Carga superficial en el “plano β” en C/m ²
σ _H	Carga superficial protónica en C/m ²
Γ _{max}	Cantidad o concentración máxima adsorbida en μmol/m ² , μmol/g o μmol/kg
σ _{EI}	Carga superficial del complejo de esfera interna en C/m ²
σ _{EE}	Carga superficial del complejo de esfera externa en C/m ²
σ _d	Carga superficial en el “plano d” en C/m ²
σ _p	Carga de la partícula en C/m ²
ψ _o	Potencial eléctrico en el “plano 0” en (V)
ψ _β o ψ ₁	Potencial eléctrico en el “plano β” en (V)
ψ _d o ψ ₂	Potencial eléctrico en el “plano d” en (V)
C _S	Concentración de sólidos en g/L
ε ₀	Permitividad del eléctrica del vacío (8,8542·10 ⁻¹² C ² /Nm ² = 8,8542 pF/m)
ε	Constante dieléctrica del agua a 25°C (78.5 A/cm)
I	Fuerza iónica

RESUMEN

Las reacciones de transformación, transporte y transferencia de especies químicas entre los diferentes compartimentos geoquímicos y hacia los seres vivos se llevan a cabo de manera heterogénea a través de la región conocida como la interfase mineral-agua, donde entran en contacto diversas fases minerales y el agua. Estas reacciones, implican la formación y rompimiento de distintos tipos de interacciones moleculares, las cuales se establecen entre los grupos funcionales superficiales de las fases minerales y las moléculas de adsorbato, donde éstas últimas pueden ser desde nutrientes hasta especies contaminantes.

Entre las fases minerales ambientalmente relevantes se encuentran los óxidos de hierro y de manganeso, los cuales son ubicuos en aguas, suelos y sedimentos, y se presentan en forma de partículas de tamaños coloidales y nanométricos. Éstos son responsables de muchos de los procesos mediados por la superficie, los cuales incluyen catálisis, retención y movilidad de especies.

En esta tesis se estudia (i) la reactividad superficial hacia As^{+5} , Pb^{+2} y Zn^{+2} de dos óxidos de manganeso sintéticos de estructura laminar ($\delta\text{-MnO}_2$ y birnesita ácida), análogos a los biogénicos de origen natural; (ii) la reactividad superficial de los agregados de nanopartículas de cinco muestras de magnetita (sintética y natural), hacia As^{+5} , Pb^{+2} y Zn^{+2} ; y finalmente (iii) el comportamiento de adsorción hacia As^{+5} de nueve preparaciones de goetita de diferente área superficial específica y estructura superficial.

Del estudio realizado con los óxidos de manganeso se determinó por Espectroscopia de Absorción de rayos – X (XAS – por sus siglas en inglés) que se forman dos complejos diferentes de esfera interna bidentados entre el As^{+5} y los grupos $>\text{OH}$ superficiales de las birnesitas: uno binuclear, y el otro mononuclear. Sin embargo, se observó que cuando se normalizan los datos de las isotermas de adsorción de As^{+5} por el área superficial (ASE) corregida, no se obtiene una congruencia de sorción entre los dos óxidos investigados a pH 6, mostrando la birnesita ácida menor adsorción que el $\delta\text{-MnO}_2$. Esto sugiere una diferencia en el mecanismo o en la afinidad de enlace del As^{+5} sobre estos óxidos. Sin embargo, ambos óxidos revelaron la formación de los mismos complejos superficiales, lo que demuestra que el mecanismo de sorción no está influenciado por las diferencias estructurales de los mismos. Por lo tanto, se concluye que las diferencias en las capacidades de adsorción de As^{+5} por ambos óxidos se deben a diferentes

efectos de repulsión electrostática por la carga negativa derivada de una proporción diferente de sitios vacantes en la estructura laminar de cada uno.

Por otro lado, los estudios de sorción de Zn^{+2} a pH 7.2 y de Pb^{+2} a pH 5.8 sobre las birnesitas, mostraron una capacidad máxima de adsorción considerablemente mayor para Pb^{+2} que para Zn^{+2} , lo cual sugiere una mayor afinidad del Pb^{+2} , y por tanto la posibilidad de que el Zn^{+2} esté ocupando preferencialmente sitios vacantes en las intercapas del cristal, mientras que el Pb^{+2} ocupa tanto éstas como los sitios superficiales de los bordes cristalinos. Por otro lado, el comportamiento de sorción fue similar para cada catión individualmente sobre los dos óxidos cuando se normalizaron los datos por masa, resultado que está en desacuerdo al que se tiene de reportes previos, en donde se predice una dependencia directa entre la cantidad máxima adsorbida y el área superficial de las birnesitas para ambos cationes.

La caracterización de los óxidos indica que lo anterior se puede deber a una muy alta proporción de sitios vacantes en la birnesita ácida en comparación con el $\delta\text{-MnO}_2$, que nivela su menor concentración de sitios superficiales por un área superficial específica menor, y concuerda con los resultados de adsorción obtenidos con As^{+5} .

Con respecto a la goetita, en esta investigación se desarrolló un modelo que combina la variabilidad en la densidad de sitios superficiales y la distribución de caras cristalográficas de este mineral, con conceptos de los modelos de complejación superficial de la triple capa (TLM – por sus siglas en inglés) y el de multisitios con distribución de carga (CD–MUSIC).

Los resultados mostraron que el modelo es capaz de describir cuantitativamente y de forma adecuada el comportamiento de adsorción de As^{+5} sobre preparaciones de goetita de diferente ASE y estructura superficial en función del pH y la fuerza iónica, utilizando un complejo de sorción de estequiometría sencilla y solo dos valores de constantes de afinidad, definidas en los diferentes grupos reactivos superficiales presentes. Esto constituye una contribución importante pues unifica la descripción termodinámica de la reactividad superficial de todas las goetitas. Sólo se requirió de una pequeña contribución adicional de un complejo protonado para describir los datos de adsorción a bajos valores de pH y altas concentraciones de As^{+5} .

Adicionalmente, el modelo propuesto ayudó a explicar el fenómeno de menor capacidad de adsorción (menor reactividad) en goetitas ideales de mayor ASE (arriba de $80 \text{ m}^2/\text{g}$) que en goetitas no ideales (abajo de $80 \text{ m}^2/\text{g}$) de menor ASE, a través de un modelo de variabilidad en la

densidad de sitios reactivos. También, se propone este modelo como un medio práctico para predecir el comportamiento de adsorción sobre goetita de muchos otros oxianiones de relevancia ambiental.

Finalmente, de la caracterización por DRX, ER, MTE, MTEAR, MEB-DDX, DDL, ASE, y del estudio de reactividad superficial de las muestras de magnetita se observó que éstas están compuestas principalmente por agregados de nanopartículas de magnetita, con un bajo contenido de impurezas y tamaños de partícula y ASE entre 20 y 50 nm, y 1 y 40 m² g⁻¹ respectivamente. Sin embargo, la morfología y los tamaños de los agregados son ampliamente variables y dispersos a causa de las propiedades magnéticas del material, encontrándose que los agregados de mayor tamaño se presentan en las muestras más finas.

Se encontró que las pequeñas impurezas en las muestras de magnetita natural afectan considerablemente su comportamiento superficial, especialmente disminuyendo su punto isoeléctrico.

Por otro lado, de los estudios de adsorción se apreció que no se obtiene una congruencia en el comportamiento de sorción de As⁺⁵, Pb⁺² y Zn⁺² sobre las muestras de magnetita cuando se normaliza por masa o por ASE, presentando una variabilidad de adsorción muy grande. También, se identificó que el aumento en la concentración de sólidos disminuye considerablemente la adsorción máxima de As⁺⁵, pero la influencia del ASE no sigue un patrón claro y especulamos que está relacionada a artefactos experimentales que se promueven al secar las muestras para determinar el ASE por la técnica BET. Por esto se recomienda tener mucho cuidado en la utilización de valores de área superficial obtenidos por este método para el trabajo de adsorción en este mineral.

ABSTRACT

The reactions of transformation, transport and transfer of chemical species between the different geochemical compartments and towards the living beings are carried out in a heterogeneous manner in the region known as the mineral - water interface, where diverse mineral phases and water are in contact. These reactions involve the formation and breaking of different kinds of molecular interactions, which are established between the surface functional groups of mineral phases and the adsorbate molecules, where the latter may range from nutrients to contaminants species.

Among the environmentally relevant mineral phases one may find the oxides of iron and manganese, which are ubiquitous in water, soils and sediments, and are found as particles of colloidal and nanometric sizes. These are responsible for many of the surface-mediated processes, which include catalysis, retention and mobility of species.

This thesis studies (i) the surface reactivity towards As^{+5} , Pb^{+2} and Zn^{+2} of two synthetic manganese oxides of layered structure ($\delta\text{-MnO}_2$ and acid birnessite), analogous to the biogenic oxides of natural origin, (ii) the surface reactivity of aggregates of nanoparticles of five samples of magnetite (synthetic and natural) toward As^{+5} , Pb^{+2} and Zn^{+2} ; and finally (iii) the adsorption behavior toward As^{+5} of nine preparations of goethite of different specific surface area (SSA) and surface structure.

The X-ray absorption (XAS) study of As^{+5} bound to the manganese oxides showed that two different inner-sphere bidentate complexes are formed: a binuclear and a mononuclear complex. However, we observed that when adsorption isotherm data of As^{+5} are normalized by SSA, no congruency in the sorption behavior is obtained between the two oxides at pH 6, acid birnessite showing lower adsorption than $\delta\text{-MnO}_2$. This suggests a difference in the mechanism or in the binding affinity of As^{+5} on these oxides. Nevertheless, both oxides revealed the formation of the same surface complexes on both oxides, which shows that the sorption mechanism is not influenced by structural differences between the two oxides. Therefore, we conclude that the different As^{+5} adsorption capacities observed by both oxides is due to different electrostatic repulsion effects from the negative charge derived from a different proportion of vacant sites in the sheet structure of each.

On the other hand, sorption studies of Zn^{+2} at pH 7.2 and Pb^{+2} at pH 5.8 on the birnessites showed a maximum adsorption capacity considerably higher for Pb^{+2} than for Zn^{+2} , which suggest a higher affinity of Pb^{+2} , and thus the possibility that Zn^{+2} occupies preferentially the vacant sites at the interlayer region, while Pb^{+2} occupies these and surface sites at particle edges. On the other hand, a similar sorption behavior was observed for each individual cation on the two oxides when the data were normalized by mass, a result that is in disagreement with that of previous reports, which predict a direct dependence between the maximum amount adsorbed and the SSA of the birnessites for both cations.

The oxides characterization indicates that the latter may be due to a higher proportion of vacant sites in the acid birnessite than in the $\delta\text{-MnO}_2$, which compensates its lower concentration of surface sites from a lower SSA, and agrees with the previous As^{+5} adsorption results.

Regarding goethite, in this investigation a model was developed that combines the variability in surface site density and distribution of crystallographic faces for this mineral with concepts of surface complexation models of the triple layer (TLM) and the multi-site with charge distribution (CD-MUSIC).

The results showed that the model is capable of describing quantitatively and adequately the behavior of As^{+5} adsorption on preparations of goethite of different SSA and surface structure as a function of pH and ionic strength, using a sorption complex of simple stoichiometry and only two affinity constant values, both defined in the different surface reactive groups present. This is an important contribution because it unifies the thermodynamic description of the surface reactivity of all goethites. Only a small additional contribution of a protonated complex was required to describe adsorption data at low pH and high concentrations of As^{+5} .

In addition, the proposed model helped to explain the phenomenon of lower adsorption capacity (lower reactivity) in ideal goethites of higher SSA (up to $80 \text{ m}^2/\text{g}$) than in non-ideal goethites (below $80 \text{ m}^2/\text{g}$) of lower SSA, through a model of variability in the density of reactive sites. Also, this model is proposed as a practical means to predict the adsorption behavior of many other environmentally relevant oxyanions on goethite.

Finally, the characterization by XRD, RE, TEM, HRTEM, SEM-EDX, DLS, SSA, and the study of surface reactivity of magnetite samples showed that these are composed mainly by aggregates of magnetite nanoparticles with a low impurity content and particle sizes and SSA between 20 and 50 nm, and 1 and $40 \text{ m}^2/\text{g}$ respectively. Nevertheless, the morphology and sizes

of aggregates are widely variable and dispersed by the magnetic properties of the material, where larger aggregates are present in the finest samples.

It was found that small impurities in the samples of natural magnetite surface significantly affect their surface behavior, especially lowering its isoelectric point.

On the other hand, adsorption studies showed that congruency is not obtained in the sorption behavior of As^{+5} , Pb^{+2} and Zn^{+2} on magnetite samples when normalized by mass or SSA, presenting a very large variability of adsorption. Also, an increase in solids concentration was found to significantly reduce the maximum adsorption of As^{+5} , but the influence of SSA does not follow a clear pattern, and we speculate that it is related to experimental artifacts promoted by the drying of samples to determine the SSA by the BET technique. Therefore, it is recommended to be very careful when using surface area values obtained by this method to adsorption works with this mineral.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

La región entre la superficie de partículas minerales y la solución de suelo u otro tipo de disolución acuosa es llamada “interfase”, y es de fundamental importancia en el transporte y transferencia de iones y especies químicas entre compartimentos geoquímicos, y hacia los seres vivos (Hochella y White, 1990; Stumm, 1992). Asimismo una gran mayoría de las reacciones de dichas especies en la zona de interfase (e.g., reacciones de adsorción, redox, degradación de orgánicos, etc.) son precedidas por enlaces superficiales que forman complejos bien sea de esfera interna (adsorción mediante la formación de enlaces covalentes entre un ion y los grupos hidroxilo superficiales de los minerales) o esfera externa (retención por adsorción física entre un ion y los grupos hidroxilo). Dichas reacciones, llamadas de “sorci3n/desorci3n”, pueden tambi3n involucrar enlaces al interior de la estructura del “sorbente”. Las especies “sorbidas” incluyen desde nutrientes hasta iones y compuestos t3xicos, hidrocarburos, y plaguicidas (Hochella y White, 1990; Sposito, 2004).

A medida que el tama1o de las part3culas de los minerales disminuye hasta alcanzar tama1os que van desde algunos nan3metros hasta 100-200 nm, su reactividad superficial aumenta debido a un aumento proporcional de su 1rea superficial espec3fica (Langmuir, 1997; Sposito, 2004; Hochella y Madden, 2005). Particularmente en suelos y sedimentos, y en general en ambientes acuosos, los procesos que ocurren en la interfase de nanopart3culas y part3culas coloidales son los relevantes (Hochella, 2002, Wigginton et al., 2007).

Por otro lado, en sistemas naturales la biodisponibilidad de nutrientes y contaminantes es inicialmente controlada por procesos de adsorc3n – desorc3n que se dan en la interfase de part3culas minerales y org1nicas. Entre las fases minerales m1s importantes se encuentran las de Al, Fe y Mn debido a su gran abundancia y baja solubilidad en los intervalos de pH com3nmente encontrados en suelos y sistemas acu1ticos naturales (Sposito, 2004). Estos materiales se encuentran en el ambiente como nanopart3culas o coloides, ya sea independientes o recubriendo otros minerales, y tienen una gran capacidad de retener iones de metales y no metales disueltos a trav3s de reacciones de adsorc3n.

Entre estos materiales, los óxidos de hierro debido a su alta afinidad de retención controlan el destino y transporte de iones de elementos potencialmente tóxicos en suelos y ambientes acuáticos, apareciendo por lo tanto como una vía probable de inmovilización de cationes y aniones contaminantes (Sauvé et al., 2000; Trivedi et al., 2003; Waychunas et al., 2005). Adicionalmente, los altos puntos de carga cero (PCC) de los óxidos de hierro ambientalmente más comunes como la ferrihidrita, hematita, goetita y magnetita (Kosmulski, 2002, 2004, 2006) proveen un ambiente electrostático ventajoso para promover la adsorción superficial sobre estos óxidos de oxianiones, y de arseniato en particular bajo condiciones de pH naturales.

En contraste con los óxidos de Fe, algunos óxidos de manganeso como las birnesitas se caracterizan por tener PCC bajos (<3). Por lo tanto, ya que su carga superficial es negativa en el rango de pH de muchos ambientes naturales, éstas aparecen como adsorbentes eficientes de cationes metálicos en solución (Manceau et al., 2002; Drits et al., 2002; Lanson et al., 2002; Villalobos et al., 2005; Toner et al., 2006; Kwon et al., 2009).

La naturaleza específica de la preferencia de oxianiones ambientalmente relevantes como fosfatos y arseniatos por unirse a los óxidos de Fe en el ambiente (como se mencionó anteriormente debido a sus altos PCC) y la preferencia de cationes por unirse a las birnesitas (debido a sus bajos PCC), ha promovido esfuerzos considerables para dilucidar la configuración de los complejos superficiales formados, y modelar el comportamiento de adsorción de oxianiones y cationes sobre estos óxidos, para poder predecir las rutas de transporte y destino de éstos en el ambiente. En el presente trabajo se eligieron los cationes de Pb^{+2} y Zn^{+2} , y el oxianión As^{+5} como sorbatos representativos de ambientes contaminados con residuos mineros e industriales, y se investigó su comportamiento de sorción hacia los óxidos de hierro y de manganeso mencionados arriba.

1.2 Antecedentes y justificación del trabajo

La investigación informada en este trabajo ayuda a entender el comportamiento geoquímico de los iones As^{+5} , Pb^{+2} y Zn^{+2} en ambientes naturales donde estén presentes los óxidos de hierro goetita y magnetita, y de manganeso birnesita ácida y δ - MnO_2 , y a diseñar esquemas eficientes de remediación de suelos y aguas. Éstos iones son a su vez, representativos de elementos

inorgánicos catiónicos y aniónicos potencialmente tóxicos. A continuación se describen individualmente detalles sobre los antecedentes y la justificación de los estudios en cada uno de los tres sistemas elegidos.

1.2.1 Birnesitas

Al igual que los óxidos de hierro, los óxidos de Mn^{+3} y Mn^{+4} también se encuentran en suelos, sedimentos y fuentes de agua. El filomanganto birnesita (MnO_2) es el óxido de manganeso más abundante en suelos y sedimentos y se encuentra en estos ambientes como partículas de tamaño nanométrico (20-100 nm), recubriendo otras superficies minerales o formando nódulos en asociación con óxidos de Fe y otros constituyentes del suelo (Theng y Yuan, 2008).

Este mineral tiene una estructura en forma de capas compuestas por láminas de octaedros de MnO_6 unidos por los bordes, separadas por una monocapa de moléculas de agua, y pueden poseer un número variable de sitios vacantes catiónicos octaédricos entre sus capas (Manceau et al., 2002; Villalobos et al., 2003). Debido a estos sitios vacantes, las birnesitas se caracterizan por tener PCC bajos, y ya que su carga superficial es negativa en el intervalo de pH de muchos ambientes naturales éstas aparecen como adsorbentes eficientes de cationes metálicos en solución como Ni^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , (Drits et al., 2002; Lanson et al., 2002; Manceau et al., 2002; Villalobos et al., 2005; Toner et al., 2006; Kwon et al., 2009;). Por lo tanto, las birnesitas juegan un papel importante en controlar el comportamiento químico y el destino ambiental de muchos iones metálicos en suelos y fuentes de agua (McKenzie, 1989), y pueden ser empleadas en esquemas de remediación ambiental.

Estudios a nivel molecular en los que se han utilizado técnicas espectroscópicas, específicamente EXAFS, han revelado que el Zn^{+2} se une por encima y por debajo de los sitios vacantes en las intercapas de las birnesitas formando complejos de esfera interna triplemente coordinados. De forma análoga, el Pb^{+2} también se incorpora entre las capas de las birnesitas sintéticas formando complejos triplemente coordinados por arriba y por debajo de los sitios vacantes de estos óxidos (Manceau 2002; Kwon et al., 2009). Sin embargo, se ha reportado mediante EXAFS y cálculos de DFT que a diferencia de otros iones metálicos, el Pb^{+2} forma complejos bidentados binucleares y complejos que ocupan dos bordes en la superficie de las

partículas de las birnesitas, al mismo tiempo que se da la sorción sobre los sitios vacantes. También se ha reportado que la sorción sobre los bordes prevalece en relación lineal con el ASE a la ocupación de sitios de intercapa para las birnesitas evaluadas con valores de ASE por encima de $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

Las birnesitas poseen en su estructura dos tipos de sitios sorbentes reactivos: uno dentro de la estructura en la zona de intercapas sobre los sitios vacantes, y otro en los bordes propiamente de la superficie lateral de dichas capas. Del primer tipo se tienen evidencias espectroscópicas muy claras (Drits et al., 2002; Manceau et al., 2002; Toner et al., 2006; Kwon et al., 2009), pero del segundo tipo sólo se ha podido comprobar su reactividad hacia cationes de Pb^{+2} , pues sus señales espectroscópicas son muy débiles comparadas con el primero, y ambos sitios tienen una ocupación aproximadamente simultánea (Villalobos et al., 2005; Kwon et al., 2010). Por lo tanto, la reactividad generalizada del segundo tipo de sitios para todo tipo de cationes metálicos es controversial, y en el presente trabajo se investigó el comportamiento de sorción del Zn^{+2} comparado con el de Pb^{+2} , para tratar de dilucidar si el primero podría acceder a los sitios superficiales de los bordes laminares de las birnesitas.

A diferencia de lo que sucede con el Zn^{+2} y el Pb^{+2} , estudios previos en los que también se utilizó EXAFS, han demostrado que el As^{+5} se enlaza únicamente en los sitios superficiales de los bordes laminares, sobre dos octaedros adyacentes formando complejos bidentados binucleares (Manning et al., 2002; Foster et al., 2003). Este hecho resulta muy interesante debido a que a los valores de pH en los que se realizaron estos experimentos (pH entre 6 y 7) las partículas de las birnesitas se encuentran cargadas negativamente (PZNPC <3), al igual que la especie de As^{+5} existente en solución ($\text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+$ pKa = 2.25), por lo que no hay una explicación clara para este fenómeno de adsorción de aniones por partículas altamente cargada de signo negativo. En el presente trabajo se investigaron algunos detalles adicionales sobre este enlace, comparando el comportamiento sobre las dos birnesitas de ASE diferentes, tanto por química húmeda como por espectroscopia de EXAFS.

1.2.2 Goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$)

De los óxidos de hierro, la goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) un óxido de Fe^{+3} , es el más abundante y termodinámicamente estable en la naturaleza en ambientes templados y húmedos (Bigham et al., 2002).

Previamente se ha mostrado que la capacidad de adsorción normalizada por ASE de la goetita hacia iones y protones se ve incrementada cuando el ASE de la misma se encuentra por debajo de $80 \text{ m}^2/\text{g}$, esto es, cuando se da la transición de tamaños de partícula de nanopartículas a micropartículas (Hiemstra y Van Riemsdijk, 1996, 2000; Villalobos et al., 2003; Villalobos y Pérez-Gallegos, 2008; Cwiertny et al., 2009; Villalobos et al., 2009), lo que es una tendencia opuesta al comportamiento normal de las nanopartículas (Wigginton et al., 2007; Hochella et al., 2008). En principio, los cristales de goetita a pesar de su forma y tamaño, muestran una morfología básica acicular (partícula alargada de forma similar a un cilindro o varilla) (Cornell y Schwertmann, 1996), pero este solo hecho no provee una explicación útil para la diferencia en reactividad con el tamaño antes mencionada.

Sin embargo, se ha especulado que la aparición de la cara secundaria (010) sobre las caras principales (001) y (101) de cristales de goetitas ideales, la cual se ve expresada como una rugosidad, es la responsable del incremento en la reactividad en cristales de goetita de baja ASE (Weidler et al., 1996; Boily et al., 2001), pero no se ha dado una descripción cuantitativa de este efecto. En el presente trabajo se encontró una explicación cuantitativa y se eligió describirla para el sistema goetita/ As^{+5} , del cual existe una gran cantidad de datos publicados en la literatura en goetitas de ASE que varían desde 28 hasta $94 \text{ m}^2/\text{g}$. El comportamiento de adsorción se modeló termodinámicamente, proponiendo constantes de afinidad similares para todos los sistemas goetita/ As^{+5} estudiados.

1.2.3 Magnetita (Fe_3O_4)

Otro de los óxidos de hierro ambientalmente relevantes es la magnetita (Fe_3O_4), un óxido mixto de Fe^{+2} y Fe^{+3} con estructura de espinela inversa, que ha sido encontrado en suelos y arcillas intemperizadas, aerosoles atmosféricos, sedimentos marinos y de otras fuentes de agua y en yacimientos en países como Rusia, Canadá, China, Chile, Suecia, Australia, Estados Unidos, Noruega, Brasil, y México (Kennedy, 1990; Rivas et al., 2006, 2009). Reportes previos han mostrado que este mineral puede adsorber eficientemente cationes y aniones acuosos como Co^{+2} , Ni^{+2} , U^{+6} , Cr^{+6} , seleniatos, arseniatos (Peterson et al., 1996; Marmier et al., 1999; Missana et al., 2003; Uheida et al., 2006; Martínez et al., 2006; Giménez et al., 2007) entre otros, algunos de los cuales como el U^{+6} y el Cr^{+6} pueden subsecuentemente ser reducidos al interactuar con el Fe^{+2}

superficial de la magnetita. Esta capacidad de adsorción puede ser valiosa para la remediación de suelos y aguas contaminadas por éstas y otras especies, ya que las partículas de magnetita junto con la especie adsorbida pueden ser luego removidas del medio utilizando medios magnéticos.

Por otro lado, en sistemas acuosos las nanopartículas de magnetita se comportan como coloides magnéticos, para los cuales las interacciones entre partículas son gobernadas por fuerzas de van der Waals y magneto-dipolo las cuales pueden causar la formación de agregados de nanopartículas en suspensión (Buzmakov and Pshenichnikov, 1996). Debido a estas interacciones, se forman agregados de diferentes tamaños y se espera que éstos tengan un impacto significativo en el comportamiento de adsorción de la magnetita. Hasta el momento un análisis del efecto de la agregación sobre el comportamiento de adsorción de la magnetita no ha sido realizado. Por lo tanto, en este proyecto se investiga el efecto del tamaño de partícula de los agregados y de la concentración de sólidos sobre el comportamiento de adsorción de 4 muestras de magnetita natural provenientes de un yacimiento minero mexicano, de las cuales reportes previos han establecido que están compuestas por agregados de nanopartículas de magnetita (Rivas et al., 2006, 2009), y dos muestras sintéticas, con un intervalo de ASE entre 1 y 40 m²/g, hacia As⁺⁵, Pb⁺² y Zn⁺². Se elige estudiar Pb y Zn ya que no se dispone hasta ahora de datos en la literatura sobre el comportamiento de sorción de estos iones sobre magnetita.

Debido a lo anteriormente expuesto y con el fin de contribuir al entendimiento del comportamiento de As⁺⁵, Pb⁺² y Zn⁺² en el ambiente nos hemos planteado los siguientes objetivos.

1.3 Objetivos

1.3.1 General

Investigar el comportamiento de sorción de tres especies inorgánicas potencialmente tóxicas: As⁺⁵, Pb⁺² y Zn⁺² hacia goetita, magnetita, birnesita ácida y δ -MnO₂, y su relación con el tamaño de partícula y la estructura, sobre todo superficial, de éstos óxidos.

1.3.2 Metas

Investigar la relación entre la reactividad, el tamaño de partícula y la estructura de dos birnesitas sintéticas análogas a las biogénicas, describir termodinámicamente la adsorción de As⁺⁵ en

goetitas de diferente área superficial específica y estructura superficial, caracterizar los agregados de nanopartículas de cinco muestras de magnetita natural provenientes de un yacimiento mineral mexicano, y de dos sintéticas de diferente tamaño de partícula, y posteriormente investigar la reactividad superficial de las magnetitas mencionadas en función del tamaño de partícula de los agregados y de la concentración de sólidos.

1.4 Hipótesis

El tamaño de partícula, el área superficial específica, la concentración de sólidos y las diferencias estructurales tanto internas como superficiales tienen una influencia significativa en la reactividad de birnesitas, goetita y magnetita.

CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1. Adsorción

La adsorción puede ser definida como la acumulación de una sustancia o material en la interfase entre la superficie del sólido y un líquido. La adsorción puede incluir la remoción de moléculas de soluto desde la solución y de solvente hacia la superficie del sólido, y la fijación de la molécula del soluto a la superficie (Sparks, 2003). Este proceso no incluye la precipitación superficial o la polimerización. La adsorción, la precipitación superficial y la polimerización son todos ejemplos de sorción, un término general utilizado cuando el mecanismo de retención sobre la superficie es desconocido. El fenómeno de precipitación incluye la formación de una estructura molecular en tres dimensiones, incluso si esta estructura crece en una superficie (“precipitado superficial”) (Everett, D., 1972), mientras que el de polimerización involucra la formación de pequeñas especies inorgánicas multinucleares como dímeros o trímeros. La adsorción es uno de los procesos químicos más importantes en el ambiente, ya que afecta el transporte de nutrientes y contaminantes orgánicos e inorgánicos en suelos, aguas y sedimentos, incidiendo además en las propiedades electrostáticas de fenómenos de coagulación y sedimentación de partículas suspendidas y coloides.

Existen fuerzas físicas y químicas involucradas en la adsorción de solutos desde la solución. Las físicas incluyen fuerzas de Van der Waals, complejación electrostática de esfera externa (como el intercambio catiónico por ejemplo) y puentes de hidrógeno. Las fuerzas químicas incluyen la complejación de esfera interna, la cual involucra el mecanismo de intercambio de ligandos y enlaces covalentes (Fig. 2.1) (Sparks, 2003). En adición, la adsorción depende 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 interfase. La interfase o superficie es el límite entre dos fases; estos términos se emplean muy a menudo como sinónimos, aunque la interfase 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 interfase 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 interfase se utiliza para describir la delgada capa tridimensional (capa superficial o capa interfacial) entre las fases en contacto (Sposito, G., 1989).

El adsorbato es el material que se acumula en una interfase, la superficie sólida sobre la cual el adsorbato se acumula es referida como el adsorbente, y la molécula o ion en solución que

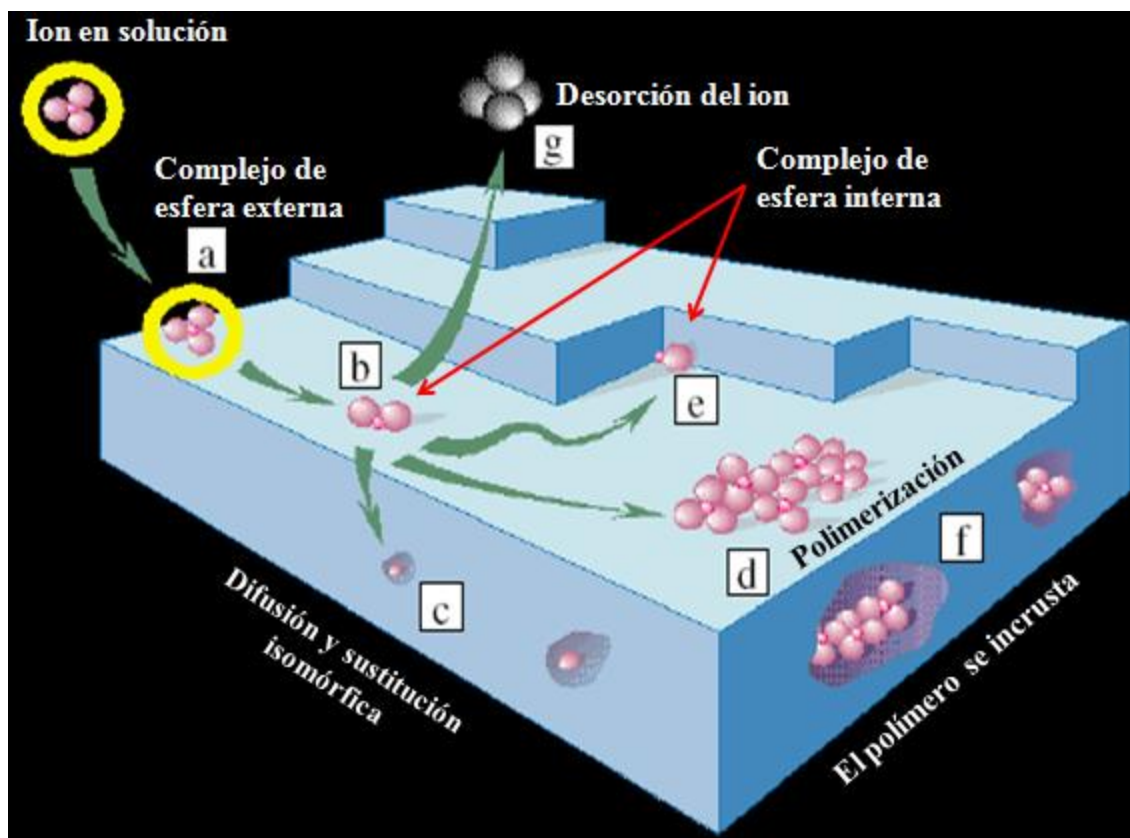


Figura 2.1 Mecanismos de sorción en la interfase mineral/agua (tomada de Sparks, 2003).

puede ser adsorbido es el adsorbible. 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 (Fig. 2.2) (Everett, D., 1972).

Un grupo funcional es una unidad molecular químicamente reactiva ligada a la periferia de la estructura de un sólido de tal forma que los componentes reactivos de la unidad están en contacto directo con un fluido (Sposito, G., 1989). Los grupos funcionales superficiales pueden ser unidades moleculares orgánicas (grupos carboxilo, carbonilo o fenólicos), o inorgánicas. Los grupos funcionales superficiales inorgánicos de mayor incidencia en el ambiente son los grupos

hidroxilo asociados con los bordes de minerales inorgánicos como aluminosilicatos, materiales amorfos, y oxihidróxidos, hidróxidos y óxidos metálicos.

Los grupos funcionales superficiales pueden sufrir reacciones de protonación y desprotonación por la adsorción de H^+ y OH^- , respectivamente, como se muestra en las reacciones 2.1 y 2.2

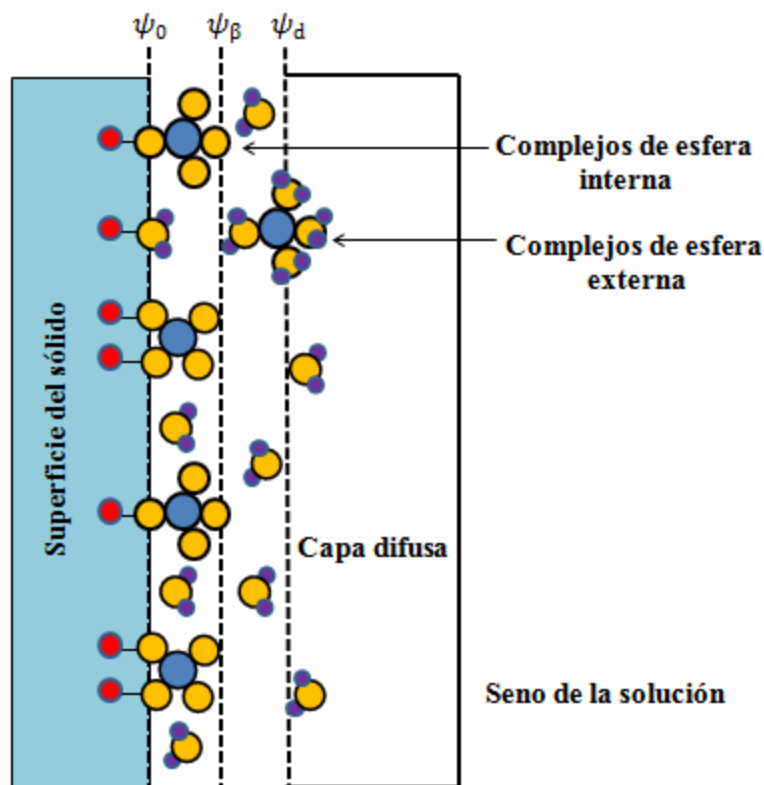
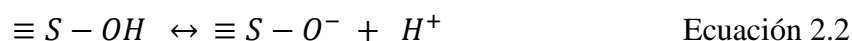
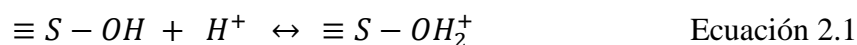


Figura 2.2 Esquema de la localización en la interfase de los complejos de adsorción superficiales.



donde $\equiv S$ es por lo general un catión metálico y OH es el grupo funcional superficial reactivo. El grupo hidroxilo protonado en la ecuación 2.1 puede ser intercambiado por un anión orgánico o inorgánico en solución, como por ejemplo el AsO_4^{-3} , el cual se enlaza entonces al catión. Este proceso es llamado un intercambio de ligantes (Stumm, 1992). En los grupos funcionales orgánicos sólo ocurren reacciones del tipo de 2.2.

Análisis espectroscópicos de las estructuras cristalinas de minerales muestran que hay diferentes tipos de grupos reactivos hidroxilos superficiales que tienen diferentes reactividades. Por ejemplo, la goetita (α -FeOOH) tiene cuatro tipos de grupos hidroxilos, cuyas reactividades están en función del ambiente de coordinación del átomo de oxígeno en el grupo FeOH (Fig. 2.3). Estos grupos pueden ser singular, doble y triplemente coordinados, dependiendo de si el oxígeno está coordinado con 1, 2 o 3 iones adyacentes de Fe^{+3} . Al cuarto tipo se le conoce como geminal (Fig. 2.3) y resulta de la sorción química de una molécula de agua sobre un ion Fe^{+3} descubierto (Sparks, 2003).

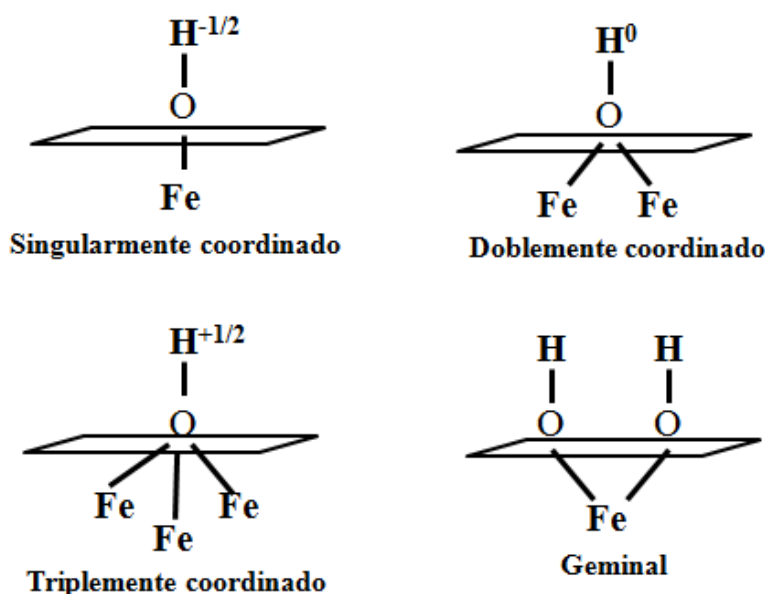


Figura 2.3. Tipos de grupos hidroxilo superficiales.

Cuando la interacción de un grupo funcional superficial con un ion o molécula en solución crea una entidad molecular estable, se le conoce como un complejo superficial y a la reacción total se le conoce como complejación superficial. Se pueden formar dos tipos de complejos superficiales, los de esfera externa y los de esfera interna (Fig. 2.1 y 2.2).

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 (Figs. 2.1 y 2.2). Los complejos de esfera interna pueden ser bidentados, en los cuales el ion está unido a dos oxígenos superficiales (Figura 2.4a y b), monodentados, en donde el ion está enlazado a un solo oxígeno (Figura 2.4c), entre otros.

En un complejo de esfera externa las especies químicas se enlazan a la superficie pero con intervención de una molécula de agua entre el grupo funcional superficial y el límite de la

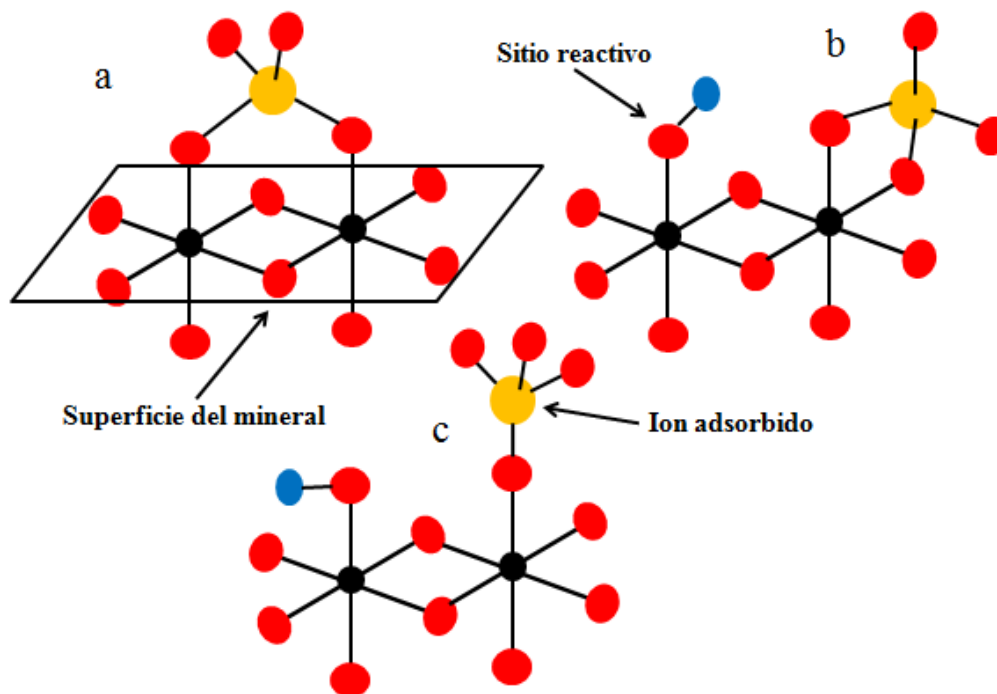


Figura 2.4. Configuraciones moleculares de un ion adsorbido sobre la superficie de un mineral. (a) Bidentado binuclear, (b) bidentado mononuclear y (c) Monodentado mononuclear.

especie adsorbida con una distancia entre la especie química y la superficie de adsorción mayor a 0.3 nm (Figs. 2.1 y 2.2). Esta unión se da mediante fuerzas de van der Waals y enlaces de hidrógeno. Factores como el pH, la cantidad de adsorbato retenida, la fuerza iónica, el tipo de adsorbente, y el tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente inciden en el tipo de complejo de adsorción o en la formación de cualquier otra especie. Adicionalmente, existen otros mecanismos de sorción que involucran ambos procesos, químicos y físicos, que pueden ocurrir en la superficie de un mineral y se muestran en la figura 2.1.

Por lo general, los experimentos de adsorción se desarrollan en una secuencia de cuatro pasos esenciales: (1) Se pone una cantidad conocida del adsorbente en contacto con un volumen de solución, el cual contiene una concentración inicial del compuesto de interés (adsorbible) en un recipiente de reacción. Posteriormente se ajustan el pH y la fuerza iónica a los valores deseados. Esta última normalmente se ajusta con disoluciones diluidas de NaNO_3 , NaCl o

NaClO₄. (2) se equilibra el contenido de los recipientes de reacción bajo agitación y condiciones de presión y temperatura controlada por un periodo de tiempo prescrito; (3) después de la reacción entre el adsorbente y adsorbible, se separa la solución del adsorbente por centrifugación o filtración y (4) se cuantifica la cantidad del compuesto de interés, tanto en la solución, 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).

Los experimentos de adsorción, cuando se llevan a cabo a temperatura y presión constante, generalmente se monitorean en función de cambios impuestos en el pH o en la concentración del adsorbible en la disolución acuosa sobrenadante. Una gráfica de la cantidad de moles o fracción molar adsorbida de una especie, cuya cantidad de moles totales en el sistema se mantiene constante, que despliega, en función del pH una curva con forma de S, se denomina contorno de adsorción. Si por el contrario, la gráfica es en función de la concentración del adsorbible en la disolución acuosa, entonces se denomina isoterma de adsorción. Estas últimas son comúnmente empleadas para describir comportamientos de adsorción que pueden ser representados por cuatro tipos generales de isotermas (C, L, H y S), las cuales se muestran en la figura 2.5.

2.1.1 La Isotherma de adsorción (adsorción vs concentración)

Una técnica comúnmente utilizada para evaluar la adsorción de una sustancia es la isoterma de adsorción. Las isotermas no proveen información sobre el mecanismo de retención, pero si una descripción de la distribución de masa a nivel macroscópico de una sustancia entre dos fases. Una isoterma de adsorción es un gráfico de la cantidad de un compuesto adsorbido (en unidades de $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, $\mu\text{mol}/\text{g}$ o $\mu\text{mol}/\text{kg}$), designada por q o Q , versus la concentración en solución al equilibrio del compuesto (por ejemplo en unidades de mmol/L o mg/L) designada por C o C_{eq} , a temperatura, presión y química de la solución (por ejemplo pH o fuerza iónica) fijas.

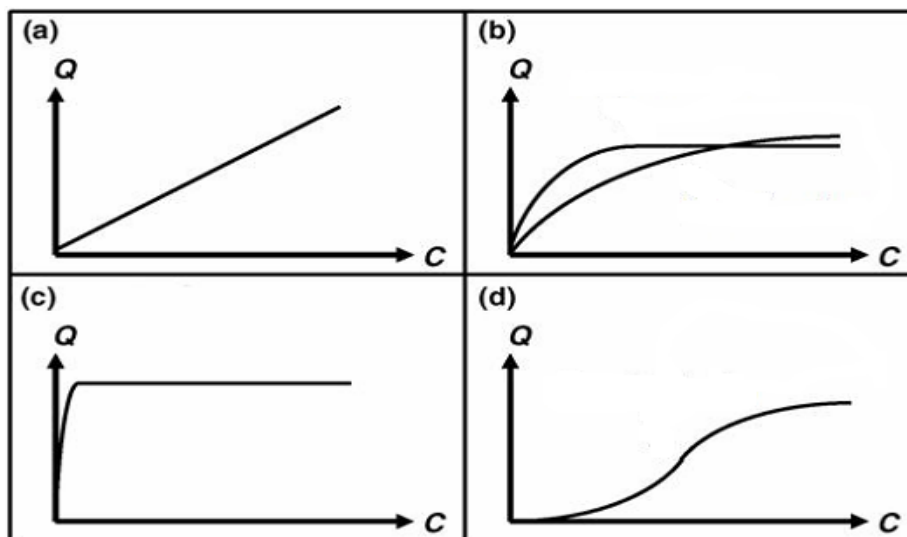


Figura 2.5. Principales tipos de isothermas de adsorción. (a) Tipo C, (b) tipo L, (c) tipo H, (d) tipo S. Q representa la cantidad adsorbida al equilibrio y C la concentración en solución al equilibrio.

Una isoterma de adsorción proporciona los parámetros de adsorción específicos de un compuesto que permitan describir cuantitativamente el comportamiento de adsorción observado en un ambiente específico. Se han usado algunas ecuaciones matemáticas para modelar y describir a nivel macroscópico las isothermas de adsorción. Las dos más empleadas para modelar los datos de isothermas de adsorción son las ecuaciones de Langmuir y las de Freundlich, las cuales se describirán a continuación. Estos modelos aplicados a la interfase mineral-agua se consideran empíricos, pues no involucran al protón en su descripción formal de las reacciones de adsorción.

2.1.1.1 El modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich es un modelo de adsorción empírico, cuya ecuación puede ser derivada asumiendo una superficie heterogénea (diferentes sitios de adsorción). Sin embargo, para usos prácticos, el modelo de Freundlich es una ecuación que puede dar cuenta de la variación de q como una función de C_{eq} . La ecuación de Freundlich es:

$$q = K_f C_{eq}^n \quad \text{Ecuación 2.3}$$

donde K_f y n son parámetros ajustables de valor positivo y n varía en el intervalo 0 y 1. Se ha mostrado que n es una medida de la heterogeneidad de los sitios de adsorción sobre la superficie del adsorbente (Sposito, 1980), y que además es una medida de inflexión en la curva que ajusta los datos de la isoterma. Cuando el valor de n se acerca a cero, la heterogeneidad de los sitios superficiales aumenta, indicando que hay una amplia distribución de sitios de adsorción. A la inversa, cuando n se acerca a la unidad la homogeneidad de los sitios superficiales incrementa indicando que hay una estrecha distribución de tipos de sitios de adsorción. Las constantes de adsorción de Freundlich pueden ser obtenidas utilizando regresión lineal. Para esto se toma el logaritmo común a ambos lados de la ecuación 2.3, transformando la ecuación en la expresión lineal:

$$\log q = \log K_f + N \log C_{eq} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Por lo tanto, una gráfica del C_{eq} versus $\log q$ producirá una línea recta de intercepto $\log K_f$ y pendiente n , si la ecuación de Freundlich describe los datos de adsorción. Adicionalmente ellas no pueden ser utilizadas para indicar cuál mecanismo de retención está operando (adsorción o precipitación). Finalmente, se debe mencionar que con el modelo de Freundlich no se pueden predecir valores de adsorción máxima al equilibrio (Γ_{\max}).

2.1.1.2 El modelo de Langmuir

A diferencia de la ecuación de Freundlich, la de Langmuir es derivada teóricamente, sin embargo, los supuestos empleados en la derivación de la ecuación de Langmuir generalmente no son aplicables a muchos sistemas. Esta ecuación fue originalmente derivada para describir la adsorción de moléculas de gas por la superficie de un sólido, y supone lo siguiente:

- La adsorción se da sobre sitios superficiales específicos
- Todos los sitios son idénticos; por lo tanto la superficie es homogénea.
- Se forma una monocapa de moléculas adsorbidas sobre la superficie, y se alcanza un valor máximo de adsorción (Γ_{\max}) cuando la monocapa se llena por el adsorbato
- El calor o energía de adsorción es constante sobre toda la superficie
- Las especies adsorbidas no interactúan

- El volumen de la monocapa y la energía de adsorción son independientes de la temperatura

La ecuación de Langmuir está expresada por:

$$q = \frac{bK_L C_{eq}}{(1+K_L C_{eq})} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

donde b y K_L son parámetros ajustables, b es el valor de adsorción máxima, el cual tiene las mismas unidades de q . Es el valor de q que se acerca asintóticamente cuando C_{eq} llega a ser infinitamente grande. La constante de adsorción, K_L , es una medida de la intensidad de la isoterma de adsorción (en unidades de $L \text{ kg}^{-1}$ de adsorbente). La adsorción máxima por la constante de adsorción (bK_L) es la pendiente inicial (la pendiente de la isoterma cuando C_{eq} se aproxima a cero) de la isoterma de adsorción. Al igual que en el modelo de Freundlich, las constantes de adsorción de Langmuir se pueden obtener haciendo una regresión lineal. Por lo tanto, la ecuación de Langmuir debe ser primero transformada en una expresión que tenga la forma $y = mx + b$. La forma linealizada de la ecuación de Langmuir se muestra en la ecuación 2.6.

$$\frac{1}{bK_L C_{eq}} + \frac{1}{b} = \frac{1}{q} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Para esta expresión, una gráfica de $1/C_{eq}$ versus $1/q$ producirá una línea recta de pendiente $1/bK_L$ y una intercepción de $1/b$, si el modelo de Langmuir describe los datos de adsorción. Las isotermas de adsorción son caracterizaciones macroscópicas de distribución de masa, que sus ecuaciones son empíricas y son utilizadas explícitamente para el propósito de describir el comportamiento de adsorción de un soluto. Ellas no pueden ser utilizadas para inferir algún mecanismo de adsorción en particular, ya que éste es una característica microscópica (Essington 2004).

Por otro lado, en los últimos años se ha avanzado mucho en el estudio de la adsorción de iones sobre minerales, utilizando técnicas espectroscópicas como IR y EXAFS (Hayes y Leckie, 1987; Villalobos and Leckie, 2001; Loring et al. 2009), y la información espectroscópica obtenida ha sido utilizada para describir el mecanismo de adsorción (tipo de complejo

superficial) en relación con las condiciones en solución como por ejemplo el pH, y la concentración adsorbida de las especies de interés. La interacción de los iones con la superficie también puede ser descrita a nivel microscópico usando modelos termodinámicos de complejación superficial (SCM-por sus siglas en inglés). Se han desarrollado y aplicado una serie de SCM como los de capacitancia constante (CCM), doble capa difusa (DDL), triple capa (TLM), complejación de múltiples sitios con distribución de carga (CD-MUSIC), entre otros.

A continuación se presenta una descripción de los modelos involucrados en este trabajo.

2.2. Teoría de la Complejación Superficial

La formación de una interfase 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 interfase 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 interfase 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 interfase partícula-agua (Davis y Kent, 1990).

2.2.1 Modelos de Complejación Superficial

Un SCM 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, por ejemplo 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

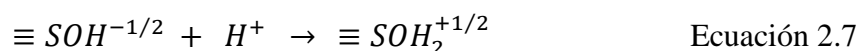
computación, es la distribución de una sustancia en una fase y entre fases, que debe parecerse detalladamente a la especiación actual de la sustancia (Langmuir, D. 1997). Los complejos de adsorción se modelan basándose en la teoría de la doble capa, la cual toma un enfoque mecanístico (microscópico) y de escala atómica, puede ser usado para modelar y predecir estas observaciones. Los SCM 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 Hohl (1980) han mostrado que cualquiera de estos modelos puede simular el mismo conjunto de datos experimentales igualmente bien. A continuación se darán algunos conceptos y luego nos enfocaremos en los SCM disponibles para sistemas computacionales. Estos modelos son: el de capacitancia constante (CCM – por sus siglas en inglés), de la doble capa difusa (DDL), de triple capa (TLM) y de multisitios con distribución de carga (CD-MUSIC).

2.2.1.1 Modelos de protonación de la superficie

En lo que al mecanismo de carga concierne, los dos modelos de carga llamados el 1-pK y el 2-pK son los que se utilizan con mayor frecuencia. La principal diferencia entre ellos se encuentra en la definición de los productos anfotéricos de la hidrólisis de los grupos superficiales.

2.2.1.1.1 El modelo 1-pK

El modelo 1-pK fue propuesto por Bolt y van Riemsdijk en 1982. Este modelo asume que el grupo funcional superficial es un átomo de oxígeno singularmente coordinado que lleva consigo uno o dos H^+ resultando en los sitios superficiales SOH y $(SOH)_2$ respectivamente (Sparks, 2003). También asume que los iones H^+ y OH^- , forman complejos superficiales de esfera interna con los grupos superficiales. La reacción de carga básica en esta aproximación está formulada por la ecuación 2.7.



2.2.1.1.2 El modelo 2-pK

El modelo 2-pK desarrollado por Yates et al. (1974), Chan et al. (1975), Davis et al. (1978) y Davis y Leckie (1978), asume que los productos de la hidrólisis de la superficie pueden estar en uno de tres estados de protonación: cero, uno y dos protones por sitio (SO^{-1} , SOH , SOH_2^+). Al igual que el modelo 1-pK, el 2-pK también asume que los iones H^+ y OH^- , forman complejos superficiales de esfera interna con los grupos superficiales. Las reacciones de carga básicas en esta aproximación están formuladas por las ecuaciones 2.1 y 2.2. El estado de protonación de los grupos superficiales además del pH de la solución, depende de un parámetro llamado punto de carga cero, el cual se define a continuación.

2.2.1.1.3 El punto de carga cero

El punto de carga cero (PZC-por sus siglas en inglés) puede ser definido como el valor de pH de una partícula en suspensión al cual su superficie tiene un valor de carga neta de cero. Si el valor de pH medido en la suspensión es menor que el PZC, la superficie de la partícula tendrá una carga neta positiva, pero si el pH es mayor que el PZC, la superficie tendrá una carga neta negativa. Existe una serie de publicaciones en las que se han recopilado los valores de PZC de un gran número de fases minerales (Kosmulski 2002, 2004, 2006, 2009a, 2009b, 2011).

Fases minerales con bajos valores de PZC (como por ejemplo SiO_2) tienen una gran habilidad para atraer y retener cationes debido a que su carga superficial es predominantemente negativa en un amplio intervalo de valores de pH de relevancia ambiental. Por el contrario, minerales con altos valores de PZC [como por ejemplo Alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)] atraen y retienen aniones debido a que su carga superficial será positiva a un amplio intervalo de valores de pH de ambientes naturales.

2.2.1.2 Modelos de capacitancia constante, doble capa difusa y triple capa

2.2.1.2.1 Postulados generales y atributos de los tres modelos

Los SCM consideran además de la fuerza iónica y las actividades iónicas acuosas, la teoría de la doble capa eléctrica (EDL). En el modelo más simple de la doble capa eléctrica la interfase solución sólido consiste de dos capas de carga, una capa sobre la superficie y otra en la solución en la que los iones se adsorben específicamente y formando una capa paralela y compacta de contraiones de forma similar a una doble capa eléctrica. Asumiendo una carga negativa sobre la superficie, ésta se encuentra distribuida sobre la superficie con una densidad de carga σ_0 . La densidad de carga en la capa de la solución es σ_H . El potencial superficial como función de la distancia desde la superficie $\psi_{(x)}$, tiene un valor máximo en la superficie, y decrece exponencialmente a medida que se aleja de la superficie.

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.

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 de electrolitos individuales es ignorada. El modelo de la 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 del pH. En los tres modelos las reacciones de protonación y desprotonación se escriben como las ecuaciones 2.1 y 2.2. Las expresiones correspondientes de acción de masas (Ec. 2.9 y 2.10) y sus constantes intrínsecas (Ec. 2.11 y 2.12) son:

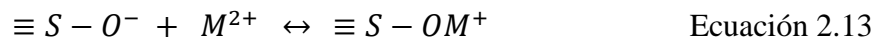
$$K_+ = \frac{[\equiv SOH_2^+]}{[\equiv SOH](H^+)} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

$$K_- = \frac{[SO^-](H^+)}{[SOH]} \quad \text{Ecuación 2.10}$$

$$K_+^{int} = \frac{[\equiv SOH_2^+]}{[\equiv SOH](H^+)} \exp\left(\frac{F\psi_o}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2.11}$$

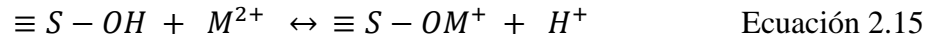
$$K_-^{int} = \frac{[SO^-](H^+)}{[SOH]} \exp\left(\frac{-F\psi_o}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2.12}$$

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 definido como cero. Un enfoque similar se toma con cationes metálicos y aniones adsorbidos como complejos de esfera interna. Así, para el catión M^{2+} la reacción se puede escribir como la ecuación 2.13 asumiendo la adsorción de M^{2+} en el plano cero, y su constante de adsorción intrínseca se representa por la ecuación 2.14



$$K_{M^{2+}}^{int} = \frac{[SOM^+]}{[SO^-](M^{2+})} \exp\left(\frac{F\psi_o}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2.14}$$

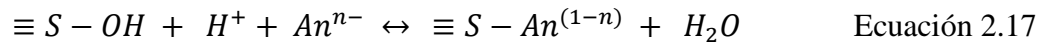
La adsorción de M^{2+} a menudo se escribe como intercambio de protón. Asumiendo la formación de un complejo monodentado, la reacción de adsorción se escribe como:



y su constante intrínseca como:

$$K_{M^{2+}}^{int} = \frac{[SOM^+][H^+]}{[SOH](M^{2+})} \exp\left(\frac{F\psi_o}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2.16}$$

La adsorción de un anión An^{-n} en el plano cero se escribe como un intercambio de ligante. Asumiendo la formación de un complejo monodentado, la reacción de adsorción se escribe como:



y su constante intrínseca como:

$$K_{An^{2-}}^{int} = \frac{[SAn^{(1-n)}]}{[SOH](H^+)(An^{n-})} \exp\left(\frac{(1-n)F\psi_o}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2.18}$$

2.2.1.2.2 Modelo de capacitancia constante

En el modelo de capacitancia constante (CCM – por sus siglas en inglés), se asume que la adsorción ocurre en un plano superficial, y que los grupos hidroxilos superficiales están restringidos a formar sólo complejos superficiales de esfera interna con las especies adsorbidas. Este modelo no considera la formación de complejos de esfera externa. La densidad de carga superficial en la partícula está dada por la expresión

$$\sigma_o = \sigma_H + \sigma_{Ei} \quad \text{Ecuación 2.19}$$

donde σ_0 es la carga superficial, σ_H es la carga que resulta luego de la adsorción de H^+ y σ_{Ei} es la carga que resulta después de la adsorción química de un catión o anión. Por lo tanto, el protón y las especies específicamente adsorbidas contribuyen a la densidad de carga superficial (Fig. 2.6a). El modelo CCM no requiere de balance de carga superficial, es decir, la carga que se crea debido a la protonación-desprotonación (modelo 2-pK) y la adsorción de metales y ligandos en la partícula no es balanceada por contraiones como los que se describen en el plano d de una capa difusa que contribuyen con una densidad de carga σ_d . En este modelo, la densidad de carga es proporcional al potencial en la superficie de la partícula, como se muestra en la ecuación 2.20

$$\sigma_p = C\psi_o \quad \text{Ecuación 2.20}$$

donde σ_p es la carga de la partícula ($C\ m^{-2}$), C es la capacitancia ($F\ m^{-2}$) y ψ_o es el potencial superficial en Voltios.

2.2.1.2.3 Modelo de la doble capa difusa

Si los contraiones en la capa de la disolución de la doble capa eléctrica son expuestos a un balance entre fuerzas electrostáticas y de difusión, se obtiene la teoría de la doble capa de Stern y Gouy-Chapman o la teoría de la doble capa difusa (DDL – por sus siglas en inglés). En este modelo se asume que la superficie es plana e infinita en extensión, que la densidad de carga superficial está homogéneamente distribuida sobre la superficie del coloide, y que el contraión cargado se dispersa en la capa superficial en la solución. La distribución difusa de los cationes y aniones disueltos con respecto a la superficie es el resultado de un balance de fuerzas. La fuerza electrostática atractiva lleva los contraiones hacia la superficie, resultando en una concentración más alta de estos iones en esta zona que en el seno de la solución. Por el contrario, la superficie cargada repele o excluye, los co-iones de la zona superficial, resultando en una concentración más baja de éstos cerca a la superficie que en el seno de la solución. Cuando se alcanza el equilibrio, esto es cuando se alcanza un balance entre las fuerzas de atracción y de difusión, la capa superficial de la solución se extenderá lejos de la superficie, con la concentración de contraiones y el potencial decreciendo con la distancia y la concentración de co-iones aumentando con la distancia. En este modelo la región interfacial está formada por dos planos de

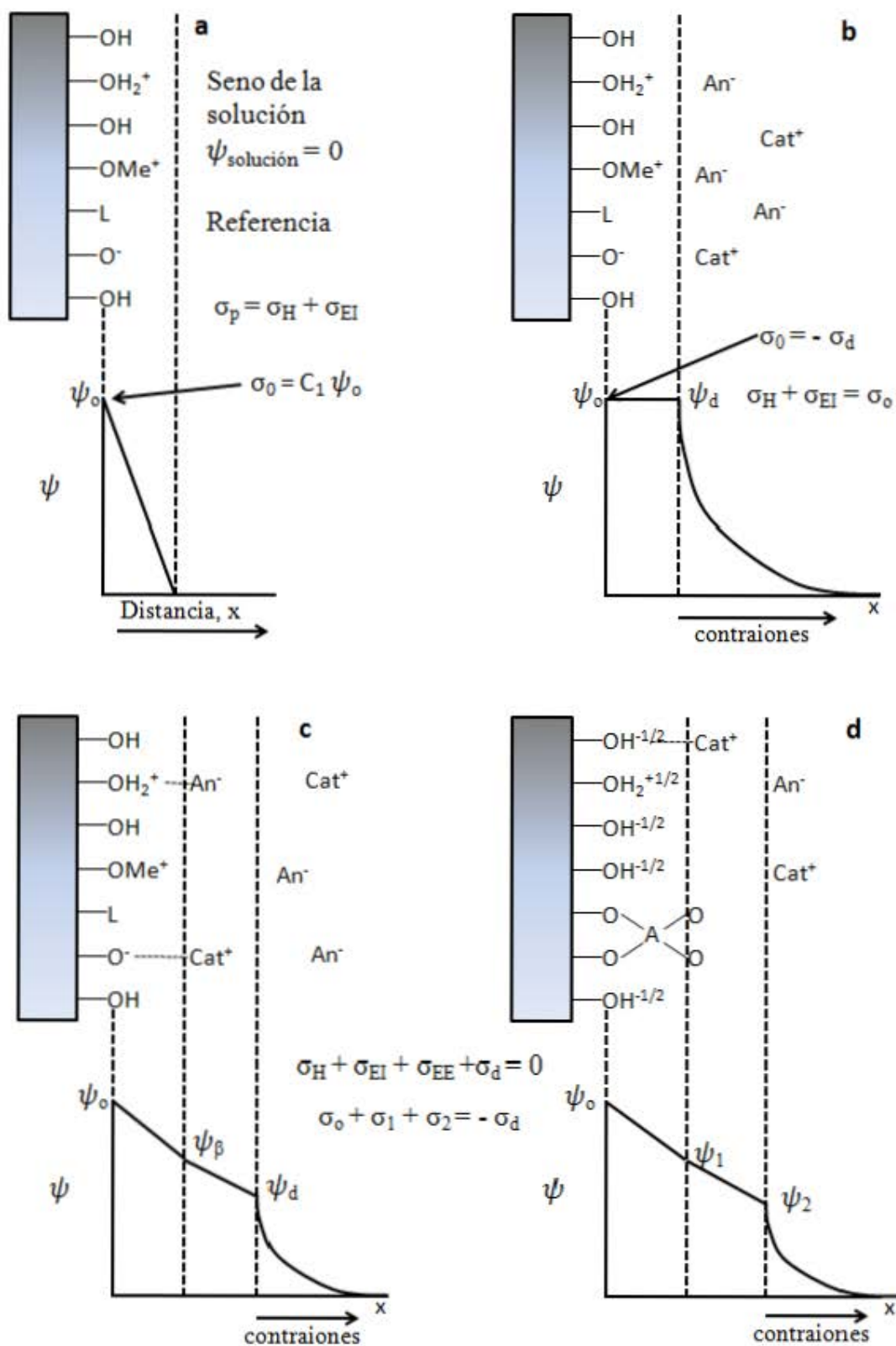


Figura 2.6. Potencial de la interfase que corresponde a cada uno de los modelos electrostáticos: (a) capacitancia constante, (b) doble capa difusa, (c) triple capa, (d) complejación multisitios con distribución de carga-CD-MUSIC.

carga: el plano superficial y el plano de la capa difusa que representa la distancia más cercana con respecto a la superficie en la que se pueden ubicar los iones del electrolito. A diferencia del modelo de capacitancia constante, el potencial superficial en la capa difusa decrece de forma no lineal (Figura 2.6b) con la distancia. Este comportamiento se describe con la ecuación 2.21:

$$\psi_{(x)} = \psi_d = \psi_{(0)} \exp(-\kappa x) \quad \text{Ecuación 2.21}$$

donde $\psi_{(0)}$ es el potencial superficial, ψ_d es el potencial en la capa difusa en función de la distancia desde la superficie, y κ es un parámetro que está relacionado con el recíproco del grosor de la doble capa, donde los grupos hidroxilos superficiales están restringidos a formar sólo complejos superficiales de esfera interna con las especies adsorbidas, no considera la formación de complejos de esfera externa, y a diferencia del modelo CCM, el DDL si requiere del balance de carga superficial, es decir, la carga superficial (σ_0) que se crea a través de la protonación-desprotonación y la adsorción de metales y ligantes en la partícula en este caso es balanceada por contraiones en el plano d de la capa difusa. La densidad de carga superficial en la partícula está dada por

$$\sigma_H + \sigma_{Ei} + \sigma_d = 0 \quad \text{Ecuación 2.22}$$

σ_d es la carga asociada con los iones presentes en la capa difusa.

2.2.1.2.4 Modelo de la 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 descripción de la adsorción de algunas especies que involucran enlaces químicos fuertes, mientras otras experimentan atracciones electrostáticas con la superficie, relativamente débiles. En este modelo, la región interfacial está representada por tres planos de carga: un plano “ α ” o superficial, otro “ β ” o central y finalmente un plano d que hace referencia a la capa difusa (Figs. 2.2 y 2.6c). Existe evidencia reciente de que las especies fuertemente adsorbidas, como iones divalentes de metales de transición, y seleniatos, arseniatos, y fosfatos, están localizados en el plano de la superficie del sorbente. Débilmente adsorbidos se encuentran los cationes alcalinos y

alcalinotérreos, halogenuros y nitratos, posicionados en el plano β , más lejos de la superficie (Davis y Kent 1990).

El enlace superficial de las especies fuertemente adsorbidas se asume comparable con el enlace que se experimenta para cationes acuosos y ligantes 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, entre ellos fuerzas débiles de coulomb. 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. Por el contrario, si la adsorción depende de la fuerza iónica indica que el ión adsorbido está localizado en el plano β (Sparks, 2003). El modelo de la triple capa asume que los iones H^+ y OH^- ocupan el plano cero, que los aniones y cationes metálicos se pueden adsorber en los planos “ α ” o “ β ” y que los iones del electrolito se adsorben sólo en el plano “ β ”. Asumiendo que $n=2$ (un catión M^{2+} y un anión An^{-2}), la carga neta superficial en el plano cero será igual a la ecuación 2.23:

$$\sigma_0 = \frac{F}{s_a c_s} ([SOH_2^+] + [SOH_2 An^-] - [SO^-] - [SOM^+]) \quad \text{Ecuación 2.23}$$

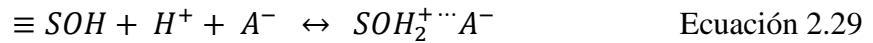
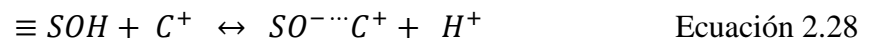
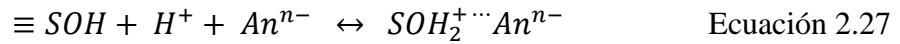
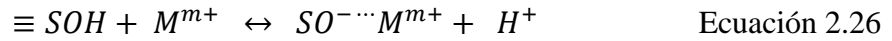
La ecuación del balance de carga para el plano cero ignora las especies An^{2-} y M^{2+} en el plano β y considera sólo las especies del plano cero a las cuales estos iones son adsorbidos, más la adsorción de los sitios incompletos (sitios SO^-) y los sitios ocupados por protones adsorbidos específicamente (sitios SOH_2^+). Con An^{2-} y M^{2+} asignados al plano β , la carga neta de este plano (σ_β) está dada por

$$\sigma_\beta = \frac{F}{s_a c_s} (2[SO^- \cdots M^{2+}] - 2[SOH_2^+ \cdots An^{2-}]) \quad \text{Ecuación 2.24}$$

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

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad \text{Ecuación 2.25}$$

El modelo también considera las siguientes reacciones de complejación superficial de esfera externa para aniones, cationes (Ec. 2.26 y 2.27) y los iones del electrolito simétrico utilizado para ajustar la fuerza iónica (Ec. 2.28 y 2.29):



y las constantes de equilibrio intrínsecas para las reacciones de complejación de esfera externa son (Ec. 2.30 a 2.33):

$$K_{M^{m+}}^{int} = \frac{[SO^{-\dots}M^{m+}](H^+)}{[SOH](M^{m+})} \exp\left(\frac{F(m\psi_\beta - \psi_o)}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2.30}$$

$$K_{An^{n-}}^{int} = \frac{[SOH_2^+\dots A^{n-}]}{[SOH](An^{n-})(H^+)} \exp\left(\frac{F(\psi_o - n\psi_\beta)}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2.31}$$

$$K_{C^+}^{int} = \frac{[SO^{-\dots}C^+](H^+)}{[SOH](C^+)} \exp\left(\frac{F(\psi_\beta - \psi_o)}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2.32}$$

$$K_{A^-}^{int} = \frac{[SOH_2^+\dots A^-]}{[SOH](A^-)(H^+)} \exp\left(\frac{F(\psi_o - \psi_\beta)}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2.33}$$

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

$$\sigma_o = \sigma_H + \sigma_{Ei} = C_1(\psi_o - \psi_\beta) \quad \text{Ecuación 2.34}$$

$$\sigma_d = -(\sigma_o + \sigma_\beta) = C_2(\psi_d - \psi_\beta) \quad \text{Ecuación 2.35}$$

Usualmente C_2 se asume constante 0.2 Fm^{-2} , con los valores de C_1 y K^{int} ajustables para optimizar el arreglo del modelo de triple capa a datos empíricos de adsorción. La carga de la capa difusa esta descrita por una distribución de Boltzman de acuerdo con la teoría de la doble capa de Gouy-Chapman:

$$\sigma_d = -(8RTI\varepsilon_0\varepsilon)^{1/2} \sinh\left(\frac{F\psi_d}{2RT}\right) \quad \text{Ecuación 2.36}$$

Donde I es la fuerza iónica de una solución del electrolito simétrico 1:1 (por ejemplo NaCl, NaNO₃ o NaClO₄), ε_0 es la permitividad del vacio y ε es la constante dieléctrica de agua a 25 °C la expresión de σ_d se simplifica a:

$$\sigma_d = -0.1174 \times I^{1/2} \sinh\left(\frac{F\psi_d}{2RT}\right) \quad \text{Ecuación 2.37}$$

En el presente trabajo se utilizó 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 de varios sistemas goetita/As⁺⁵.

2.2.1.2.5 Modelo CD - MUSIC

El modelo de complejación multisitio (MUSIC) (Hiemstra et al., 1989; Hiemstra y van Riemsdijk, 1996) es en esencia un modelo de protonación de 1 pKa (en dos pasos) que usa los sitios superficiales como los derivados de la estructura del mineral. Las cargas formales de los varios tipos de grupos reactivos están basadas en la aplicación del concepto de enlace de valencia de Pauling (Pauling, 1967). Este modelo contiene las siguientes suposiciones:

- La superficie tiene múltiples tipos de sitios.
- Los iones H⁺ y OH⁻ forman complejos superficiales de esfera interna.
- Dos o tres planos electrostáticos representan la interfase mineral agua.
- Los complejos superficiales de esfera interna tienen una distribución espacial de carga atribuida a dos planos electrostáticos diferentes, el plano superficial o plano “o” y el plano intermedio o plano 1(β en el modelo TLM).

- Los pares iónicos de esfera externa como los que se forman por atracciones electrostáticas entre la superficie y los iones del electrolito (considerados como simples puntos cargados) en solución, se ubican en el plano 2 o plano externo, el cual corresponde al inicio de la doble capa difusa.

- En las estructuras iónicas la carga de un catión es neutralizada por las cargas opuestas de los aniones que lo rodean. Obviamente la carga del anión se ve compensada de la misma forma. Si el grado de neutralización de la carga de un anión se expresa por enlace, esto nos lleva a la definición de un enlace formal de valencia (s) como la carga (z) de un catión dividida por su número de coordinación (CN) (Ec. 2.38).

En la superficie de un cristal iónico, no toda la carga de los aniones es neutralizada por los cationes del sólido, debido a la existencia de enlaces rotos en la interface, pero cuando el cristal está en solución, la protonación de su superficie puede neutralizar la carga de los aniones.

$$s = \frac{z}{CN} \quad \text{Ecuación 2.38}$$

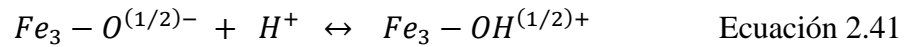
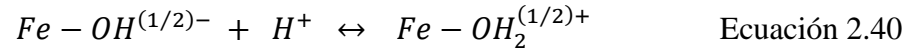
En este modelo, el concepto de enlace de valencia de Pauling debió ser refinado ya que la distancia metal oxígeno para los varios grupos hidroxilo no son las mismas alrededor del metal central, llevando a una asimetría en la esfera de coordinación. Por lo tanto, en el modelo MUSIC refinado, se utiliza el modelo de enlace de valencia de Brown, en lugar del modelo de enlace de valencia de Pauling. El modelo de Brown relaciona el enlace de valencia s con la longitud del enlace oxígeno-metal R :

$$s = e^{(R_o - R)/B} \quad \text{Ecuación 2.39}$$

en donde R_o es la longitud específica de un elemento determinada por el análisis de la estructura del enlace de valencia de muchos cristales, y B es una constante (37 pm). R_o y B son parámetros determinados empíricamente. (Brown y Altermatt, 1985; Hiemstra y van Riemsdijk, 2002; Hiemstra et al., 2004):

- El modelo MUSIC también combina la morfología del cristal con diferentes tipos de oxígenos superficiales. Cuando diferentes planos cristalinos se desarrollan sobre la superficie de un óxido, se deben tener en cuenta las fracciones de diferentes especies superficiales coordinadas sobre cada uno de ellos. La cantidad de

oxígenos superficiales reactivos que tienen diferentes números de coordinación dependen del tipo de plano cristalino expuesto a la superficie. Por ejemplo, la goetita se asume que están presentes tres tipos de oxígenos superficiales, singulares, dobles y triplemente coordinados. Los oxígenos doblemente coordinados se consideran inertes a la protonación, así que solo se producen las siguientes reacciones de adsorción de protón.

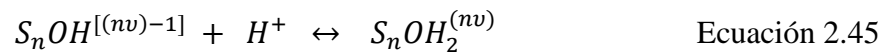
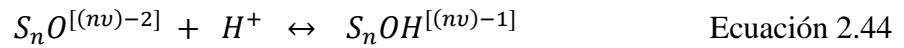


- La relación entre las cargas superficiales σ_0 y σ_1 y los potenciales superficiales ψ_0 , ψ_1 y ψ_2 (Fig. 2.6d) es:

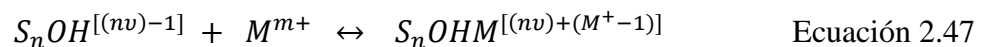
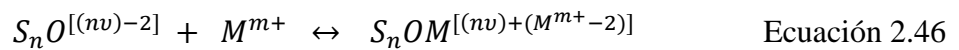
$$\sigma_0 = \frac{C_1 S_a}{F} (\psi_0 - \psi_1) \quad \text{Ecuación 2.42}$$

$$\sigma_0 + \sigma_1 = \frac{C_1 S_a}{F} (\psi_1 - \psi_2) \quad \text{Ecuación 2.43}$$

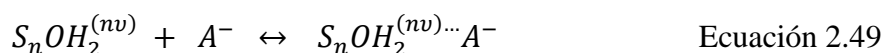
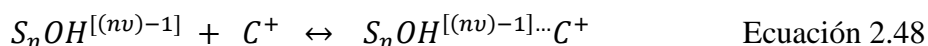
En el modelo CD – MUSIC el grupo funcional superficial reactivo se define como $S_n OH^{[(nv)-1]}$, donde n es el número de iones metálicos en la fase sólida coordinados con el hidroxilo superficial reactivo. Las reacciones de protonación de los grupos superficiales son (modelo 1-pK):



La complejación superficial con metales produce complejos superficiales de esfera interna tales como:



Las reacciones de pares iónicos forman complejos superficiales de esfera externa con el electrolito:



Y el balance de carga es (Venema et al., 1996a):

$$\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2 = -\sigma_d \quad \text{Ecuación 2.50}$$

Las expresiones de balance de carga para el plano superficial, σ_0 , y el plano intermedio, σ_1 , son dependientes de la distribución de carga, así como las constantes de complejación superficial intrínsecas. Los cambios en las cargas en esos planos están dados por (Venema et al., 1997):

$$\Delta\sigma_0 = \Delta n_H + mf \quad \text{Ecuación 2.51}$$

$$\Delta\sigma_1 = (1 - f)m \quad \text{Ecuación 2.52}$$

donde Δn_H es el cambio en el número de protones en el plano o después de la adsorción del metal y f es la fracción de la carga del ion metálico asignada a el plano o .

Finalmente, las expresiones mostradas para todos los modelos pueden ser resueltas utilizando programas de cómputo como el FITEQL el cual es un programa de optimización iterativo diseñado para ajustar valores de constantes de equilibrio o concentraciones totales de los componentes para datos de adsorción.

En el presente trabajo se utilizaron algunos conceptos del modelo CD-MUSIC, para describir el comportamiento de adsorción de varios sistema goetita/As⁺⁵.

2.3 Sorbentes minerales

Los sorbentes naturales comúnmente encontrados en aguas, suelos y sedimentos son fases de óxidos e hidróxidos de Fe, Al y Mn, aluminosilicatos, sustancias húmicas y partículas

orgánicas las cuales están asociadas con sus contrapartes inorgánicas mediante la formación de recubrimientos sobre la superficie. Por su naturaleza y propiedades superficiales, participan en procesos esenciales como el almacenamiento de agua, el control de ciclos geoquímicos, la sorción de nutrientes y contaminantes y el transporte de nutrientes para las plantas. En la formación de estos sorbentes en el ambiente están involucrados procesos abióticos y biológicos y en algunas ocasiones combinaciones de ambos; los aluminosilcatos aparecen en el ambiente desde el intemperismo de minerales primarios (procesos abióticos), mientras que otras fases por ejemplo la magnetita, pueden ser encontradas por la reducción del Fe^{+3} de minerales como la ferrihidrita por bacterias reductoras como la *Geobacter Metalloreducens* (procesos biológicos). Entre los sorbentes naturales más encontrados en el medio ambiente están los minerales de óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, que regulan el comportamiento de nutrientes y contaminantes en la naturaleza. A continuación, se muestran algunas generalidades y la descripción de los óxidos de manganeso (birnesita ácida y $\delta\text{-MnO}_2$) y hierro [goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y magnetita (Fe_3O_4)] utilizados en este trabajo.

2.3.1 Óxidos de manganeso

El manganeso es el segundo metal de transición más abundante en la naturaleza cerca del hierro y se parece a éste en varios aspectos de su geoquímica. Esta similitud se debe en parte al hecho de que estos metales se encuentran en múltiples estados de oxidación en el ambiente y son micronutrientes esenciales para muchos organismos. Entre los varios estados de oxidación del manganeso, el +2, +3 y el +4 son los más comunes en la naturaleza. La presencia de Mn^{+2} es termodinámicamente favorecida por la ausencia de oxígeno y bajos valores de pH, mientras que el Mn^{+3} y Mn^{+4} se favorecen por la presencia de oxígeno y altos valores de pH. El Mn^{+2} puede presentarse también como un catión en solución, formando fosfatos o carbonatos insolubles y como constituyente minoritario de otros minerales, incluyendo óxidos de Mn^{+3} y Mn^{+4} . Se puede encontrar en concentraciones milimolares en aguas naturales, aún en presencia de oxígeno. El Mn^{+3} el cual es termodinámicamente inestable y se desproporciona en medio acuoso para producir $\text{Mn}^{+2} + \text{Mn}^{+4}$, persiste sólo en ciertos complejos orgánicos solubles (Klewicki y Morgan, 1999) y en algunos minerales (Lanson et al. 2000) aparece a menudo con cantidades variables de Mn^{+3} , en óxidos insolubles, hidróxidos, y oxihidróxidos que son constituyentes

importantes de suelos, sedimentos acuáticos y depósitos. El Mn^{+3} y el Mn^{+4} también se encuentran como oxihidróxidos formando nódulos ferromangánicos en océanos, suelos y sedimentos (Tebo et al., 2004). Los acoples de Mn^{+3}/Mn^{+2} y Mn^{+4}/Mn^{+2} se caracterizan por tener altos potenciales redox, haciendo de los óxidos de Mn^{+3} y Mn^{+4} de los oxidantes más fuertes encontrados en el ambiente. Los óxidos de Mn reaccionan con las formas reducidas de otras especies (Fendorf y Zasoski, 1992; Scott y Morgan, 1995), influyendo en la biodisponibilidad de elementos tóxicos mediante precipitación oxidativa o solubilización.

Los óxidos de manganeso son fases minerales altamente reactivas que se encuentran comúnmente en ambientes con condiciones de oxidación y reducción alternantes, y participan en un amplio rango de reacciones redox con especies químicas orgánicas e inorgánicas, además de tener un papel importante en algunos ciclos geoquímicos. Estos óxidos precipitan durante la oxidación química o bioquímica de Mn^{+2} , el cual se libera y solubiliza durante el intemperismo de rocas ígneas y metamórficas.

Bacterias y hongos, catalizan la oxidación de Mn^{+2} y la formación de precipitados de óxidos minerales de Mn^{+3} y Mn^{+4} (Tebo et al., 1997; Tani et al., 2004, Villalobos et al., 2003). La oxidación biológica de Mn^{+2} es generalmente rápida en relación con los procesos de oxidación abióticos de Mn^{+2} [debido a la alta energía de activación involucrada en la oxidación del Mn^{+2}], incluyendo reacciones catalizadas por superficies (Tebo et al., 1997), lo que sugiere que la oxidación biológica de Mn^{+2} es el proceso predominante en el ambiente. Investigaciones previas realizadas en campo han mostrado que los procesos biológicos son los responsables de la oxidación del Mn^{+2} en los lugares donde se realizaron los estudios (Tebo et al., 1984; Tebo, 1991; Emerson et al., 1982). Por esta razón, la mayoría de los óxidos de Mn que aparecen de forma natural en el ambiente se cree se derivan directamente desde procesos biológicos de oxidación de Mn^{+2} o desde la subsecuente alteración de óxidos biogénicos. Los precipitados naturales que se forman son generalmente poco cristalinos, estructuralmente poco ordenados e impuros, y se encuentran como recubrimientos sobre superficies porosas, concreciones y nódulos.

El conocimiento acerca de las propiedades, estructura y composición de los óxidos minerales de Mn^{+4} está basado en estudios sobre óxidos sintéticos preparados en el laboratorio utilizando condiciones extremas de temperatura o pH (Luo et al., 2000), esto debido a que los cristales de los óxidos de Mn biogénicos (bioóxidos de manganeso) son muy pequeños, poco

ordenados y las cantidades en las que se encuentran en el ambiente son relativamente bajas. Sin embargo, en los últimos años con el desarrollo de buenos sistemas modelo de laboratorio, ha sido posible utilizar microorganismos oxidantes de Mn^{+2} para sintetizar minerales de óxidos de manganeso bajo condiciones que son relevantes ambientalmente y comparar sus propiedades con las de los óxidos sintéticos (Villalobos et al. 2003; Tebo et al. 2004).

El manganeso se encuentra en el ambiente formando más de 30 minerales de óxidos/hidróxidos de Mn^{+3} , Mn^{+4} , o de Mn^{+3} - Mn^{+4} (Post, 1999). Los óxidos de Mn^{+4} y los óxidos/hidroxidos de mezclas de Mn^{+3} - Mn^{+4} son llamados manganatos para hacer énfasis en sus propiedades de oxianión. Los manganatos se caracterizan por tener estructuras cristalina abiertas, altos valores de área superficial específica (entre 5 y 360 m^2/g), altas cargas negativas y cationes intercambiables como Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} y Mn^{+2} que equilibran las cargas. Los óxidos de manganeso que se encuentran comúnmente en ambientes superficiales, tienen como unidad básica el octaedro de MnO_6 el cual está generalmente ubicado dentro de las estructuras en forma de capas, cadenas y túneles.

Las estructuras en forma de túnel pertenecen al grupo de los tectomanganatos, los cuales son descritos como estructuras que tienen cadenas simples, dobles o triples de octaedros de MnO_6 que comparten bordes en los cuales las cadenas comparten esquinas para formar túneles de sección transversal cuadrada o rectangular. Las estructuras de cadena simple (por ejemplo la pirolusita) se diferencian de las de cadena doble o triple (holandita y todorokita, Fig. 2.7) en el diámetro del túnel, el área superficial, la hidratación y la accesibilidad de los cationes intercambiables. En este tipo de estructuras, los túneles son ocupados por cationes y moléculas de agua.

Los óxidos de manganeso en forma de capas son los más abundantes en el ambiente y pertenecen al grupo de los filomanganatos. Estos minerales consisten de octaedros de MnO_6 unidos por los bordes, que forman estructuras de capas (por ejemplo las birnesitas, Fig. 2.7), las cuales se mantienen unidas mediante los cationes intercambiables y las moléculas de agua. En estos materiales, la distancia entre las capas se ve afectada por la cantidad de agua intercalada y por el tamaño de los contraiones. Los filomanganatos con un espacio entre capas de 10 Å (por ejemplo litioforita o buserita) contienen una capa de agua más que los filomanganatos de 7 Å (birnesita, chalcofanita, δ - MnO_2 , Manganato sintético de Na 7 Å). La carga permanente en los filomanganatos surge de la presencia de sitios vacantes de octaedros de Mn^{+4} , o desde la

sustitución isomorfica de Mn^{+3} por Mn^{+4} en las capas (Fig. 2.8). Por ejemplo, la birnesita [(Na, Ca, Mn^{+2})(Mn^{+3} , Mn^{+4}) $_7O_{14} \cdot 2.8H_2O$] y la vernadita (δ - MnO_2), los cuales se considera están entre los óxidos de manganeso más encontrados en el ambiente, son filomanganatos que aparecen como precipitados poco cristalinos, y las vacancias en su estructura generan una carga negativa permanente que es satisfecha por los cationes intercambiables entre las capas. En adición, los filomanganatos son los que presentan una mayor reactividad en cuanto a carácter oxidante se refiere debido a su elevada área superficial.

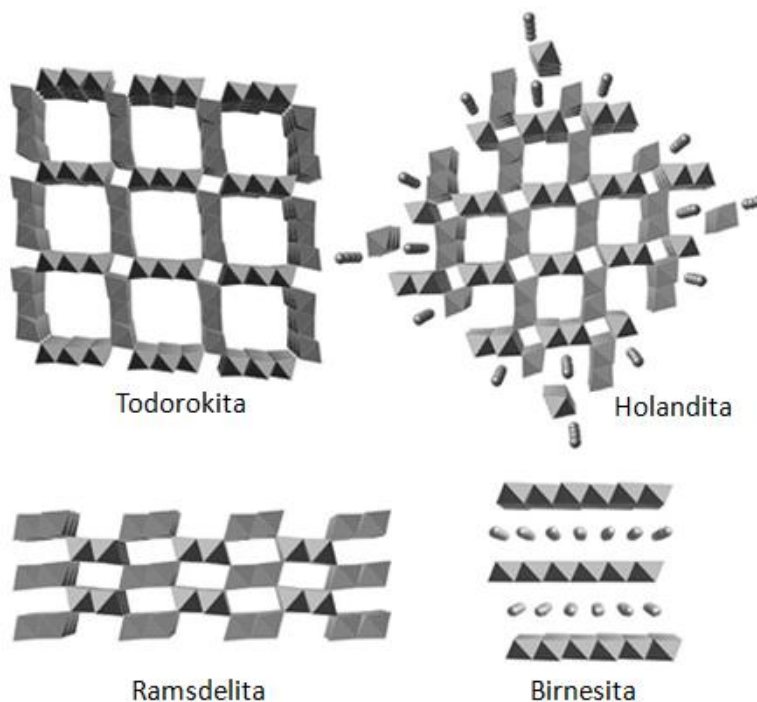


Figura 2.7. Ejemplos de los tipos de estructuras cristalinas de óxidos de Mn de cadena/túnel (todorokita, holandita y ramsdelita) y de capa (birnesita). Para hacer las estructuras de túnel más aparentes, los cationes de bario no se muestran en los túneles centrales de la estructura de la holandita. Tampoco se muestran los iones que balancean la carga (Ca, Na, y K) en la todorokita (tomada de Tebo et al., 2004).

La estructura de los manganatos sintéticos se ve influenciada por la concentración de Mn^{+2} , el pH y las condiciones redox durante el proceso de síntesis. Por ejemplo, la birnesita triclinica sódica se forma por la oxidación alcalina incompleta de Mn^{+2} , la birnesita ácida por la reducción ácida del ion $KMnO_4$ y el δ - MnO_2 o la H^+ -birnesita c-desordenada por oxidación alcalina completa del Mn^{+2} con el ion $KMnO_4$ a la relación $KMnO_4/Mn^{+2}$ necesaria para generar Mn^{+4} (Villalobos et al., 2003). La birnesita triclinica y la ácida no solo difieren en la estructura cristalina, también en el contenido y en la posición del Mn^{+3} dentro de la estructura (Villalobos et al., 2003). En adición a los sitios que se pueden generar debido a la carga estructural

permanente, también pueden existir numerosos sitios con átomos de oxígeno descoordinados en la superficie de los óxidos de manganeso debido a la presencia de enlaces rotos en los bordes de las partículas.

Si al átomo de oxígeno se le asocia una carga superficial de -2 y se asigna una carga de $+2/3$ a cada enlace de Mn-O (Ecuación 2.38) (suponiendo un átomo de Mn^{+4} y una coordinación octaédrica) y de $+1$ al hidrógeno en el grupo O-H, entonces los tres tipos de grupos OH superficiales presentan una carga de $-1/3$, $-2/3$ y 0 , respectivamente. Un cálculo similar se puede hacer para Mn^{+3} .

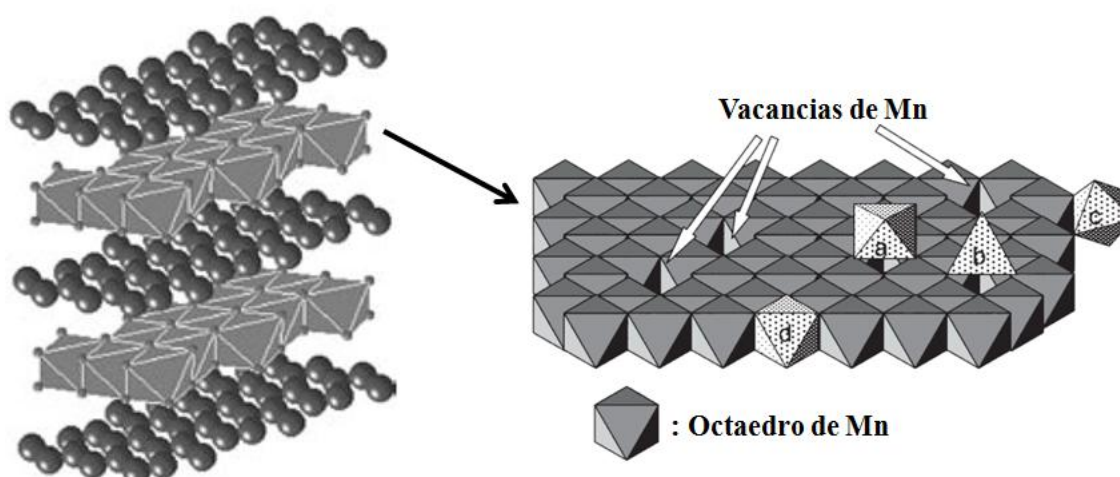


Figura 2.8. Modelo estructural de una birnesita, en donde se muestran los sitios vacantes y la sorción de cationes y aniones. Las vacancias de Mn^{+4} cargadas tetravalentemente son compensadas por cationes como H^+ , Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , and Ca^{2+} (estos iones son omitidos en la figura). Los tipos de complejos mostrados son: a y b, complejos de intercapa triplemente coordinados por arriba y por abajo de los sitios vacantes, con una coordinación (a) tetraédrica o (b) octaédrica, (c) complejo doblemente coordinado en el borde superficial y (d) sustitución isomorfica de Mn^{+4} en la estructura (tomada de Miyata et al., 2007).

Los grupos funcionales superficiales (sitios) predominantes de Mn^{+4} son los singular ($\equiv\text{Mn}^{+4}\text{OH}^{-1/3}$) y doblemente coordinados ($\equiv\text{Mn}_2^{+4}\text{O}^{-2/3}$). Los triplemente coordinados ($\equiv\text{Mn}_3^{+4}\text{O}^0$) se encuentran al interior la estructura y se consideran no reactivos. También pueden existir concentraciones menores de grupos singular ($\equiv\text{Mn}^{+3}\text{OH}^{-1/2}$) y doblemente coordinados ($\equiv\text{Mn}_2^{+3}\text{OH}^0$) de Mn^{+3} , pero su significancia dependerá de las concentraciones de Mn^{+3} estructural. De estos grupos, solo los oxígenos doblemente coordinados ($\equiv\text{Mn}_2^{+3}\text{OH}^0$) están totalmente coordinados y se predice que son relativamente inertes.

A pesar de su concentración relativamente baja en ambientes superficiales, los óxidos de manganeso tienen un impacto profundo sobre el destino y comportamiento de elementos contaminantes y nutrientes. Su baja cristalinidad, la presencia de un elemento sensible a sufrir

reacciones redox junto con la carga estructural permanente y los sitios reactivos superficiales, hacen que los óxidos de manganeso tengan altas capacidades de retención de iones, controlando así la distribución y biodisponibilidad de muchos elementos esenciales y tóxicos en el ambiente. Los minerales de óxidos de manganeso pueden retener Cu, Co, Cd, Zn, Ni, Sn, Pb, Ca, Fe, As, Se (Tebo et al. 2004), entre otros elementos, disminuyendo las concentraciones de éstos en varios órdenes de magnitud, aun cuando haya pequeñas concentraciones presentes del óxido de Mn en el medio. La retención de iones en solución, el intercambio iónico, y la precipitación de especies por óxidos de Mn está influenciada por múltiples factores. Éstos son intrínsecos de cada óxido e incluyen el pH, la fuerza oxidante y la relación Mn^{+3}/Mn^{+4} ; las variaciones en el área superficial de las partículas y los recubrimientos; la estructura cristalina, el tamaño del cristal y el grado de cristalinidad. Por ejemplo, los filomanganatos de 7 Å generalmente muestran las menores capacidades de intercambio catiónico y las menores velocidades de intercambio catiónico en comparación con los filomanganatos de 10 Å o manganatos con estructuras de túnel (Giovanoli y Brutsch 1979; Post 1999).

El Mn^{+3} y el Mn^{+4} estructurales son oxidantes que influyen el comportamiento de varias especies sensibles a sufrir reacciones redox. La adsorción de especies de As^{+3} (por ejemplo $H_3AsO_3^0$) una forma de arsénico relativamente tóxica y débilmente adsorbida por óxidos de Mn^{+4} , resulta en Mn^{+2} y la formación oxidativa de especies de As^{+5} (por ejemplo $H_2AsO_4^-$), las cuales son menos tóxicas y se adsorben con mayor fuerza sobre los óxidos de Mn. La adsorción de Co^{2+} resulta en la formación de Co^{3+} , el cual puede reemplazar al Mn^{+2} u ocupar sitios vacantes en la estructura del mineral y reducir la fitodisponibilidad de este elemento esencial. La oxidación mediada por la superficie de Cr^{+3} , una forma de cromo relativamente inmóvil y menos tóxica, resulta en la producción de especies de Cr^{+6} (por ejemplo $HCrO_4^-$), una forma de cromo altamente tóxica y de mayor movilidad.

Los óxidos sintéticos utilizados en este trabajo, δ - MnO_2 y birnesita ácida son óxidos de Mn^{+4} del tipo birnesita, de estructura similar a las birnesitas biogénicas las cuales tienen también estructura de octaedros, y se caracterizan por tener tres y seis capas respectivamente. Al igual que las birnesitas biogénicas, el δ - MnO_2 y birnesita ácida presentan sitios vacantes octaédricos de Mn^{+4} en su estructura (Villalobos et al. 2003), lo que les confiere a estos materiales bajos puntos de carga cero y una carga negativa variable con el pH, lo que provoca que sean adsorbentes atractivos principalmente para cationes. No obstante, según Appelo y Postma (1999)

el comportamiento como adsorbente de las birnesitas no es descrito fácilmente con modelos de adsorción clásicos. Se sabe que la coordinación de los oxígenos estructurales es importante en la fuerza de enlace de los complejos formados, pero estructuras como la birnesita no han sido consideradas para dichos modelos (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996; Venema et al., 1996), solo se sabe que en la mayoría de las birnesitas oxidadas un sitio de sorción consiste de tres oxígenos alrededor de la vacante octaédrica, provocando una carga de -2 de cada lado del sitio (Drits et al., 1997).

Otra de las características de la birnesita ácida y el δ -MnO₂ es su capacidad como agente oxidante. Entre los principales pares iónicos que pueden oxidar estos materiales se encuentran Cr⁺³/Cr⁺⁶ y As⁺³/As⁺⁵ (Fendorf y Zazoski, 1992; Landrot et. al., 2010; Manning et al., 2002), y moléculas orgánicas como fenoles y aminas aromáticas a productos poliméricos (Li et al., 2003, McBride, 1987). El potencial de óxido-reducción del Mn⁺⁴/ Mn⁺² es de 1.4 a 0.2V (según el diagrama publicado por Dixon y White en 2002), y este potencial es inclusive mayor que el del hierro.

2.3.2 Óxidos de hierro

Los óxidos de hierro son comunes en la naturaleza, y ubicuos en suelos y rocas, lagos y ríos, en el fondo del mar, en el aire, en organismos, y son de gran importancia para muchos de los procesos que tienen lugar en el ambiente. En suelos, sedimentos y acuíferos, los óxidos de hierro regulan la concentración de nutrientes para las plantas y de contaminantes orgánicos e inorgánicos (por ejemplo metales pesados y oxianiones), y funcionan como adsorbentes y aceptores de electrones durante el metabolismo disimilatorio de microorganismos bajo condiciones anóxicas. Los óxidos de hierro también pueden funcionar como catalizadores heterogéneos, además de tener numerosas aplicaciones en pigmentos, abrasivos y sorbentes para la purificación de aguas, están relacionados con procesos no deseados en materiales como la corrosión y el desgaste y son productos secundarios de la actividad minera. En organismos vivos, los óxidos de hierro pueden estar presentes como un reservorio de hierro tal como ferritin (que consiste de ferrihidrita), como agente de endurecimiento de los dientes (goetita) o como un dispositivo de dirección en microorganismos (magnetita). Los óxidos de hierro pueden también ser beneficiosos para la industria moderna, por ejemplo la industria del acero se basa en los

enormes depósitos de hematita y magnetita (yacimientos de hierro) encontrados en muchas partes del mundo.

Los óxidos y los hidróxidos de hierro son introducidos en el ambiente (pedosfera, hidrosfera, biosfera) desde la litosfera (la corteza terrestre) durante el intemperismo de las rocas. El hierro es el cuarto elemento más abundante (5.1% en masa) de la litosfera. En las rocas primarias (magmáticas) gran parte del hierro se encuentra como silicatos de Fe^{+2} tales como piroxenos, anfíboles, biotitas y olivinos; y también puede ser encontrado como en forma de sulfuros como la pirita (FeS_2), y de carbonatos como la siderita (FeCO_3). Durante el intemperismo en la superficie, por ejemplo en presencia de agua y oxígeno, los silicatos se descomponen por oxidación y hidrólisis, resultando en la formación de óxidos de Fe^{+3} , los cuales tienen una solubilidad muy baja. Una vez en suelos y sedimentos, el Fe de los óxidos de hierro puede ser removilizado bajo condiciones anaerobias por reducción microbiana (Cornell y Schwertmann, 2000) o mecánica, debida a la erosión natural que ejercen el viento y el agua. Los óxidos de hierro encontrados en ambientes superficiales naturales son a menudo poco cristalinos, no exhiben una morfología de formas cristalinas definidas, son ricos en defectos y contienen impurezas (Cornell y Schwertmann, 2000). Debido a sus colores llamativos, los cuales van desde rojo (hematita) a amarillo (goetita), y su alta área superficial, pequeñas concentraciones de óxidos de hierro colorean los suelos y las rocas en los cuales ellos están mezclados.

La precipitación, disolución y reprecipitación de los varios óxidos de hierro en el ambiente depende predominantemente de factores como el pH, potencial redox, la temperatura y la actividad del agua. Por esta razón, los diferentes óxidos de hierro pueden servir como indicadores del tipo de ambiente en el cual ellos se formaron. La goetita y la hematita son los óxidos de hierro termodinámicamente más estables bajo condiciones superficiales aerobias y ellos son, por lo tanto, los óxidos de hierro más comunes en suelos y sedimentos. Otros óxidos de hierro como la magnetita, la maghemita y la ferrihidrita también se encuentran en el ambiente aunque son termodinámicamente menos estables, su formación es cinéticamente favorecida y su transformación a formas más estables procede lentamente. La reactividad superficial de los óxidos de hierro es fundamental para la ciencia de suelos, la química ambiental y la geoquímica, aunque ésta también se aprovecha en muchos procesos industriales que implican catálisis y fotólisis (Cornell y Schwertmann, 1996; Bigham et al., 2002).

Los óxidos de hierro están compuestos por iones Fe, principalmente en su estado trivalente, y por O y/o grupos OH. Estructuralmente como los aniones presentan un mayor tamaño que los cationes, el arreglo de los aniones impone la estructura cristalina de los óxidos de hierro y facilita la interconversión entre ellos. Los óxidos de hierro presentan un arreglo compacto de aniones O^{2-} y/o OH^- , en el cual las compactas capas de aniones se disponen tridimensionalmente en empaquetamientos correspondientes a las estructuras hexagonal compacta (hc) o cúbica compacta (cc), en los cuales los centros metálicos octaédricos, y en algunos casos, tetraédricos, se encuentran ocupados principalmente por átomos de Fe^{+3} o Fe^{+2} , dependiendo de la naturaleza del óxido. En los óxidos de hierro, los iones Fe^{+3} ($[Ar]3d^5$) están siempre en un estado alto de espín, con cinco electrones d desapareados, independientemente de si se encuentran coordinados octaédrica o tetraédricamente, es decir, no presentan energía de estabilización del campo cristalino y, consecuentemente no hay una clara preferencia por uno u otro tipo de centro metálico. Para los iones Fe^{+2} ($[Ar]3d^6$) la energía de estabilización del campo cristalino es mayor para la coordinación octaédrica que para la tetraédrica, por lo cual la primera coordinación se ve favorecida (Cornell y Schwertmann, 1996).

Se han reportado cinco variedades polimórficas de $FeOOH$ y cuatro de Fe_2O_3 . Los oxihidróxidos son deshidroxilados fácilmente a sus contrapartes totalmente oxidadas debido a la similitud de sus estructuras aniónicas, requiriendo únicamente la energía necesaria para que se lleve a cabo el re arreglo de los cationes y la pérdida de los grupos OH, procesos que dan lugar a la transformación. Sin embargo, debido a su alta energía de cristalización, estos compuestos son termodinámicamente muy estables, prácticamente insolubles en agua, y por lo general forman cristales muy pequeños tanto en ambientes naturales como cuando son sintetizados en el laboratorio, es decir, presentan una gran área superficial específica, la cual rige mucho de su comportamiento químico, debido a que las reacciones en la interfase sólido/agua influyen sobre sus procesos de cristalización/disolución, su mecanismo de deshidroxilación, estabilidad y su reactividad hacia la sorción de especies iónicas. Las reacciones de adsorción son precursoras de muchos de estos procesos, y en particular se cree que regulan la retención y movilidad iónica en muchos ambientes acuosos, influenciando radicalmente los ciclos biogeoquímicos de muchas especies químicas importantes (Villalobos, et al., 2003).

Consideraciones cristalográficas indican que los grupos hidroxilo superficiales pueden estar coordinados a uno, dos o tres átomos de hierro (Fig. 2.3). Si al átomo de oxígeno se le

asocia una carga superficial de -2 y se asigna una carga de +1/2 a cada enlace de Fe-O (Ecuación 2.38) (suponiendo un átomo de Fe^{+3} y una coordinación octaédrica) y de +1 al hidrógeno en el grupo O-H, entonces los tres tipos de grupos OH superficiales presentan una carga de -1/2, 0 y +1/2, respectivamente. La densidad total de estos grupos depende tanto de la estructura cristalina como del desarrollo de las diferentes caras cristalinas, y su reactividad hacia la adsorción dependerá de la naturaleza del adsorbato y de las condiciones experimentales. Además de los grupos hidroxilo estructurales que quedan expuestos en las caras cristalinas de las partículas, las superficies de los óxidos de hierro también se hidroxilan y adquieren su carácter anfotérico rápidamente, debido a que los átomos metálicos superficiales presentan orbitales atómicos desocupados, y por lo tanto, en sistemas acuosos se comportan como ácidos de Lewis, coordinándose con iones hidroxilo o con moléculas de agua.

2.3.2.1 Goetita

La goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) es el óxido de hierro más abundante en suelos y sedimentos de climas templados y húmedos (Bigham et al., 2002, Langmuir, 1997), es termodinámicamente el más estable, y se encuentra usualmente en la naturaleza como pequeñas partículas y recubrimientos (Waychunas et al., 2005), influyendo en el destino y transporte de numerosos iones y especies acuosas. La goetita sintética, que cristaliza de forma acicular (alargada) (Fig. 2.9 a y b) muestra una estructura cristalina relativamente simple y bien definida, cuya caracterización ha permitido el estudio de su reactividad de superficie desde la perspectiva de la química ambiental y la geoquímica. La estructura de la goetita consiste de un arreglo de aniones (O^{2-} y OH) hexagonal compacto (hcp), ordenado a lo largo de la dirección [100], con los iones de Fe^{+3} ocupando la mitad de los intersticios octaédricos dentro de una capa y ordenados en filas dobles separadas por filas dobles de sitios vacíos; en la superficie de los cristales de goetita los sitios vacíos se observan como ranuras o surcos (Fig. 2.10a). Cada ion de Fe^{+3} está rodeado por tres O^{2-} y tres OH para dar como unidad estructural al octaedro de $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$. Cadenas dobles de estos octaedros unidos por las aristas se disponen paralelas a la dirección [001]. Estas cadenas están unidas a cadenas dobles adyacentes que se unen por el vértice, con una cadena desplazada por un factor de $c/2$ con respecto a sus cadenas vecinas (Fig. 2.10b). Esta disposición de las cadenas dobles impone la simetría ortorrómbica. Por lo tanto, la estructura consiste en cadenas

dobles de octaedros alternadas con cadenas dobles de sitios vacíos (Cornell y Schwertmann, 1996). En la estructura de la goetita, los átomos de oxígeno pueden presentar una coordinación

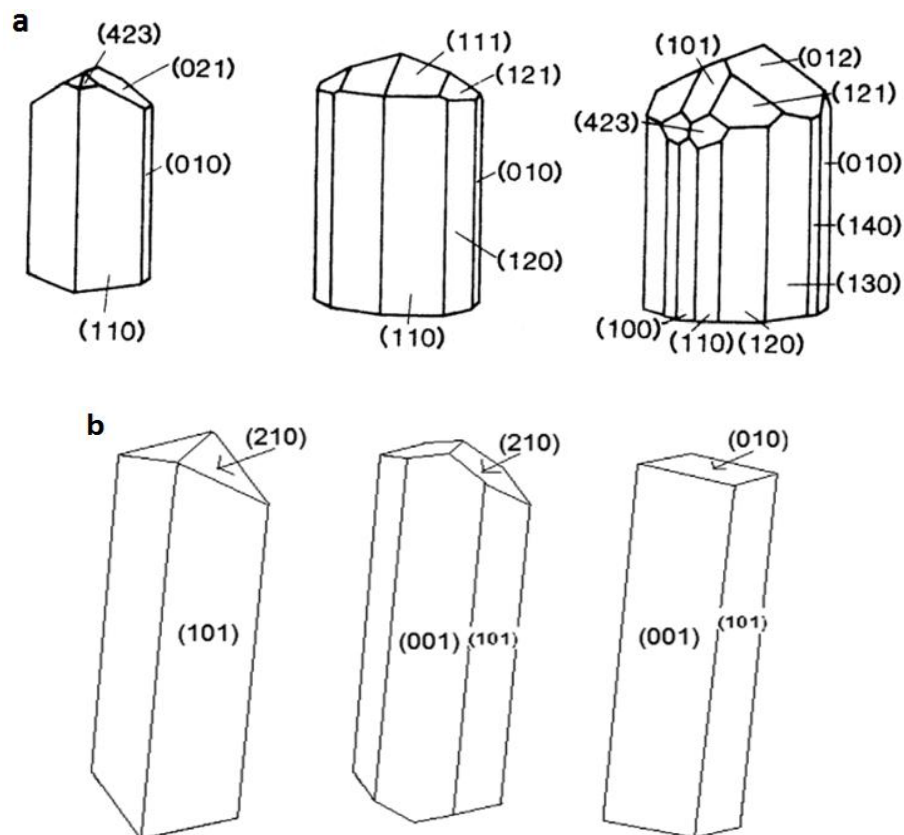


Figura 2.9. (a) Modelos en función del tamaño de partícula de las principales formas cristalinas y planos superficiales dominantes de la goetita sintética (tomada de Cornell y Schwertmann, 1996), (b) modelos simplificados de las caras cristalinas expuestas en goetita acicular (tomada de Villalobos et al., 2009)

sencilla (FeO), doble (Fe_2O) o triple (Fe_3O) de tal manera que se pueden distinguir dos tipos diferentes de átomos de oxígeno designados como O_I y O_II (Fig. 2.10b). En el sitio O_II , el átomo de oxígeno es compartido por dos octaedros de diferentes cadenas dobles y se encuentra desprotonado, mientras que el O_I es compartido por octaedros de la misma cadena y está unido a un protón.

Los planos superficiales o caras dominantes de la goetita sintética que determinan la configuración y densidad de los grupos funcionales superficiales (Fe-OH) son el (110) y el (021). Se ha demostrado mediante diferentes técnicas de microscopía electrónica que el plano superficial (110), que corre paralelo al eje largo de los cristales, es el que predomina (80-95% del área superficial total). Esta morfología debe ser adoptada en respuesta a que las cadenas dobles

de octaedros compartidos por el vértice corren y crecen paralelas a la dirección [001]. En sus terminaciones, las cadenas están enlazadas por planos superficiales (021), mucho más cortos.

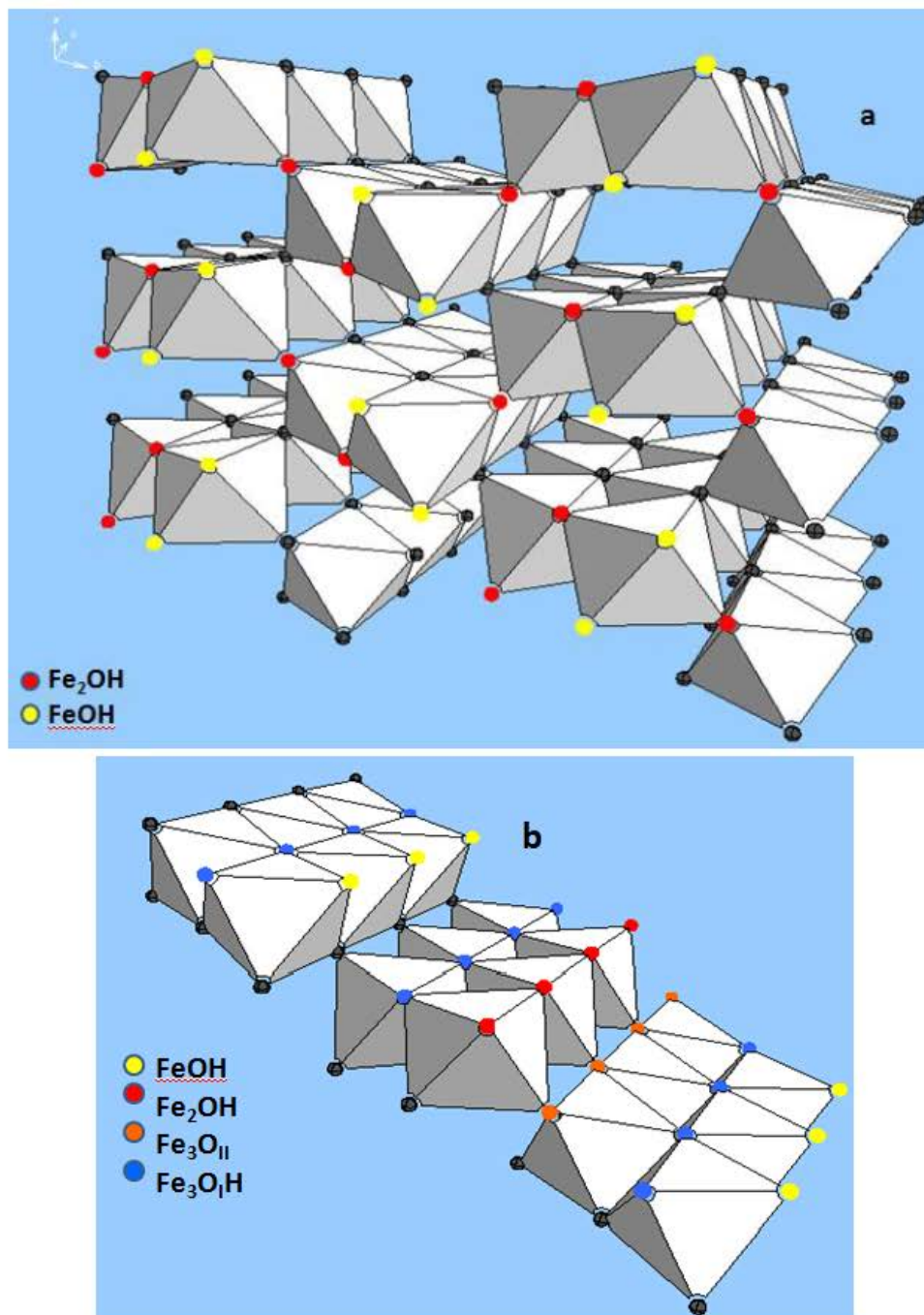


Figura 2.10. Arreglo de las cadenas dobles de octaedros en la estructura de la goetita. También se muestra los tipos de sitios superficiales singular (FeOH), doble (Fe₂OH) y triplemente coordinados (Fe₃OH) dentro de la estructura.

Debido a su forma de agujas y a su estructura, la goetita altamente cristalina presenta una pequeña proporción de grupos OH de coordinación sencilla y de gran afinidad, localizados a lo

largo de la longitud de las cadenas y planos aciculares, por ejemplo la cara (110), y una gran proporción de estos grupos OH de coordinación sencilla en las caras terminales, por ejemplo la cara (021). Conforme aumenta el tamaño de los cristales, estos desarrollan una mayor variedad de planos superficiales, especialmente de planos terminales (Fig. 2.9) (Cornell y Schwertmann, 1996). Por lo general, debido a las condiciones en las que ocurre su crecimiento cristalino, los cristales de goetita sintéticos contienen subunidades paralelas o dominios que se extienden a lo largo del eje acicular (eje c) separados por pequeñas fisuras. Estos dominios miden de 10 a 30 nm de largo pero en un mismo cristal varían en su tamaño, por lo cual generan cristales con terminaciones irregulares dominadas principalmente por las caras (021) (Bigham et al., 2002).

El estudio de partículas sintéticas de goetita con variabilidad en sus propiedades superficiales, tiene implicaciones directas para la goetita que se encuentra en el ambiente, debido a que los cristales naturales presentan grandes variaciones en tamaño y morfología (Schwertmann et al., 1985), sin embargo, hasta hace algunos años se había prestado poca atención a la relación entre las diferencias en las propiedades cristalinas de superficie de la goetita y la variación en su reactividad de superficie, y tan solo un número limitado de estudios que comparaban goetitas de diferentes tamaños, y por lo tanto diferente área superficial, revelaron que la capacidad de carga protónica por m^2 (consecuentemente, la densidad de carga superficial), era considerablemente mayor para las preparaciones de goetita con áreas superficiales específicas menores a $50 m^2/g$ (Boily et al., 2001; Hiemstra y van Riemsdijk, 1996, 2000), conformadas por grandes cristales de multidominios (Schwertmann et al., 1985; Kosmulski et al., 2004; Fischer et al., 1996; Cornell et al., 1974) que para las de mayores áreas superficiales. Es decir, las goetitas que al sintetizarse quedan conformadas por cristales más grandes presentan una menor área superficial por el método N_2 -BET, pero presentan una mayor reactividad normalizada respecto al área superficial, que aquellas que están conformadas por cristales de goetita pequeños y bien formados con una gran área superficial.

También se ha reportado información experimental adicional que confirma el comportamiento anteriormente descrito con otros iones adsorbato. En ella, se establece que las preparaciones de goetita de menor área superficial, compuestas también por grandes cristales de multidominios, muestran una mayor capacidad de adsorción de iones carbonato (Villalobos et al., 2003), fosfatos (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996; Torrent et al., 1990) y bencenocarboxilatos (Hiemstra y van Riemsdijk, 2000). Este extraño comportamiento se ha atribuido a

imperfecciones en la superficie (Hiemstra y van Riemsdijk, 2000; Schwertmann et al., 1985), o bien a una cierta rugosidad de la superficie, debido a que no se han observado diferencias significativas en la proporción relativa de micro poros entre las preparaciones de goetita de diferente área superficial (Boily et al., 2001).

Sin embargo, la relación inversa entre el área superficial y la reactividad no puede ser explicada por las teorías actuales de complejación superficial. Aparentemente, la problemática radica en que a pesar de que existen evidencias de una morfología cristalina variable (Gaboriaud y Ehrhardt, 2003), es una práctica común en estas teorías generalizar las suposiciones respecto a la composición y estructura superficial de la goetita, que se establecen con base en consideraciones cristalográficas de caras cristalinas bien definidas (Lutzenkirchen, 2005; Ponthieu et al., 2006).

Un estudio y análisis de los datos reportados en la literatura, respecto a recubrimiento superficial, bajo condiciones de máxima saturación, de una gran variedad de especies adsorbato, altamente reactivas, sobre preparaciones de goetita de diferente área superficial, sustenta las diferencias de reactividad descritas anteriormente y sugiere una relación inversa entre el número total de sitios reactivos (N_s) y el área superficial (Villalobos, 2006). Recientemente, se investigó la reactividad superficial de la goetita sintética hacia iones carbonato y protones utilizando tres preparaciones de goetita de área superficial baja, intermedia alta (Villalobos et al., 2003). En este estudio, al observar que ni la normalización de los datos de adsorción respecto al área superficial ni respecto a la masa de adsorbente, daban lugar a una congruencia entre las curvas de adsorción, estos fueron interpretados en función de dos parámetros claves de los modelos SCM: la capacitancia electrostática y N_s .

Estos modelos, que han alcanzado un considerable nivel de sofisticación, simulan los datos de adsorción considerando para las preparaciones ya sea: (1) un único valor de N_s y diferentes parámetros de afinidad, o (2) parámetros de afinidad únicos y valores diferentes de N_s . Un sitio reactivo, por mayor afinidad que presente hacia el adsorbato, no puede formar más de un complejo superficial bajo condiciones de saturación, de tal manera que cada molécula del adsorbible que se retiene en la superficie del sólido representa, como mínimo un sitio reactivo.

Al confirmarse experimentalmente una relación inversa entre el área superficial y la capacidad de adsorción de protones y carbonato normalizada respecto al área superficial, se ha sugerido como parámetro de normalización un número de sitios reactivos (N_s) variable sobre la

superficie de la goetita con diferente área superficial, pero proporcional a su capacidad de adsorción de protones y carbonatos (Villalobos et al., 2003).

2.3.2.2 Magnetita

La magnetita (Fe_3O_4) es un constituyente común de suelos y sedimentos. Naturalmente, se puede producir de varias formas: mediante la corrosión de hierro metálico, la oxidación de Fe^{+2} y por la reducción química y biológica de óxidos de Fe^{+3} . Debido a su ubicuidad en el ambiente, ésta se describe como un reductor potencialmente importante de contaminantes ambientales, que incluyen algunos compuestos orgánicos halogenados (McCormick y Adriaens, 2004) y metales pesados. La magnetita es también de mucho interés entre los científicos que están involucrados con la corrosión, ya que es un producto común de la oxidación del acero (Cornell y Schwertmann, 2003; Gorski et al., 2010). La magnetita contiene Fe^{+2} y Fe^{+3} en su estructura. Por lo tanto no es termodinámicamente estable a presión atmosférica de O_2 . Para cristales lo suficientemente grandes, como los que se encuentran en las rocas, la rapidez de oxidación a la atmósfera es tan lenta que no es necesario protegerlos. Por otro lado, los cristales de magnetita sintética son a menudo muy pequeños (<100 nm) y si no son protegidos contra el oxígeno atmosférico pueden oxidarse durante o después de la síntesis (Cornell y Schwertmann, 2000). Existen dos medios básicos por los cuales se puede producir magnetita sintética: (1) por oxidación parcial de una solución de Fe^{+2} con KNO_3 bajo condiciones alcalinas a 90°C , y (2) por precipitación de una solución de una mezcla de $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ con una relación molar $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ de 0.5 (Cornell y Schwertmann, 2000).

La magnetita, sobre todo cuando sus partículas son de tamaño nanométrico, ha causado gran interés debido a su utilidad en medios de grabación magnética, cubiertas de protección, así como en la catálisis de degradación de contaminantes orgánicos halogenados (McCormick et al., 2002), pigmentos, tintas magnéticas para propósitos de identificación de papel moneda (Berger et al., 1999), retención de contaminantes como por ejemplo As^{+5} , el cual se adsorbe como complejo de esfera interna en una mayor extensión sobre partículas nanométricas que sobre partículas micrométricas de magnetita sintética cuando se normaliza por masa (Jönsson y Sherman, 2008; Wang et al., 2008; Morin et al., 2009; Yean et al., 2005; Yavuz et al., 2006), entre otras aplicaciones industriales. La magnetita es una ferrita (Pang et al., 2007) que tiene una

temperatura de Curie de 860 K (Liu et al., 2006) y que posee una estructura de espinela inversa (Cornell y Schwertmann, 2000; Berger et al., 1999). Genéricamente, todas las espinelas pueden ser descritas como AB_2O_4 , donde A y B representan sitios de coordinación tetraédrica y octaédrica respectivamente, dentro de un arreglo de oxígenos de estructura cúbica centrada en la cara (Cornell y Schwertmann, 1996). Para satisfacer la neutralidad de carga, los cationes son usualmente de dos estados de oxidación diferentes, comúnmente Me^{+2} y Me^{+3} . En espinelas normales, los sitios tetraédricos son ocupados por especies divalentes, mientras que las especies trivalentes, ocupan los sitios octaédricos ($[Me^{+2}]^{tet}[Me^{+3}]^{oct}_2O_4$).

En la magnetita, los sitios A tetraédricos están totalmente ocupados por iones de Fe^{+3} , mientras un número igual de Fe^{+2} y Fe^{+3} ocupan los sitios octaédricos B ($[Fe^{+3}]^{tet}[Fe^{+2}Fe^{+3}]^{oct}_2O_4$), de ahí el término espinela inversa. La ocupación de los sitios B por una proporción igual de iones Fe^{+2} y Fe^{+3} permite el paso de electrones vía la superposición de los orbitales d en átomos de hierro adyacentes. Esto hace de la magnetita un semiconductor con una brecha de energía baja (0.1 eV) y propiedades conductoras cercanas a las metálicas (McCormick y Adriaens, 2004). A temperatura ambiente, la deslocalización térmica de los electrones en la magnetita resulta en una carga neta efectiva de +2.5 en los sitios octaédricos, mientras los sitios tetraédricos no parecen participar en la conducción electrónica (McCormick y Adriaens, 2004).

La magnetita tiene una unidad de celda cúbica centrada en la cara basada sobre 32 iones de O^{2-} (y 24 átomos de Fe ($8[Fe^{+3}]^{tet}[8 Fe^{+2}8 Fe^{+3}]^{oct}O_{32}$), los cuales están regularmente en un empaquetamiento cúbico a lo largo del plano [111]. La longitud del lado de la celda unitaria es de $a = 0.839$ nm. Hay ocho unidades fórmula por celda unitaria (Fig. 2.11a). La estructura consiste de capas de octaedros y capas mezcladas de octaedros y tetraedros apiladas a lo largo del plano [111] (figura 2.11c). La figura 2.11b muestra un detalle de esta estructura con tres octaedros y dos tetraedros.

La magnetita es frecuentemente no estequiométrica en cuyos casos tiene una subred deficiente en iones Fe^{+3} . En la magnetita estequiométrica la relación Fe^{+2}/Fe^{+3} es de 0.5. El Fe^{+2} puede ser parcialmente o totalmente reemplazado por otros iones divalentes como Mn^{+2} o Zn^{+2} . El ajuste de los nuevos iones en la estructura es asistida por la flexibilidad en la red de átomos de oxígeno, la cual puede expandirse o contraerse para acomodar los cationes los cuales diferirán en tamaño con el Fe^{+2} . Adicionalmente, la sustitución de cationes se ve acompañada por cambios en la longitud de los lados de la unidad de celda (Cornell y Schwertmann, 1996).

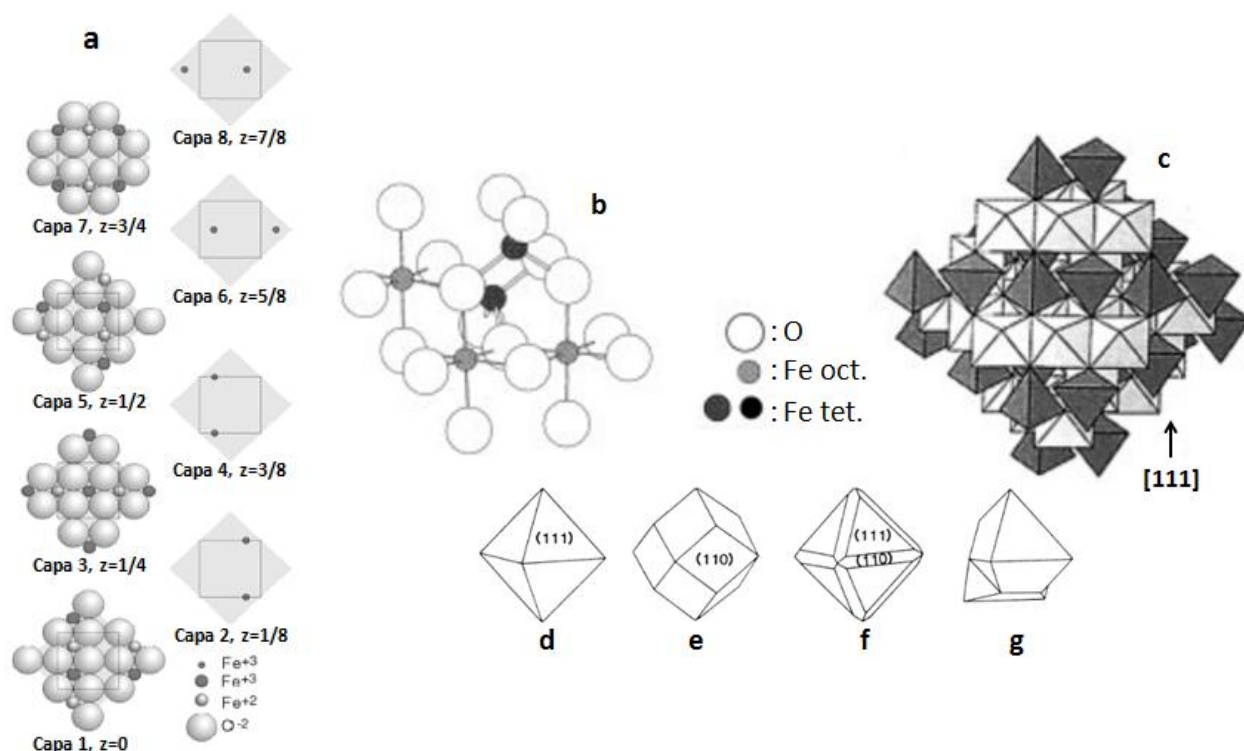
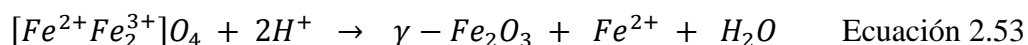


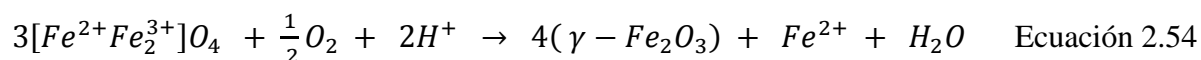
Figura 2.11. (a) Secuencia de capas de la magnetita. Los cuadros grises grandes representan la sección transversal de la celda unitaria cúbica convencional; los cuadros pequeños representan la sección transversal de una celda unitaria tetragonal alterna más pequeña. El arreglo de los átomos es el mismo en las dos celdas. El Fe^{+3} se representa por símbolos de diferentes tamaños los círculos grandes representan al Fe^{+3} en la coordinación octaédrica, y los pequeños en la tetraédrica (tomada de Berger et al., 1999). Estructura de la magnetita (b) modelo de bolas y líneas del arreglo de octaedros y tetraedros, (c) modelo poliédrico con octaedros alternantes y capas de tetraedros y octaedros acomodados a lo largo del plano [111], formas cristalinas de la magnetita (d y f) octaédricas, (e) romboédrica, (g) gemela (tomada de Cornell y Schweertmann, 2003).

La magnetita sintética y natural aparecen comúnmente como cristales octaédricos unidos por los planos [111] y como un dodecaedro rómbico (Fig 2.11d - g). La unión de dos cristales de diferente forma, se produce sobre el plano [111] (Cornell y Schweertmann, 1996). El tipo inverso de la espinela es particularmente interesante debido a sus propiedades magnéticas (Berger et al., 1999; Liu et al., 2006). Los espines electrónicos de los iones Fe^{+3} en los espacios octaédricos están alineados de forma opuesta a los que se encuentran en los espacios tetraédricos; por lo tanto no se observa una magnetización neta de estos iones (Berger et al., 1999). Sin embargo, los iones de Fe^{+2} tienden a alinear sus espines de forma paralela con los iones de Fe^{+3} en sitios adyacentes a los espacios octaédricos desarrollando de esta manera la magnetización. Este arreglo opuesto de los espines en todo el sólido no es completamente cancelado y es conocido como ferrimagnetismo. Por lo tanto, el momento magnético de las celdas unitarias ($4\mu\text{B}$) depende sólo del Fe^{+2} (Thapa et al., 2004).

La magnetita es hidrofílica y sus partículas pueden estar cargadas positiva o negativamente, en medio ácido o alcalino, respectivamente. Las partículas de tamaños micrométricos a nanométricos son altamente inestables en forma dispersa pues tienen una alta tendencia a la agregación para minimizar su elevada energía superficial. Dadas sus características, en la magnetita pueden ocurrir reacciones de oxidación-reducción donde hay una transferencia de electrones de la magnetita a otra especie, como se ha observado con U^{+6} , Hg^{+2} , Cr^{+6} , $Pu^{+5}O_2^+$ (Ilton et al., 2010; Powell et al., 2004; He y Traiana, 2005; Wiatrowski et al., 2009), entre otros. Bajo condiciones anóxicas, la magnetita por efecto de los protones del agua se convierte en maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) una hematita de estructura polimórfica.



Esta reacción involucra la disolución parcial de la magnetita incluyendo la pérdida de iones Fe^{2+} y oxígeno estructural hacia la solución. Como se nota en la ecuación 2.53, la magnetita es fuertemente afectada por la disminución del pH de la solución. También se tiene la transformación topotáctica de magnetita a maghemita en presencia de oxígeno (Ec. 2.54) a temperatura ambiente. Estos procesos involucran cambios mínimos en las dimensiones externas del cristal, área superficial y patrones de difracción de rayos X (White et al., 1994):



El pH_{pzc} , para la magnetita sintética se encuentra entre 6.2 y 7.5 (Kosmulski, 2002, 2004, 2006, 2009a y b, 2011). A valores de $pH < pH_{pzc}$ la protonación y la adsorción de algún oxianión (por ejemplo la adsorción de $HAsO_4^{-2}$) mediante una reacción de intercambio de ligandos pueden ser significativos; a $pH \approx pH_{pzc}$ ocurre la floculación y a un $pH > pH_{pzc}$ la desprotonación y la hidrólisis en la superficie de algún ión metálico son las dominantes.

2.4 Iones adsorbato

En este trabajo se eligió investigar el comportamiento de adsorción de tres adsorbato representativos de elementos traza de ambientes contaminados con residuos mineros: Zn, Pb, y As. Los primeros dos se presentan como especies catiónicas divalentes, y el As como oxianión.

2.4.1 Arsénico

El arsénico es el elemento número 47 en abundancia entre los 88 elementos que se pueden encontrar naturalmente. La abundancia promedio del arsénico en la corteza terrestre es de 1.5 mg kg^{-1} (1.5 ppm). La lutitas tienen las concentraciones más altas de arsénico entre las rocas más comunes ($3 - 15 \text{ mg kg}^{-1}$). Las concentraciones normales de arsénico en aguas naturales son mucho menores, pero se encuentran mayores niveles en ríos y mares que en aguas de lluvia o lagos. Sin embargo, los niveles más altos se encuentran localmente en aguas, suelos y sedimentos donde el arsénico está asociado con la minería, la fundición y otras actividades industriales. El arsénico se encuentra principalmente en minerales como el anión o el dianión (As_2), o el anión sulfarseniuro (AsS); estos aniones se unen a metales como Fe, Co o Ni (por ejemplo FeAsS_2 , FeAsS , CoAsS). También se puede encontrar como un componente menor en el mineral pirita, como en los minerales simple AsS y As_2S_3 o pocas veces combinado con cobre o plata. Cuando estos minerales primarios son expuestos a la superficie de la tierra, la reacción con la atmósfera y las aguas superficiales causan alteraciones en los minerales, formándose óxidos de arsénico o fases más complejas que contienen varios metales combinados con arsénico, oxígeno y otros aniones, produciéndose a una gran variedad de minerales secundarios de arsénico. Posteriormente, la disolución natural de estos minerales ocasiona que este elemento pase a las fuentes de agua de consumo humano (Vaughan, 2006; World Health Organization, 2006).

Debido a que el arsénico aparece en asociación con minerales comúnmente explotados como los de Cu, Ni, Co, Pb, Ag y Sn, éste se ha producido como un subproducto de la producción minera de estos metales, ocasionando un grave problema de contaminación alrededor de las áreas de extracción debido a que las sustancias químicas utilizadas en la explotación ayudan a la solubilidad de los contaminantes y su movilidad. Debido a los efectos perjudiciales del arsénico a la salud, su utilización en sectores como el industrial se ha visto reducida a causa de su toxicidad aun a bajas concentraciones. El arsénico ha sido utilizado como componente de insecticidas, herbicidas, conservantes de la madera, en pigmentos para papel tapiz, pinturas y cerámicas y la manufactura de componentes electrónicos como los semiconductores de arseniuro de galio. La exposición a arsénico y a 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 et al., 2001). El arsénico puede estar presente en cuatro diferentes estados de oxidación: (-3), (0), (3), y (5). Incluso si la especiación de arsénico está fuertemente influenciada por las condiciones redox, en las aguas superficiales las formas oxidadas As^{+3} y As^{+5} son las más generalizadas. En los suelos, el arseniato [As^{+5}] es la forma predominante, en virtud de las condiciones de oxidación (Mamindy-Pajany et. al., 2009).

La movilidad y la toxicidad del arsénico dependen de su especiación. Las especies de As^{+5} son menos solubles y tóxicas, en comparación con la forma reducida As^{+3} . La movilidad del arsénico en el medio ambiente es dependiente de su interacción con los óxidos metálicos. El enlace del arsénico a diferentes fases sólidas vía complejos superficiales está bien documentado en la literatura (Devitre 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^{+3} . Se sabe que los mecanismos de enlace son dependientes del pH y del potencial redox del medio ambiente. El As^{+5} puede precipitarse por ejemplo como $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ y CaHAsO_4 , y 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 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).

2.4.2 Zinc

El zinc es el elemento número 23 más abundante en la corteza terrestre. Es liberado en el ambiente desde fuentes antropogénicas y naturales; sin embargo la liberación desde fuentes antropogénicas es mayor. La fuente antropogénica más común en el ambiente (aire, agua, suelo) está relacionada con las actividades mineras y metalúrgicas que involucran al zinc y el uso de productos comerciales que contienen zinc. A nivel mundial, la liberación en el suelo es probablemente la fuente más grande de zinc en el ambiente, y proviene de las descargas de residuos de fundición, desechos de minas, carbón y cenizas y del uso de productos comerciales como fertilizantes y conservantes de madera a base de zinc. El zinc no se volatiliza del suelo y

por lo tanto permanece adsorbido al suelo, tampoco se volatiliza del agua pero se deposita ante todo en sedimentos a través de mecanismos de adsorción y precipitación. Los niveles más altos de contaminación por zinc tienden a estar cerca a las fuentes de emisión.

En fuentes naturales, el zinc sustituye al Fe^{+2} y al magnesio (u otros iones con radios alrededor de 0.8\AA) en silicatos y óxidos minerales, pero puede también aparecer como el mineral esfalerita, ZnS , en algunas rocas. Las concentraciones promedio de zinc en diferentes tipos de rocas van desde 20 mg kg^{-1} en roca caliza hasta 200 mg kg^{-1} en arcillas bituminosas, y su abundancia en la corteza terrestre ha sido estimada entre 60 y 70 mg kg^{-1} (Bowen, 1984). Diversas variables geoquímicas pueden afectar la solubilidad de los minerales de zinc y su sorción sobre la superficie de algún mineral o material orgánico, incidiendo por lo tanto en la concentración de zinc en el ambiente. Las variables geoquímicas que tienen efectos directos sobre la solubilidad y la sorción son la temperatura, la presión, el pH, las condiciones redox, la concentración de otros elementos, los iones u otros compuestos que formen complejos con el zinc (por ejemplo Cl^- , HS^- , SO_4^{-2} , entre otros), y la presión parcial de los gases (por ejemplo O_2 , CO_2 , H_2S , S_2 , NH_3). En adición hay elementos y compuestos que afectan indirectamente la concentración disuelta y la solubilidad de los minerales de zinc, como por ejemplo el incremento en la concentración de carbonatos y la presión parcial de CO_2 (g) tienden a estabilizar la esmitsonita y otros minerales de zinc con carbonato, y un incremento en las concentraciones de sulfuros y sulfatos estabilizan la esfalerita y otros minerales de zinc que contienen azufre y sulfatos. También se encuentran en el ambiente fosfatos y arseniatos de zinc.

El zinc puede pasar a la solución luego del intemperismo químico de los minerales. Las especies acuosas de zinc afectan la cantidad de zinc que puede ser solubilizado y transportado. En general, el zinc puede ser fácilmente solubilizado y transportado a pH ácidos, ya que la concentración de zinc incrementa a medida que aumenta la acidez del medio. Esto es debido a que se forma Zn^{+2} , la cual es la especie acuosa predominante de Zn a bajos valores de pH. La especiación del zinc está fuertemente determinada por el pH. Por ejemplo a valores de pH comprendidos entre 5 - 8 predomina el ion libre (Zn^{+2}). Bajo condiciones muy alcalinas, por ejemplo $\text{pH} > 10$, el zinc puede ser transportado debido a la predominancia de los complejos hidróxido de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$. Los complejos de Zn con los iones Cl^- , Br^- y I^- en ambientes hipersalinos también pueden aumentar el transporte de zinc.

Es poco probable que los compuestos de zinc con sulfuros sean importantes en transportar mucho zinc debido a que la solubilidad de la esfalerita es muy baja. El zinc puede ser transportado como complejos de sulfatos en ambientes ricos en sulfatos, y los complejos de zinc con carbonato/bicarbonato pueden ser importantes en aguas ricas en carbonatos. Los complejos de zinc con aminas son fuertes y pueden ser importantes en el transporte de zinc en aguas con especies reducidas de nitrógeno (amoníaco/amonio), por lo menos en los casos en donde las concentraciones de sulfuros disueltos son bajas. El zinc también se puede transportar en aguas ricas en orgánicos, como complejos de acetato o muchos otros complejos orgánicos.

El zinc liberado puede sufrir procesos de adsorción, intercambio iónico o de precipitación sobre la superficie de arcillas y óxidos metálicos. Estos procesos también pueden ser importantes en controlar el transporte y el destino final del zinc, así como la cantidad de este elemento en aguas, suelos y sedimentos. Se han realizado estudios sobre el mecanismo de sorción de zinc en óxidos de hierro y de manganeso, en los que se ha mostrado que el zinc se puede retener sobre estos materiales mediante mecanismos de precipitación o (ad)sorción química (mediante la formación de complejos de esfera interna) en la superficie y entre la estructura de estos minerales (Waychunas et al., 2002, Bochatay y Persson, 2000; Manceau et al., 2002; Toner et al., 2006; Kwon et al., 2009).

El zinc es un elemento necesario para el crecimiento y desarrollo de humanos, animales, y plantas; es el segundo elemento traza más común, después del hierro, que se encuentra en forma natural en el cuerpo humano. También funciona como un activador específico de ciertas enzimas incluyendo la peptidasa y la anhidrasa carbónica. El zinc puede ser también tóxico cuando se presenta en exceso en los suelos. Se han presentado problemas de toxicidad de zinc en cercanías de descargas mineras, fundiciones de zinc y como un resultado de su uso, como fertilizante, o en lodos residuales, los cuales contienen grandes cantidades de zinc en una forma móvil. (Bowen, 1984). Sin embargo, sería necesario ingerir grandes cantidades de suelos contaminados con Zn para alcanzar el valor índice de dieta de 3.3 – 3.8 mg de zinc por día. Se pueden encontrar bajos valores de zinc en suelos con valores altos de pH o una pesada rutina de fertilización con nitrógeno o fósforo. El zinc está presente en el agua potable. El valor límite para zinc en agua potable en base a consideraciones organolépticas es de < 3 mg/L (Public Health Services, 2002). En aguas superficiales y subterráneas la concentración de Zn proveniente de la lixiviación natural es generalmente muy baja (< 0.01 mg/L). El agua de grifo puede contener

niveles mucho mayores como resultado de la corrosión de tuberías y ajustes recubiertos con Zn. Niveles superiores a 0.5 mg/L pueden ser indicios de problemas de corrosión. El agua con concentraciones de Zn > 5 mg/L tiende a ser opalescente y tiene un sabor metálico desagradable. Los niveles de fondo de zinc en suelos están entre 2 y 180 mg/L. Niveles mayores pueden también encontrarse en suelos de áreas urbanas. Sin suficiente zinc en la dieta, se puede experimentar pérdida del apetito, cicatrización lenta de las heridas y llagas en la piel. Durante el embarazo, la deficiencia de zinc puede causar retardos en el crecimiento del feto. La absorción de zinc se da por el intestino delgado y está influenciada por factores en la dieta de proteínas, la fibra, el ácido fólico, el hierro, calcio y cadmio. El Zn se almacena en la metalotioneína y es un componente esencial de muchas proteínas. La ingestión de mucho zinc por medio de la alimentación, suplementos o el agua pueden traer efectos negativos a la salud. Cantidades excesivas de zinc por vía oral pueden causar náuseas, vómito, calambres estomacales, anemia y daños en el páncreas.

2.4.3 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. Los estados de oxidación normales son +2 y +4, siendo el +2, el más estable en aguas naturales. El plomo rara vez se encuentra en su estado elemental, el mineral más común es el sulfuro, la galena, los otros minerales de importancia comercial son el carbonato, cerusita, y el sulfato, anglesita, que son mucho más raros. 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, 2004), también una de las mayores fuentes de contaminación de plomo antropogénico es la industria de la fundición (Romero 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, 2005).

Existen varios procedimientos de estabilización del plomo en ambientes contaminados, entre los más importantes la adsorción a óxidos de hierro y manganeso (Villalobos et al., 2005; Bargar et al., 1998) y la precipitación mediante control de pH (a un pH mayor a 6 el plomo precipita y se inmoviliza). En 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 de 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.

2.5 Técnicas espectroscópicas utilizadas para estudiar el mecanismo de sorción de iones en la interfase mineral-agua

Las técnicas espectroscópicas en el campo de la química ambiental son útiles para elucidar el mecanismo de la reacción que se da entre los iones y las partículas de minerales en medio acuoso. El uso de estas técnicas ha sido uno de los mayores avances en las ciencias ambientales en las últimas décadas, y ha resultado en un nuevo campo de estudio multidisciplinario el que los químicos ambientales han denominado ciencias ambientales moleculares, el cual ha tenido gran importancia en temas como la especiación de contaminantes, transformaciones químicas, toxicidad, biodisponibilidad, desarrollo de modelos predictivos, estrategias efectivas de remediación y tratamiento de residuos, y evaluación de riesgos.

Para que un método espectroscópico sea eficiente en química ambiental debe ser selectivo, capaz de distinguir el adsorbato del adsorbente y el adsorbible cuando los tres tienen el mismo ion o molécula; sensible, puede detectar especies superficiales a concentraciones ambientalmente relevantes; no invasivo, capaz de caracterizar la estructura del adsorbato en la presencia de una disolución acuosa y con una mínima preparación de la muestra; y finalmente que los datos espectroscópicos obtenidos sean interpretables, que se pueda obtener una modelación realista en términos de pocos parámetros moleculares. Entre las técnicas espectroscópicas que han sido usadas en química ambiental para el estudio de especies adsorbidas se encuentran la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) en las modalidades de reflectancia difusa (DRIFT) y total atenuada (ATR) para examinar la configuración de aniones orgánicos e inorgánicos adsorbidos sobre óxidos o hidróxidos minerales.

La técnica DRIFT puede dar información acerca de la estructura de un adsorbato, pero los resultados pueden confundirse por la absorción de agua líquida, si la muestra está húmeda, y por reflexión especular si la muestra tiene un alto contenido de arcilla. Por otro lado, la técnica de ATR no tiene estos problemas ya que el haz explora una profundidad de la muestra mucho menor que el DRIFT que está entre 1–10 μm , haciendo así el ATR la técnica preferida para estudios FTIR de especies adsorbidas. Sin embargo es necesario tener un control estricto de los parámetros del espectrómetro, de la composición de la solución sobrenadante y la temperatura de la muestra para asegurar una interpretación adecuada de los espectros.

También han sido utilizadas la resonancia de espín electrónico (ESR), la cual es aplicada principalmente para ensayos *in situ* de elucidación del ambiente de coordinación local de un adsorbato, pero la principal limitación de esta técnica es que sólo es aplicable a especies paramagnéticas como por ejemplo V^{+5} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Fe^{+3} , Mo^{+5} , Cu^{+2} entre otras, y la resonancia magnética nuclear (NMR), pero para estudios ambientales, la concentración de especie adsorbida debe ser del orden de milimolar para obtener una respuesta espectral con buena resolución. La técnica EXAFS ha sido la más utilizada en las ciencias ambientales ya que además de ser selectiva, sensible para especies a concentraciones ambientalmente relevantes y no invasiva se han desarrollado programas informáticos como el SIXpack que facilitan la modelación de los datos obtenidos. Por lo tanto, ésta fue la técnica espectroscópica elegida para ser utilizada en la

investigación de adsorción de As^{+5} en birnesitas en este trabajo y de la cual se hablará a continuación.

2.5.1 EXAFS

La espectroscopia de absorción de rayos – X de estructura fina (EXAFS) con fuente de radiación sincrotrón es una técnica que provee información estructural sobre una muestra (sólida, líquida o gaseosa) por medio del análisis de su espectro de absorción de rayos – X. Esta técnica permite determinar el ambiente químico de un elemento simple en términos del número y tipo de sus vecinos (N), distancias interatómicas (R) y desordenes estructurales (σ). Esta determinación está confinada a una distancia dada por el paso libre medio de un fotoelectrón en la materia condensada, la cual está entre 5 y 10 Å desde el elemento central (Teo, 1986; Koningsberger y Prins, 1988; Vlais y Olivi, 2004). Debido a que esta técnica es selectiva para un elemento en particular, ha sido de gran importancia en muchos campos de las ciencias naturales, desde las ciencias de la tierra hasta la bioquímica. Adicionalmente esta técnica no requiere de condiciones experimentales especiales, tales como el vacío. Sin embargo, hay algunos problemas asociados con esta técnica espectroscópica. Primero, la necesidad de una fuente de luz sincrotrón, la cual es costosa y no fácilmente disponible, segundo el uso de la simulación y procedimientos de ajuste para obtener los parámetros estructurales; estos métodos toman mucho tiempo y en algunas ocasiones proporcionan resultados ambiguos o poco realistas. Sin embargo, si el sistema bajo estudio es adecuadamente seleccionado, la técnica es capaz de proporcionar información útil y esencial.

El coeficiente de absorción de rayos – X para un átomo es directamente proporcional a la probabilidad de absorción de un fotón y es una función del decremento monótono de energía. Este coeficiente muestra algunas discontinuidades conocidas como límites de absorción que ocurren cuando la energía de los fotones incidentes es igual o mayor a la energía necesaria para extraer un electrón del átomo en estudio en la muestra. El electrón extraído es llamado fotoelectrón y tiene las características tanto de onda como de partícula. Si el átomo que absorbe está aislado en el espacio, el fotoelectrón se propaga como una onda isotrópica sin perturbación (Fig. 2.12a). Pero en muchos casos, hay otros átomos alrededor del átomo absorbente. Éstos se convierten en centros de dispersión de la onda del fotoelectrón (Fig. 2.12b). El estado final del

fotoelectrón puede ser descrito por la suma de las ondas originales y las dispersadas. Esto lleva a un fenómeno de interferencia que modifica la probabilidad de interacción entre los electrones en el corazón del átomo y los fotones incidentes. La interferencia constructiva incrementa el coeficiente de absorción del átomo, mientras que la interferencia destructiva hace que decrezca. Éste fenómeno de interferencia da origen a la señal EXAFS, y para una energía dada del fotoelectrón, depende de la distancia entre los átomos que emiten y los que dispersan, y sus números atómicos.

En el caso de un átomo aislado, por ejemplo como un gas monoatómico, el coeficiente de absorción decrece monótonamente con la energía entre dos bordes subsecuentes (Fig. 2.13). En todas las otras situaciones en donde el átomo es suficientemente cercano a otros átomos (materia condensada), el espectro muestra oscilaciones que comienzan en el límite y finalizan cientos de eV después, debido a que el aumento de energía es liberada como energía cinética (Fig. 2.14).

En la región cercana al límite, algunas veces llamada la absorción de rayos - X de la estructura cercana al límite (XANES - por sus siglas en inglés), la transición puede ocurrir a un estado de enlace vacío, estado de unión cercano, o a un estado continuo de simetría apropiada. Muy por encima del borde de absorción (≥ 30 eV), en la región de absorción de rayos - X de estructura fina (EXAFS), las transiciones son a estados continuos. Las transiciones son clasificadas con letras capitales (K, L, M,...) de acuerdo al número cuántico principal del electrón en su estado basal ($n = 1, 2, 3, \dots$). Los límites debidos a transiciones desde los niveles $2S, 2P_{1/2}, 2P_{3/2}, 3S, \dots$, los cuales son designados por límites $L_I, L_{II}, L_{III}, M_I$, ocurren a bajas energías de rayos - X. Los límites L sirven particularmente para hacer las mediciones EXAFS de elementos con altos números atómicos, para los cuales las energías de excitación necesarias para extraer un electrón del nivel K pueden ser experimentalmente difíciles de alcanzar.

Los experimentos EXAFS más comunes para investigar estructuras superficiales se hacen en el modo de transmisión, para incrementar su detección (el otro modo es el de fluorescencia). Para esto se utiliza radiación sincrotrón policromática intensa desde la cual mediante difracción, se selecciona la longitud de onda adecuada con un ancho de banda de aproximadamente 1 eV con la ayuda de un monocromador de doble cristal de silicio. Los espectros experimentales se colectan haciendo un barrido de energía desde alrededor de 200 eV por debajo del límite explorado a 1000 eV por encima de este. El paso de energía puede ser de 0.1 - 0.2 eV/s dependiendo del intervalo de energía y de la información que se desee obtener (plan

experimental). Debido a la rotación angular de los cristales dentro del monocromador, el haz de radiación puede moverse. En un experimento EXAFS la luz debe pasar a través de la muestra siempre por el mismo sitio, ya sea que la muestra siga la radiación mediante la implementación de algún dispositivo micrométrico, o se cambie el mecanismo del monocromador para obtener un haz fijo.

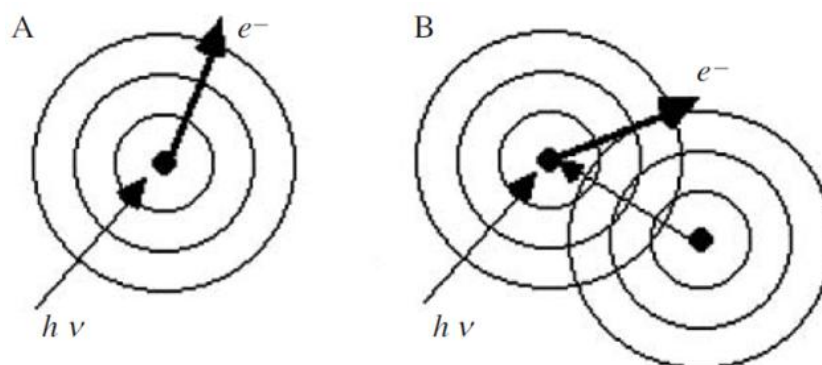


Figura 2.12. Espectro de absorción EXAFS del rodio metálico obtenido en el límite K (tomada de Vlaic y Olivi, 2004).

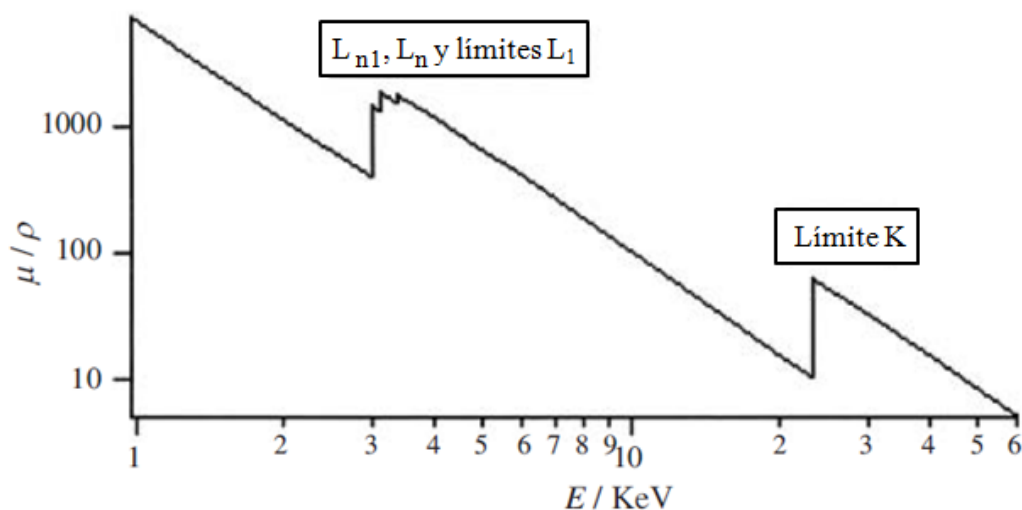


Figura 2.13. Espectro de absorción EXAFS del rodio (tomada de Vlaic y Olivi, 2004).

También existe un arreglo experimental diferente, útil para la recolección de los datos EXAFS desde muestras diluidas: éste mide la fluorescencia de los fotones emitida por los átomos absorbentes. Adicionalmente, se debe mencionar que la obtención de un espectro por EXAFS puede tomar entre 15 y 180 minutos.

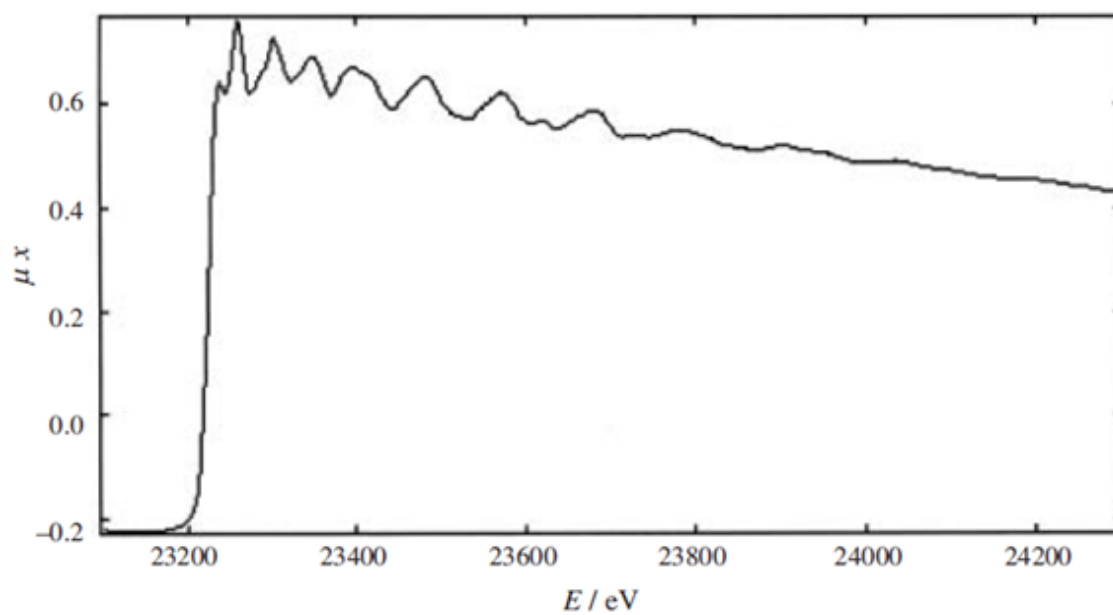


Figura 2.14. Espectro de absorción EXAFS del rodio metálico obtenido en el límite K (tomada de Vlaic y Olivi, 2004).

CAPITULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Limpieza del material y del electrodo utilizado para la medición de pH

Todo el material de plástico y de vidrio utilizado en los experimentos de sorción de As, Zn y Pb sobre los óxidos de hierro y manganeso, después de eliminar los residuos grasos con jabón libre de fosfatos Hyclyn y enjuagar con agua de grifo, fue sumergido por lo menos durante 24 horas en un recipiente que contenía una solución de HCl o HNO₃ industrial al 10%. Posteriormente, el material se enjuagó primero con agua destilada y luego con agua nanopura de conductividad 17.3 MΩ.cm.

El electrodo utilizado en las mediciones potenciométricas de pH durante los experimentos de sorción, debió recibir un tratamiento de limpieza y mantenimiento cuando el valor de la pendiente luego de la calibración del potenciómetro fue inferior a 90% (con respecto a un valor máximo de pendiente de 0.0592 V, el cual corresponde al 100%), para lo cual este se introducía en una disolución de HCl 0.1 M durante media hora, luego se enjuagaba con agua nanopura y por último se ponía a equilibrar en una solución buffer de pH 7 y 5 g/L de KCl durante al menos 24 horas antes de la siguiente lectura de pH. El potenciómetro fue calibrado antes de cada sesión de mediciones de pH con 3 soluciones buffer comerciales de pH 4, 7 y 10. La disolución de KCl 3 M de la cámara de referencia del electrodo se drenó y renovó después de cada sesión de limpieza por otra disolución comercial o preparada en el laboratorio de la misma concentración.

3.2 Medición de pH

El pH de las suspensiones en los reactores se midió durante al menos 30 minutos después de cada adición de algún reactivo dentro del recipiente y se monitoreó durante 10 minutos antes de la toma de cada muestra.

3.3 Reactivos y equipos utilizados

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico; y sus fuentes se muestran en la tabla 3.1 y todos los equipos utilizados durante el desarrollo del trabajo experimental, en la tabla 3.2.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados durante el trabajo experimental

Reactivos	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%
Nitrato de Zinc	J.T. Baker	99 – 101%
Nitrato de cobre	J.T. Baker	98 – 102%
Cloruro 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
Estándar Zn(II) al 2% en HNO ₃	High Purity Standards	1000 mg L ⁻¹
Solución amortiguadora pH 4	J.T. Baker	Biftalato de Potasio
Solución amortiguadora pH 7	J.T. Baker	Fosfato de Sodio y Potasio
Solución amortiguadora pH 10	J.T. Baker	Borato de Potasio
Agua de alta pureza	Nanopura	Conductividad: 17.3MΩ.cm
Magnetita comercial [Óxido de hierro (II,III) < 5 μm]	Sigma Aldrich	98%
Magnetita comercial [Óxido de hierro (II,III) < 50 nm]	Sigma Aldrich	≥ 98%

3.4 Preparación de soluciones y suspensiones

Todas las disoluciones y suspensiones se prepararon utilizando agua nanopura. Los reactivos acuosos y preparaciones experimentales se hicieron por mediciones gravimétricas,

Tabla 3.2. Equipos utilizados durante el trabajo experimental

Equipo	Casa Comercial	Modelo/tipo
Purificador de agua NANOpure Barnstead	Thermolyne	D4741
Potenciómetro	Thermo	Beckman Φ 350 pH/Temp/mV Meter
Espectrómetro de absorción atómica	Varian	SpectraAA 110
Electrodo	Metrohm	Conexión BNC
Balanza analítica digital	Sartorius	205
Generador de hidruros	Varian	VGA-77
Espectrómetro de emisión atómica	Thermo	IRIS-Intrepid IIXSP
Medidor de ASE por el método N ₂ - BET	Quantachrome Instruments	Quantachrome Autosob-1-C
Agitador orbital	Lumistell	AOP-70
Difractómetro de rayos X	Siemens	D5000 X-ray diffractometer
Difractómetro de rayos X	Shimadzu	XRD-6000
Microscopio de transmisión electrónica	JEOL	2010 FEG FASTEM
Microscopio de barrido electrónico	Hitachi	TM-1000
Microscopio de luz transmitida y reflejada	Leica	Leica Polarized Microscope
Espectrómetro Raman	Thermo	Nicolet Almega XR
Microscopio de alta resolución	Olympus	BX51
Magnetometro de muestra vibrante	LDJ-Electronics	9600
Medidor de distribución de tamaños de partícula	Malvern Instruments	Mastersizer 2000
Medidor de potencial zeta	Malvern	Zetasizer Nano series nano-ZS90
Plancha agitadora y calentadora	Corning	PC 420D

midiendo o utilizando las densidades reportadas de las disoluciones utilizadas. Todas las determinaciones de masa se llevaron a cabo en una balanza analítica de precisión 0.0005 g. Para el caso de las disoluciones muy diluidas, se utilizó la densidad teórica del agua a la temperatura de trabajo.

3.5 Experimentos de sorción

Los recipientes utilizados como reactores en todos los experimentos de sorción fueron recipientes de 50 - 250 mL de policarbonato, polipropileno, teflón y polietilentereftalato. En cada uno de los experimentos de sorción que se describen más adelante se utilizaron disoluciones estándar comerciales de As^{+5} , Zn^{+2} y Pb^{+2} . Para cada uno de los cálculos de concentración se tomó en cuenta la concentración del estándar reportada en la etiqueta. Para fijar la fuerza iónica en cada reactor se preparó una solución madre 1.0 M de NaNO_3 , y a partir de ésta se hizo la dilución necesaria para obtener una concentración final 0.01 M del electrolito en cada reactor, en todos los experimentos realizados, para simular condiciones aproximadas de agua dulce. El pH se ajustó utilizando soluciones diluidas de NaOH y HNO_3 . Se verificó que los valores de pH fueran los adecuados antes de la toma de cada muestra, así como el peso inicial y el peso final de cada reactor. Los reactores se agitaron a 230 rpm, y se tomaron alícuotas que se filtraron utilizando membranas Millipore de celulosa de 0.05 μm de tamaño de poro montadas en Swinnex Gasket Millipore para obtener una muestra libre de sólidos. Las muestras se preservaron con 60 μL de HCl o HNO_3 concentrado por cada 10 mL de muestra y se almacenaron en recipientes ámbar de vidrio (sólo las muestras de arsénico) y polietileno, para luego cuantificar el contenido de As, Pb y Zn en solución.

3.6 Cuantificación de Zinc, Plomo y Arsénico en solución

La concentración de Arsénico en solución en los experimentos de sorción sobre óxidos de manganeso, se determinó mediante la técnica de Absorción Atómica (AA) con generación de hidruros usando una mezcla aire-acetileno, a 193.7 nm de longitud de onda y con un ancho de ventana de 0.5 nm. Previo a la cuantificación, el As^{+5} se convirtió a As^{+3} utilizando soluciones de

KI 0.6 M y HCl concentrado, y para convertir el As^{+3} en arsina (AsH_3), se utilizaron soluciones de NaBH_4 0.16 M en NaOH 0.125 M y HCl 6 M (Essington, 2004).

La concentración de Arsénico en solución en los experimentos sobre los óxido de hierro, se determinó a la misma longitud de onda, pero en el caso de la goetita, la cuantificación se realizó por espectroscopia de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (EEA-PIA) con un flujo de nebulizador de 0.5 L/min y una fuente de radio frecuencia de 1150 W, mientras que con la magnetita la determinación se hizo por AA con flama usando una mezcla acetileno (4.5 L/min)-óxido nitroso (3.5 L/min). Para la preparación de las curvas de calibración (1-30 $\mu\text{g/L}$ por la técnica de generador de hidruros y 1-50 mg/L por AA con y EEA-PIA) se utilizó un estándar comercial de 1000 mg/L de As^{+5} . Las concentraciones de plomo y zinc en solución tanto en los experimentos de sorción sobre óxidos de manganeso como de hierro, se determinaron mediante la técnica de AA con flama usando una mezcla aire (3.5 L/min)-acetileno (1.5 L/min), una longitud de onda de 283.3 nm para Pb y 213.9 nm para Zn y con un ancho de ventana de 0.5 y 1.0 nm para Pb y Zn respectivamente. En la preparación de las curvas de calibración (1-10 mg/L para Pb y 0.1-1.0 mg/L para Zn) se utilizaron soluciones estándar comerciales de 1000 mg/L de Pb^{+2} y Zn^{+2} . La cantidad máxima de arsénico, plomo y zinc adsorbida sobre los óxidos de hierro y manganeso, se calculó restando la concentración final en solución de la concentración inicialmente adicionada en cada reactor, ésta última añadida en gran exceso para asegurar la saturación de los sitios superficiales.

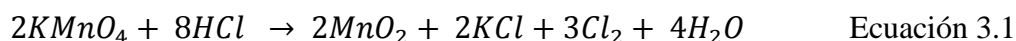
3.7. Óxidos de manganeso (birnesitas)

3.7.1 Síntesis

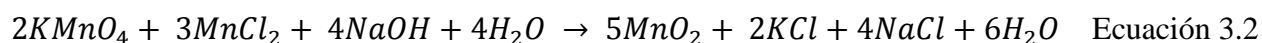
Los dos filomanganatos (óxidos de manganeso con estructura laminar) utilizados en este trabajo, birnesita ácida y $\delta\text{-MnO}_2$, fueron previamente sintetizados, y caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), área superficial específica (ASE), microscopía de barrido electrónico (MBE), microscopía de transmisión electrónica (MTE), punto de carga cero (PZC) y estado de oxidación promedio (EOP).

Los métodos de síntesis utilizados para la obtención de los óxidos fueron: la reducción de KMnO_4 en un medio fuertemente ácido (birnesita ácida), y la reacción redox entre soluciones de

KMnO₄ y MnCl₂ en medio básico (δ -MnO₂). Estas técnicas se basan en la obtención de óxidos de Mn(III, IV) a través de reacciones redox, partiendo ya sea de Mn⁺⁷ o de Mn⁺², o bien de la combinación de ambos. Los óxidos de manganeso utilizados en este trabajo fueron sintetizados previamente por estudiantes del Laboratorio de Físico-Química Ambiental (LAFQA) de la Facultad de Química de la UNAM, mediante los dos métodos mencionados anteriormente. Para la preparación de la birnesita ácida, se utilizó el método de síntesis en donde a una solución de HCl concentrado a temperatura de ebullición, la cual hace las veces de agente reductor, se le adiciona por goteo lento desde una columna una solución de permanganato de potasio 0.4 M (McKenzie, 1971; Loganath y Burau, 1973; Scott y Morgan 1995). Es importante controlar la rapidez con la que se agrega la solución de permanganato, ya que el tamaño de partícula del material que se obtiene al final depende de ésta. La ecuación 3.1 muestra la reacción química mediante la cual se obtiene la birnesita ácida.



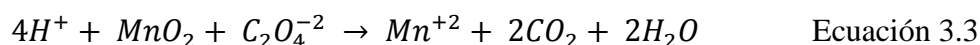
Para la preparación del δ -MnO₂, se utilizó el método “redox”, en donde una disolución de cloruro de manganeso se adicionó lentamente a una solución de permanganato de potasio en una proporción molar de 0.67, con el fin de obtener un sólido en el que el estado de oxidación promedio de manganeso este muy cercano a +4, es decir, con el menor contenido de iones Mn⁺² y Mn⁺³ adsorbidos o en la estructura del óxido. La ecuación 3.2 muestra la reacción química mediante la cual se obtiene el “ δ -MnO₂”. Cuando se utiliza este método, se debe tener muy en cuenta la relación molar Mn⁺⁷/ Mn⁺², ya que la estructura de la fase del sólido obtenido al final, dependerá ampliamente de ésta, además del orden en que se adicionen los reactivos. Por ejemplo para sintetizar una especie que contenga exclusivamente Mn⁺⁴ se necesita una relación molar Mn⁺⁷/ Mn⁺² de aproximadamente 0.67 en un medio fuertemente alcalino (Luo y Suib, 1997).



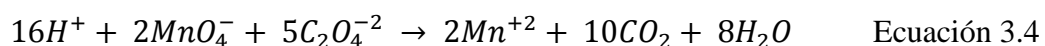
3.7.2 Caracterización

Antes de iniciar con la caracterización, los óxidos de manganeso fueron lavados repetidamente por agitación y centrifugación con agua nanopura después de su síntesis, y el

sólido sedimentado fue secado durante tres días a 60 °C en un horno. La determinación del ASE fue realizada por el método de adsorción de N₂-BET en el laboratorio de Ingeniería Química de la facultad de química de la UNAM. En este mismo equipo y laboratorio, se midió el ASE de los óxidos de hierro goetita y magnetita que se mostrarán más adelante. Los dos óxidos de manganeso, se caracterizaron por difracción de rayos-X (DRX) de polvos en un equipo Bruker D8 Advanced sobre base de vidrio en el Instituto de Física de la UNAM. Las imágenes por microscopía de barrido electrónico (MBE) se obtuvieron con un microscopio SEM JEOL JSM-5600F. Para las imágenes por microscopía de transmisión electrónica (MTE) se utilizó un microscopio Tecnai G²F30 S-Twin. La determinación del punto de carga cero se realizó a través de la técnica de movilidad electroforética y para esto se utilizó un Zeta-meter 3.0+ del grupo de Geoquímica Acuosa en la Universidad de California en Berkeley. La determinación del estado de oxidación se realizó por un método que incluye la disolución total del sólido con un agente reductor [oxalato de sodio en ácido sulfúrico (Ec. 3.3)], cuantificando las moles de electrones necesarias para reducir el Mn presente a Mn⁺² en la muestra, y de esta disolución, la determinación del contenido total de Mn en la misma mediante espectroscopia de absorción atómica (Villalobos et al., 2003).



Para conocer el estado de oxidación promedio del Mn en la muestra se realizó una permanganometría. En este experimento, todo el manganeso presente en el óxido con un estado de oxidación mayor a 2 es reducido a 2 al agregar un exceso de oxalato, y por lo tanto se disuelve. El remanente de oxalato se tituló consecutivamente con una solución de permanganato de potasio previamente normalizada con oxalato de sodio (Ec. 3.4).



Al conocer la cantidad total de Mn por masa, y el número de equivalentes electrónicos (NEE) por masa necesarios para reducir todo el manganeso al estado de oxidación 2, se determinó el estado de oxidación promedio del Mn en la muestra mediante la siguiente fórmula:

$$Edo\ de\ ox. = 2 + \frac{NEE/g\ ox}{Mn\ total/g\ ox} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Antes de iniciar los experimentos de sorción debíamos estar seguros de que a los valores de pH y fuerza iónica que trabajaríamos, todo el Zn^{+2} y Pb^{+2} adicionado en los reactores estaría en solución. Para tener certeza de esto fue necesario utilizar el programa computacional MINEQL+ versión 4.5, el cual es un sistema de modelación de equilibrio químico que nos permitió conocer los límites de precipitación de Zn^{+2} y Pb^{+2} en función del pH. Estos límites fueron de 7.5 unidades de pH para Zn^{+2} y 6.0 para Pb^{+2} . Para la adición de sólidos en cada uno de los reactores se prepararon suspensiones madre de cada óxido, entre 2.3 y 7.0 g en 1 L, previo a cada experimento. Las suspensiones se mantuvieron en ausencia de luz y bajo refrigeración con el fin de evitar posibles cambios de fase, así como la reducción del Mn en el óxido. Antes de dar inicio a los experimentos, las suspensiones madre se pusieron en un agitador orbital a 230 rpm durante 48 h, para asegurar la homogeneidad de la suspensión por una posible sedimentación durante el reposo.

3.7.3 Sorción versus tiempo

3.7.3.1 Arsénico

Para determinar la cantidad máxima de As^{+5} que puede ser adsorbida por los óxidos a valores de pH de 3 y 6 con respecto al tiempo, se tomaron alícuotas de 5.0 mL de las suspensiones madre de sólidos, se agregaron entre 3.0 y 5.0 mL de una solución estándar de 200 mg/L de As^{+5} , $NaNO_3$ 1.0 M, se llevó el volumen a 100 mL con agua nanopura y se ajustó el pH al valor deseado. Después de 16 horas de agitación, se tomaron alícuotas de los reactores cada 24 horas por un espacio de tiempo de 15 días. Las muestras tomadas se analizaron para cuantificar el As en solución. Para el δ - MnO_2 se determinó que 5 días fueron suficientes para alcanzar el máximo de adsorción de As^{+5} en ambos valores de pH. Para la birnesita ácida fueron necesarios 8 días.

3.7.3.2 Zinc

Para determinar la cantidad máxima de Zn^{+2} que puede ser adsorbida por los óxidos a valores de pH de 5.8 y 7.2 con respecto al tiempo, se tomaron alícuotas entre 0.5 y 5.0 mL de las suspensiones madre de sólidos, se agregaron entre 0.5 y 5.5 mL de una solución estándar de 1000 mg/L de Zn^{+2} , $NaNO_3$ 1.0 M, se llevó el volumen a 100 mL con agua nanopura y se ajustó el pH al valor de pH deseado. Después de 72 horas de agitación, se tomaron alícuotas de los reactores cada 24 horas por un espacio de tiempo entre 8 y 10 días. Luego de cuantificar el Zn en solución, se determinó que tanto para el δ - MnO_2 como para la birnesita ácida 6 días fueron más que suficientes para alcanzar el máximo de adsorción de Zn^{+2} a los dos valores de pH.

3.7.3.3 Plomo

Se tomaron alícuotas de 0.5 mL de las suspensiones madre de sólidos, se agregaron 2.0 mL de una solución estándar de 1000 mg/L de Pb^{+2} , $NaNO_3$ 1.0 M, se llevó el volumen a 100 mL con agua nanopura y se ajustó el pH a 5.8. Después de 24 horas de agitación, se tomaron alícuotas cada 24 horas por 8 días. Después de cuantificar la cantidad de Pb en solución se determinó que tanto para el δ - MnO_2 como para la birnesita ácida 5 días fueron suficientes para alcanzar el máximo de adsorción de Pb^{+2} .

3.7.4 Sorción versus concentración (Isotermas)

3.7.4.1 Arsénico

Para las isotermas de adsorción de arsénico, se tomaron alícuotas de 2.5 mL de las suspensiones madre de sólidos, se agregaron cantidades variables de una solución estándar de 200 mg/L de As^{+5} , entre 0.1 y 2.5 mL dependiendo del punto de la isoterma, se ajustó la fuerza iónica con $NaNO_3$ 1.0 M, se llevó el volumen a 50 mL con agua nanopura y se ajustó el pH. Los reactores se pusieron en agitación, y después de verificar que los valores de pH fueran de 3 ó 6, se tomaron alícuotas de los reactores a los tiempos designados según los experimentos de adsorción con respecto al tiempo, y posteriormente se cuantificó el arsénico en solución.

3.7.4.2 Zinc

Para las isotermas de sorción de Zn^{+2} , se tomaron alícuotas de 2.5 mL de las suspensiones madre de sólidos, cantidades variables de una solución estándar de 1000 mg/L de Zn^{+2} , entre 1.0 y 3.0 mL dependiendo de la isoterma, se ajustó la fuerza iónica con $NaNO_3$ 1.0 M, se llevó el volumen a 100 mL con agua nanopura y se ajustó el pH. Los reactores se pusieron en agitación y después de verificar que el pH fuera 7.2, se tomaron alícuotas de los reactores en agitación según los experimentos de adsorción con respecto al tiempo, y posteriormente se cuantificó el zinc en solución.

3.7.4.3 Plomo

Para las isotermas de sorción de Pb^{+2} , se tomaron alícuotas de 0.5 mL de las suspensiones madre de sólidos, cantidades variables de una solución estándar de 1000 mg/L de Pb^{+2} entre 0.4 y 2.0 mL, se ajustó la fuerza iónica con $NaNO_3$ 1.0 M, se llevó el volumen a 100 mL con agua nanopura y se ajustó el pH. Los reactores se pusieron en agitación y después de verificar que el pH fuera 5.8, se tomaron alícuotas según los experimentos de adsorción con respecto al tiempo. Posteriormente se cuantificó el plomo en solución.

3.7.5 Espectroscopía de EXAFS

Se procesaron por EXAFS los sistemas de adsorción de arsénico en birnesita ácida a pH 6 y de δ - MnO_2 a pH 3. Las condiciones experimentales bajo las cuales fueron preparadas las muestras utilizadas son: para la birnesita ácida la concentración total de As^{+5} ($[As^{+5}]_0$) a pH 6 fue $5.7 \mu mol/m^2$, dando una concentración adsorbida de As^{+5} (Γ) de $1.9 \mu mol/m^2$, mientras que para el δ - MnO_2 a pH 3 el $[As^{+5}]_0$ fue de $3.3 \mu mol/m^2$ y Γ de $2.3 \mu mol/m^2$ considerando el área total. Las muestras analizadas mediante la técnica EXAFS no requirieron ninguna preparación previa. Las muestras de química húmeda se filtraron completamente, y el sólido se almacenó en recipientes de polipropileno sellados hasta su análisis. La única precaución fue mantener la humedad del sólido con algunas gotas de la solución de filtrado. La concentración de arsénico adsorbido en el sólido se determinó como se mencionó anteriormente. Los datos EXAFS en el

límite $K\alpha$ arsénico fueron colectados en el Laboratorio de Radiación de Fuente Sincrotrón de la Universidad de Stanford, en la línea IV-3 en el intervalo de energía de 11635 a 12882 eV para As. Todos los experimentos fueron realizados en condiciones de presión y temperatura ambiente y el equipo fue calibrado para el límite de valencia cero de As: 11867 eV. El espectro final se obtuvo en el modo de fluorescencia usando un detector Lytle lleno de Ar con un filtro de 3 μm de espesor. El análisis de los datos EXAFS se llevó a cabo utilizando el software SIXPACK Versión 0.62, 2006, Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (Webb, 2005). El E_0 se fijó en 11885 eV y el ΔE_0 fue calculado únicamente para la primera esfera de coordinación, asumiendo que es el mismo para las esferas externas. Los datos de transformada de Fourier y los espectros EXAFS k3-weighted fueron calculados en el intervalo de Δk de 1 a 11 \AA^{-1} con una ventana Hanning, así como también con una función Keisser-Basel con ancho de ventana de 3. La estimación de errores de los parámetros modelados para la primera (As-O) y segunda (As-Mn) esfera de coordinación fue distancia interatómica (R) $\pm 0.01 \text{\AA}$, número de coordinación (N) $\pm 20\%$ y el factor de Debye-Waller (σ^2) $\pm 20\text{-}30\%$ (Manning et al., 2002).

3.8 Óxidos de hierro

3.8.1 Goetita

3.8.1.1 Estudio de la reactividad superficial de goetita hacia As^{+5}

Se desarrolló un modelo que describe cuantitativamente el comportamiento de adsorción de As^{+5} para algunas preparaciones de goetita en función del pH y la fuerza iónica utilizando una estequiometría de adsorción de As^{+5} sencilla, con dos constantes de afinidad. El modelo utilizado en este trabajo reúne conceptos de los modelos de distribución de densidad de sitios en las diferentes caras cristalográficas de goetitas, de complejación superficial de triple capa (TLM) y de complejación multisitios con distribución de carga (CD-MUSIC). Los datos de 5 trabajos de adsorción de As^{+5} sobre goetita previamente publicados que abarcan un amplio rango de condiciones químicas, las cuales incluyen isotermas de adsorción a diferentes valores de pH y contornos de adsorción a diferentes cantidades de As^{+5} adsorbidas, diferentes valores de fuerza iónica y electrolitos fueron utilizados para calibrar el modelo. Adicionalmente, los resultados de

otros 4 trabajos previamente publicados con datos de adsorción y caracterización limitados, fueron usados para comprobar la exactitud del modelo propuesto.

3.8.1.2 Preparación y caracterización de las muestras de goetita

Para realizar los experimentos de química húmeda en este trabajo, se utilizaron dos preparaciones de goetitas sintetizadas previamente y caracterizadas mediante DRX, área superficial específica (ASE), y titulaciones potenciométricas ácido base (van Geen et al., 1994; Villalobos y Leckie, 2000, 2001). Dichas goetitas fueron sintetizadas adicionando un exceso de NaOH libre de CO₂, a una disolución de Fe(NO₃)₃ [4 mol de NaOH:1 mol de Fe(NO₃)₃]. La relación estequiométrica requerida para la preparación de goetita mediante este método es de 3 mol de NaOH por cada mol de Fe(NO₃)₃. La mezcla se calienta a 60 °C y se mantiene a esta temperatura durante 24 horas. Las suspensiones resultantes se neutralizan con ácido y se dializan contra agua MilliQ libre de iones y baja en CO₂ con el objeto de remover las sales remanente en la suspensión.

La forma cristalina y el tamaño de partícula final de las muestras de goetita, dependerá de condiciones experimentales como la velocidad de adición y la cantidad de base añadida, así como la presencia de sorbatos y el tiempo de añejamiento (Cornell y Schwertmann, 1996). Para las preparaciones de goetita utilizadas en este estudio, la adición relativamente rápida de una disolución de NaOH 5 M libre de CO₂ dio lugar a la goetita de menor área superficial, 50 m²/g (GOE50), y a partir de una velocidad de adición cercana a los 5 mL/min, se obtuvo una preparación de goetita de alta área superficial 94 m²/g (GOE94) (Villalobos et al., 2003). Las suspensiones madre obtenidas se limpiaron y dializaron con agua nanopura hasta que su conductividad y pH fueron constantes (18 MΩ.cm y 7.5-8.0). Posteriormente se almacenaron en recipientes de teflón o policarbonato y se llevaron a un volumen adecuado para su empleo durante el trabajo experimental. Con el objetivo de verificar los parámetros previamente reportados en la literatura para las preparaciones de goetita utilizadas en este trabajo, se midió el área superficial mediante el método N₂-BET. Para verificar la estabilidad cristalográfica de las preparaciones, éstas se analizaron nuevamente por DRX de polvos. Este estudio se llevó a cabo en el Departamento de Física Médica, Geoquímica Médica y Mineralógica de la Universidad de Nevada por el Dr. Marcos A. Cheney en un difractor de rayos X PANalytical X'Pert PRO.

Para estimar tamaños promedio y morfologías superficiales se tomaron imágenes por MBE en el Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM, utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6360LV.

3.8.1.3. Determinación de la Adsorción máxima de As^{+5}

Los experimentos para determinar la cantidad máxima de As^{+5} adsorbido se realizaron por duplicado con las suspensiones de goetita GOE50 y GOE94, a una concentración de sólidos de 1.20 g/L para las dos preparaciones, $NaNO_3$ 0.01M, una concentración total de As^{+5} de 3.6×10^{-4} M y un volumen final de 30 mL, utilizando recipientes de polietilentereftalato de 50 mL. Los reactores se pusieron en agitación por 10 horas y después de verificar que el pH fuera de 4 en todos los reactores, las muestras se filtraron, se almacenaron y se preservaron. Posteriormente se cuantificó el arsénico en solución.

3.8.1.4 Datos de titulación y adsorción de As^{+5} utilizados para la modelación

Se emplearon los datos de nueve estudios de adsorción de As^{+5} en goetita previamente publicados (Grossl y Sparks, 1995; Manning y Goldberg, 1996; Gao y Mucci, 2001; Dixit and Hering, 2003; Antelo et al., 2005; Zhang y Stanforth, 2005; Stachowicz et al., 2006, 2008; Giménez et al., 2007; Mamindy-Pajany et al., 2009), cuyos valores de ASE abarcan un intervalo entre 2 y 98 m^2/g . Debido a que sólo dos de los nueve trabajos (Gao and Mucci, 2001; Antelo et al., 2005) contaban con los datos de titulación potenciométrica a diferentes fuerzas iónicas, necesarios para la determinación experimental de la densidad de sitios superficiales reactivos en las preparaciones de goetitas, se utilizaron datos de titulación de otros estudios previos (Van Geel et al., 1994; Lutzenkirchen et al., 2002, 2008; Antelo et al., 2005; Weng et al., 2005) como referencia para calcular la densidad de sitios de las preparaciones que no tenían datos de titulación. No se pudo obtener datos de referencia para tres de los nueve estudios mencionados al inicio, debido a sus ASE y condiciones experimentales (Zhang y Stanforth, 2005; Giménez et al., 2007; Mamindy-Pajany et al., 2009).

3.8.1.5 Determinación de la densidad de sitios reactivos (Ns) desde datos de titulación

El modelo propuesto en este trabajo requiere de la determinación experimental de la densidad de sitios reactivos (Ns) para cada preparación de goetita. Esto se puede hacer saturando la superficie con un ion índice como el cromato, bajo condiciones electrostáticas interfaciales favorables, como fue mostrado para GOE50 y GOE94 en un estudio previo (Villalobos y Pérez-Gallegos, 2008). Debido a que esta información no estaba disponible para los demás sistemas As^{+5} -goetita estudiados, se debió establecer una relación entre el número de sitios (Ns) reactivos para protones [sitios (grupos hidroxilo) superficiales singular ($>\text{FeOH}$) y triplemente ($>\text{Fe}_3\text{OH}$) coordinados] (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996) y el Ns reactivos para As^{+5} (sitios doblemente ($>\text{Fe}_2\text{OH}$) coordinados) (Fendorf et al., 1997; Farquhar et al., 2002; Sherman y Randall, 2003; Arai et al., 2004; Waychunas et al., 2005; Root et al., 2007). Esta relación puede ser establecida, ya que en el modelo de distribución cristalográfica de dos caras desarrollado en este trabajo, algún valor de Ns calculado para algún tipo o combinación de grupos superficiales en particular, automáticamente produce el valor de Ns de todos los tipos individuales de grupos.

El punto de partida para la determinación de Ns de las goetitas que carecían de este parámetro fue los datos de titulación de las preparaciones “ideales” de $94 \text{ m}^2/\text{g}$ de ASE (Villalobos et al., 2003; Weng et al., 2005) para las cuales, definiendo un modelo de distribución de caras consistente de 70% de la cara (101) y un 30 % de la cara (001) (Gaboriaud y Ehrhardt, 2003), se pudo calcular la densidad de sitios de los tres tipos de grupos superficiales. Así, los datos de titulación de estas goetitas “ideales” pudieron ser graficados como el porcentaje de sitios ocupados del total de Ns reactivos para protones (grupos singular y triplemente coordinados).

Posteriormente, se realizó un ejercicio de congruencia de los datos de titulación de las otras goetitas sobre los gráficos de titulación de las goetitas “ideales” normalizados por porcentaje de Ns ocupados, para sistemas con igual o similar electrolito y fuerza iónica. El valor del Ns para protones fue ajustado manualmente hasta que se obtuvo una congruencia en los gráficos, lo que posteriormente nos permitió determinar la densidad de cada tipo de sitios y la contribución de los diferentes planos cristalográficos en el Ns. El ajuste manual fue necesario, debido a que no es muy común encontrar un conjunto completo de datos con respecto a la fuerza iónica, para dos preparaciones de goetita diferentes.

A los sistemas que no tenían datos de titulación disponibles, se les asignó el valor de N_s de una goetita de referencia con ASE similar y que tuviera datos de titulación disponibles. Por lo tanto, los datos de la goetita “ideal” de ASE 94 m²/g en NaNO₃ como electrolito (Weng et al., 2005), sirvieron para obtener N_s de una goetita de 98 m²/g (Stachowics et al., 2006, 2008), los datos de una preparación de ASE 50 m²/g con NaClO₄ como electrolito (Van Geel et al., 1994) sirvieron para obtener N_s de un sistema de 54 m²/g (Dixit y Hering, 2003), para un sistema de 44 m²/g (Manning y Goldberg, 1996) fueron utilizados los datos de una preparación de 40 m²/g en NaCl (Lutzenkirchen et al., 2002, 2008), y para una goetita de 50 m²/g (Grossl y Sparks, 1995) se usaron los datos de otra de 71 m²/g en KNO₃ (Antelo et al., 2005).

En el caso de las goetitas para las cuales no fueron encontrados datos adecuados de titulación [Zhang y Stanforth, 2005 (27 m²/g); Giménez et al., 2007 (2 m²/g); Mamindy-Pajany et al., 2009 (12 m²/g)] desde un sistema de referencia, la determinación del porcentaje de distribución de caras cristalinas se hizo modelando los datos de adsorción de As⁺⁵ mediante ensayos de prueba y error como se describirá más adelante. Se asumió que el As⁺⁵ se une a los grupos superficiales de la goetita como un complejo de esfera interna (Fendorf et al., 1997; Farquar et al., 2002; Sherman y Randall, 2003; Arai et al., 2004; Waychunas et al., 2005; Root et al., 2007; Loring et al., 2009).

3.8.1.6 Modelo de complejación superficial

Después de establecer los valores de densidad de sitios para cada goetita a través del ejercicio de congruencia de datos de titulación experimentales, el procedimiento para modelar la complejación superficial de As⁺⁵ se muestra a continuación.

3.8.1.6.1 Simulaciones de los datos de titulación

El método iterativo para determinar las ocho constantes (dos de acidez y dos de unión del electrolito, por cada tipo de grupo superficial reactivo a protones) con las que se puede describir la carga protónica de alguna goetita. Para ello, se definió un valor de pH de punto de carga cero neta protónica (PCCNP) diferente para los grupos hidroxilo superficiales singular y doblemente coordinados, así como un valor particular de ΔpK_a alrededor de cada uno de ellos. El

procedimiento iterativo, el cual se llevo a cabo utilizando el programa FITEQL 3.2 (Herbelin y Westall, 1996), consistió en cambiar los valores de los dos PCCNP para cada ΔpK_a elegido, hasta encontrar valores óptimos para las constantes de unión de electrolitos. Para uno de los sistemas (Grossl y Sparks, 1995), los datos de titulación debieron ser recalculados con un valor de pH de PCCNP diferente, debido a que el valor inicialmente reportado fue demasiado bajo en comparación con las demás goetitas analizadas, lo más probable debido a insuficiencia en la exclusión de CO_2 .

3.8.1.6.2 Simulaciones de los datos de adsorción de As^{+5}

Todos los parámetros que se calcularon en las simulaciones previas fueron fijados en el programa FITEQL 3.2, incluyendo los dos valores de capacitancia de esfera interna que se obtienen de los cálculos para las goetitas de referencia correspondientes. Para los tres sistemas a los cuales no les fueron encontrados valores de referencia, se usaron como parámetros de simulación los valores promedio de las constantes calculadas para las goetitas de referencia. Se evaluaron algunas estequiometrias previamente propuestas para complejos de adsorción de As^{+5} sobre goetita, de forma separada o en combinación: protonada y no protonada, bidentadas, monodentadas mononuclear y binuclear, y también como complejos de esfera externa (Catalano et al., 2008; Waychunas et al., 2005; Loring et al., 2009; Antelo et al., 2005; Stachowicz et al., 2006; Fukushi y Sverjensky, 2007; Fendorf et al., 1997). Para el (los) complejo(s) que simularon adecuadamente los datos de adsorción de As^{+5} , se realizó una optimización en la simulación variando la distribución de la carga resultante entre los planos interfaciales, de acuerdo al concepto de distribución de carga (CD) (Hiemstra and van Riemsdijk, 1996).

3.8.2 Magnetita

Se realizó una caracterización detallada de 4 muestras de magnetita natural y de dos sintéticas que comprendían un intervalo de ASE entre 1 y 39 m^2/g . Estas muestras fueron caracterizadas en composición y estructura, comportamiento magnético, tamaños de partícula, y agregados y parámetros superficiales. Las técnicas utilizadas para la caracterización fueron ASE por el método N_2 -BET, punto isoeléctrico (PIE), Química húmeda, DRX, espectroscopia Raman

(ER), mediciones magnéticas mediante curvas de histéresis, dispersión dinámica de luz (DDL), MBE, MTE, microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (MTEAR). Se efectuaron experimentos de adsorción de As^{+5} sobre las muestras de magnetita a pH 6, y se hizo un análisis relacionando el comportamiento de adsorción con el ASE y el comportamiento de agregación de las muestras de magnetita.

3.8.2.1 Materiales

Las muestras de magnetita natural utilizadas se obtuvieron del depósito minero de Peña colorada, en el estado de Colima, México. Se utilizaron 4 muestras de diferentes frentes del depósito (P-996, P-910, P-963 y P-948), molidas en la mina mediante un procedimiento de concentración magnética por 45 minutos, y adicionalmente, una de ellas (P-948-fina) por 100 horas. Después de la molienda, la magnetita de cada una de las muestras fue separada usando un núcleo magnético permanente de baja intensidad, obteniendo así concentrados de agregados de magnetita de tamaños micrométricos. Posteriormente, se hizo una separación adicional de estos concentrados con el fin de extraer agregados de menor tamaño mediante un procedimiento de hidrociclo, utilizando un Cyclosizer-Subsieve Sizer WARMAN modelo M8. Este equipo genera hidrociclos programados bajo condiciones de operación (densidad, flujo y tiempo de elutriación) específicas. Durante cada hidrociclo, los agregados de magnetita suspendidos en agua circulan continuamente, siguiendo un movimiento en espiral, que separa, selecciona y acumula las partículas de magnetita. Según las condiciones de operación seleccionadas, el tamaño promedio para las 4 muestras de 45 minutos de molienda de acuerdo a lo reportado por la mina fue de $<38 \mu m$, y de $<7 \mu m$ para la de 100 horas. Una parte de las muestras se llevaron al laboratorio, se lavaron con agua nanopura para remover impurezas solubles y se secaron primero con la ayuda de un desecador y luego se dejaron al aire libre por tres días. Adicionalmente, dos muestras de magnetita sintética comercial fueron utilizadas (sin ningún tratamiento previo) como material de referencia.

3.8.2.2 Técnicas de caracterización utilizadas

Luego de los procedimientos de lavado y secado, las muestras de magnetita natural y comercial fueron caracterizadas como se describe a continuación.

3.8.2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La identificación por DRX de las fases cristalinas presentes en las muestras secas de magnetita y en las impurezas de las muestras naturales, se hizo sobre bases de vidrio y aluminio usando un ánodo de cobre a una longitud de onda de 0.154 nm y a temperatura ambiente. Los patrones de difracción de las magnetitas fueron colectados en un intervalo de barrido 2θ entre 10 y 80 grados y con un paso de 0.02 grados cada 1.2 segundos, mientras que para las impurezas el intervalo de barrido 2θ estuvo entre 4 y 70 grados y con un paso de 0.02 grados cada 2.0 segundos. Este trabajo se hizo en el Instituto de Investigaciones en Materiales y en el Instituto de Geología de la UNAM. El tamaño de los cristales de magnetita fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer $d_{av} = K*\lambda/B*cos\theta$, donde d_{av} es el tamaño de partícula/cristalita promedio, K es la constante de Scherrer [también conocida como el factor de forma y su valor es de 0.9 para magnetita y maghemita (Cornell y Schwertmann, 1991; Sun et al., 2004)], λ es la longitud de onda de los rayos X ($\lambda = 0.154$ nm), B (en radianes) es el ancho del pico máximo de difracción a la mitad de su altura, y θ es la posición de este pico en el difractograma.

3.8.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión, de barrido y de luz Transmitida y reflejada. (MTE, MBE y MOLTR)

La morfología, tamaño y composición de las partículas y agregados de magnetita fueron estudiados utilizando un microscopio de transmisión electrónica operado a 200 kV y una resolución punto a punto de 1.94 Å, un microscopio de barrido electrónico acoplado con un detector de energía dispersiva de rayos X (MBE-DDX), poniendo la muestra sobre una base de vidrio; y un microscopio óptico de luz transmitida y reflejada (MOLTR) a una magnificación de 100 X y 2000 X, colocando una suspensión acuosa de magnetita sobre una base de vidrio como muestra. La prueba de MTE se hizo en el Instituto de Física de la UNAM y las de MBE-DDX y MOLTR en el Laboratorio de Físico-Química Ambiental de la Facultad de Química de la UNAM.

La composición de las impurezas de las muestras de magnetita natural se estudió por (MBE-DDX), poniendo la muestra sobre una base de zinc. Este trabajo se hizo en el Instituto de Geología de la UNAM.

3.8.2.2.3 Espectroscopia Raman

Los espectros superficiales Raman se colectaron a temperatura ambiente, en muestras secas montadas sobre una base de vidrio usando una fuente láser de excitación de 532 nm y 20 mW de potencia. Este análisis se realizó en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM.

3.8.2.2.4 Ciclos de histéresis magnética

Las curvas de histéresis fueron obtenidas a temperatura ambiente, en muestras secas contenidas en un recipiente de acrílico utilizando un magnetómetro de muestra vibrante operado a una fuerza de campo magnético de 0.5 T. Este análisis se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

3.8.2.2.5 Distribución de tamaños de agregados

La distribución de tamaños de agregados con y sin ultrasonido en suspensiones acuosas de magnetita fue determinada por el método de la dispersión dinámica de luz en un equipo que trabaja en un intervalo de tamaños de partícula entre 0.020 y 2000 μm , está equipado con un sistema de agitación que funcionó a 2500 rpm en todos los experimentos, y dos fuentes láser, una de luz roja de He-Ne que funciona a 633 nm de longitud de onda y otra de luz azul tipo LED de 455 nm. Para las pruebas con ultrasonido, se utilizó un equipo que viene acoplado al medidor de tamaños 5 minutos antes y 5 más durante las mediciones. Los experimentos se hicieron en el Laboratorio de Polímeros del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la UNAM.

3.8.2.2.6 Área superficial específica (ASE)

El ASE de todas las muestras se midió por el método de adsorción de nitrógeno N_2 -BET. Se procesaron entre 0.12 y 1.24 g de sólido en un baño de nitrógeno a -77°C en un tiempo que

varió de 0.9 a 6.7 horas. Los experimentos se realizaron en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la UNAM.

3.8.2.2.7 Punto isoeléctrico (PIE)

Se suspendieron 10 mg de sólido en 100 mL de agua nanopura en 6 reactores de polipropileno y se fijó la fuerza iónica a 0.01 M con NaNO_3 . Se ajustó el pH de las suspensiones cada una a diferentes valores entre 2 y 8 mediante la adición de soluciones diluidas de HNO_3 y NaOH , y se dejó equilibrar durante 48 horas. Después de este periodo de tiempo y previo a las mediciones, el pH de las suspensiones se verificó, se ajustó y se dejó equilibrar por 4 horas más cuando fue necesario.

El PIE se determinó mediante la técnica de movilidad electroforética. El potencial Z en cada una de las muestras fue calculado desde los datos de movilidad electroforética utilizando el modelo de Smoluchowski. Para este análisis se utilizaron celdas de 0.75 mL de capacidad provistas de dos electrodos de cobre, en un equipo que funciona con una fuente láser de luz roja de 633 nm, del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM.

3.8.2.2.8 Contenido total de hierro

Para cuantificar el hierro total en las muestras de magnetita, se pesaron en una balanza analítica aproximadamente 0.50 g de sólido en un matraz Erlenmeyer Pyrex de 250 mL y se le adicionaron 70 mL de HCl concentrado. Posteriormente, el contenido de los erlenmeyer se puso en reflujo a 70 °C usando planchas agitadoras y calentadoras con control de temperatura por 7 horas hasta que se observó la disolución completa de la magnetita en las muestras. Después las soluciones obtenidas se dejaron enfriar, se transfirieron a matraces volumétricos de 250 mL, se llevaron al aforo con agua nanopura y se permitió que el material no disuelto se sedimentara por aproximadamente 18 horas. Luego las muestras se filtraron utilizando membranas de policarbonato Millipore de 0.2 μm de tamaño de poro. Finalmente, los sólidos retenidos en las membranas se lavaron dos veces con agua nanopura, se secaron en un desecador y se pesaron. El contenido de hierro disuelto se determinó por EEA-PIA. Este análisis se hizo en el Laboratorio

de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) de la Facultad de Química de la UNAM. Los estándares de calibración de 0.1 a 50 mg/L de Fe, se hicieron diluciones de una solución stock multielemental que tenía una concentración de Fe de 1000 mg/L. Todos los estándares fueron acidificados con 60 μ L de HNO₃ concentrado por cada 10 mL de estándar.

3.8.2.2.9 Obtención de las impurezas de las muestras de magnetita natural

Se pesaron en una balanza analítica aproximadamente 10.0 g de sólido en un matraz Erlenmeyer Pyrex de 250 mL y se le adicionaron 150 mL de HCl concentrado. Posteriormente, el contenido de los erlenmeyer se puso en reflujo a 70 °C usando planchas agitadoras y calentadoras con control de temperatura por 10 horas hasta que se observó la disolución completa de la magnetita en las muestras. Después las soluciones obtenidas se dejaron enfriar y se dejó que el material no disuelto se sedimentara por una noche. Luego las muestras se filtraron utilizando membranas de policarbonato Millipore de 0.2 μ m de tamaño de poro. Finalmente, los sólidos retenidos en las membranas se lavaron dos veces con agua nanopura y se secaron en un desecador, para posteriormente ser analizados por DRX y MBE-DDX

3.8.2.3. Adsorción versus tiempo

Como se mencionó arriba, antes de iniciar los experimentos de adsorción fue necesario utilizar el programa computacional MINEQL+ para determinar los valores límite de pH adecuados para los experimentos en que no hubiera precipitación de sólidos de Zn y Pb. Estos límites fueron de 7.5 unidades de pH para Zn⁺² y 6.0 para Pb⁺². Para la preparación de las suspensiones, los sólidos se pesaron directamente en cada uno de los reactores de teflón y polipropileno.

3.8.2.3.1 Arsénico

Para determinar la cantidad máxima de arsénico que puede ser adsorbida por las muestras de magnetita con respecto al tiempo a temperatura ambiente y pH 6 en condiciones de sobresaturación, se prepararon suspensiones de 0.5-10 g/L de magnetita en soluciones que

contenían 5.0-5.2 mg/L de As^{+5} y NaNO_3 1.0 M. Las suspensiones se llevaron a 200 mL con agua nanopura y se ajustó el pH. Después de 24 horas de agitación, se tomaron alícuotas de 10-20 mL de los reactores en agitación por un espacio de tiempo de 24 a 672 horas, y posteriormente se cuantificó el arsénico en solución.

3.8.2.3.2. Zinc

Se prepararon suspensiones de 0.3-3.5 g/L de magnetita en soluciones que contenían 9.8-10.0 mg/L de Zn^{+2} y NaNO_3 1.0 M. Las suspensiones se llevaron a 200 mL con agua nanopura y se ajustó el pH a 7. Luego se tomaron alícuotas de los reactores en agitación por un espacio de tiempo de 48 a 864 horas, y después se cuantificó el contenido de Zinc en solución de las muestras tomadas.

3.8.2.3.3 Plomo

Se prepararon suspensiones de 0.3-2.5 g/L de magnetita en soluciones que contenían 10.2-19.6 mg/L de Pb^{+2} y NaNO_3 1.0 M. Las suspensiones se llevaron a 200 mL con agua nanopura y se ajustó el pH a 5.8. Después se tomaron alícuotas de los reactores en agitación por un espacio de tiempo de 24 a 2640 horas, y por último se cuantificó el contenido de plomo en solución.

3.8.2.4 Sorción versus concentración (Isotermas)

3.8.2.4.1 Arsénico

Se prepararon suspensiones de 1.0-10.0 g/L de magnetita en soluciones que contenían cantidades variables de una solución de As^{+5} entre 0.5 y 150.0 mg/L de As^{+5} dependiendo del punto de la isoterma, se ajustó la fuerza iónica con NaNO_3 1.0 M y se llevó el volumen a 100 mL con agua nanopura. Los reactores se pusieron en agitación y después de verificar que el pH fuera 6, se tomaron alícuotas de los reactores a los tiempos designados según los experimentos de adsorción con respecto al tiempo, y posteriormente se cuantificó el arsénico en solución.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Óxidos de manganeso (birnesita ácida y δ -MnO₂)

4.1.1 Caracterización

Los óxidos de manganeso utilizados en este trabajo fueron previamente sintetizados y caracterizados por Olivos y Villalobos (2008) donde la birnesita ácida (sólido de color café oscuro), que fue sintetizada mediante la reducción de KMnO₄ con HCl concentrado, mostró un valor de ASE medido por el método N₂-BET de 39 m²/g, mientras que el δ -MnO₂ (sólido de color negro) sintetizado por el método redox con Mn⁺²/Mn⁺⁷ tuvo un valor de 114 m²/g. Los patrones de DRX mostraron picos o bandas de baja intensidad y poco definidos, lo que indicó la baja cristalinidad de estos óxidos (Fig. 4.1). Los picos obtenidos a valores de 2θ de 12.3° (7.2 Å), 24.2° (3.6 Å), 36.8° (2.4 Å) y 66.2° (1.4 Å) correspondieron a los espacios interplanares característicos de las birnesitas de tipo hexagonal [el cociente de las distancias de las dos últimas señales (2.4 Å /1.4 Å) es de $1.71 \approx \sqrt{3}$, que es el parámetro esperado para una simetría hexagonal (a/b) de los cristales] y por lo tanto confirmaron la identidad y pureza de las fases esperadas. Las bandas asociadas a los espacios de intercapa características de óxidos de manganeso con estructura laminar de acomodo aleatorio (de 7.2 y 3.6 Å), fueron ligeramente más apreciables para la birnesita ácida que para el δ -MnO₂, lo cual remarcó que la birnesita tiene más capas por cristal (c = 6) que el δ -MnO₂ (c = 3) (Villalobos et al., 2006, Wang et al., Artículo en prensa). Por lo tanto los resultados indicaron que el δ -MnO₂, al tener menos capas, presentó un menor tamaño de partícula y esto concuerda con un valor mayor de ASE. Estudios adicionales de MBE y MTE mostraron que los óxidos sintetizados tienen tamaños de partícula y estructura similares a una birnesita de origen biogénico (producido por microorganismos) que fue previamente sintetizada (ASE = 98 m²/g, c = 3 capas por cristal) (Villalobos et al., 2003, 2006).

El PIE se midió por movilidad electroforética; los valores de pH encontrados fueron de 2.2-2.5 para la birnesita ácida y de 2.5 para el δ -MnO₂, los cuales concuerdan con resultados que fueron previamente reportados para birnesitas sintéticas y para óxidos de Mn biogénicos por Parks (1965) y Kosmulski (2006). Los grupos superficiales $>\text{Mn}^{+4}\text{-OH}$ son bastante ácidos y por

tanto fácilmente liberan al protón y son responsables por la alta carga negativa y bajos valores de PIE de estos materiales.

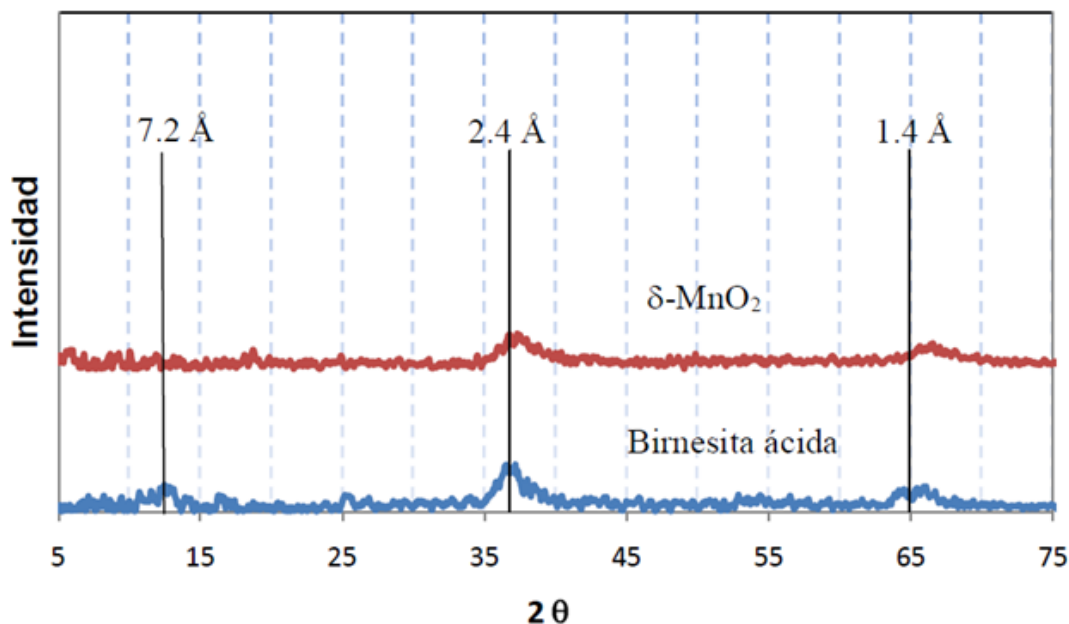


Figura 4.1. Patrón de difracción de rayos – X para el $\delta\text{-MnO}_2$ y la birnesita ácida (tomada de Olivos y Villalobos, 2008).

Por otro lado, de estudios previos se sabe que pueden existir sustituciones isomórficas [Mn^{+3} en el lugar de Mn^{+4}] o bien sitios vacantes [ausencia de Mn^{+4} en algunos lugares de las capas] ubicados aleatoriamente dentro de los óxidos de manganeso laminares (Essington, 2004). Por lo tanto, para verificar la presencia de diversos estados de oxidación del Mn dentro de la estructura, se determinó el estado de oxidación promedio (EOP) del Mn en cada uno de los óxidos. Este parámetro se evaluó mediante titulaciones redox y determinación del contenido total de Mn, y se determinó que el EOP fue de 4.02 y 4.00 para birnesita y $\delta\text{-MnO}_2$ respectivamente. Estos resultados indicaron que los óxidos no presentan Mn^{+2} o Mn^{+3} en su estructura.

En síntesis, las evidencias de caracterización experimentales mostraron que las birnesitas sintetizadas pueden describirse como minerales sólidos que se encuentran en el intervalo de tamaños de las nanopartículas, que tienen altos valores de ASE, similitud en sus características físicas con la birnesita biogénica, estructura hexagonal con posibles sitios vacantes, sin sustituciones isomórficas y sin la presencia de cationes divalentes o trivalentes en su estructura.

4.1.2 Isotermas de adsorción de As^{+5}

De estudios previos se concluyó que los iones arseniato se enlazan a los sitios (singularmente coordinados) de la superficie (bordes de las láminas) de los óxidos de manganeso laminares (Manning et al., 2002; Foster et al., 2003; Lafferty et al., 2010), y no en la zona de intercapa o en la de los planos basales, esto debido probablemente a la repulsión electrostática que se presenta entre los iones arseniato cargados negativamente y los tres oxígenos doblemente coordinados también con carga negativa de cada sitio vacante en la estructura de estos óxidos. La cantidad de sitios en la superficie varía en función del tamaño de partícula y por tanto del área superficial. Olivos y Villalobos (2008) demostraron que a pH cercano al neutro y a bajas concentraciones de As^{+5} ($0.19 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) este anión tiene una mayor afinidad por el $\delta\text{-MnO}_2$ que por la birnesita ácida, por tanto se construyeron isotermas de adsorción de As^{+5} con cada una de los óxidos con el fin de investigar más detalles sobre el comportamiento de sorción de este anión en función de la estructura de los mismos. Para esto se construyeron isotermas a valores de pH de 3 y 6 para cada óxido, estos valores fueron elegidos ya que según experimentos previos de adsorción de As^{+5} con respecto al pH, a pH 3 no se observa mucha diferencia en la retención de As^{+5} a una concentración total inicial de As^{+5} de $0.19 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, mientras que a pH 6 la variación es notable entre ambos óxidos (Olivos y Villalobos, 2008).

Las isotermas de adsorción de As^{+5} sobre los óxidos de Mn a valores de pH de 3 y 6, y normalizadas por ASE se muestran en la figura 4.2a y b. De la grafica 4.2a se observa que a pesar de que la carga neta de las partículas de los óxidos de manganeso es negativa (PIE de 2.2-2.5 para la birnesita ácida y 2.5 para el $\delta\text{-MnO}_2$) al igual que la de los iones arseniato ($pK_{a1} = 2.24$) a pH de 3 y 6, el As^{+5} se adsorbe en los óxidos como había sido previamente reportado (Manning et al., 2002; Foster et al., 2003, Lafferty et al., 2010). Aunque la retención de As^{+5} sobre los dos óxidos es mayor a pH 3 que a pH 6, como es de esperarse, siendo las retenciones máximas (Γ_{max}) de 3.3 y $2.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ a pH 3 y de 2.1 y $1.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ a pH 6 para birnesita ácida y $\delta\text{-MnO}_2$ respectivamente. Estos valores de Γ_{max} fueron determinados luego de realizar el ajuste de los datos experimentales al modelo teórico de Langmuir (Fig. 4.2a).

Adicionalmente, de las isotermas a pH 6 se observa una mayor adsorción por parte del δ -MnO₂ a concentraciones de As⁺⁵ al equilibrio por debajo de 0.011 mmol/L, confirmando lo

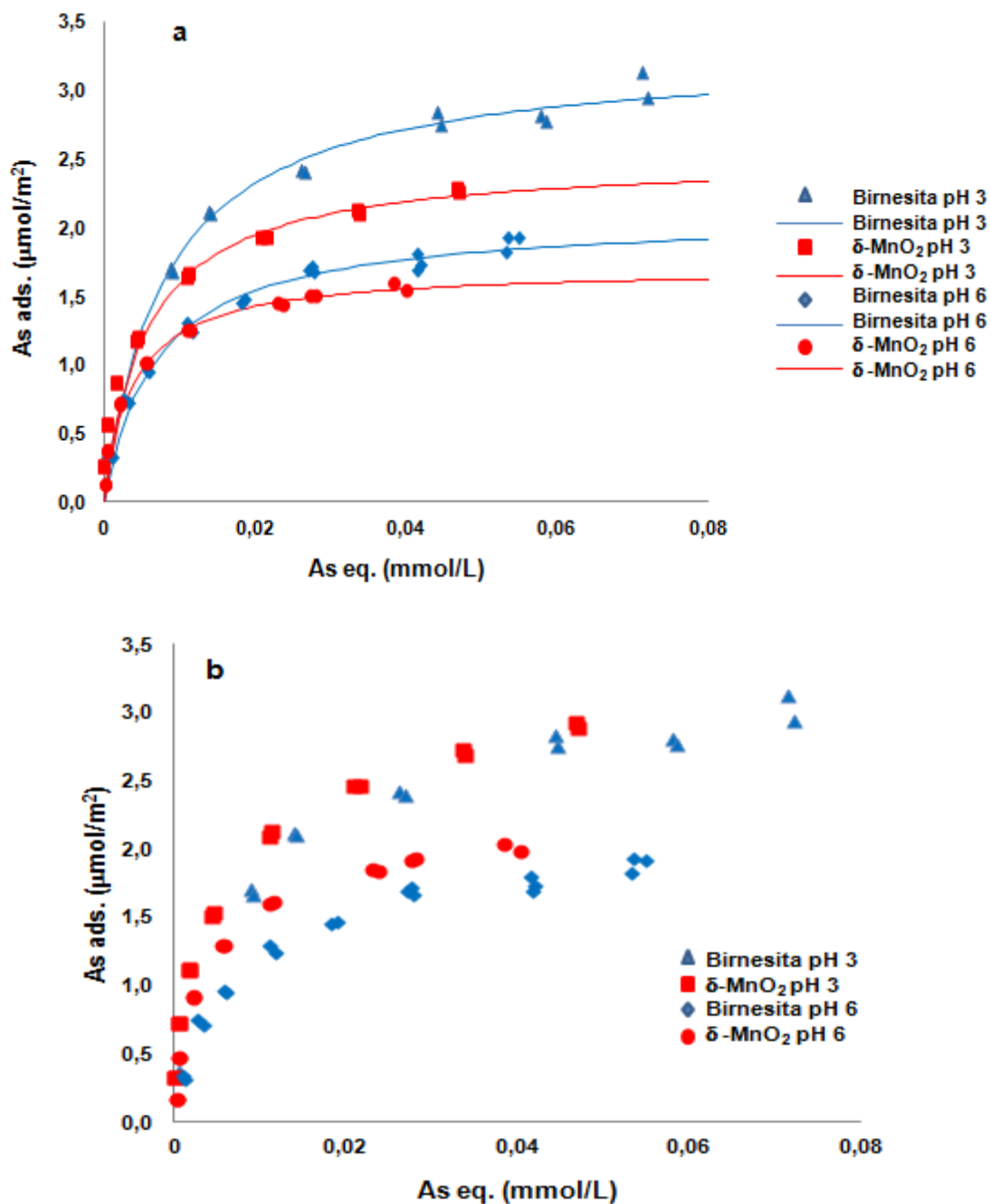


Figura 4.2. (a) Isotermas de adsorción de As⁺⁵ sobre birnesita ácida y δ -MnO₂ normalizadas por ASE. Las condiciones experimentales fueron: $[\text{As}]_0 = 0.4$ a $5.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ para birnesita y 0.15 a $2.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ para δ -MnO₂ en los experimentos a pH 6, 0.4 a $8.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ a para birnesita y 0.3 a $3.3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ para δ -MnO₂ a pH 3 y la concentración de sólidos fue de 0.35 g/L . Las líneas representan el ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir. (b) Isotermas corregidas por el factor de 1.28.

reportado por Olivos y Villalobos (2008). A partir de este valor las isothermas se cruzan y la adsorción de la birnesita ácida comienza a ser considerablemente mayor. Un comportamiento parecido se da en las isothermas a pH 3, en las cuales la adsorción es similar hasta un valor de As^{+5} al equilibrio de 0.004 mmol/L, pero a partir de este punto la diferencia de adsorción entre la birnesita ácida y el $\delta\text{-MnO}_2$ es considerablemente mayor a este pH (Fig. 4.2a). En principio no se esperaban diferencias significativas en las isothermas de adsorción entre ambos óxidos normalizadas por área puesto que la estructura de los bordes de las partículas en ambos, donde se da la adsorción del As^{+5} , se predice muy similar (Villalobos et al., 2006); sobre todo a pH 3, que es cercano al PIE. Por otro lado, si se hace un análisis del valor de ASE medido por el método $\text{N}_2\text{-BET}$ en los dos óxidos de manganeso, éste correspondería al área superficial de los dos planos basales externos y de los bordes de las partículas. Por lo tanto, en principio es erróneo normalizar por el área superficial total, en lugar de hacerlo solamente por el área específica de los bordes. Sin embargo, no conocemos la proporción entre ambas y por tanto no podemos realizar la corrección adecuada de forma directa.

El siguiente análisis y procedimiento empírico se realizó para mejorar la normalización de los datos de las isothermas de adsorción de ambos óxidos. Las partículas del $\delta\text{-MnO}_2$ son de menor tamaño que las de la birnesita ácida, por su mayor ASE (114 vs. 39 m^2/g), y por su menor número de capas por partícula (3 vs. 6); por lo tanto es de esperarse que el error cometido al usar el área total en la normalización sea mayor para el $\delta\text{-MnO}_2$, es decir, que se está dividiendo por un área errónea mayor que en el caso de la birnesita ácida.

Por otro lado, al hacer la comparación de los valores de retención máxima de arsénico obtenidos mediante el ajuste de los datos de las isothermas al modelo de Langmuir, se observó que a pH 3 el factor obtenido al relacionar la cantidad de As^{+5} adsorbido por la birnesita ácida y el $\delta\text{-MnO}_2$ ($\Gamma_{\text{As(V)birnesita}}/\Gamma_{\text{As(V)}\delta\text{-MnO}_2}$) fue de 1.32, mientras que a pH 6 se obtuvo un factor no muy lejano al anterior de 1.24. Entonces, para tratar de disminuir el error cometido en la normalización por área para el $\delta\text{-MnO}_2$, por lo menos para igualarlo al cometido para la birnesita ácida, se promediaron estos dos últimos resultados (1.28) y se multiplicó por los valores de cada uno de los datos de las isothermas de adsorción sobre el $\delta\text{-MnO}_2$ a pH 3 y 6. Como se esperaba del ejercicio anterior, se observó una congruencia en el valor máximo de arsénico retenido sobre los óxidos a los dos valores de pH (Fig. 4.2b).

Adicionalmente, se obtuvo bastante buena congruencia entre los datos de adsorción a pH 3 de los dos óxidos en todo el intervalo de concentraciones (Fig. 4.2b), los cuales aparecían muy separados en la normalización por área total (Fig. 4.2a). Dado que este pH es cercano al PIE de ambos óxidos, este resultado confirma un comportamiento de adsorción de As^{+5} similar en ambos, en condiciones en que los efectos electrostáticos se han minimizado. Sin embargo, a pH 6 la divergencia no sólo empeora, sino que además se invierte: el $\delta\text{-MnO}_2$ muestra considerablemente mayor adsorción en todo el intervalo de concentraciones. Dado que a este pH se espera una carga electrostática negativa considerable en ambos óxidos, la diferencia en el comportamiento de adsorción se puede interpretar con base en diferencias en la magnitud de la carga de ambos, pues ésta se predice que provoque una repulsión electrostática hacia los aniones de As^{+5} .

Por tanto, se infiere que la birnesita ácida presenta mayor carga negativa que el $\delta\text{-MnO}_2$ a pH 6. Esto concuerda bastante bien con evidencia anterior de caracterización de los óxidos en que la birnesita ácida se encontró que posee un mayor contenido de sitios vacantes estructurales (12% vs. 6% - Villalobos et al., 2006). Esto dará como resultado que a pH 6 se obtengan valores de adsorción más altos para el $\delta\text{-MnO}_2$ que para la birnesita, antes de que se alcancen los niveles de saturación superficial del sólido (mesetas en las isothermas) como se observa en la figura 4.2b.

4.1.3 Adsorción de As^{+5} - Espectroscopia de EXAFS

Para dilucidar el mecanismo de adsorción del As^{+5} en las condiciones descritas en los experimentos de la sección anterior, se estudiaron mediante EXAFS las muestras que corresponden al punto de mayor adsorción de las isothermas de As^{+5} en birnesita ácida y $\delta\text{-MnO}_2$ a pH 6 y 3 respectivamente. En geoquímica ambiental el término “mecanismo de adsorción” se aplica a la determinación de la configuración estructural del complejo superficial formado con el As^{+5} , y los sitios que puede estar ocupando en la estructura superficial de los óxidos de manganeso.

Los resultados de estos experimentos se muestran en la figura 4.3 y los parámetros encontrados luego de hacer el ajuste teórico de los datos experimentales se muestran en la tabla 4.1. De las curvas experimentales (Fig. 4.3) se aprecian dos picos a 1.32 Å y otro a 2.83 Å de menor intensidad, los cuales corresponden a las interacciones $\text{As}^{+5}\text{-O}$ y $\text{As}^{+5}\text{-Mn}^{+4}$,

respectivamente. Desde los valores modelados teóricamente (tabla 4.1), se observa que los datos experimentales del primer pico pueden ser ajustados utilizando una distancia (R) $\text{As}^{+5}\text{-O}$ de 1.70 Å, la cual es característica de una configuración $\text{As}^{+5}\text{-O}$ tetraédrica, y es consistente con las distancias $\text{As}^{+5}\text{-O}$ previamente reportadas (Manning et al., 2002, Foster et al., 2003, Lafferty et al., 2010).

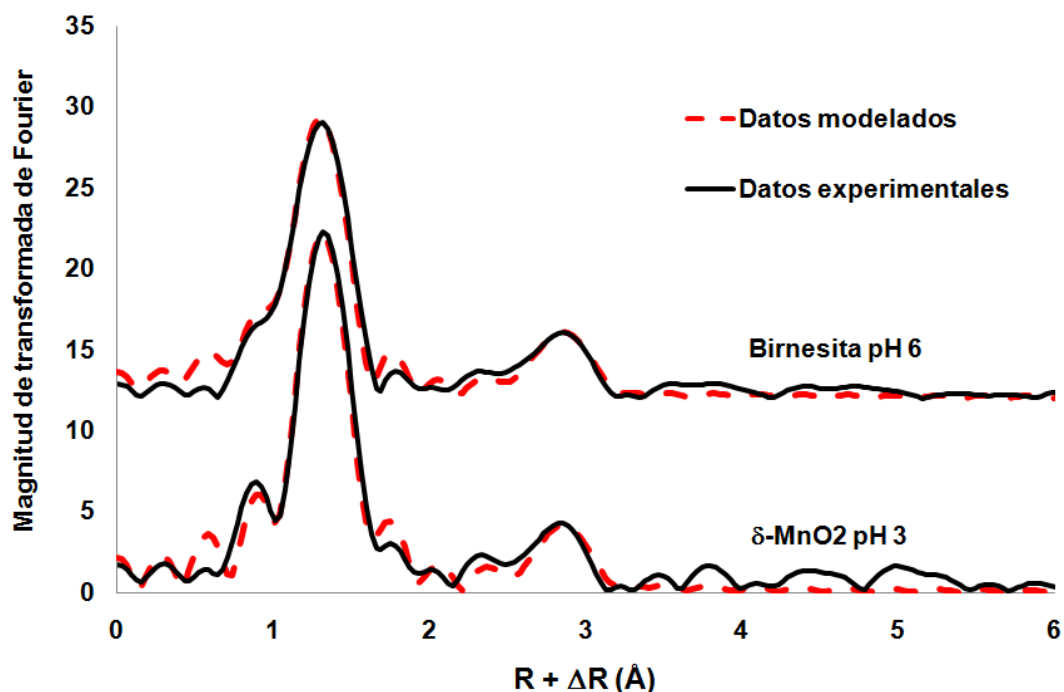


Figura 4.3. Transformadas de Fourier de los datos experimentales EXAFS para las muestras birnesita ácida a pH 6 y $\delta\text{-MnO}_2$ a pH 3 (líneas continuas) y su modelación teórica (líneas discontinuas).

En adición, la esfera de coordinación $\text{As}^{+5}\text{-Mn}^{+4}$ puede ser ajustada teóricamente usando una distancia promedio de 3.18 Å (Tabla 4.1), la cual es cercana a los valores previamente reportados por Foster et al., 2003 y Zhu et al, 2009 de 3.15 Å y 3.20 Å respectivamente, pero un tanto alejada de los valores encontrados por Manning et al. (2002) de 3.22 Å y por Lafferty et al. (2010) de 3.13 Å. En todos los reportes previos, las distancias $\text{As}^{+5}\text{-Mn}^{+4}$ observadas fueron atribuidas a un complejo bidentado binuclear con un número de coordinación (N) cercano a 2. Por lo tanto, se asume que por encontrarse en el intervalo de valores reportado, la distancia de 3.18 Å obtenida luego del ajuste corresponde a la formación del complejo antes mencionado en la superficie de los óxidos de manganeso aquí estudiados.

Adicionalmente, los valores de R encontrados en este trabajo, son consistentes con los que fueron previamente reportados para la adsorción de As^{+5} sobre los óxidos de manganeso aquí

estudiados a pH 7 por Olivos y Villalobos (2008) (Tabla 4.1). Los valores obtenidos luego del ajuste teórico de 1.70 Å y 3.18 Å, no corresponden a los de la figura 4.3 debido a que los valores de la función radial $[R+\Delta R (\text{Å})]$ presentados en ésta no están corregidos en fase ($\sim 0.4 \text{ Å}$) como se reporta normalmente en trabajos de EXAFS (Manning et al., 2002 y Foster et al., 2003), puesto que el valor de dicha corrección es dependiente de la capa específica considerada (de O o de Mn en este caso), por lo que las distancias interatómicas aparecen ligeramente desplazadas hacia la izquierda.

Tabla 4.1. Parámetros EXAFS optimizados para las muestras de birnesita/As⁺⁵ y δ -MnO₂/As⁺⁵

Esfera de coordinación			As - O			As - Mn			As - Mn		
Muestra	$\Gamma (\mu\text{mol}/\text{m}^2)$	pH	N	R(Å)	$\sigma^2 (\text{Å})$	N	R(Å)	$\sigma^2 (\text{Å})$	N	R(Å)	$\sigma^2 (\text{Å})$
Birnesita/As ⁺⁵ ^a	0.18	7.0	3.78	1.69	0.001	1.41	3.17	0.003			
δ -MnO ₂ /As ⁺⁵ ^a	0.18	7.0	4.49	1.70	0.002	1.70	3.18	0.003			
Birnesita/As ⁺⁵ ^b	31.3 ^e	6.5	3.90	1.69	0.0007	1.99	3.22	0.002			
δ -MnO ₂ /As ⁺⁵ ^c	0.10	5.4	5.10	1.69	0.04	1.90	3.15	0.063			
δ -MnO ₂ /As ⁺⁵ ^c	0.05	4.6	5.90	1.70	0.06	1.70	3.16	0.063			
Birnesita/As ⁺⁵	1.90	6.0	3.98	1.70	0.003	1.46	3.19	0.004			
δ -MnO ₂ /As ⁺⁵ ^d	2.30	3.0	4.38	1.70	2.6×10^{-9}	1.69	3.17	0.003			
Birnesita/As ⁺⁵ ^d	1.90	6.0	4.00	1.70	0.003	2.00	3.18	0.002	1.0 ^f	2.30 ^f	0.013 ^f
δ -MnO ₂ /As ⁺⁵ ^d	2.30	3.0	4.00	1.70	1.2×10^{-8}	2.00	3.17	0.005	1.0 ^f	2.30 ^f	0.022 ^f

^a Datos tomados de Olivos y Villalobos, 2008.

^b Datos tomados de Manning et al., 2002.

^c Dato tomado de Foster et al., 2003.

^d Resultados de este trabajo. Los valores de N de las dos últimas muestras (4.0, 2.0 y 1.0) se fijaron antes de realizar el ajuste del espectro experimental con el teórico.

^e concentración inicial

^f Resultados para un complejo bidentado mononuclear

Otro parámetro importante a tener en cuenta cuando se hace el ajuste teórico de los datos experimentales es el número de coordinación (N), el cual en este caso hace referencia al número de átomos de oxígeno o Mn⁺⁴ que se encuentran alrededor del As⁺⁵ en cada capa considerada. Desde los valores modelados teóricamente (Fig. 4.3, tabla 4.1), se observa que los datos experimentales del primer pico As⁺⁵-O pueden ser ajustados utilizando valores de N entre 3.98 y 4.38, los cuales se encuentran en el intervalo de error permitido por la técnica EXAFS de 20% ($4.0 \pm 20\%$, Manning et al., 2002 y Foster et al., 2003), mientras que los datos experimentales del segundo pico pueden ser ajustados con valores de N entre 1.5 y 1.7, siendo estos menores a los previamente reportados de 1.9 – 2.0 para un complejo bidentado binuclear (Manning et al., 2002 y Foster et al., 2003). En adición, se debe mencionar que el valor de 1.5 se encuentra por fuera del error permitido por la técnica, pero es similar al que fue previamente reportado por Olivos y Villalobos (2008) de 1.4 (Tabla 4.1).

Estos últimos resultados muestran que además del complejo bidentado binuclear previamente reportado, se podría estar formando algún complejo adicional en la superficie de los óxidos con una distancia tal menor. Teniendo esto cuenta, se hizo de nuevo el ajuste de los datos experimentales pero esta vez fijando el valor de N para la interacción $\text{As}^{+5}\text{-O}$ en 4.0, para $\text{As}^{+5}\text{-Mn}^{+4}$ en 2.0 haciendo referencia a un complejo bidentado binuclear (Fig. 4.4a), y para $\text{As}^{+5}\text{-Mn}^{+4}$ en 1.0 referenciando un complejo bidentado mononuclear (Fig. 4.4b). Los resultados se muestran en la tabla 4.1.

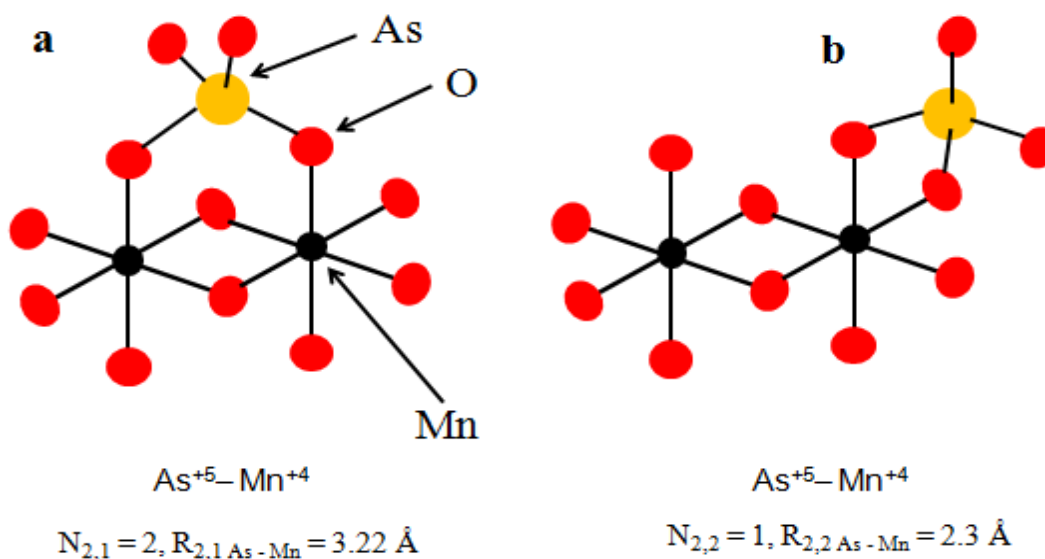


Figura 4.4. Representación de la estructura de los complejos de As^{+5} sobre la superficie de los óxidos de Mn. (a) Bidentado binuclear, (b) bidentado mononuclear.

De ésta se observa que luego del ajuste, para la interacción $\text{As}^{+5}\text{-O}$ la distancia sigue siendo de 1.70 \AA y para $\text{As}^{+5}\text{-Mn}^{+4}$ la distancia se conserva en $3.17 \text{ \AA} - 3.18 \text{ \AA}$, pero para un N de 1.0 se observa una distancia adicional de 2.30 \AA . Este valor es cercano al reportado por Foster et al. (2003) para un complejo teórico bidentado mononuclear de $\text{As}^{+5}\text{-Mn}^{+4}$ de 2.40 \AA . Por lo tanto, es razonable concluir que el complejo $\text{As}^{+5}\text{-Mn}^{+4}$ adicional que se forma sobre los óxidos de manganeso aquí estudiados a pH 3 y 6, y que hace que el valor de N promedio disminuya desde ~ 2 hasta 1.5, es un complejo bidentado mononuclear ubicado en el borde de un octaedro de Mn^{+4} , el cual no ha sido reportado hasta ahora experimentalmente. Teniendo en cuenta los resultados anteriores, los cuales muestran que tanto en la birnesita ácida como en el $\delta\text{-MnO}_2$ se forman los mismos complejos superficiales $\text{As}^{+5}\text{-Mn}^{+4}$ a los dos valores de pH estudiados, se puede decir que el mecanismo por el cual se adsorbe el As^{+5} sobre estos dos óxidos no depende

de la estructura. De esta manera, se confirma que la diferencia de adsorción observada a pH 6 (Fig. 4.2b), es debida a la mayor cantidad de sitios vacantes de la birnesita ácida.

4.1.4 Sorción de Zn^{+2} y Pb^{+2} en birnesitas

Estudios previos en los que se han utilizado técnicas espectroscópicas, específicamente EXAFS, con el fin de dilucidar la estructura microscópica del ion Zn^{+2} sorbido en birnesitas sintéticas y biogénicas han revelado que se une en los sitios vacantes que se encuentran entre las capas del óxido de manganeso, formando complejos de esfera interna triplemente coordinados, en donde el Zn^{+2} tiene una esfera de hidratación octaédrica y para enlazarse éste pierde tres de las seis moléculas de agua para unirse con los tres oxígenos de los sitios vacantes de las intercapas (Manceau et al., 2002; Toner et al., 2006; Kwon et al., 2009). El Zn^{+2} con una esfera de hidratación tetraédrica forma el mismo complejo triplemente coordinado sobre birnesitas de tipo sintético, preferencialmente a bajas concentraciones de Zn^{+2} sorbido (Manceau et al., 2002). De forma similar, se ha reportado el hallazgo de los mismos complejos de octaédricos y tetraédricos simultáneamente en las vacancias de una birnesita de origen biogénico (Toner et al., 2006). Como se puede observar no se ha reportado el enlace del Zn^{+2} a sitios superficiales en los bordes de este tipo óxidos, como si sucede por ejemplo con el Ni^{+2} (Manceau et al., 2007; Grangeon et al., 2008) y con el plomo (Villalobos et al., 2005).

Con el fin de comprobar lo reportado para el Zn^{+2} se hicieron isoterms a pH 7.2 y experimentos de sorción con respecto al tiempo a pH 5.8 y 7.2, utilizando las birnesitas aquí estudiadas. Los resultados de estas pruebas se muestran en las figuras 4.5 y 4.6.

De la figura 4.5, se puede ver que se da una mayor retención de Zn^{+2} sobre la birnesita ácida en comparación con el $\delta\text{-MnO}_2$ a un valor de pH de 5.8, lo cual si el Zn^{+2} se retiene exclusivamente en los sitios vacantes, es consistente con lo antes mencionado pues la birnesita tiene una mayor proporción de éstos que el $\delta\text{-MnO}_2$. Por otro lado, si esto es cierto, el comportamiento de sorción a pH 7.2 debería ser similar al mostrado en el experimento a pH 5.8. Sin embargo, luego de hacer la prueba a pH 7.2 (figura 4.5) vemos que el valor de retención es el mismo para los dos óxidos, contrario a lo que se vio en el experimento anterior, y esto mismo se corroboró posteriormente cuando se hicieron las isoterms a pH 7.2 (figura 4.6).

Estos últimos resultados nos muestran que muy probablemente a valores de pH altos la sorción del Zn^{+2} también se podría estar dando en los sitios superficiales, y podría ser favorecida por una mayor desprotonación de éstos, dado que al tener el δ - MnO_2 una mayor ASE se estaría compensando la deficiencia de sitios vacantes de este material con un mayor número de sitios superficiales por masa en comparación con la birnesita ácida.

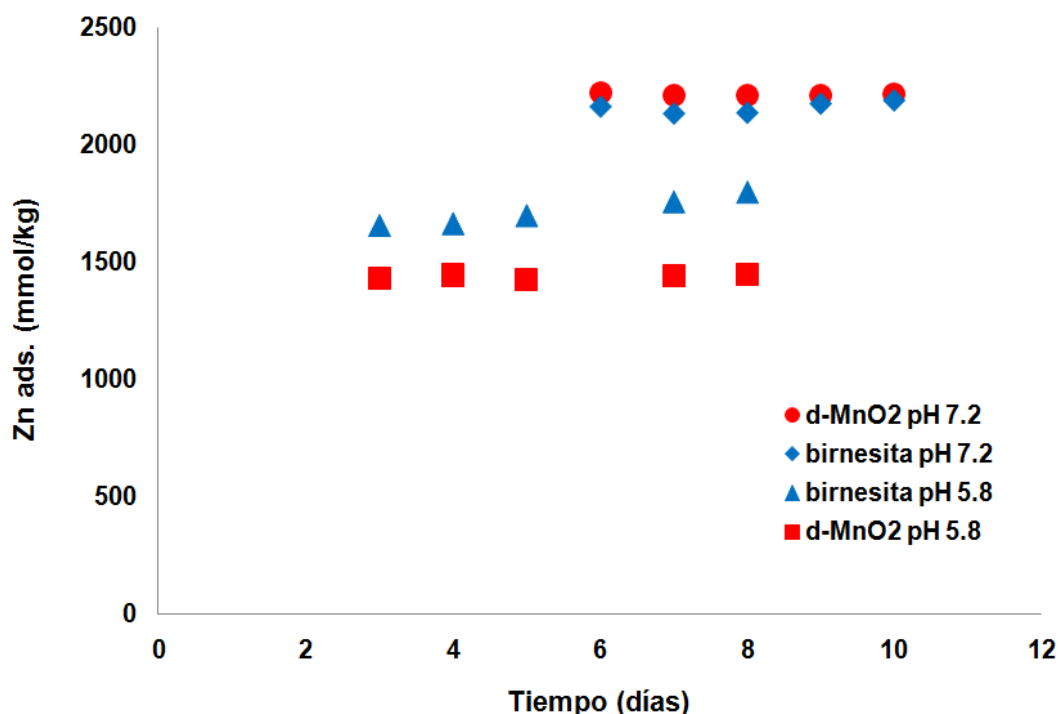


Figura 4.5. Adsorción de Zn^{+2} sobre MnO_2 con respecto al tiempo normalizada por masa. Las condiciones experimentales fueron: $[Zn]_0 = 2400$ mmol/kg para birnesita y δ - MnO_2 , pH 5.8 y 7.2 y la concentración de sólidos fue de 0.35 g/L para los experimentos a pH 5.8 y 0.18 g/L a pH 7.2.

Se ha mostrado que al igual que con el Zn^{+2} , el Pb^{+2} se retiene en las intercapas de la birnesita sintética formando predominantemente complejos de esfera interna triplemente coordinados sobre los sitios vacantes de estos óxidos (Drits et al., 2002; Lanson et al., 2002; Manceau et al., 2002). Sin embargo, se ha encontrado que además de los complejos antes mencionados, el Pb^{+2} forma otras estructuras en las cuales este catión ocupa dos esquinas o dos bordes de octaedros ubicados en los bordes superficiales de las partículas de birnesitas (Villalobos et al., 2005; Kwon et al., 2010). A diferencia de lo que ha sido reportado para Zn^{+2} , la retención del Pb^{+2} toma lugar simultáneamente dentro y fuera de las partículas de estos óxidos de manganeso, y según lo reportado por Villalobos et al. (2005) la retención en los sitios de la superficie prevalece a la sorción sobre los sitios vacantes en una relación que es linealmente dependiente con el ASE de las birnesitas.

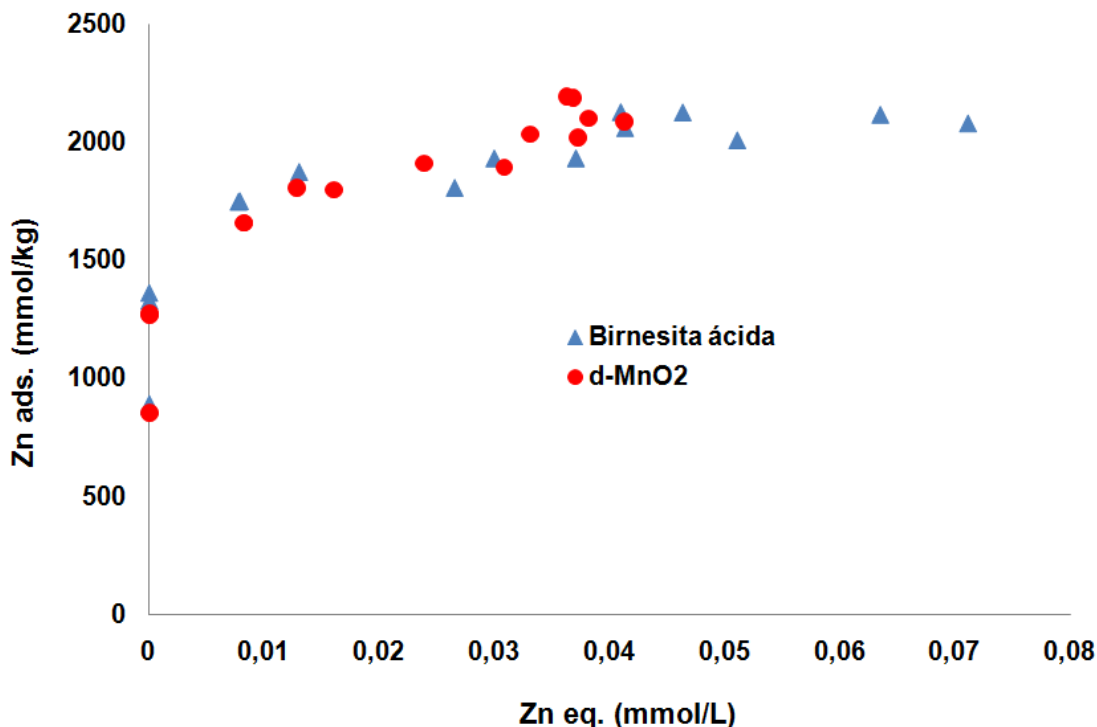


Figura 4.6. Isotermas de adsorción de Zn^{+2} sobre MnO_2 normalizadas por masa. Las condiciones experimentales fueron: $[Zn]_o = 880$ a 2426 mmol/kg para birnesita y 850 a 2300 mmol/kg para δ - MnO_2 , pH 7.2 y la concentración de sólidos fue de 0.19 g/L.

Con el fin de reproducir este último resultado, se construyeron isotermas de Pb^{+2} a pH 5.8 utilizando los óxidos de manganeso aquí estudiados, y los resultados de estas pruebas se muestran a continuación en la figura 4.7.

Las isotermas muestran que, contrario a lo que se observó para As^{+5} y Zn^{+2} a un valor de pH similar, se da una mayor retención de Pb^{+2} en el δ - MnO_2 que en la birnesita ácida, además de que las cantidades de Pb^{+2} sorbidas están por encima de las mostradas por el Zn^{+2} y el As^{+5} (figs. 4.2a y 4.5). Estos resultados concuerdan con otros que fueron previamente publicados de sorción de estos iones en birnesitas (McKenzie, 1989; Feng et al., 2007). Adicionalmente, desde la figura 4.7 se aprecia que las isotermas tienen un comportamiento de sorción similar hasta un valor de Pb^{+2} al equilibrio de $0,008$ mmol/L, pero a partir de este punto estas se separan y mientras la adsorción de la birnesita ácida se mantiene casi constante, la del δ - MnO_2 continúa aumentando aunque en mucha menor proporción que hasta entonces. Al evaluar la expresión lineal de la ecuación 4.1 que relaciona la sorción máxima de $Pb(II)$ con el ASE de diferentes birnesitas, (Villalobos et al., 2005), la cantidad de Pb^{+2} sorbido para la birnesita ácida con un ASE de 39 m^2/g y un contenido total de manganeso de 9.06 mmol Mn/g birnesita (Ingrid Escobar,

comunicación personal) se calcula de 1513 mmol/kg y para el δ -MnO₂ con un ASE de 114 m²/g y 9.54 mmol/g δ -MnO₂ (Ingrid Escobar, comunicación personal) de 3026 mmol/kg. El valor experimental mostrado por el δ -MnO₂ de 2974 mmol/kg es muy coincidente con el reportado anteriormente (Villalobos et al., 2005), pero el de la birnesita ácida de 2733 mmol/kg es 1.8 veces mayor de lo predicho.

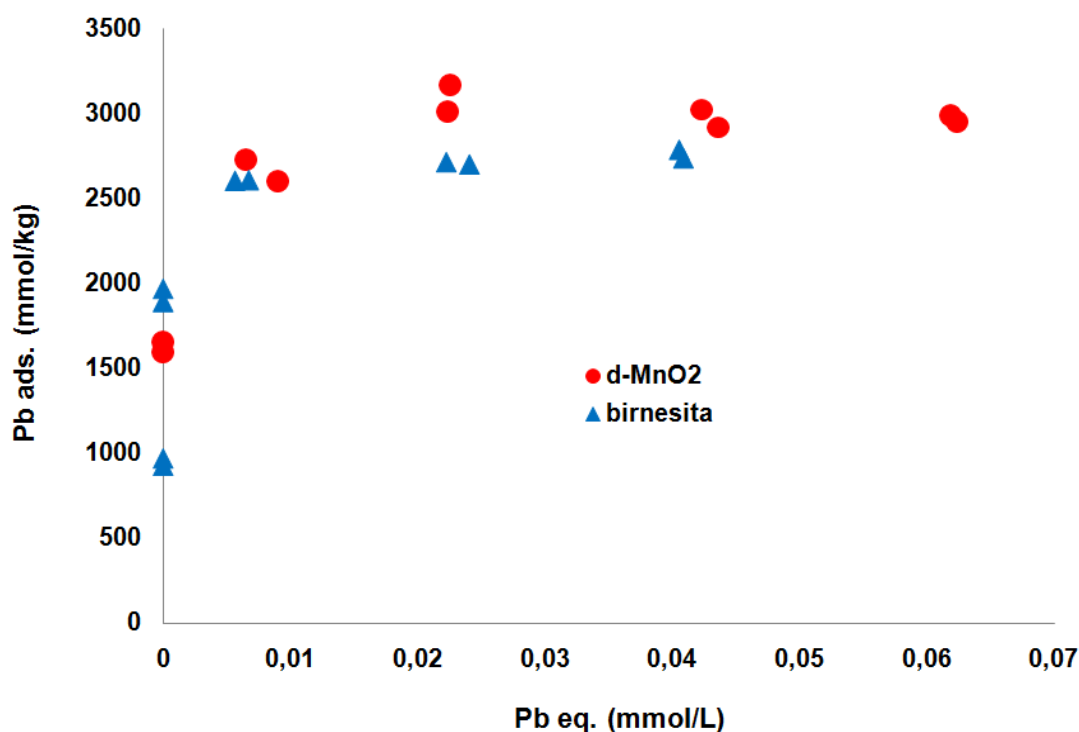


Figura 4.7. Isotermas de adsorción de Pb²⁺ sobre MnO₂ normalizadas por masa. Las condiciones experimentales fueron: [Pb]_o = 900 a 4500 mmol/kg para birnesita y 950 a 8200 mmol/kg para δ -MnO₂, pH 5.8 y la concentración de sólidos fue de 0.02g/L para la birnesita y de 0.12 g/L para la δ -MnO₂.

$$\frac{\text{mol Pb(II)}_{\text{sorbido}}}{\text{mol Mn}} = 0.0020 * ASE + 0.0891 \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Una posible explicación para el valor de sorción máxima de Pb²⁺ de la birnesita ácida de casi el doble de lo reportado con anterioridad es un contenido considerablemente mayor de sitios vacantes. Esto estaría en concordancia con lo observado en los experimentos de sorción de Zn²⁺ a pH 5.8 cuya retención fue mayor para la birnesita ácida en comparación con el δ -MnO₂, asumiendo que el Zn²⁺ sólo se enlaza en los sitios vacantes (y no en los sitios de bordes) a ese pH. Si utilizamos los máximos experimentales de Zn²⁺ a pH 5.8, podemos hacer un estimado de las concentraciones de sitios de bordes restando estos valores de los máximos correspondientes

de Pb^{+2} . Las restas arrojan 1525.9 y 1033 mmoles/kg de sitios de bordes en $\delta\text{-MnO}_2$ y birnesita ácida, respectivamente, lo cual está también en concordancia con la mayor área superficial del primero.

4.2 Óxidos de hierro. Goetita

4.2.1 Caracterización

Los patrones de difracción obtenidos para las muestras de goetita de ASE 50 m^2/g (GOE50a) y 94 m^2/g (GOE94a) utilizadas como preparaciones de referencia en las modelaciones, mostraron todos los picos que corresponden a goetita, de acuerdo a la base de datos del centro internacional de difracción para datos de difracción (ICDD) (Villalobos y Pérez-Gallegos, 2008; Villalobos et al., 2009) y no se detectó la presencia de alguna otra fase.

Los valores de ASE de las dos goetitas fueron previamente determinados por el método N_2 -BET inmediatamente después de su síntesis y limpieza por diálisis con agua nanopura (van Geen et al., 1994, Villalobos et al., 2001) y posteriormente, después de haberse mantenido por más de una década en suspensión acuosa (Villalobos y Pérez-Gallegos, 2008). Los resultados mostraron que los valores de ASE obtenidos fueron similares (95.7 y 50.4 m^2/g) a los inicialmente reportados (93.7 y 48.2 m^2/g), lo que muestra la estabilidad de las dos preparaciones de goetita con el tiempo. Las imágenes obtenidas por MBE mostraron que las partículas de goetita tienen una forma cilíndrica acicular, y que la preparación de mayor ASE (GOE94a) presenta partículas de menor tamaño que la de menor ASE (GOE50a) (Villalobos y Pérez-Gallegos, 2008).

4.2.2 Determinación de máximos de Adsorción de As^{+5}

Las mediciones experimentales para determinar la cantidad máxima de As(V) en $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ que puede ser adsorbida por las dos preparaciones GOE50a y GOE94a se hicieron a pH 4, como un exceso de As^{+5} , y por un periodo de tiempo de 10 horas, con el fin de primero, intentar obtener el número de sitios superficiales reactivos (N_s , en sitios/ nm^2) de cada preparación, el cual es un dato necesario para realizar la calibración del modelo, y segundo para comparar estos resultados con los que fueron previamente obtenidos adsorbiendo Cr^{+6} en estas mismas preparaciones bajo las mismas condiciones (Villalobos y Pérez-Gallegos, 2008).

Los resultados se muestran en la tabla 4.2. La diferencia de adsorción de As^{+5} entre las dos goetitas cuando se normalizan los datos por área superficial ($0.21\mu\text{mol}/\text{m}^2$) es considerablemente menor que cuando se realiza el mismo procedimiento sobre los resultados obtenidos para el Cr^{+6} ($5.50\mu\text{mol}/\text{m}^2$), en donde la goetita de menor ASE (GOE50a) mostró un valor de máxima adsorción (Γ) de Cr^{+6} que esta más de tres veces por encima del de la goetita de mayor ASE (GOE94a) (8.1 vs $2.6\mu\text{mol}/\text{m}^2$).

En principio, se podría esperar una variabilidad en el comportamiento de adsorción a causa de la afinidad de los oxianiones por las fases, pero no en el valor de Γ , sobre todo si están disponibles el mismo número y tipo de sitios, y existen condiciones interfaciales electrostáticas favorables tanto para la adsorción de As^{+5} como de Cr^{+6} [a pH de 4, la superficie de las goetitas tienen carga positiva debido a que el pH de punto de carga cero neta protónica (pH_{PCC}) de ambas es cercano a 9]. Por lo tanto, se observa que bajo las mismas condiciones experimentales, los iones arseniato no alcanzan a saturar todos los sitios superficiales mono ($>\text{FeOH}$) y doblemente ($>\text{Fe}_2\text{OH}$) coordinados disponibles para la adsorción de iones (Fendorf et al., 1997; Farquar et al., 2002; Sherman y Randall, 2003; Arai et al., 2004; Waychunas et al., 2005; Root et al., 2007), mientras que los iones cromato sí lo hacen.

Tabla 4.2. Valores experimentales de la cantidad máxima (Γ_{max}) de As^{+5} y Cr^{+6} adsorbida sobre una goetita ideal (GOE94a) y otra altamente reactiva (GOE50b). Los datos se tomaron a pH 4.

Preparación de goetita	$\Gamma_{\text{max}} \text{As}^{+5}$ adsorbida ^a		$\Gamma_{\text{max}} \text{Cr}^{+6}$ adsorbida ^b	
	$\mu\text{mol}/\text{m}^{2c}$	Sitios/ nm^2	$\mu\text{mol}/\text{m}^2$	Sitios/ nm^{2c}
GOE94a	2.33	2.81	2.6	3.1
GOE50a	2.54	3.06	8.1	9.7

^a En 0.01 M de NaNO_3 . La concentración total de As^{+5} fue de $293\mu\text{mol}/\text{g}$.

^b En 0.01 M de NaNO_3 . Los datos fueron tomados de Villalobos y Gallegos, 2008. La concentración total de As^{+5} fue de $2222\mu\text{mol}/\text{g}$.

^c Se asume que se ocupan dos sitios por anión.

El valor de N_s para iones ($>\text{FeOH}$) de la GOE94a es de 3.1 sitios/ nm^2 , mientras que para la GOE50a ($>\text{FeOH}$ y $>\text{Fe}_2\text{OH}$) es de 9.7 sitios/ nm^2 (Tabla 4.2). Asumiendo que cada ion arseniato se une a la goetita de forma bidentada, lo que quiere decir que ocupa dos sitios superficiales, su Γ a pH 4 fue de 2.81 sitios/ nm^2 para GOE94a y de 3.06 sitios/ nm^2 para GOE50a. Estos valores muestran que los iones arseniato en solución tienen una afinidad más baja por la superficie de la goetita que los iones cromato a este pH. En resumen, los resultados mostraron

que a diferencia del Cr^{+6} , las mediciones de As^{+5} sobre GOE50a y GOE94a a pH 4 (Tabla 4.2) no pueden ser utilizadas para determinar el valor de N_s de las diferentes preparaciones de goetita.

4.2.3. Determinación de N_s desde datos de titulación

Debido a que para algunos sistemas investigados no se disponía del valor máximo de adsorción de Cr^{+6} , se realizó un ejercicio de congruencia entre las curvas de carga protónica de los sistemas investigados y las curvas de las goetitas de referencia. El ejercicio de congruencia se ilustra con los datos de titulación de una preparación de ASE de $71 \text{ m}^2/\text{g}$ (GOE71, Antelo et al., 2005) y de una goetita ideal de referencia de $94 \text{ m}^2/\text{g}$ (GOE94b, Weng et al., 2005). Para poder llevar a cabo este procedimiento se debe trabajar con sistemas que tengan valores de fuerza iónica (I) y tipo de electrolito similares (entre los más utilizados están el NaNO_3 , NaCl , KCl y NaClO_4).

La figura 4.8a muestra las curvas de titulación [pH vs adsorción de protones ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)] de las dos preparaciones de goetita con valores similares de I : 0.005, 0.015 y 0.085, con NaNO_3 como electrolito (GOE94b) y 0.005, 0.02 y 0.10 con KNO_3 (GOE71). Se observa claramente la mayor reactividad superficial hacia protones de GOE71 a todos los valores de I en comparación con la goetita de referencia GOE94b cuando se hace la normalización por área superficial. Esto sugiere que la preparación de menor ASE tiene una densidad total de sitios monocoordinados ($>\text{FeOH}$) y triplemente coordinados ($>\text{Fe}_3\text{OH}$) más alta que la de mayor ASE.

El punto de partida para hacer el ejercicio de congruencia fue determinar el valor del N_s para protones de la preparación ideal de referencia (GOE94b), para lo cual se usaron valores de N_s calculados teóricamente para los diferentes grupos superficiales de las caras cristalinas de la goetita [Tabla 4.3, (Barron y Torrent, 1996; Venema et al, 1996; Boily et al., 2001; Lutzenkirchen et al., 2002, 2008; Gaboriaud y Ehrhardt, 2003)], y un modelo de distribución de caras consistente de un 70% de la cara (101) y un 30 % de la cara (001) para esta preparación (Gaboriaud y Ehrhardt, 2003). Así, tomando el 70% del total de sitios reactivos de la cara (101) ($6.06 \text{ sitios}/\text{nm}^2$) y el 30% de la cara (001) ($6.68 \text{ sitios}/\text{nm}^2$) se calculó el N_s reactivos a protones de la goetita ideal que fue de $6.25 \text{ sitios}/\text{nm}^2$ (Tablas 4.4 y 4.5). Cada uno de los puntos de la figura 4.8a se convirtieron mediante estequiometría de $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ a $\text{sitios}/\text{nm}^2$, y así, los datos de

titulación de esta goetita ideal pudieron ser graficados como el porcentaje de sitios ocupados del total de sitios reactivos para protones inicialmente calculado.

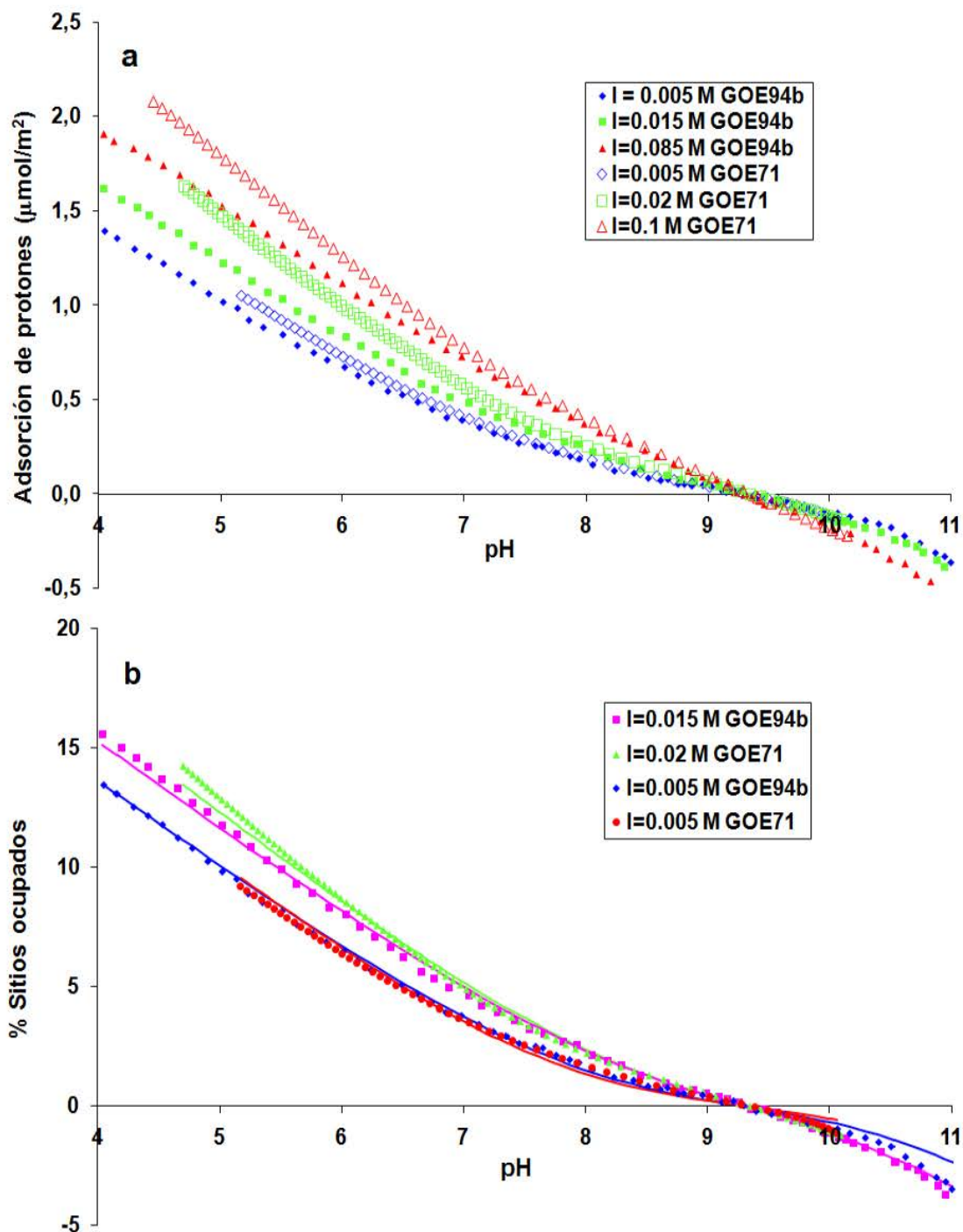


Figura 4.8. (a) Comparación del comportamiento de adsorción de protones de las goetitas GOE94b en NaNO_3 y GOE71 en KNO_3 a diferentes valores de fuerza iónica (I). Los datos experimentales están normalizados por ASE. (b) Ejercicio de congruencia a dos valores de I , después de hacer la normalización de los datos (puntos) por ocupación de sitios reactivos para protones ($>\text{FeOH}$ y $>\text{Fe}_3\text{OH}$). Los valores de N_s fueron 6.25 sitios/ nm^2 para GOE94b y 6.90 sitios/ nm^2 para GOE71. Las líneas continuas representan las simulaciones.

Tabla 4.3. Densidad de sitios predicha (sitios/nm²) para los diferentes grupos oxígeno reactivos terminales predominantes sobre las caras cristalinas en la goetita.

Sitios SOH reactivos y su coordinación con los átomos de Fe superficiales	Caras principales		Caras secundarias	
	(101)	(001)	(010)	(210)
Singular	3.03	3.34	9.1	7.5
Doble ^a	0	0	4.55	3.75
Triple ^b	3.03	3.34	0	0

^a Los grupos reactivos doblemente coordinados sobre las caras (101) y (001) se consideran no reactivos. La mitad de los grupos doblemente coordinados sobre la cara (210) y (010) se consideran no reactivos.

^b Los grupos Fe₃O_{II} y la mitad de los grupos Fe₃O_I sobre las caras (101) y (001) se consideran no reactivos. Estos grupos están ausentes en las caras (210) y (010).

Posteriormente, se realizó un ejercicio de congruencia de los datos de titulación de GOE71 sobre el gráfico de titulación de la goetita ideal GOE94b, ajustado manualmente el valor del Ns reactivos a protones hasta que se obtuvo una congruencia en los gráficos. El valor que produjo el mejor ajuste entre las curvas de titulación de GOE71 y de GOE94b a un valor de *I* de 0.005, fue de 6.90 sitios/nm². El resultado final de este ejercicio de congruencia se ilustra en la figura 4.8b. Utilizando el procedimiento descrito anteriormente se determinó el Ns de las dos goetitas restantes para las cuales se tenían datos de titulación (Gao y Mucci, 2001; Lutzenkirchen et al., 2002, 2008), y los resultados se muestran en la tabla 4.4.

Al realizar la modelación de los datos de titulación, el valor optimizado de la primera capacitancia (*C*₁) para la preparación GOE71 (0.86 F/m²) fue mayor que la de referencia GOE94b (0.71 F/m²). Esta tendencia en el incremento del valor de *C*₁ para goetitas de baja ASE cuando se compara con preparaciones ideales de mayor ASE (85-95 m²/g) ha sido reportada por otros autores para diferentes goetitas (Boily et al., 2001; Gaboriaud y Ehrhardt, 2003; Villalobos et al., 2009), y se atribuye a una disminución en la distancia de acercamiento de los iones en la interfase a la superficie de la goetita. El modelo también produce valores optimizados del logaritmo de las constantes de afinidad de unión del electrolito *K*_{An} y *K*_{Na} sobre la superficie del óxido (Tabla 4.6) en los sitios >FeOH y >Fe₃OH. Las constantes de los aniones NO₃⁻ y ClO₄⁻ (representadas por las ecuaciones 4.1 y 4.2) mostraron variaciones despreciables, mientras que las de los iones Cl⁻ y Na⁺ (representada por las ecuaciones 4.3 y 4.4) presentaron variaciones entre ±0.2 y ±0.3 unidades logarítmicas.

Tabla 4.4. Resultados de los ejercicios de congruencia de carga protónica para los diferentes sistemas de goetitas.

Goetita de trabajo		Goetita de referencia ^a		Electrolito (mol/L)	Sitios reactivos a protones Ns ^b (sitios/nm ²)
Sistema	Referencia ^c	Sistema	Referencia		
GOE71	(1)	GOE94b	(2)	KNO ₃ (0.005, 0.02, 0.01 M) NaClO ₄ (0.01, 0.03, 0.1 M)	6.90
		GOE94a	(3)		
GOE50a	(4)	GOE94a	(3)	NaClO ₄ (0.01, 0.03, 0.1 M)	7.97 ^d
GOE40	(5)	GOE95	(5)	NaCl (0.05, 0.1, 0.6 M)	7.80
GOE28	(6)	GOE95	(5)	NaCl (0.1, 0.3, 0.7 M)	8.30
Sin datos de titulación disponibles				En sistemas de referencia:	
GOE98	(7)	GOE94b	(2)	NaNO ₃ (0.005, 0.015, 0.085 M)	6.25
GOE54	(8)	GOE50a	(4)	NaClO ₄ (0.01, 0.03, 0.1 M)	7.97
GOE44	(9)	GOE40	(5)	NaCl (0.05, 0.1, 0.6 M)	7.80
GOE50b	(10)	GOE71	(1)	NaClO ₄ (0.01, 0.03, 0.1 M)	6.90
GOE27	(11)	-	-		7.43
GOE2	(12)	-	-		8.79
GOE12	(13)	-	-		9.07

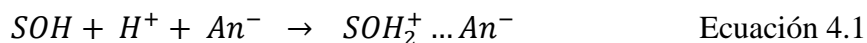
^a Estas goetitas sirvieron como referencia para obtener los parámetros de modelación requeridos por las goetitas de trabajo, desde los ejercicios de congruencia de carga protónica o simplemente igualando los parámetros.

^b Valores obtenidos desde los ejercicios de congruencia de carga protónica.

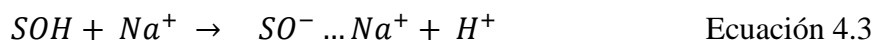
^c (1) Villalobos et al., 2003; (2) Weng et al., 2005; (3) Lutzenkirchen et al., 2002, 2008; (4) Van Geen et al., 1994; (5) Antelo et al., 2005; (6) Gao y Mucci, 2005; (7) Stachowicz et al., 2006, 2008; (8) Dixit y Hering, 2003; Manning y Goldberg, 1996; (10) Grossl y Sparks 1995; (11) Zhang y Stanforth, 2005; (12) Giménez et al., 2007; (13) Mamindy-Payany et al., 2009.

^d Este valor fue calculado en base a mediciones de la cantidad máxima de Cr⁺⁶ adsorbido de Villalobos y Gallegos, 2008 (ver tabla 4.2)

Los valores de K_{An}^* y K_{Na}^* intrínsecas (Tabla 4.7) representadas por las ecuaciones 4.5 y 4.6, son muy cercanos entre ellos. Estas similitudes confirman que dichos electrolitos son simétricos y por tanto adecuados para utilizar en los trabajos de adsorción.



$$K_{An} = \frac{[SOH_2^+ \dots An^-]}{[SOH](An^-)(H^+)} \exp \left[\frac{F(\Psi_0 - \Psi_\beta)}{RT} \right], S = \text{Fe o Fe}_3 \quad \text{Ecuación 4.2}$$



$$K_{Na} = \frac{[SO^- \dots Na^+](H^+)}{[SOH](Na^+)} \exp \left[\frac{F(\Psi_\beta - \Psi_0)}{RT} \right], S = \text{Fe o Fe}_3 \quad \text{Ecuación 4.4}$$

Los valores de pH_{PCCNP} encontrados de forma empírica fueron 8.8 para los sitios $>FeOH$ y 9.66 para los $>Fe_3OH$, fijando un valor de ΔpK_a de 4 alrededor de cada sitio. Estos valores de pH_{PCCNP} están menos distantes que los reportados previamente basados en estimaciones teóricas, de 8.0 y 11.7, respectivamente por Hiemstra y Van Riemsdijk (2009). Los valores del logaritmo de las constantes de afinidad intrínsecas para la unión del electrolito (Ecuaciones 4.5 y 4.6) en los sitios $>FeOH$ y $>Fe_3OH$, derivadas desde las constantes de acidez y las de unión de electrolito (Tabla 4.7) indicaron que los iones NO_3^- y ClO_4^- muestran una mayor afinidad por los sitios $>Fe_3OH$ (1.36 unidades logarítmicas) que por los $>FeOH$ (1.22 unidades logarítmicas), mientras que el ion Na^+ tiene una mayor afinidad por los grupos $>FeOH$ (1.1 unidades logarítmicas) que por los $>Fe_3OH$ (0.56 unidades logarítmicas) (Tabla 4.7). Sin embargo, los valores son lo suficientemente cercanos como para que se mantenga una simetría aceptable en las curvas de titulación para los diferentes valores de I (Fig. 3.6).

$$K_{an}^* = \frac{[SOH_2^+ \dots An^-]}{[SOH_2^+][An^-]} \exp \left[-\frac{F\Psi_\beta}{RT} \right], S = \text{Fe o Fe}_2 \quad \text{Ecuación 4.5}$$

$$K_{Na}^* = \frac{[SO^- \dots Na^+]}{[SO^-][Na^+]} \exp \left[\frac{F\Psi_\beta}{RT} \right], S = \text{Fe o Fe}_2 \quad \text{Ecuación 4.6}$$

Por otro lado, los iones Cl^- mostraron una mayor afinidad por los sitios $>FeOH$ (1.6 unidades logarítmicas) que los NO_3^- y los ClO_4^- , y una afinidad similar que los otros aniones por los sitios $>Fe_3OH$.

Tabla 4.5. Goetitas modeladas, parámetros utilizados, y composición de caras propuesta.

Referencia ^a de los datos	sistema	ASE (m ² /g)	pH de PCCNP	Ns >FeOH (sitios/nm ²)	Ns >Fe ₂ OH (sitios/nm ²)	Ns >Fe ₃ OH (sitios/nm ²)	Electrolito	Contribución de caras (%)		
								(101)	(001)	(010)
Goetitas ideales								(101)	(001)	(010)
(1)	GOE94a	94	9.2	3.125	0	3.125	NaNO ₃	70	30	0
(2)	GOE94b	93.9	9.3	3.125	0	3.125	NaNO ₃	70	30	0
(3)	GOE95	95	9.4	3.125	0	3.125	NaCl	70	30	0
Goetitas reactivas										
(4)	GOE50a	50	8.9	6.84	2.86	1.13	NaClO ₄	37.2	0	62.8
(3)	GOE40	40	9.2	6.51	2.61	1.29	NaCl	42.7	0	57.3
Goetitas para las cuales fueron simulados los datos de adsorción										
(5)	GOE71	70.8	9.3	4.71	1.26	2.19	KNO ₃ (0.01 M, 0.1 M)	72.4	0	27.6
(6)	GOE28	27.7	(8.5) 9.2 ^d	7.50	3.35	0.80	NaCl (0.7 M)	26.3	0	73.7
(7)	GOE98	98	9.2	3.125	0	3.125	NaNO ₃ (0.1 M)	70	30	0
(8)	GOE54	54	8.9	6.84	2.86	1.13	NaClO ₄ (0.01 M)	37.2	0	62.8
(9)	GOE44	43.7	(8.7) ^e	6.51	2.61	1.29	NaCl (0.1 M)	42.7	0	57.3
(10)	GOE50b	50	-	4.71	1.26	2.19	NaNO ₃ (0.01 M, 0.1 M)	72.4	0	27.6
(11)	GOE27	27	-	5.76	2.06	1.67	NaNO ₃ (0.001 M)	55	0	45
(12)	GOE2	2.01	-	8.49	4.10	0.30	NaNO ₃ (0.1 M)	10	0	90
(13)	GOE12	11.6	(6.9)	8.89	4.39	0.10	NaNO ₃ (0.01 M, 0.1 M)	3.5	0	96.5

^a (1) Villalobos et al., 2003; (2) Weng et al., 2005; (3) Lutzenkirchen et al., 2002, 2008; (4) Van Geen et al., 1994; (5) Antelo et al., 2005; (6) Gao y Mucci, 2005; (7) Stachowicz et al., 2006, 2008; (8) Dixit y Hering, 2003; Manning y Goldberg, 1996; (10) Grossl y Sparks 1995; (11) Zhang y Stanforth, 2005; (12) Giménez et al., 2007; (13) Mamindy-Payany et al., 2009.

Tabla 4.6. Logaritmo de las constantes de afinidad de electrolito optimizadas y de las simulaciones de adsorción de As⁺⁵

Sistema ^b	SSA (m ² /g)	pH de PCCNP	C ₁ (F/m ²)	K _{an}		K _{Na}		K _{As} >FeOH ^{-0.7} AsO ₃ ⁻ 1.3... HOS <		K _{As} >FeOH ^{-0.7} AsO ₃ H ⁻ 0.3... HOFe₂ <			
				>FeOH	Fe ₃ OH	>FeOH	Fe ₃ OH	... HOFe < ^c	Ms ^d (/nm ²)	... HOFe₂ < ^e	Ms ^f (/nm ²)		
GOE98	98	9.2	0.71	8.02 _F (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.57 _F	-11.095 _F	21.67	1.563	-			
GOE71	70.8	9.3	0.86	8.02 _F (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.99(K ⁺)	-11.13 (K ⁺)	22.47	1.097	18.53	1.26	19.30	
GOE54	54	8.9	1.17 _F	8.01 _F (ClO ₄ ⁻)	9.025 _F (ClO ₄ ⁻)	-9.24 _F	-11.095 _F	21.47	0.565	18.60	2.86	19.60	
GOE28	27.7	9.2	1.23	8.19 (Cl ⁻)	8.87 (Cl ⁻)	-10.16	-11.095 _F	21.67 _F	0.400	20.01	3.35	19.84	
GOE44	43.7	9.2	0.99	8.67 _F (Cl ⁻)	8.67 (Cl ⁻)	-9.82 _F	-11.095 _F	20.89	0.645	17.87	2.61	19.60 _F	
						Promedios ^g		21.56 ± 0.7	21.87 ± 0.5	18.75 ± 0.9	18.65 ± 0.05	19.45 ± 0.2	
GOE50b	50	-	0.86 _F	8.02 _F (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.41 _F	-11.095 _F	21.67	1.097	18.7 _F	1.26	19.60 _F	
GOE27	27	-	1.17 _F	8.02 _F (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.41 _F	-11.095 _F	22.17	0.833	20.01	2.06	19.60 _F	
GOE2	2.01	-	1.20 _F	8.02 _F (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.41 _F	-11.095 _F	21.56 _F	0.150	19.0	4.10	19.60 _F	
GOE12	11.6	-	1.20 _F	8.02 _F (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.41 _F	-11.095 _F	21.56 _F	0.053	18.75 _F	4.39	19.60 _F	
Goetitas de referencia													
GOE94b	93.9	9.3	0.71	8.02 (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.57	-11.095 _F						
GOE94a	94	9.2	0.72	8.02 _F (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.43	-11.095 _F						
GOE50	50	8.9	1.17	8.01 (ClO ₄ ⁻)	9.025 _F (ClO ₄ ⁻)	-9.24	-11.095 _F						
			Promedios (NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻):	8.02 ± 0.01	9.025_F	-9.41_F ± 0.17	-11.095_F						
GOE95	95	9.4	0.83	8.43 (Cl ⁻)	9.10 (Cl ⁻)	-9.85	-11.095 _F						
GOE40	40	9.2	0.99	8.67 (Cl ⁻)	8.67 (Cl ⁻)	-9.82	-11.095 _F						
			Promedios (Cl ⁻):	8.4 ± 0.2	8.9 ± 0.2	-9.9 ± 0.2							
				Total (Na ⁺)		-9.7 ± 0.3							

^a Las constantes reportadas están basadas sobre un estado estándar de 1.0 M. La letra "F" en superíndice indica que los valores se fijaron durante la optimización. El PCCNP de cada tipo de sitio fue de 8.8, y 9.66, para los grupos FeOH y Fe₃OH respectivamente. Se estableció un ΔpKa de 4 alrededor de cada PCCNP.

^b Para las fuentes ver las referencias en las tablas 4.4 y 4.5.

^c Esta reacción ocurre solo en los grupos FeOH adyacentes de la cara (101)

^d Densidad molecular superficial del arseniato. Los valores coinciden con la densidad de sitios >Fe₃OH ver (tabla 4.5) dividido por dos debido a la doble ocupación de los complejos de As⁺⁵.

^e Esta reacción ocurre solo en la cara (010). GOE98 no tiene grupos reactivos >Fe₂OH y por lo tanto esta reacción no aplica para esta goetita.

^f Densidad molecular superficial del arseniato. Este valor es igual a la densidad de sitios >Fe₂OH

^k Los valores entre paréntesis son los promedios para los primeros tres sistemas de goetitas para los cuales estaban reportados un completo grupo de datos experimentales.

Tabla 4.7. Logaritmo de las constantes de afinidad intrínsecas para protonación superficial y unión de electrolito.

Sistema ^b	SSA (m ² /g)	pH de PCCNP	C ₁ (F/m ²)	K [*] _{an}		K [*] _{Na}	
				>FeOH	Fe ₃ OH	>FeOH	Fe ₃ OH
GOE94b	93.7	9.3	0.71	1.22 (NO ₃ ⁻)	1.365 _F (NO ₃ ⁻)	1.23	0.565 _F
GOE50	50	8.9	1.17	1.21 (ClO ₄ ⁻)	1.365 _F (ClO ₄ ⁻)	1.56	0.565 _F
GOE94a	94	9.2	0.72	1.22 _F (NO ₃ ⁻)	1.365 _F (NO ₃ ⁻)	1.37	0.565 _F
GOE71	70.8	9.3	0.86	1.22 _F (NO ₃ ⁻)	1.365 _F (NO ₃ ⁻)	0.81 (K ⁺)	0.53 _F (K ⁺)
Promedios (NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻)/(Na ⁺)				1.22 ± 0.01	1.365_F	1.39 ± 0.17	0.565_F
GOE95	95	9.4	0.78	1.63 (Cl ⁻)	1.44 (Cl ⁻)	0.95	0.565 _F
GOE40	40	9.2	0.94	1.87 (Cl ⁻)	1.01 (Cl ⁻)	0.98	0.565 _F
GOE28	27.7	9.2	1.23	1.39 (Cl ⁻)	1.21 (Cl ⁻)	0.64	0.565 _F
Promedios (Cl ⁻)/(Na ⁺)				1.6 ± 0.2	1.2 ± 0.2	0.85 ± 0.2	0.565_F
Total (Na ⁺)						1.1 ± 0.3	

^a Las constantes reportadas están basadas sobre un estado estándar de 1.0 M. La letra "F" en superíndice indica que los valores se fijaron durante la optimización.

^b Para las fuentes ver las referencias en las tablas 4.4 y 4.5

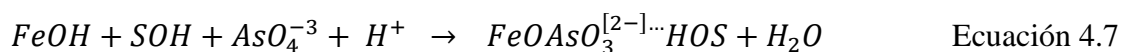
^c El PCCNP de cada tipo de sitio fue de 8.8, y 9.66, para los grupos FeOH y Fe₃OH respectivamente. Se estableció un ΔpKa de 4 alrededor de cada PCCNP.

4.2.4. Modelación de la adsorción de Arseniato

En trabajos previos en los que se han utilizado técnicas espectroscópicas de absorción de rayos X, se ha concluido que al igual que en otros óxidos de hierro, en el sistema As⁺⁵-goetita el arseniato se une en la superficie a través de los oxígenos de dos sitios >FeOH de octaedros adyacentes predominantemente como un complejo bidentado de esfera interna (Fig. 4.9a – Fendorf et al., 1997; Farquhar et al., 2002; Sherman y Randall, 2003, Arai et al., 2004; Waychunas et al., 2005; Root et al., 2007; Jönsson y Sherman, 2008).

Sin embargo, evidencias espectroscópicas recientes de Infrarrojo y dispersión de rayos X han mostrado que además se pueden formar complejos de As⁺⁵ de esfera externa sobre óxidos de hierro y aluminio (Catalano et al., 2007, 2008), y sobre todo que la adsorción del As⁺⁵ sobre goetita ocurre estrictamente de forma monodentada pero con la ocupación de dos sitios superficiales, en donde el arseniato está unido al segundo sitio a través de un puente de hidrógeno muy estable (Fig. 4.9b – Loring et al., 2009). Loring y coautores señalan que la distancia de 3.29 Å calculada mediante EXAFS para la esfera de átomos de hierro cercanos al arseniato adsorbido sobre la goetita, es igualmente apreciable tanto para los complejos bidentados (Fig. 4.9a) como para los monodentados que ocupan un segundo sitio a través de un enlace de hidrógeno (Fig. 4.9b), pero que el número de coordinación optimizado para la segunda

esfera de átomos de hierro alrededor del arsénico es muy cercano al de una configuración monodentada ($N = 0.8 - 1.1$). En el presente trabajo se logró modelar de forma adecuada los datos de adsorción de arseniato de diferentes sistemas As^{+5} -goetita utilizando la estequiometría que se presenta en la siguiente ecuación (Ec. 4.7):



donde SOH puede ser un sitio adyacente $>FeOH$ [de la cara (101)] o un sitio $>Fe_2OH$ [de la cara (010)].

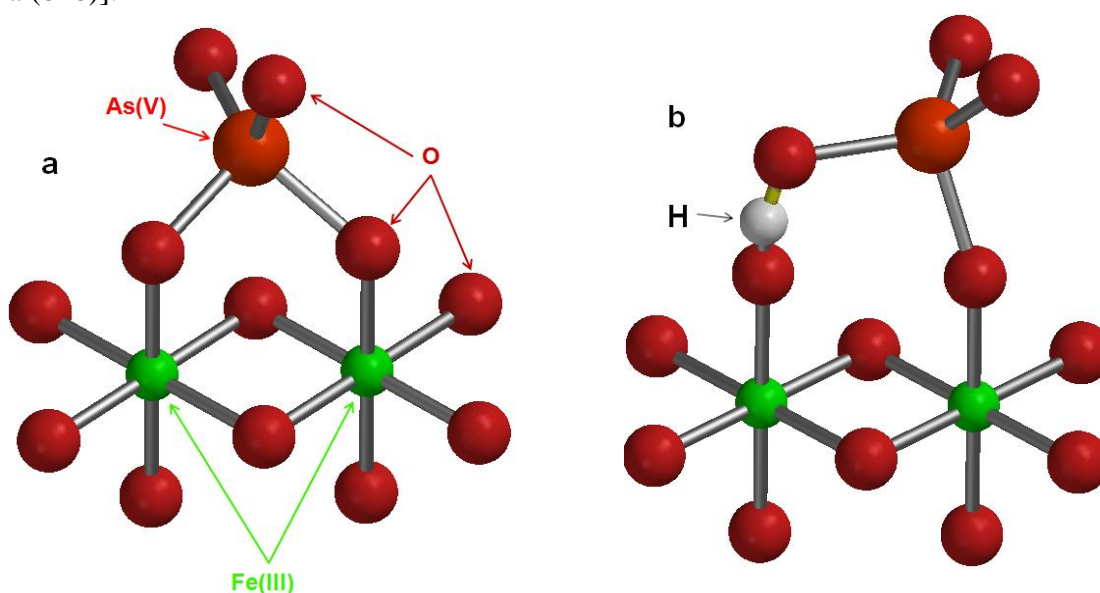


Figura 4.9. (a) Estructura del complejo de esfera interna bidentado binuclear desprotonado que se forma sobre los sitios $>FeOH$ superficiales de dos octaedros adyacentes de goetita. (b) Representación de la estructura de un complejo desprotonado monodentado binuclear, en el cual el segundo sitio ($FeOH$ o Fe_2OH) es ocupado a través de un puente de hidrógeno.

El complejo superficial de arseniato mostrado en la ecuación 4.7, está unido de forma monodentada a un grupo superficial $>FeOH$, y a través de un puente de hidrógeno a un grupo $>FeOH$ o $>Fe_2OH$ de un octaedro adyacente, un complejo monodentado binuclear que puede ser representado estructuralmente como el mostrado en la figura 4.9b, el cual está de acuerdo con lo descrito por Loring et al., 2009.

Si se examina con cuidado la estructura cristalográfica de las caras propuestas para la goetita, se puede notar que sólo las caras (101) y (001) tienen grupos $>FeOH$ en los octaedros adyacentes unidos por bordes (Fig. 4.10a), mientras que la cara (010) tiene grupos $>Fe_2OH$ en

octaedros adyacentes para la mitad de los grupos $>FeOH$ presentes en esta cara (Fig. 4.10b). La otra mitad de grupos $>FeOH$ presentes en la cara (010) está junto a grupos adyacentes $>Fe_2OH$ pero en el mismo octaedro (Fig. 4.10b). Un complejo de arseniato que ocupe estos últimos grupos se uniría al borde de un octaedro de Fe y no a las esquinas de dos octaedros diferentes, lo que daría como resultado distancias As-Fe mucho menores que 3.29\AA , las cuales hasta ahora no han sido detectadas por alguna técnica espectroscópica. Por lo tanto, esta mitad de grupos singularmente coordinados sobre la cara (101) se consideró no reactiva para arseniato.

Así, el complejo representado por la ecuación 4.7 y la figura 4.9b fue entonces utilizado para modelar los datos de adsorción de nueve sistemas As^{+5} -goetita (Grossl y Sparks, 1995; Manning y Goldberg, 1996; Gao y Mucci, 2001; Dixit y Hering, 2003; Antelo et al., 2005; Zhang y Stanforth, 2005; Stachowicz et al., 2006, 2008; Giménez et al., 2007; Mamindy-Pajany et al., 2009). El puente de hidrógeno se ubicará en un sitio $>FeOH$ o $>Fe_2OH$, dependiendo de su contribución sobre la distribución específica de caras cristalinas presente sobre la goetita de interés. Esta estequiometría fue la única necesaria para describir el comportamiento de adsorción de arseniato en todos los sistemas, excepto a valores bajos de pH (< 5) y elevadas cargas de As^{+5} ($\approx 2.50 \mu\text{mol/m}^2$) en donde se definió un complejo monoprotonado adicional. No obstante, debido a la presencia simultánea de las caras (101) y (010) en todas las goetitas no ideales, fue necesario utilizar dos complejos para modelar el comportamiento de adsorción, cada uno con una constante de afinidad diferente pero con la misma geometría general representada por la ecuación 4.7. Adicionalmente se modelaron los sistemas usando un complejo monodentado que ocupa solo un sitio $>FeOH$ por ión de arseniato y no se obtuvo una buena modelación de los datos de adsorción, además de que fue necesario utilizar diferentes valores en las constantes de afinidad para poder describir los datos de todas las preparaciones de goetita en este caso.

A continuación se presentará un análisis individual para cada sistema As^{+5} -goetita investigado usando la estequiometría de la ecuación 4.7.

4.2.4.1. Sistema As^{+5} -goetita de ASE 98 m^2/g (GOE98 - Stachowicz et al., 2006, 2008)

Las preparaciones con ASE arriba de $85 m^2/g$ son consideradas ideales, con una distribución de 70 % de la cara 101 y 30% de la cara (001) (Tabla 4.5) sólo tienen sitios $>FeOH$ y $>Fe_3OH$ reactivos para la adsorción de iones (Figs. 4.9b y 4.10a). Debido a que esta goetita no

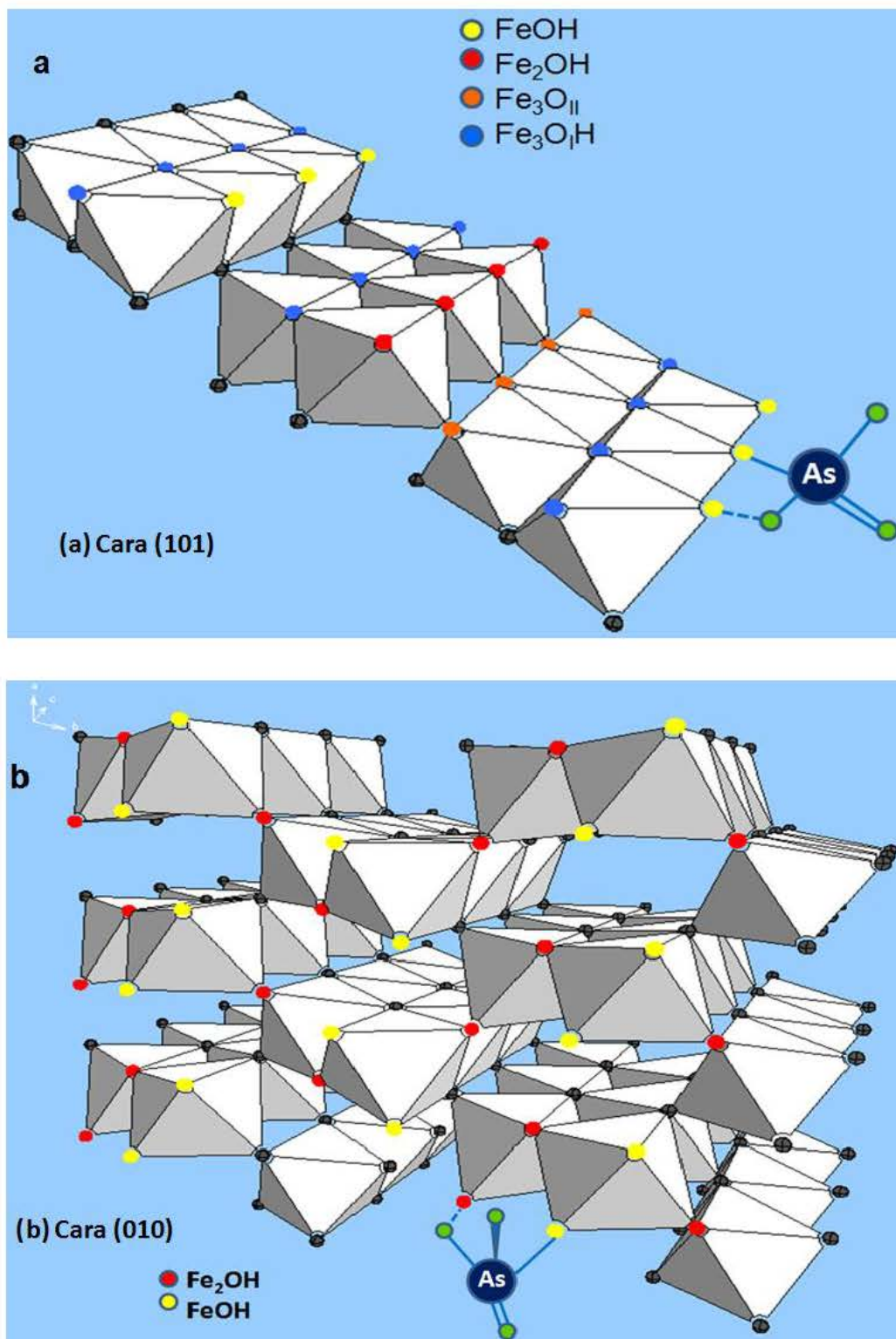


Figura 4.10. (a) Configuración de uno de los complejos de arseniato utilizado en las modelaciones. Se ilustra la cara (101) de la estructura de la goetita en donde se muestra al arseniato unido a dos sitios singularmente coordinados ($>FeOH$). (b) Cara (010) de la estructura de la goetita en donde se muestra al arseniato unido a un sitio singularmente coordinado ($FeOH$) y a otro doblemente coordinado (Fe_2OH).

contaba con datos de titulación disponibles se le dio los valores de distribución de caras, constantes de unión de electrolito y de densidad de sitios el de una goetita ideal de $94 \text{ m}^2/\text{g}$ (GOE94b) (Tablas 4.4, 4.5 y 4.6).

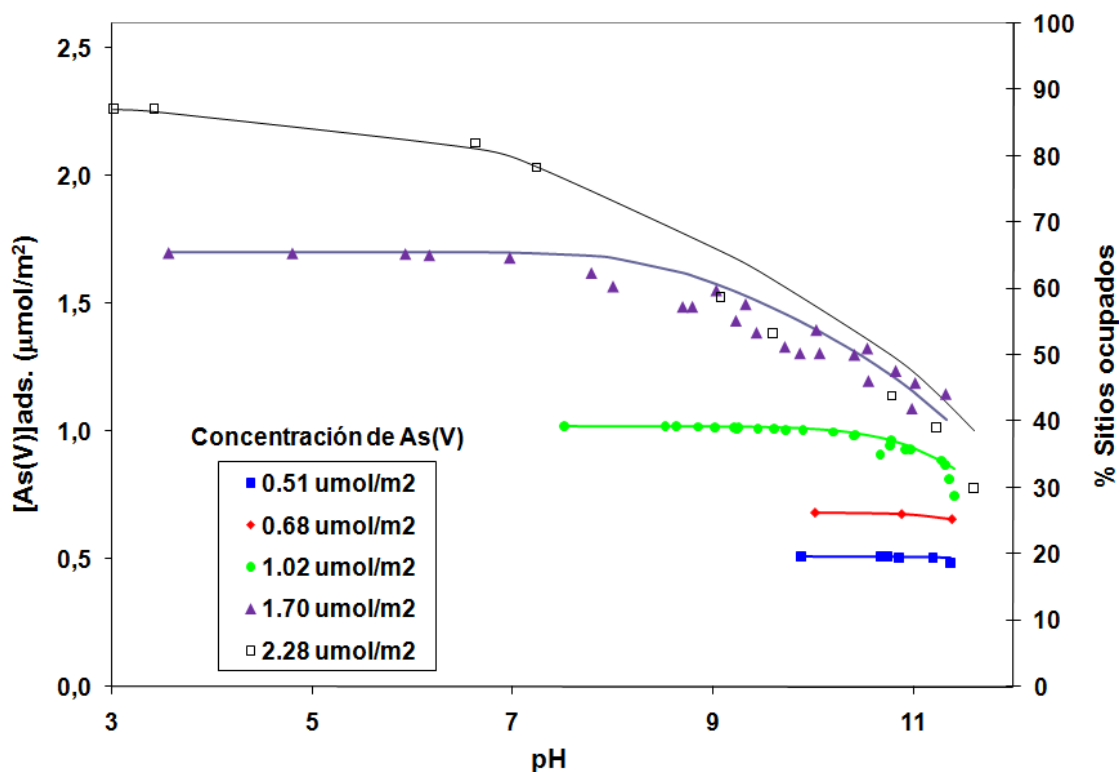
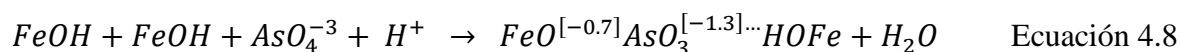


Figura 4.11. Perfiles de adsorción de As^{+5} para la goetita ideal GOE98 a cinco concentraciones iniciales de As^{+5} en sistemas con NaNO_3 0.1 M. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. Las concentraciones de As^{+5} fueron 0.5 mM para suspensiones de goetita de 10 g/L (cuadros), 5 g/L (círculos), y 3 g/L (triángulos); y 0.67 mM de As^{+5} para suspensiones de 10 g/L (diamantes) y 3 g/L (cuadros vacíos).

Los contornos de pH para concentraciones de As^{+5} total entre 0.51 y $2.28 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ sobre una goetita ideal de $98 \text{ m}^2/\text{g}$ (Fig. 4.11) se describieron muy bien por el modelo propuesto para una goetita ideal, utilizando una estequiometría sencilla (Ec. 4.7) en donde el enlace de hidrógeno se da en un sitio adyacente $>\text{FeOH}$. La distribución de carga resultante predicha por el modelo fue (Ec. 4.8):



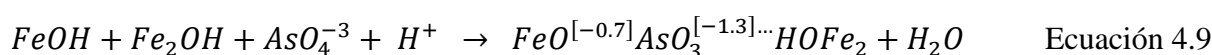
donde una carga de $-0.7e$ se ubica sobre el plano 0 y $-1.3e$ en el plano β .

Previamente Stachowics et al. (2006, 2008) mencionaron la necesidad de utilizar un complejo monoprotonado adicional para describir sus datos de adsorción. Esta contribución no fue necesaria para la modelación de los datos con el modelo aquí propuesto. El logaritmo de la constante de afinidad optimizada (K_{As}) desde la reacción representada por la ecuación 4.8 fue 21.67 (Tabla 4.6) y el porcentaje de sitios $>FeOH$ ocupados por el As^{+5} corresponde a un intervalo entre 20 y 87% del total de sitios $>FeOH$ (3.125 sitios/ nm^2), asumiendo que cada anión de arseniato ocupa dos sitios (Figs. 4.9b y 4.10a).

4.2.4.2. Sistema As^{+5} -goetita de ASE 71 m^2/g (GOE71 - Antelo et al., 2005)

En la figura 4.12 se muestran las modelaciones de las isotermas de adsorción de As^{+5} a pH 4.5, 7, 9 y 10 para este sistema. Esta preparación no se encuentra dentro del rango de las goetitas ideales, y por lo tanto mostrará contribuciones de los sitios $>FeOH$ de las caras (010) y (101) y $>Fe_2OH$ de la cara (010). Según el modelo propuesto, esta goetita muestra una contribución de 72.4% de (101) y 27.6% de (010), lo que se traduce en 5.97 sitios/ nm^2 totales reactivos hacia As^{+5} , de los cuales 4.71 sitios/ nm^2 son $>FeOH$ y 1.26 sitios/ nm^2 $>Fe_2OH$ (Tabla 4.5). De la figura 4.9b se observa que por cada sitio $>Fe_2OH$ (1.26 sitios/ nm^2) habrá el mismo número de sitios $>FeOH$ adyacentes disponibles para formar el complejo descrito por la ecuación 4.7, y el mismo número de sitios singularmente coordinados no reactivos, lo que nos da un total de 3.78 sitios/ nm^2 en la cara 010. Asumiendo que por cada molécula de As^{+5} adsorbida se ocupan dos sitios, con los 2.19 sitios/ nm^2 $>FeOH$ restantes en la cara 101 tendríamos una densidad molecular (Ms) menor [1.10 Molec. As^{+5}/nm^2 (Tabla 4.6)] que la del complejo formado en los $>FeOH$ y $>Fe_2OH$ (Ec. 4.7) (1.26 Molec. As^{+5}/nm^2).

De lo anterior se observa que a diferencia de lo que sucede en las preparaciones ideales en las cuales solo se forma el complejo de la ecuación 4.8, en las goetitas más reactivas se pueden presentar dos complejos diferentes (Ec. 4.8 y Ec. 4.9). Por lo tanto, se requirió que ambos complejos fueran incluidos para optimizar la modelación estos datos.



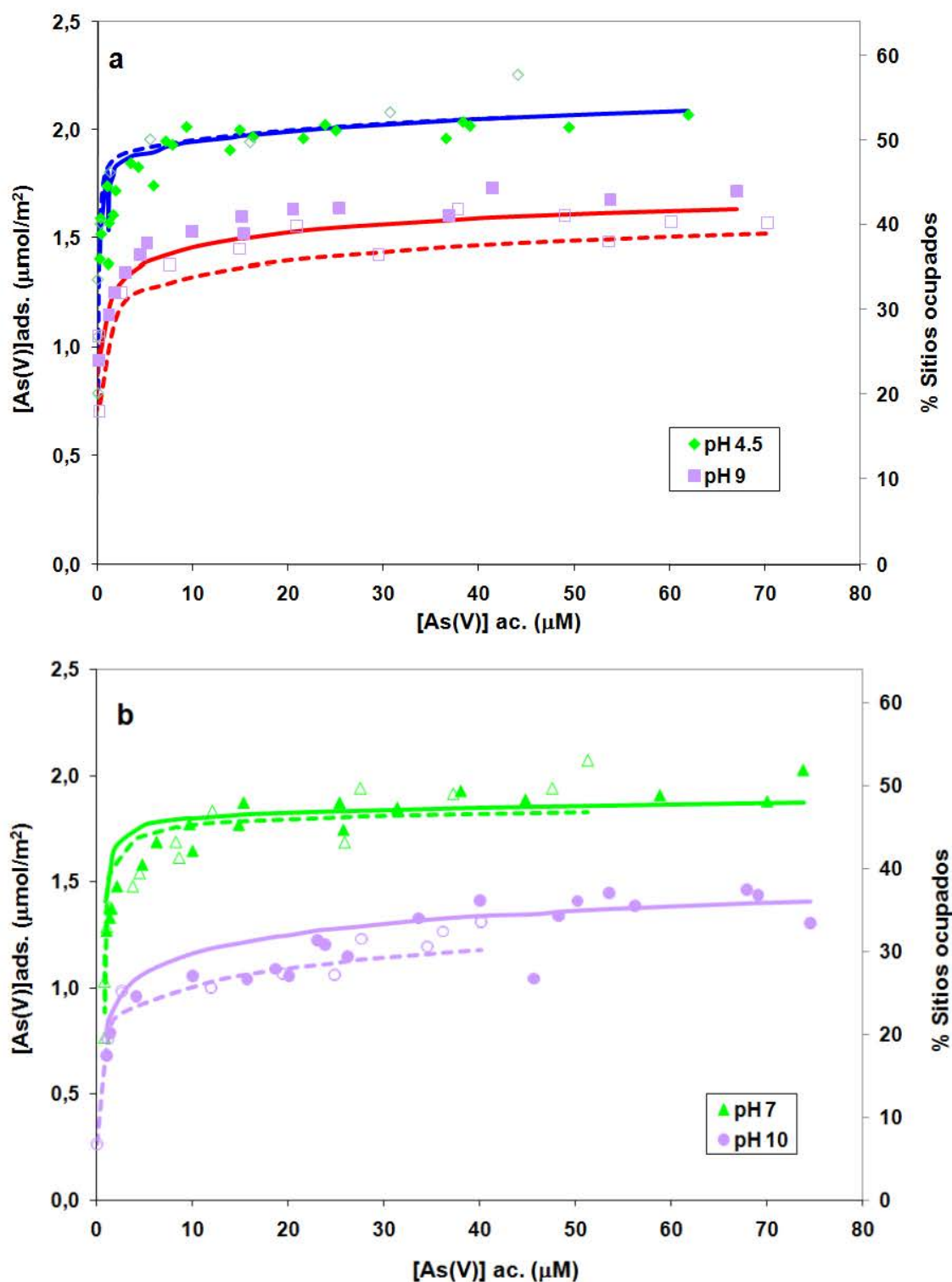
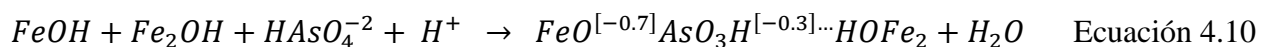


Figura 4.12. Isothermas de adsorción de As^{+5} para la goetita GOE71 (a) a pH 4.5 y 9 (b) a pH 7 y 10. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. La concentración de sólidos utilizada fue de 0.6 g/L. Los símbolos abiertos y las líneas punteadas representan los experimentos que fueron hechos a una I de 0.001 M con KNO_3 , y los símbolos y líneas completos a una I de 0.1 M con KNO_3 .

Los valores del logaritmo de las constantes de afinidad optimizadas para As^{+5} (K_{As}) fueron de 22.47 y 18.53 para los complejos con el puente de hidrógeno en los sitios $>FeOH$ y $>Fe_2OH$ (Ec. 4.8 y 4.9) respectivamente (Tabla 4.6). El valor de la segunda constante mostró que la afinidad de los grupos $>Fe_2OH$ por los enlaces de hidrógeno, es casi cuatro órdenes de magnitud menor que la de los grupos $>FeOH$. El modelo predice un pequeño efecto de la fuerza iónica en la adsorción de As^{+5} a valores de pH alcalinos, aunque este efecto se encuentra dentro de la variabilidad experimental de los datos a pH 4.5, 7 y 10 (Fig. 4.12a y b). Por lo tanto, sólo la isoterma experimental a pH 9 (Fig. 4.12a) confirma esta predicción del modelo. La ocupación de sitios $>FeOH$ muestra valores entre 35 y 55% cuando el pH disminuye de 10 a 4.5 (Fig. 4.12). Por lo tanto, se observa una menor ocupación de estos sitios en comparación al sistema anterior, en donde se alcanzaron valores cercanos al 90%. Debido a que el valor más alto de la constante fue para el complejo que ocupa dos sitios adyacentes $>FeOH$, éste fue el dominante cuando se modelaron los datos de adsorción, en donde el complejo con el puente de hidrógeno en el grupo $>Fe_2OH$ alcanzó tan solo entre 10 y 13% de contribución a valores de pH bajos y elevadas cantidades de As^{+5} adsorbido. Se utilizó un complejo protonado con la estequiometría de la ecuación 4.10, pero se encontró que su contribución fue despreciable a valores de $pH \geq 4.5$.



4.2.4.3. Sistema As^{+5} -goetita de ASE 54 m^2/g (GOE54 - Dixit y Hering, 2003)

En la figura 4.13 se muestran las modelaciones de los contornos de pH para la adsorción de As^{+5} de este sistema. Esta preparación muestra una contribución de 37.2% de la cara (101) y 62.8% de (010), lo que se traduce en 9.70 sitios/ nm^2 totales, 6.84 sitios/ nm^2 $>FeOH$ y 2.86 sitios/ nm^2 $>Fe_2OH$ (Tabla 4.5). En esta goetita, la contribución de la cara (010) fue mucho mayor que en la goetita anterior (27.6%), lo que resulta en una mayor M_s de sitios reactivos $>FeOH$ adyacentes a los $>Fe_2OH$ de la cara (010) [$M_s - 2.86$ molec. As^{+5}/nm^2] que la preparación anterior y que los sitios $>FeOH$ de la cara (101) para esta goetita [Tabla 4.6 - 0.56 molec. As^{+5}/nm^2]. Como consecuencia el complejo que se forma en la cara (010) (Ec. 4.9) tendrá una mayor importancia sobre la adsorción de As^{+5} en esta preparación. En la figura 4.13a se muestra la modelación de los datos de adsorción de arseniato a cuatro concentraciones de As^{+5} total entre

0.37 y 3.70 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Debido a que no se disponía de los datos de titulación ni del valor de pH_{PCCNP} para esta goetita, se utilizaron los parámetros de la goetita de referencia GOE50a (Van Geen et al., 1994) (Tabla 4.4, 4.5 y 4.6). A pesar de esto, se pudo modelar de manera aceptable la forma general de los contornos para esta preparación (Fig. 4.13a).

El valor obtenido para la constante de afinidad optimizada del complejo con el enlace de hidrógeno en el sitio $>\text{Fe}_2\text{OH}$ (Ec. 4.9, Fig. 4.10b) fue de 18.60, muy cercano al valor encontrado para el sistema GOE71 (Tabla 4.6) y el valor de la constante para el complejo que ocupa dos sitios $>\text{FeOH}$ fue de 21.47, el cual ajusta muy bien con el valor encontrado para GOE98. También se puede observar que a un pH menor de 4 el valor máximo de adsorción fue de 2.57 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, el cual corresponde solo a un 45% de ocupación por parte de los arseniatos de los sitios $>\text{FeOH}$ (Fig. 4.13a). Fue necesario incluir una pequeña contribución de un complejo protonado con el puente de hidrógeno en el sitio $>\text{Fe}_2\text{OH}$ (Ec. 4.10) para poder modelar los datos a valores de pH por debajo de 4.5 y altas concentraciones de As^{+5} . El valor del logaritmo de la constante de afinidad para este último complejo fue similar al encontrado cuando se utilizó con la preparación GOE71 (Tabla 4.6). Para el contorno de pH con un contenido de As^{+5} de 3.70 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Fig. 4.13a), a un valor de pH de 4.5 se estimó una concentración adsorbida experimental de 2.4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, la cual está ligeramente por encima del valor encontrado para la isoterma de GOE71 (2.2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$) al mismo valor de pH (Fig. 4.12a).

Una comparación de los contornos de esta preparación y los obtenidos con GOE98 a concentraciones de As^{+5} adsorbido similares (Fig. 4.13b) revela que para la preparación GOE54, la disminución en la adsorción de As^{+5} aparece a valores de pH menores que para GOE98. A pesar de que GOE54 presenta una mayor M_s total, debida a los sitios $>\text{FeOH}$ y Fe_2OH (2.86 molec. $\text{As}^{+5}/\text{nm}^2$), que GOE98 (1.563 molec. $\text{As}^{+5}/\text{nm}^2$), también tiene una menor M_s (0.565 vs 1.563 molec. $\text{As}^{+5}/\text{nm}^2$) debida a arseniatos unidos únicamente a sitios $>\text{FeOH}$ adyacentes (Ec. 4.8), por los cuales el As^{+5} es altamente afín. Debido a esto, la contribución de los complejos con el puente de hidrógeno sobre los grupos $>\text{Fe}_2\text{OH}$ (Ec. 4.9) a la adsorción total de As^{+5} decrece rápidamente con el pH (Fig. 4.13c) ya que el enlace de hidrógeno de los arseniatos tiene menos afinidad por estos sitios que por los $>\text{FeOH}$, lo que explica la disminución en la adsorción total de As^{+5} de GOE54 a valores de pH alcalino. Sin embargo, a valores bajos de pH los complejos representados por las ecuaciones 4.8 y 4.9 contribuyen de forma similar (Fig. 4.13c).

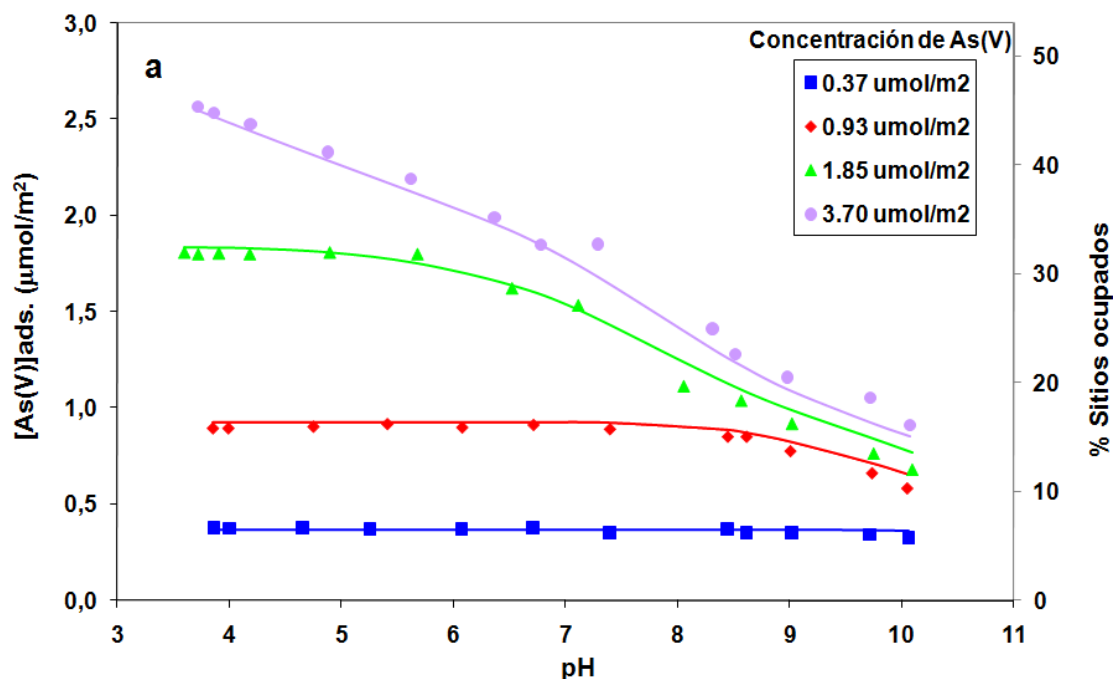


Figura 4.13a. Perfiles de adsorción de As^{+5} para la goetita GOE54 en NaClO_4 0.01 M a cuatro concentraciones iniciales de As^{+5} . Las concentraciones de As^{+5} fueron de 25, 35, 50 y 100 mM y la concentración de sólidos fue de 0.5 g/L. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6.

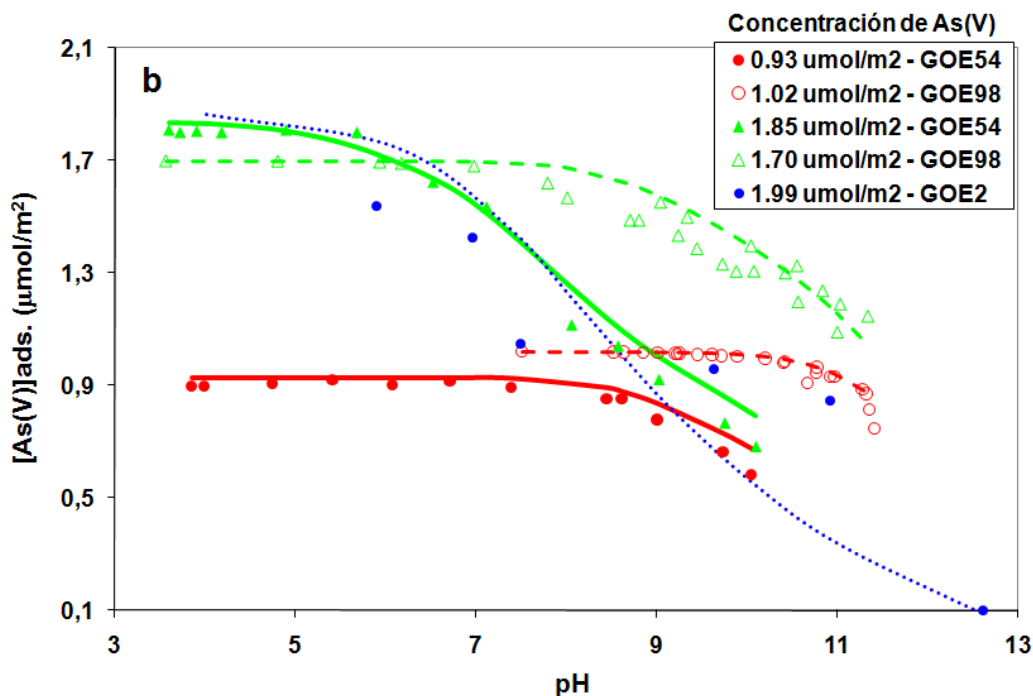


Figura 4.13b. Comparación de los perfiles de adsorción de As^{+5} de las goetitas GOE54, GOE98 y GOE2 (Giménez et al., 2007) a una I de 0.1 M y a dos concentraciones de As^{+5} similares. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6.

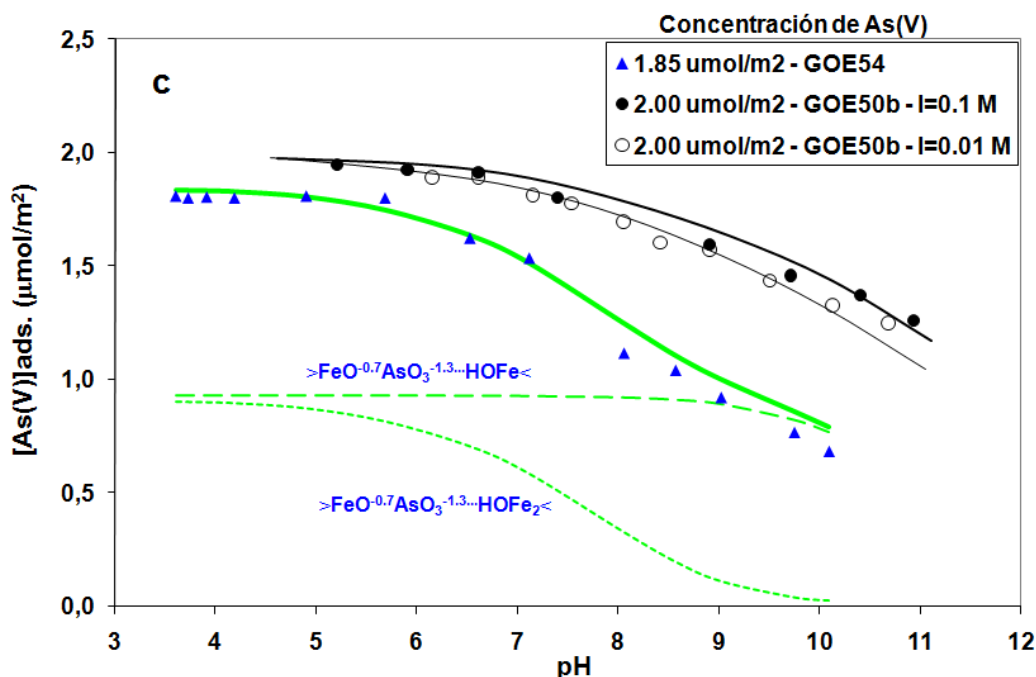


Figura 4.13c. Comparación de los perfiles de adsorción de As^{+5} de las goetitas GOE54 y GOE50b (Grossl y Sparks, 1995) a una I de 0.1 M y a una concentración similar de As^{+5} . Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. Las líneas punteadas muestran la modelación de la especiación superficial para GOE54.

Se modeló una isoterma de adsorción para la preparación GOE54 a pH 4, y se comparó con la isoterma a pH 4.5 de la preparación GOE71 (Fig. 4.14). La modelación ilustra la tendencia promedio entre los datos experimentales altamente dispersos de la preparación GOE54, y la contribución de los diferentes complejos en el comportamiento de adsorción de As^{+5} para esta preparación. La figura 4.14 muestra que el complejo protonado (Ec. 4.10) empieza a tener importancia a altas concentraciones de As^{+5} , aunque siempre está por debajo de las contribuciones de los complejos desprotonados (Ec. 4.8 y 4.9), y que la ocupación de sitios a altas concentraciones de As^{+5} cuando aún no se ha alcanzado el equilibrio, es del 55% de los sitios $>\text{FeOH}$ disponibles (Fig. 4.14). Se observa que la contribución del complejo con el puente de hidrógeno en los sitios $>\text{Fe}_2\text{OH}$ (Ec. 4.9) llega a ser más importante para GOE54 que el complejo con el enlace de hidrógeno en los sitios adyacentes $>\text{FeOH}$, a altas concentraciones de As^{+5} al equilibrio. La ligera pendiente positiva de esta isoterma es debida al comportamiento de este complejo (Ec. 4.9) y especialmente al complejo protonado cuando la cantidad de As^{+5} adsorbido aumenta.

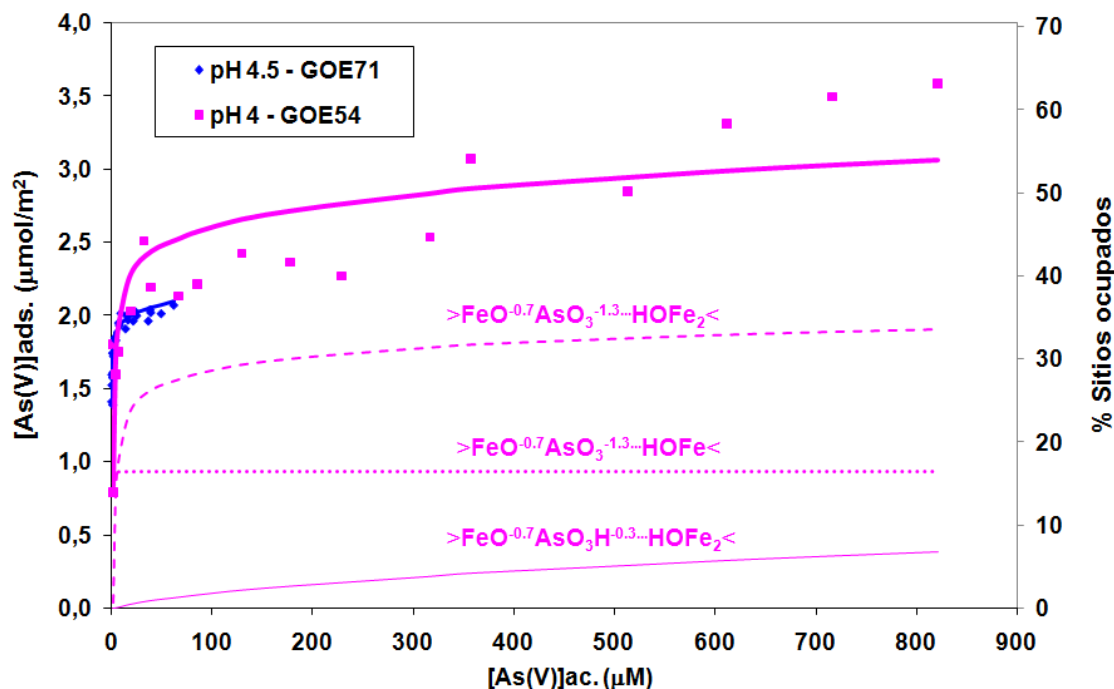


Figura 4.14. Comparación de las isothermas de adsorción de As^{+5} para las goetitas GOE54 a pH 4 en NaClO_4 0.01 M y para GOE71 a pH 4.5. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. La concentración de sólidos utilizada fue de 0.5 g/L. Las líneas punteadas muestran la modelación de la especiación superficial para GOE54. El segundo eje sólo aplica para los datos de GOE54.

4.2.4.4. Sistema As^{+5} -goetita de ASE 28 m^2/g (GOE28 - Gao y Mucci, 2001)

En la figura 4.15 se muestran las modelaciones de los contornos de pH para la adsorción de As^{+5} de este sistema a concentraciones de As^{+5} total entre 1.36 y 5.28 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Esta goetita muestra una contribución de 26.3% de la cara (101) y 73.7% de (010), lo que se traduce en 10.85 sitios/ nm^2 totales, 7.50 sitios/ nm^2 $>\text{FeOH}$ y 3.35 sitios/ nm^2 $>\text{Fe}_2\text{OH}$ (Tabla 4.5). En esta preparación, la contribución de la cara (010) está entre las más altas de todas las goetita estudiadas. Esta distribución de caras resulta en una mayor Ms de los sitios reactivos $>\text{FeOH}$ adyacentes a los $>\text{Fe}_2\text{OH}$ de la cara (010) [Ms – 3.35 molec. $\text{As}^{+5}/\text{nm}^2$] que las goetitas anteriores y que los sitios $>\text{FeOH}$ de la cara (101) [Tabla 4.5 - 0.40 molec. $\text{As}^{+5}/\text{nm}^2$]. Al igual que en el caso anterior, el complejo que se forma en la cara (010) (Ec. 4.9) tuvo una mayor importancia sobre la adsorción total de As^{+5} (Fig. 4.15).

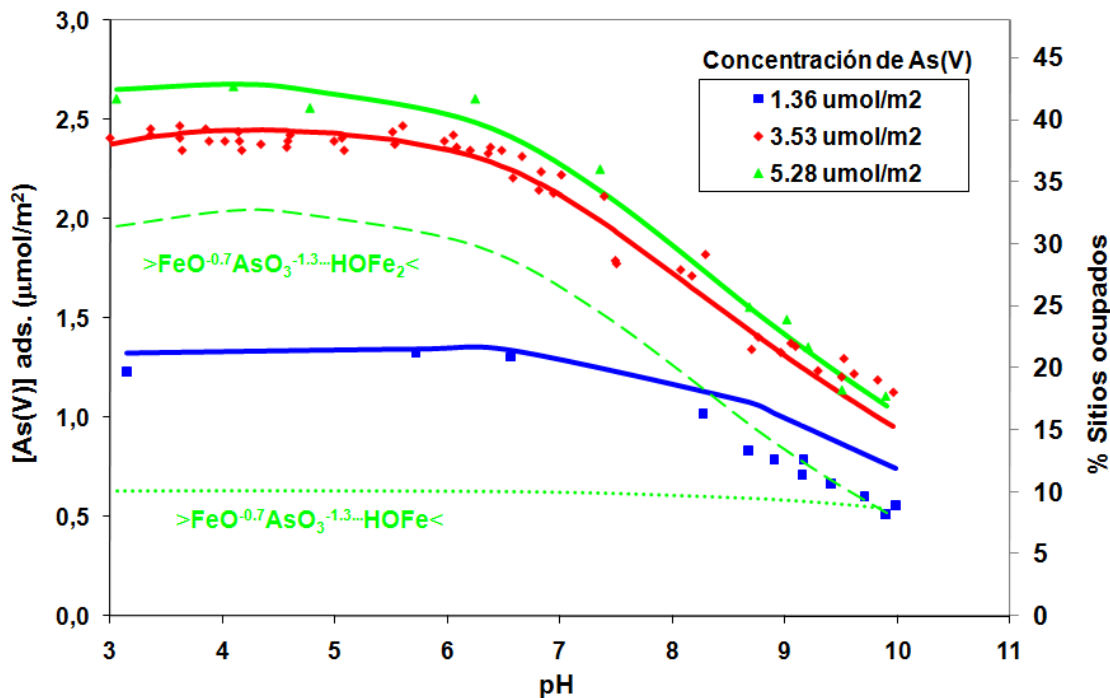


Figura 4.15. Perfiles de adsorción de As^{+5} para la goetita GOE28 en NaCl 0.7 M a tres concentraciones iniciales de As^{+5} . Las concentraciones de As^{+5} fueron de 8.8, 23 y 34 mM y la concentración de sólidos fue de 0.5 g/L. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. Las líneas punteadas muestran la modelación de la especiación superficial para la concentración de 5.28 mmol/m^2 .

En este sistema se utilizó una solución de NaCl 0.7 M como electrolito para simular la fuerza iónica de ambientes marinos. A pesar de utilizar una fuerza iónica mucho más elevada que en los sistemas anteriores, se obtuvieron buenas modelaciones de los perfiles de pH para las concentraciones de As^{+5} mayores, pero fue menos exacta para los datos experimentales de la concentración más baja a valores de pH alcalino (Fig. 4.15). El valor optimizado de la constante de afinidad con el puente de hidrógeno sobre los grupos $>\text{Fe}_2\text{OH}$ fue un poco mayor ($\text{Log}K = 20.01$) que los valores obtenidos para los sistemas anteriores (Tabla 4.6). El valor máximo de adsorción de As^{+5} a un valor de pH de 4 alcanzó valores de 2.7 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ a una concentración de As^{+5} de 5.28 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ y de 2.4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ a una de 3.53 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Fig. 4.15). A pesar de la fuerte competencia esperada por la elevada concentración de los iones Cl^- del electrolito (0.7 M), el último valor es similar al Γ de As^{+5} encontrado anteriormente para una concentración de As^{+5} similar (GOE54 – Fig. 4.13a). Los valores de As^{+5} adsorbido corresponden a 43 y 39% de los sitios reactivos $>\text{FeOH}$ ocupados respectivamente. La contribución del complejo protonado (Ec. 4.10) fue despreciable en este sistema.

4.2.4.5. Sistema As^{+5} -goetita de ASE 44 m^2/g (GOE44 - Manning y Goldberg, 1996)

Para esta preparación no se dispuso de los datos de titulación, solo se tuvo el valor del punto isoeléctrico (PIE) a $pH = 8.7$ en $NaCl$ 0.1 M. por lo tanto, para modelar los contornos de pH de esta goetita, se utilizaron los datos de distribución de caras y las constantes de afinidad de electrolito de la goetita de referencia de ASE 40 m^2/g (Lutzenkirchen et al., 2002, 2008) (Tablas 4.4 y 4.5). En la figura 4.16 se muestran las modelaciones de los contornos de pH para la adsorción de As^{+5} de este sistema a concentraciones de As^{+5} total de 1.22 y 2.43 $\mu mol/m^2$. Esta goetita muestra una contribución de 42.7% de la cara (101) y 57.3% de (010), lo que se traduce en 9.12 sitios/ nm^2 totales, 6.51 sitios/ nm^2 $>FeOH$ y 2.61 sitios/ nm^2 $>Fe_2OH$ (Tabla 4.5). Al igual que en las demás goetitas no ideales, la distribución de caras de esta preparación resulta en una mayor Ms de los sitios reactivos $>FeOH$ adyacentes a los $>Fe_2OH$ de la cara (010) [$Ms - 2.61$ molec. As^{+5}/nm^2] que los sitios $>FeOH$ de la cara (101) [Tabla 4.5 - 0.645 molec. As^{+5}/nm^2]. Sin embargo contrario a lo que sucedió con GOE28, a la concentración de arseniato de 2.43 $\mu mol/m^2$

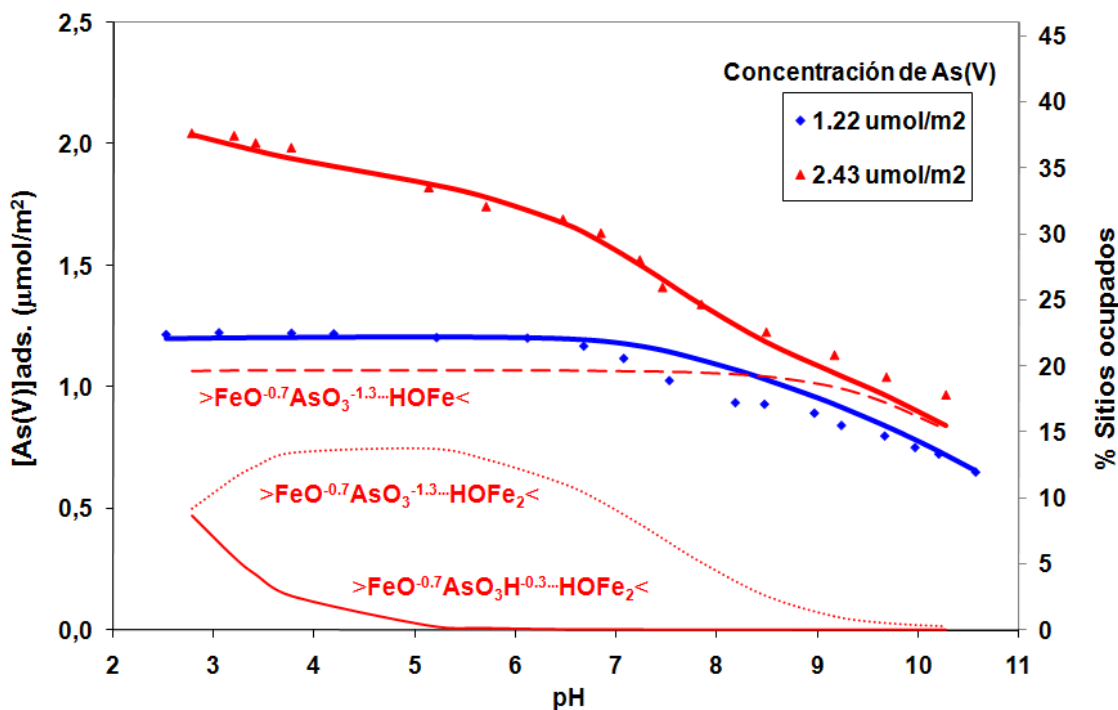


Figura 4.16. Perfiles de adsorción de As^{+5} para la goetita GOE44 en $NaCl$ 0.1 M a dos concentraciones iniciales de As^{+5} . Las concentraciones de As^{+5} fueron de 133 y 266 mM y la concentración de sólidos fue de 2.5 g/L . Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. Las líneas punteadas muestran la modelación de la especiación superficial para la concentración de 2.43 $mmol/m^2$.

el complejo que se forma en la cara (010) (Fig. 4.16) tiene una menor importancia sobre la adsorción total de As^{+5} . A pesar de esta incongruencia, los datos de adsorción de los contornos de pH a las dos diferentes concentraciones de As^{+5} se modelaron bien para este sistema (Fig. 4.16). Los valores optimizados de las constantes de afinidad fueron menores que en los otros sistemas (Tabla 4.6). La concentración de arseniato de $2.43 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ produjo un valor máximo de As^{+5} adsorbido de $2.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ al valor de pH más bajo del experimento (Fig. 4.16), y representó una ocupación del 37% de los sitios $>\text{FeOH}$.

El complejo protonado mostró una contribución importante a valores de pH por debajo de 5 para la concentración de $2.43 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, pero el complejo con el puente de hidrógeno sobre el sitio adyacente $>\text{FeOH}$ dominó la adsorción a través de todo el intervalo de pH.

4.2.4.6. Sistemas As^{+5} -goetitas de ASE 50, 27, 12 y $2 \text{ m}^2/\text{g}$ (GOE50b - Grossl y Sparks, 1995; GOE27 – Zhang y Stanforth, 2005; GOE12 – Mamindy-Pajany et al., 2009; y GOE2 – Giménez et al., 1996)

Para estas goetitas no se dispuso de los datos de titulación, ni del valor del pH_{PCCNP} . Por lo tanto, para modelar los contornos de pH de estas goetitas, se utilizaron los valores promedio de las constantes de afinidad de electrolito de las preparaciones en las que se utilizaron soluciones de NO_3^- y ClO_4^- como electrolito (Tablas 4.5 y 4.6).

En la figura 4.13c se muestran las modelaciones de los contornos de pH para la adsorción de $\text{As}(\text{V})$ del sistema GOE50b (Grossl y Sparks, 1995) a concentraciones de As^{+5} de $2.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ a valores de I de 0.01 y 0.1 M, ajustadas con NaClO_4 . La modelación de este sistema se hizo considerando la distribución de caras del sistema GOE71 (Tabla 4.5) debido a que con la distribución de los sistemas GOE50a y GOE54 no se produjo un ajuste adecuado de los datos a pesar de tener valores de ASE similares. Sin embargo, se observa una muy buena modelación de los datos, incluyendo un pequeño efecto positivo con el aumento de la fuerza iónica (Fig. 4.13c).

Por otro lado, cuando se compararan los datos experimentales de las preparaciones GOE54 y GOE50b a concentraciones similares de As^{+5} (Fig. 4.13c), se observa que para GOE50b, la disminución en la adsorción de As^{+5} aparece a valores de pH mayores que para GOE54. Esto es parecido a lo que se vio cuando se comparó el comportamiento de adsorción de GOE54 con el de GOE98 (Fig. 4.13b), y en este caso se debe a que en el sistema GOE50b existe una mayor M_s de los complejos con el puente de hidrógeno en los sitios adyacentes $>\text{FeOH}$ (Ec.

4.8) que en el sistema GOE54 (Tabla 4.6). En la figura 4.17a se muestran las modelaciones de los contornos de pH del sistema GOE27 a concentraciones de As^{+5} total entre 0.785 y 10.92 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Se obtuvo una buena modelación de los datos experimentales para esta preparación, utilizando contribuciones similares de las caras (101) (55.0%) y (010) (45.0%), mientras que para los sistemas GOE2 y GOE12 las contribuciones de la cara (101) fueron muy bajas, 3.5 y 10% respectivamente (Tabla 4.5). Dada la falta de datos de caracterización para estas preparaciones, las modelaciones alcanzadas fueron satisfactorias (Figs. 4.13b y 4.17b y c). En la figura 4.17c se ilustra la comparación del comportamiento de adsorción de GOE71 y GOE2. Es de notarse que la goetita de origen natural GOE2 muestre un comportamiento de adsorción que es más parecido al de la preparación GOE54 que al observado por ejemplo por la goetita ideal GOE98 (Fig. 4.13b). Aunque los datos experimentales son dispersos, se pudo hacer una simulación promedio con el modelo propuesto solamente asumiendo una muy alta contribución de la cara reactiva (010) (Tabla 4.5 - 90%). También, se observó una mayor capacidad de adsorción en la isoterma de la preparación GOE2 a pH 7.5 que en la de GOE71 a pH 7 (Fig. 4.17c). Los datos están nuevamente dispersos pero el modelo propuesto muestra un comportamiento que se encuentra sobre una tendencia promedio.

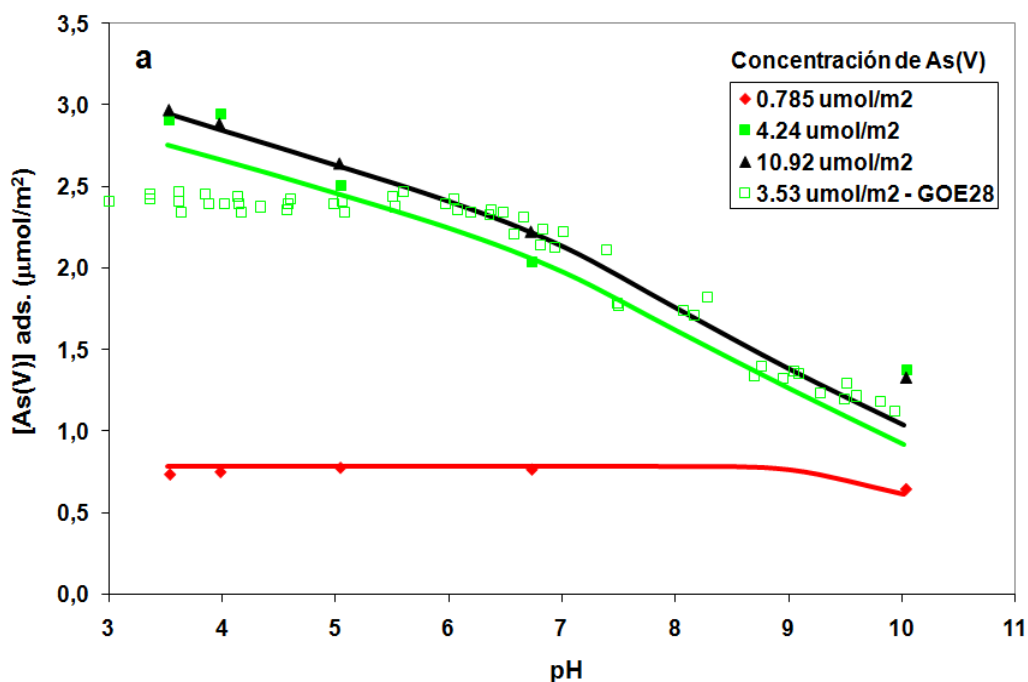


Figura 4.17a. Perfiles de adsorción de As^{+5} para la goetita GOE27 en NaNO_3 0.001 M a tres concentraciones iniciales de As^{+5} . Las concentraciones de $\text{As}(\text{V})$ fueron de 5.3, 28.6 y 73.7 mM y la concentración de sólidos fue de 0.25 g/L. Se muestra un perfil de GOE28 para comparar. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4 y 4.5.

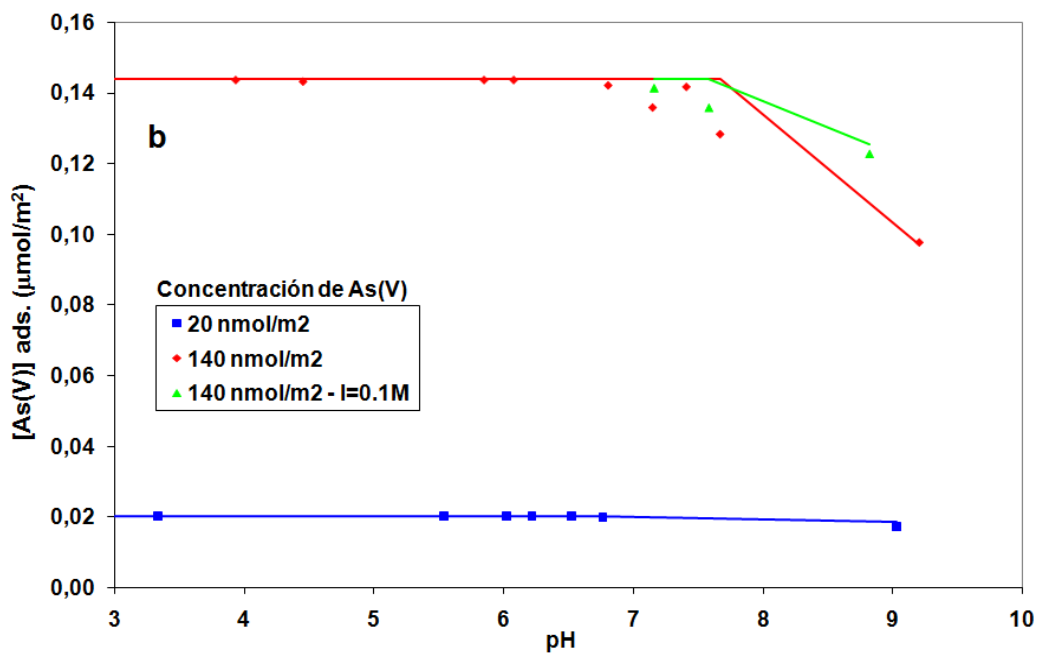


Figura 4.17b. Perfiles de adsorción de As^{+5} para la goetita GOE12 en NaNO_3 0.01 M a dos concentraciones iniciales de As^{+5} . Las concentraciones de As^{+5} fueron de 70 y 500 mg/L y la concentración de sólidos fue de 4 g/L. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4 y 4.5.

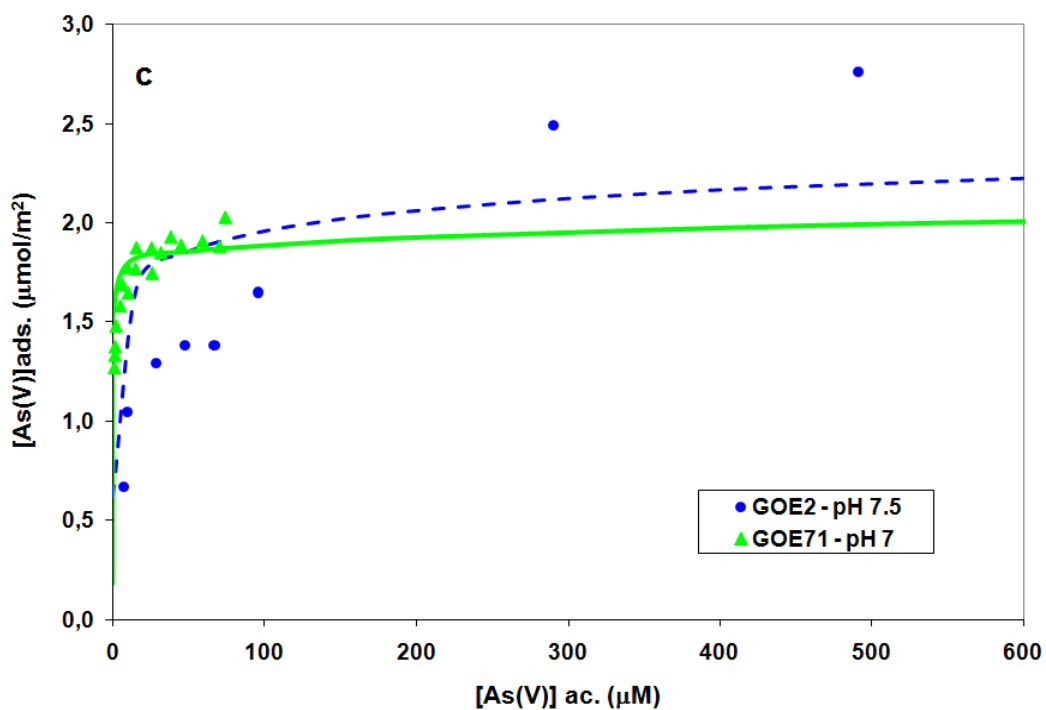


Figura 4.17c. Comparación de las isothermas de adsorción de las goetitas GOE2 a pH 7.5 en NaNO_3 0.1 M y GOE71 a pH 7. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas denotan las simulaciones utilizando los parámetros de las tablas 4.4 y 4.5. La concentración de sólidos utilizada fue de 0.25 g/L.

Los resultados obtenidos para estos sistemas de goetitas revelan que el ASE no puede ser utilizada como único factor para la predicción de parámetros cuantitativos de adsorción, ya que la distribución de caras óptima estimada para estos sistemas difiere significativamente de las que fueron calculadas para otros sistemas con valores de ASE similares.

4.2.5. Comportamiento general en la adsorción de As^{+5}

Se hizo la comparación de cinco isothermas de adsorción de As^{+5} simuladas a bajos valores de pH utilizando los parámetros obtenidos con el modelo propuesto (Fig. 4.18a, Tabla 4.6), con el fin de establecer una comparación entre las cantidades de As^{+5} retenido predichas para diferentes goetitas y datos experimentales disponibles de la literatura. Desde la figura 4.18a se puede observar que aunque el comportamiento de adsorción muestra una tendencia opuesta con el ASE, las diferencias en las capacidades de retención no son grandes. Por ejemplo, entre las preparaciones de mayor y menor adsorción GOE28 y GOE71 a una concentración de As^{+5} en solución de 600 μM , la variación es de tan solo 1.1 $\mu mol/m^2$.

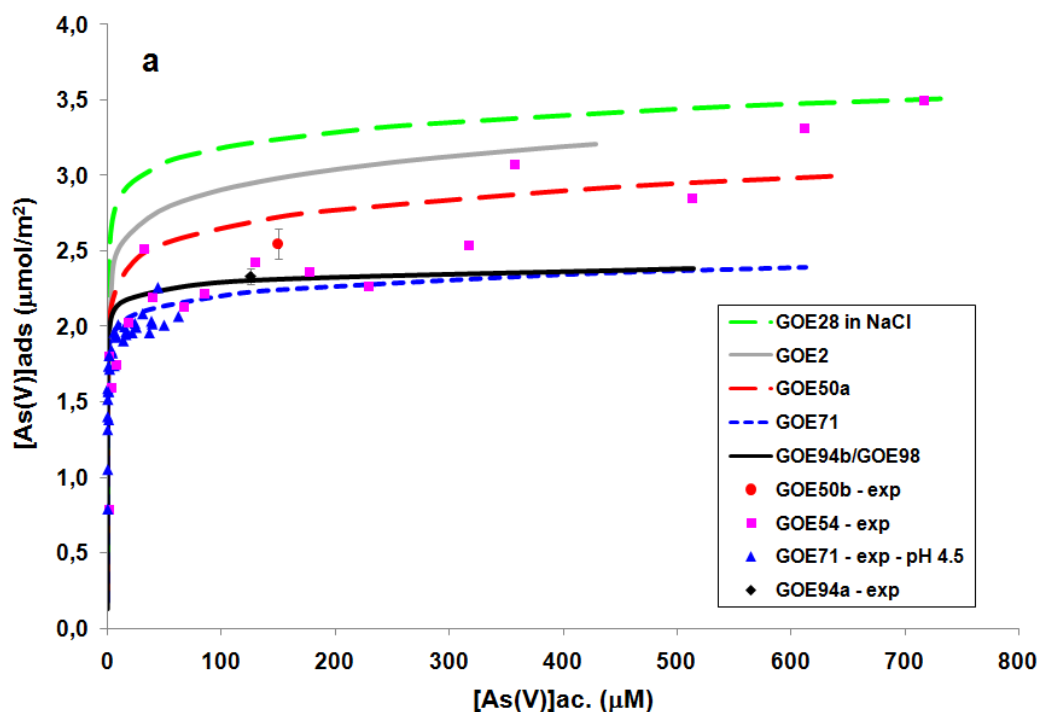


Figura 4.18a. Isothermas de adsorción de As^{+5} predichas a pH 4 para cinco goetitas diferentes en $NaClO_4$ y su comparación con datos experimentales disponibles.

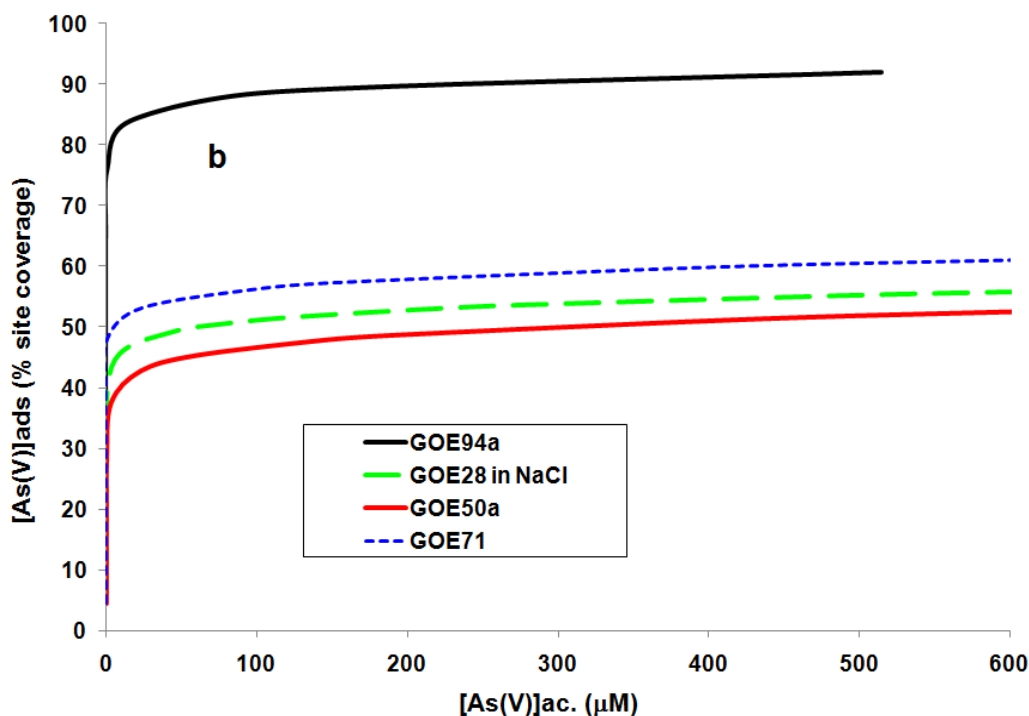


Figura 4.18b. Isothermas de adsorción de As^{+5} predichas a pH 4 para cuatro goetitas diferentes normalizadas por sitios $>\text{FeOH}$ ocupados.

El modelo predice altas capacidades de adsorción de As^{+5} cuando se presenta una densidad considerable de grupos $>\text{FeOH}$ adyacentes a otros $>\text{FeOH}$ (Ec. 4.8) como por ejemplo en las goetitas ideales (Tabla 4.6), pero lo que se observa es un incremento en la densidad de los grupos $>\text{FeOH}$ adyacentes a otros $>\text{Fe}_2\text{OH}$ (Ec. 4.9) mientras que la cantidad de sitios $>\text{FeOH}$ disminuye, llegando en ocasiones a ser muy evidente a bajos valores de pH (Fig. 4.14). Sin embargo, el complejo de As^{+5} con el puente de hidrógeno sobre los grupos $>\text{Fe}_2\text{OH}$ (Ec. 4.9) muestra una afinidad casi tres órdenes de magnitud menor que los complejos con el enlace de hidrógeno en los grupos $>\text{FeOH}$ (Ec. 4.8, Tabla 4.6), y debido a esto su contribución en la adsorción total disminuye con mayor rapidez cuando el pH aumenta (Fig. 4.13c, 4.15 y 4.16). No se obtuvo un valor de adsorción constante en las isothermas más que para las preparaciones GOE94 y GOE98, debido a la contribución del complejo protonado, la cual se incrementa progresivamente cuando la concentración total de As^{+5} aumenta (Fig. 4.14).

Cuando las cantidades de As^{+5} adsorbido se graficaron como el porcentaje de sitios $>\text{FeOH}$ ocupados, se pudieron apreciar mejor las diferencias entre las isothermas de las goetitas no ideales GOE71 y GOE50a, debidas a la presencia del complejo con el puente de hidrógeno en los sitios $>\text{Fe}_2\text{OH}$ adyacentes de menor afinidad pero de mayor densidad molecular. Para las

goetitas ideales GOE98 y GOE94 el modelo propuesto predice una ocupación del 92% de los sitios $>\text{FeOH}$ a un pH de 4 y este porcentaje tan alto de ocupación es debido a que todos los sitios $>\text{FeOH}$ de estas preparaciones son reactivos hacia arseniato, mientras que para las goetitas no ideales se encuentra por debajo del 60% ya que solo la mitad de los sitios FeOH en la cara (010) son reactivos hacia As^{+5} (Figs. 4.10b y 4.18b). Sin embargo, el comportamiento basado en la ocupación de sitios es más congruente para este último grupo de preparaciones que cuando se hace la normalización por ASE (Fig. 4.18a vs b).

Loring et al. (2009) reportaron mediante espectroscopia de infrarrojo, evidencias de la presencia de un complejo de arseniato monodentado en tres estados de protonación diferentes dependiendo del pH de las suspensiones de la goetita: un complejo no protonado a altos valores de pH (≥ 10), uno monoprotonado a un pH cercano a la neutralidad (≈ 6.5), y uno doblemente protonado a pH bajos (≤ 3). En el modelo aquí propuesto y en algunos trabajos previos (Antelo et al., 2005; Stachowicz et al., 2006), sólo se identificó un complejo protonado (Ec. 4.10) adicional al dominante de As^{+5} desprotonado (Ec. 4.8 y 4.9), cuya contribución en la adsorción total de arseniato resultó ser menor en comparación con el complejo desprotonado.

Desde los resultados obtenidos, existe la posibilidad de que los complejos reportados por Loring et al. (2009) pudieran ser los tres complejos con los que se describió el comportamiento de adsorción de arseniato en los sistemas As^{+5} - goetita de este trabajo: el complejo no protonado sobre los sitios $>\text{FeOH}$ adyacentes en la cara (101) a altos valores de pH (Fig. 4.8a, Ec. 4.8), el no protonado sobre los sitios $>\text{Fe}_2\text{OH}$ en la cara (010) a pH cercanos a la neutralidad (Fig. 4.8b, Ec. 4.9), y el protonado sobre los sitios $>\text{Fe}_2\text{OH}$ en la cara (010) a bajo pH (Ec. 4.10), los cuales muestran importantes contribuciones en regiones de pH similares a las que fueron descritas por Loring et al. (2009) (ver por ejemplo la figura 4.16 para GOE44). Es de notarse que en las evidencias antes mencionadas, la banda IR de absorción que aparece cerca de 815 cm^{-1} , la cual fue asignada por estos investigadores al complejo no protonado, no desaparezca en todo el rango de pH estudiado. Este complejo podría corresponder al complejo no protonado de alta afinidad que se forma sobre los grupos $>\text{FeOH}$ adyacentes en la cara (101) (Fig. 4.16).

4.3 Magnetita

4.3.1 Caracterización

4.3.1.1 Composición química

En la tabla 4.8 se presentan los valores del contenido total de Fe de las cinco muestras de magnetita natural (996, 910, 948, 963 y 948-fina) y las dos sintéticas (<5 μm y <50 nm). Los porcentajes de Fe encontrados, los cuales estuvieron entre 68.4 y 71.5% para las muestras naturales y 69 y 71.8% para las comerciales, están muy cerca del valor reportado para magnetita sintética de 68.84% (Yu et al., 2006) y del valor teórico calculado por estequiometría de 72.4%. Los valores ligeramente inferiores al teórico pueden ser atribuidos principalmente a las impurezas insolubles (en HCl concentrado) que varían entre 1.9 y 4.9%, muy probablemente compuestos por residuos de precursores de aluminosilicatos presentes en las muestras naturales; mientras que en las sintéticas, puede deberse a la presencia de moléculas de agua adsorbidas en la superficie de las partículas de magnetita (Yu et al., 2006). El contenido de otros metales solubles en HCl, principalmente Ca, Al y Mg fue despreciable.

Tabla 4.8. Área superficial específica (ASE), tamaños de partícula/cristalita obtenidos mediante la ecuación de Debye Scherrer, puntos isoeléctricos y contenidos de hierro e impurezas de las muestras de magnetita.

Parámetro	Muestras						
	996	910	948	963	948-fina	<5 μm	<50 nm
ASE (m^2/g)	1.4	1.4	3.0	2.1	7.6	7.3	39.3
Tamaño de partícula (nm)	52	50	48	50	39	41	20
Punto isoeléctrico (PIE)	< 2.0	< 2.0	3.1	4.2	4.2	6.2	6.7
Contenido de Fe (%)	68.9	69.6	71.5	71.2	68.4	71.8	69.0
Impurezas insolubles (%)	2.7	4.9	1.9	2.5	3.5	0.0	0.0

4.3.1.2 DRX

Los patrones de difracción de las muestras de magnetita se presentan en la figura 4.19. Al comparar los picos de la figura con los datos de difracción reportados para magnetita en la base de datos del Comité Mixto sobre los Estándares de Difracción de Polvo [Joint Committee on

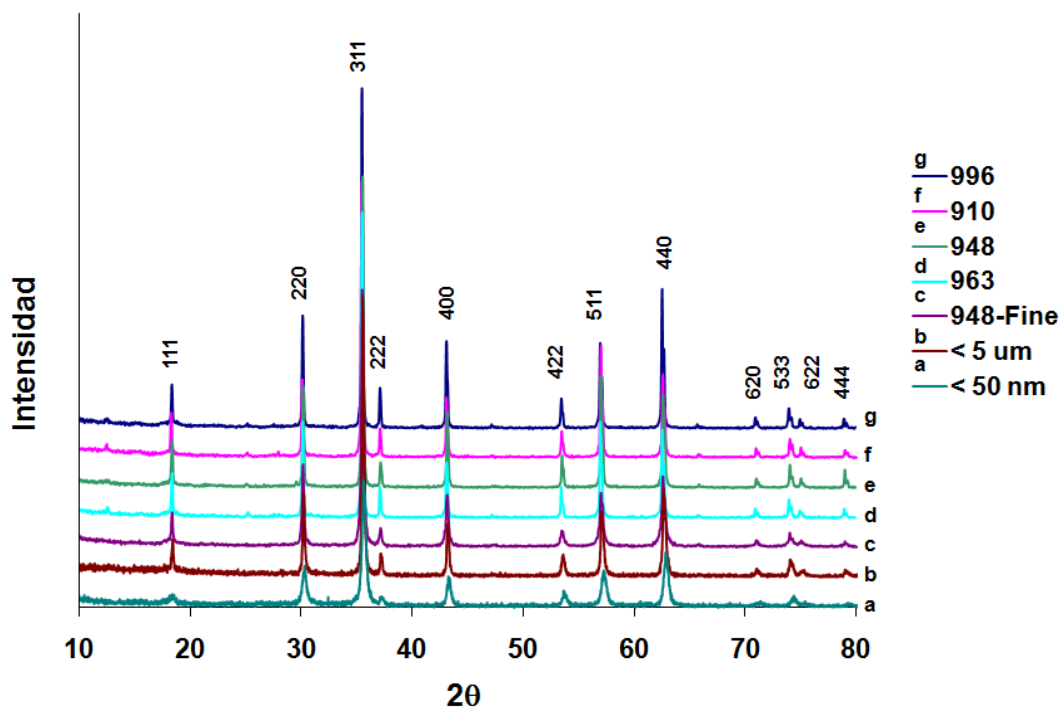


Figura 4.19. Patrones de difracción de las muestras de magnetita.

Powder Diffraction Standards (JCPDS)] (Cornell y Schwertmann, 1996; Sun et al., 1998; Yu et al., 2006) se observa que todas las muestras están compuestas principalmente por magnetita puesto que no se identificaron picos adicionales correspondientes a otras fases (como por ejemplo goetita y hematita) lo que confirma la elevada pureza de los materiales investigados. Los patrones de difracción de la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que es la fase oxidada de la magnetita, son casi idénticos debido a que las dos fases tienen una estructura cristalina análoga de espinela inversa cúbica y una diferencia muy pequeña entre sus valores de constantes de red (0.839 nm para magnetita y 0.835 nm para maghemita), lo que resulta en un movimiento de los picos de difracción de la fase oxidada a valores de 2θ ligeramente mayores (Cornell and Schwertmann, 1996; Sun et al., 1998; Sun et al., 2004; Chen et al., 2005; Tombacz et al., 2007), pero difíciles de distinguir experimentalmente. Por lo tanto, la identificación de estas dos fases en muestras en las cuales ellas coexistan será difícil debido una ligera superposición entre sus picos de difracción. Por esta razón se hizo necesario realizar un análisis adicional mediante espectroscopia Raman de superficie, dado que la oxidación se dará inicialmente en la superficie, y cuyos resultados se presentan en la siguiente sección.

Desde la gráfica (Fig. 4.19) también se puede decir que las 5 magnetitas naturales y la de $<5 \mu\text{m}$ sintética son altamente cristalinas ya que tienen picos estrechos e intensos, mientras que la muestra $<50 \text{ nm}$ tiene picos estrechos de menor intensidad, típicos de cristales pequeños generalmente de tamaños nanométricos ($\leq 100 \text{ nm}$).

4.3.1.3 Mediciones superficiales

4.3.1.3.1 MEB – DDX

El análisis elemental superficial por MEB – DDX de todas las muestras se presenta en la tabla 4.9, y el término “Spot No” enumera los micro-sitios independientes que se analizaron para cada una de ellas. Los resultados revelan que las muestras están compuestas principalmente de Fe como era de esperarse, pero también se encontraron cantidades variables de Al (0.3 – 40%) tanto en las muestras naturales como en las sintéticas, siendo el aluminio el único elemento encontrado como impureza en éstas últimas. Las muestras natural y comercial de menor tamaño tienen las cantidades más bajas de Al, la 948-fina tiene entre 1.5 y 4.8%, mientras que la $<50 \text{ nm}$ está entre 0 y 4%. Siguiendo en frecuencia está el Si, el cual se encontró en todas las muestras naturales (0 – 58%) y el Ca del cual solo se tuvo cantidades apreciables de hasta 60 y 86% en algunos de los puntos analizados en las muestras 996 y 910, probablemente debido a la presencia de impurezas de carbonatos de Ca. Otras impurezas menores encontradas incluyen K, Mg, Mn, Na, y S (Tabla 4.9).

Los altos contenidos de Al y Si pueden estar relacionados con impurezas del aluminosilicato bertierina $[\text{Y}_6\text{Z}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8, \text{Y}=\text{Fe}^{+2}, \text{Mg}, \text{Fe}^{+3} \text{ Al}; \text{Z}=\text{Si}, \text{Al}, \text{Fe}^{+3}]$, que es el material desde el cual las magnetitas naturales se formaron (Rivas et al., 2006, 2009).

4.3.1.3.2 Mediciones por espectroscopia Raman superficial

Los espectros Raman de las muestras de magnetita se presentan en la figura 4.20. Este análisis fue realizado con el fin de dilucidar la presencia de alguna otra fase que pudo no haber sido detectada por DRX en la superficie de las muestras de magnetita. Esto puede ser posible ya que el Fe^{+2} de los sitios octaédricos de la magnetita tiende a oxidarse en presencia de oxígeno

Tabla 4.9. Mediciones de MBE/EDX (% peso)*

Muestra 996									
Spot No.	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	S	Na	Fe
1		4.2							95.8
2		5.5							94.5
3		5.0							95.0
4		10.9			9.3				79.8
5		12.6			4.0				83.4
6		1.5							98.5
7		1.8							98.2
8		2.1	2.2						95.7
9	0.9	1.9	2.3						94.9
10		1.6							98.4
11		2.4							97.6
12		2.2	1.5						96.3
13		1.4	1.1		86.0				11.4
14		12.1							87.9
15	1.6	4.3	14.0	2.6					77.5
16	5.1	6.4	25.9	1.5		2.2			58.9
17		1.0	1.4		84.8				12.7
18		9.1							90.9
19		6.6							93.4
Muestra 910									
1		4.3	0.5						95.2
2		12.4							87.6
3		23.2							76.8
4		40.1							59.9
5		31.5							68.5
6									100.0
7		11.1							88.9
8		2.4	0.8						96.8
9		1.5			59.0				39.5
10		5.9							94.1
11		1.8	0.8						97.4
12		1.1	1.4						97.5
13		1.9							98.1
14		15.6	58.1					4.8	21.5
15		8.2							91.8
Muestra 948									
1		6.2	1.9						91.9
2		1.6	0.9						97.5
3		3.4	1.4						95.2
4		0.9							99.1
5		0.3	0.4						99.3
6		9.0	3.0						88.0
7		5.3	2.4						92.3

Tabla 4.9. Continuación

Muestra < 5 μm (Continuación)									
Spot No.	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	S	Na	Fe
5		5.4							94.6
6		1.3							98.7
7		1.3							98.7
8		1.9							98.1
9		4.8							95.2
10		3.8							96.2
11		1.2							98.8
12		3.4							96.6
13		6.6							93.4
Muestra < 50 nm									
1									100.0
2									100.0
3		3.4							96.6
4									100.0
5									100.0
6									100.0
7		4.4							95.6
8		3.8							96.2
9									100.0
10									100.0
11									100.0
12		2.4							97.6
13									100.0

*Los porcentajes calculados de los elementos no incluyen el oxígeno ya que este no puede ser detectado por esta técnica.

dependiendo de las condiciones de humedad del medio y puede transformarse en otros óxidos de Fe(III) como maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) o hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La identificación de las fases presentes se hizo comparando la posición e intensidad de los picos Raman que aparecen en las muestras contra los de compuestos estándar de hierro previamente reportados (Froment et al., 2008).

A pesar de la exposición prolongada de las magnetitas naturales al oxígeno del aire, la gran mayoría de las partículas analizadas (tres a seis por muestra) mostraron exclusivamente la presencia de esta fase en su superficie, como se puede observar en los espectros Raman tomados de una de las partículas de las muestras 996, 910 y 963 (Figs. 4.20a, c y e, Tabla 4.10). No se detectó la presencia de maghemita en ninguna de las muestras estudiadas pero sí ocasionalmente la de goetita en la muestra 996 (Fig. 4.20b) y de hematita en la 948 (Fig. 4.20d). Esta última fase fue muy común en las muestras natural 948-fina y sintéticas <5 μm y <50 nm de menor tamaño,

pero esto puede ser un resultado inducido por la elevada potencia (3.2mW) de la fuente láser sobre las partículas pequeñas ocasionando la oxidación o deshidratación de la superficie de la

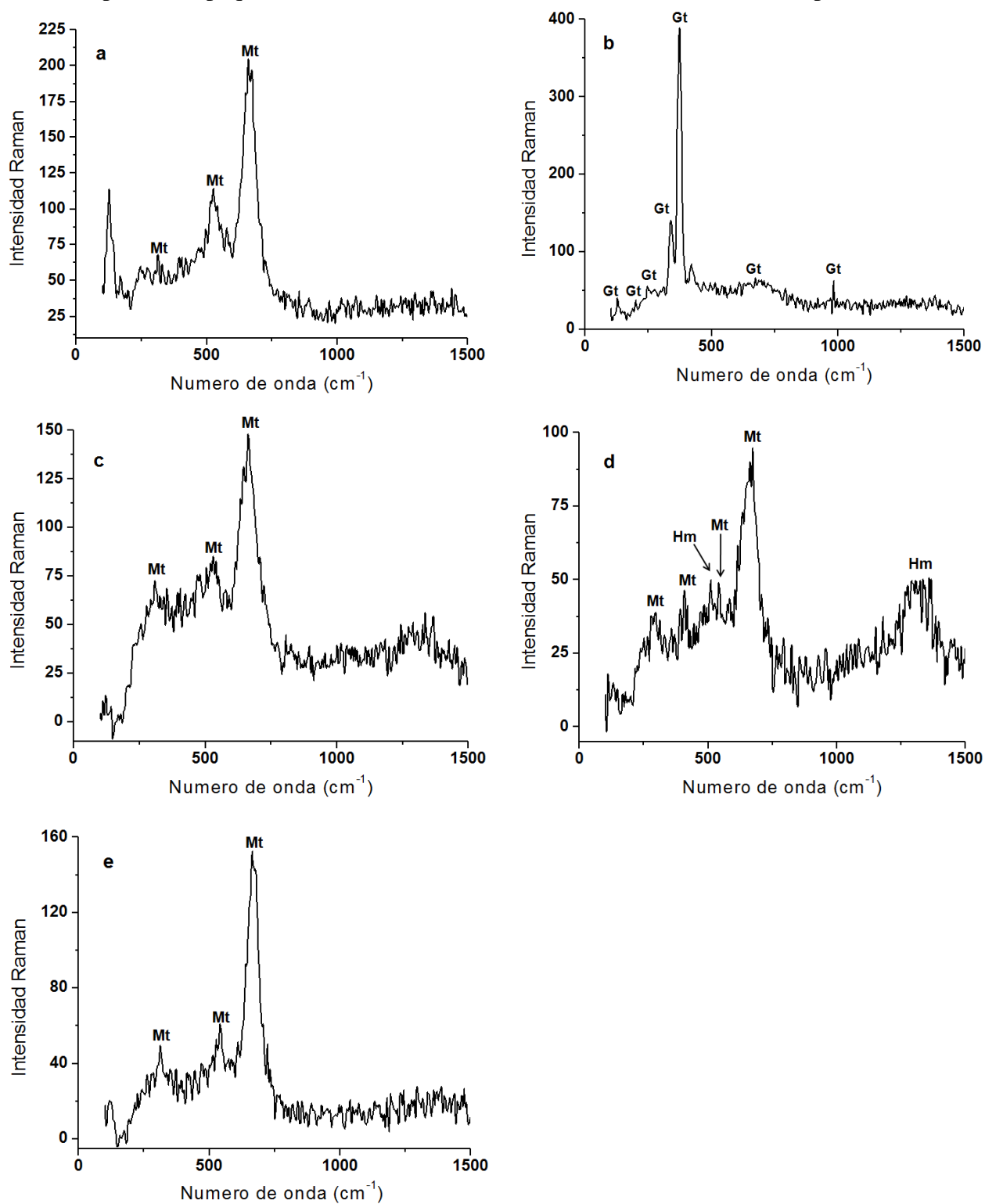


Figura 4.20. Espectros Raman de las muestras de magnetita (Mt) natural. (a) 996, (b) una impureza de goetita (Gt) en la muestra 996, (c) 910, (d) 948 con impurezas de hematita (Hm), (e) 963.

Tabla 4.10. Señales Raman de los óxidos de hierro encontrados en las muestras de magnetita natural de mayor tamaño

Muestra	Figura	No de onda (cm ⁻¹)	Óxido*
996	4.20a	314	Mt
		526	Mt
		671	Mt
996	4.20b	200	Gt
		248	Gt
		338	Gt
		376	Gt
		422	Gt
		675	Gt
		983	Gt
910	4.20c	313	Mt
		529	Mt
		667	Mt
948	4.20d	229	Hm
		409	Hm
		510	Hm
		544	Mt
		675	Mt
		1323	Hm
963	4.20e	316	Mt
		544	Mt
		667	Mt

*Mt (magnetita), Gt (goetita), Hm (hematita)

sobre las partículas pequeñas, ocasionando la oxidación o deshidratación de la superficie de la magnetita durante la adquisición de los datos, dando como resultado la transformación superficial a hematita con el tiempo. de Faria et al., 1997, después de caracterizar por microscopía Raman algunos óxidos [Hematita (α -Fe₂O₃) magnetita (Fe₃O₄) wustita (FeO), maghemita (γ -Fe₂O₃)] y oxihidróxidos [goethita (α -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH)] de hierro, reportaron la existencia de cambios espectrales en muestras de magnetita y maghemita debidos a la transformación de estas fases en hematita a medida que aumentaba la potencia del haz de irradiación de 0.7 mW a 7.0 mW. Por lo descrito anteriormente, no fue posible realizar la caracterización superficial mediante espectroscopia Raman de las magnetitas de menor tamaño. Sin embargo, el hecho de que se haya encontrado magnetita en la superficie de la mayoría de las muestras naturales gruesas analizadas, sugiere que la superficie de las finas probablemente se compone principalmente de esa fase.

4.3.1.3.3 (ASE)

Los resultados de las mediciones de ASE realizadas mediante el método BET por adsorción de nitrógeno líquido a $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$ (N_2 -BET) se presentan en la Tabla 4.8. Desde los resultados se puede ver que los valores de ASE encontrados para las magnetitas naturales y la sintética de $<5\text{ }\mu\text{m}$ son más bajos (de 1.4 a $7.6\text{ m}^2/\text{g}$) que el de la muestra $<50\text{ nm}$ ($39.3\text{ m}^2/\text{g}$).

Para muestras de magnetita sintética de $<5\text{ }\mu\text{m}$, para la cual en este trabajo se encontró un valor de ASE de $7.30\text{ m}^2/\text{g}$, se han reportado (utilizando el método N_2 -BET en todos los casos) diferentes valores de ASE que van de 1.58 a $9.85\text{ m}^2/\text{g}$ (El Aamrani et al., 2007; Su y Puls, 2008; Rojo et. al., 2009). Adicionalmente, el valor experimental de ASE obtenido para la muestra sintética $<50\text{ nm}$ de $39.3\text{ m}^2/\text{g}$ contrasta con el reportado por el fabricante Sigma Aldrich de $>60\text{ m}^2/\text{g}$, también obtenido por el método N_2 -BET. Esta variación en los valores de ASE puede ser atribuida a la formación de agregados de magnetita a causa de las fuerzas de interacción de Van der Waals y magneto-dipolo existentes entre las partículas de magnetita (Buzmakov y Pshenichnikov, 1996).

4.3.1.3.4 Punto isoeléctrico (PIE)

Los resultados de las mediciones del punto isoeléctrico obtenidos mediante experimentos de movilidad electroforética se presentan en la Tabla 4.8. Los valores experimentales de PIE de las muestras sintéticas $<5\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{pH} = 6.2$) y $<50\text{ nm}$ ($\text{pH} = 6.7$) son bastante parecidos a los reportados en la literatura ($\text{pH} = 6.5 - 6.7$), y recopilados por Kosmulski (2006, 2009a,b), mientras que los valores de las magnetitas naturales son considerablemente menores que los de las sintéticas ($<2.0 - 4.2$), y coincide con lo reportado previamente para materiales similares (Milonjic et al., 1983, Kosmulski, 2011). Algunos factores que pueden contribuir a valores menores del PIE en las muestras naturales de magnetita son la oxidación superficial de esta fase a maghemita (Plaza et al., 2002, Tombacz et al., 2007), la presencia de impurezas como óxidos de silicio (Catalette et al., 1998), y la presencia de compuestos aniónicos orgánicos o inorgánicos adsorbidos en la superficie.

Utilizando espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier en la modalidad de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), y desorción en suspensión acuosa en batch a valores de

pH alcalino en las magnetitas naturales, no se detectaron especies aniónicas orgánicas o inorgánicas en su superficie. Las magnetitas naturales investigadas se formaron desde el intemperismo natural del aluminosilicato bertierina (Rivas et al., 2006, 2009), y aunque por DRX no se detectaron señales de difracción correspondientes a arcillas o bertierina debido posiblemente a que su contenido en las magnetitas naturales está por debajo del límite de detección de la técnica (5% en ASE), en los análisis por MEB-DDX (Tabla 4.9) sí aparecen aluminio y silicio en muchas de las partículas analizadas, dando indicios de la posible presencia de estas fases en la superficie de las muestras. Los PIE de las arcillas tienden a ser bajos (Kosmulski et al., 2002, 2004, 2006, 2009a), por lo que otra posible explicación a los valores tan bajos de PIE de las magnetitas naturales podría ser la presencia de aluminosilicatos en su superficie (Vikesland et al., 2007; Carroll, 1970).

Debido a esto y como segunda medida, se realizaron experimentos de DRX y MBE-DDX pero esta vez en las impurezas de las magnetitas no disueltas en HCl concentrado y los resultados se muestran en la figura 4.21 y en la tabla 4.11. De la gráfica se observa que las impurezas están compuestas de cristales de augita (Au), bertierina (Be), cuarzo (Q), pirita (pi) y de un material amorfo, que se identifica por la aparición de bandas poco definidas y de menor intensidad, posiblemente compuesto por óxidos de silicio y de aluminio como lo indican las señales de cuarzo (Q) y de imogolita (Im) a valores 2θ de aproximadamente 7 y 24.

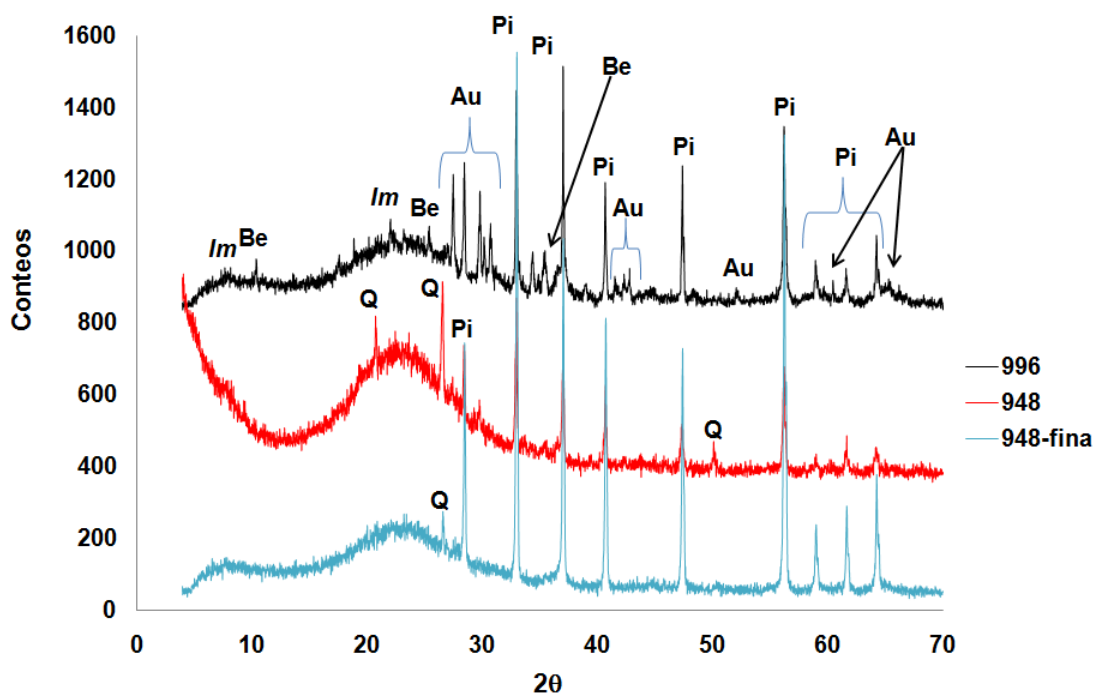


Figura 4.21. Patrones de difracción de las impurezas de las muestras de magnetita natural.

Adicionalmente, el análisis por MEB-DDX (Tabla 4.11) muestra que las impurezas están compuestas principalmente de Si (0.5 – 46%), S (0.4 – 26.3%), Fe (1.1 – 21.3%) y Al (0.1 – 9.2%) y en menor cantidad de Ca (0.1 – 1.4%) y K (0.1 – 11.3%). La imogolita es un óxido de Al y Si de tamaño de partícula nanométrico, de fórmula mínima $(OH)_3Al_2O_3SiOH$ y de relación molar Al/Si de 2 (Theng y Yuan, 2008). Se podría en principio pensar que los bajos valores de PIE de las magnetitas naturales podrían deberse a la presencia de este aluminosilicato, pero los valores de PIE de la imogolita están por encima de 10 (Harsh et al., 1992; Su y Harsh, 1993).

Los porcentajes de Si y Al encontrados en cada una de las partículas estudiadas (Tabla 4.11) indican que la relación Al/Si es menor de 2, lo que hace poco probable que el mineral de imogolita (Im) sea el componente mayoritario del material amorfo y el causante de los bajos valores de PIE observados en las muestras de magnetita natural.

Tabla 4.11. Mediciones MBE/EDX de las impurezas de las muestras de magnetita natural (% peso)

Muestra 996						
Spot No.	Al	Si	K	Ca	S	Fe
1	3.1	44.0				
2	9.2	32.2	11.3			
3	0.1	45.9	1.4			
4	1.5	0.5	0.1	0.1	26.3	21.3
5	1.4	41.1	0.4	0.1	2.5	1.8
6	0.6	43.2		0.2	1.3	2.0
7	4.4	40.7	0.1	0.9	0.4	1.5
8	7.1	37.1	0.4		0.7	3.4
Muestra 948						
9		45.3	0.1		0.5	1.1
10	0.1	44.1		0.3	1.3	1.4
11		43.8		0.4	1.4	1.6
12	0.1	44.1	0.2	0.7	0.6	1.7
13		39.5	0.1	1.0	2.8	4.9
14	0.6	43.7	0.1	0.5	1.0	1.5
15	0.4	26.1		1.4	11.5	9.0
16	1.4	42.6		0.2	2.4	
17		44.7	0.3	0.3	0.6	1.4
Muestra 948-fina						
18	1.2	26.6	0.2	0.1	10.5	10.0
19	0.4	31.2		0.1	9.2	6.5
20	0.7	31.1		0.3	9.3	6.0
21	0.7	26.4	0.1		13.1	6.5

Los análisis por DRX también mostraron la presencia de pirita y bertierina (Fig. 4.21) en las impurezas de las magnetitas naturales. Los valores de PIE reportados para la pirita cristalina y

amorfa se encuentran entre 5.5 y 7.5 (Kosmulski, 2009a), mientras que la bertierina [$Y_6Z_4O_{10}(OH)_8$, donde $Y=Fe^{2+}$, Mg, Fe^{3+} , Al; $Z=Si$, Al, Fe^{3+} (Rivas et al., 2006)] tiene una estructura similar a la clorita [$Y_{12}Z_8O_{20}(OH)_{16}$, donde $Y=Fe$, Mg, Al; $Z=Si$, Al, (Kosmulski, 2006)], por lo que es probable que el PIE de la bertierina sea parecido al de la clorita el cual es de 5.5 (Kosmulski, 2006). Por lo tanto, al igual que en el caso anterior es poco probable que estos minerales estén influyendo en los bajos valores de PIE observados en las muestras naturales.

Los análisis por DRX muestran la presencia de augita [$Ca(Mg,Fe,Al)Si_2O_6$] y de cuarzo (SiO_2), y si se tiene en cuenta la posición de las señales de este último a valores de 2θ entre 20 y 27 (Fig. 4.21), se podría pensar en la presencia de SiO_2 amorfo. Los valores de PIE reportados para la augita están entre 3.8 y 4.5 (Deju y Bhappu, 1966), mientras que los del SiO_2 cristalino y amorfo se encuentran entre 1.2 y 4.0 (Kosmulski, 2004, 2006, 2009a).

Por lo tanto, existe la posibilidad que entre los minerales presentes en la superficie de las magnetitas naturales, sean la augita y el SiO_2 los que influyan de forma considerable en los valores de PIE mostrados por las muestras naturales.

4.3.1.3.5 Ciclos de histéresis magnética

Los resultados de las mediciones magnéticas obtenidas mediante experimentos de ciclos de histéresis se muestran en la figura 4.22. De ésta se observa que las muestras naturales más gruesas (Fig. 4.22a-d), en términos generales, tienen mayores valores de magnetización (M_s , 66.2 – 76.2 emu/g) y menores campos coercitivos [H_c , 98.8 – 138.1 Oersted (Oe)] que las magnetitas de menor tamaño de partícula (Fig. 4.22e-g) (M_s , 62.6 – 67.8 emu/g y H_c , 218.9 – 450 Oe), tendencia que ya ha sido previamente reportada para materiales magnéticos. (Klabunde, 2001). En ninguno de los casos se vio que en las curvas se redujera sustancialmente el valor de la magnetización (M) ni que se acercaran al origen (valor cero) del eje de campo magnético (H), lo que indica que el tamaño promedio de las partículas de estos materiales no es lo suficientemente pequeño como para mostrar el fenómeno de superparamagnetismo, comportamiento típico de partículas magnéticas de tamaños \leq a 10 nm (Tabla 4.8) (Cornell y Schwertmann, 1996; Tombacz et al., 2007).

4.3.1.4 Mediciones de tamaño

4.3.1.4.1. Métodos indirectos

Los resultados de las mediciones del tamaño de partícula unitarias en las muestras de magnetita se presentan en la Tabla 4.8. Este parámetro se calculó utilizando la ecuación de Scherrer, tomando como referencia el pico de difracción de mayor intensidad ubicado a un valor 2θ de 35.45° , adscrito a la cara (311) de la estructura cristalina de la magnetita (Fig. 4.19).

Los tamaños promedio de partícula resultantes fueron de 48 - 52 nm para las muestras naturales más gruesas, 39 nm para la 948-fina, 41 nm para la $<5 \mu\text{m}$ y 20 nm para la $<50 \text{ nm}$. Como se puede ver todas las muestras están compuestas por partículas de tamaños mayores a 10 nm, esto explica por qué no se pudo observar el fenómeno del superparamagnetismo en las mediciones magnéticas de la sección anterior. Los valores calculados muestran una correlación inversa con el ASE, a pesar de que este parámetro fue determinado en muestras secas de agregados de partículas de magnetita. Esto sugiere que aunque ocurre el proceso de agregación, se conserva cierta superficie disponible que está en correlación inversa con el tamaño de partícula original.

La distribución de tamaños de agregados de magnetita en suspensión por dispersión dinámica de luz (DDL) se muestra en la figura 4.23. En todos los casos los agregados observados fueron mayores a 700 nm, llegando hasta los cientos de micras. Tanto las magnetitas sintéticas como las naturales mostraron amplios patrones de distribución, con valores promedio de 3 y 98 μm para las de $<5 \mu\text{m}$ y $<50 \text{ nm}$ respectivamente. La magnetita de $<50 \text{ nm}$ tiene una distribución entre 1 y 350 μm , mientras que la muestra $<5 \mu\text{m}$ tiene una más estrecha que la anterior entre 0.6 y 10 μm . Es sorprendente que la magnetita con la mayor ASE, la cual está compuesta por las partículas de menor tamaño (Fig. 4.24b) forme en promedio los agregados más grandes de todas las muestras investigadas (Fig. 4.23a).

Un comportamiento similar ha sido observado con nanopartículas de TiO_2 (Pettibone et al., 2008), en donde por un lado los agregados formados por partículas de 5 y 32 nm fueron considerablemente más grandes que las partículas iniciales, y por otro las de 5 nm generaron agregados de mayor tamaño que las de 32 nm. Por lo tanto, este resultado y el mostrado por la figura 4.23a nos lleva a pensar que posiblemente las partículas magnéticas más pequeñas tienen

una mejor capacidad de orientación y unión formando así agregados más grandes que las partículas magnéticas de mayor tamaño. El efecto que tiene el utilizar un ultrasonido sobre la

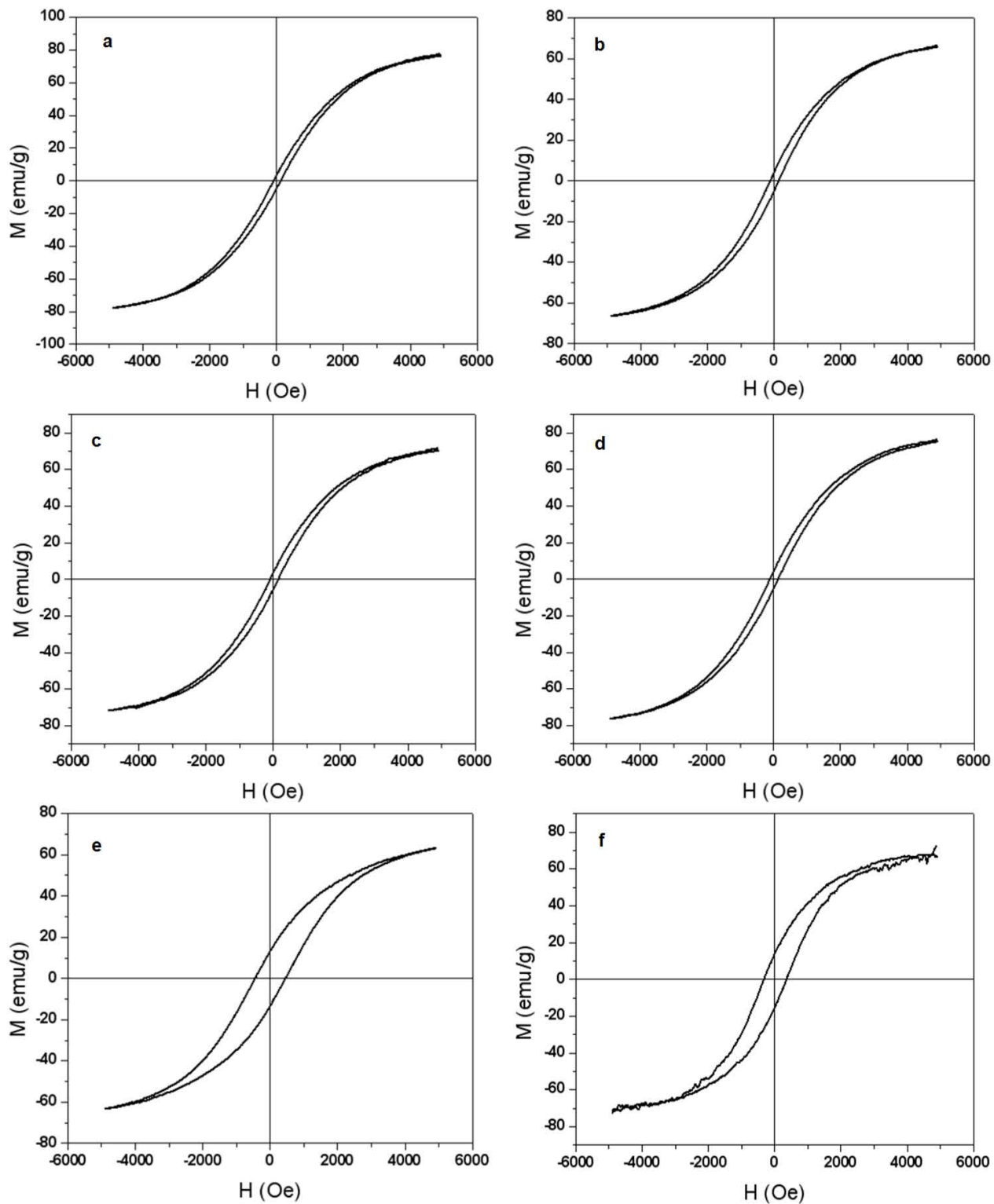
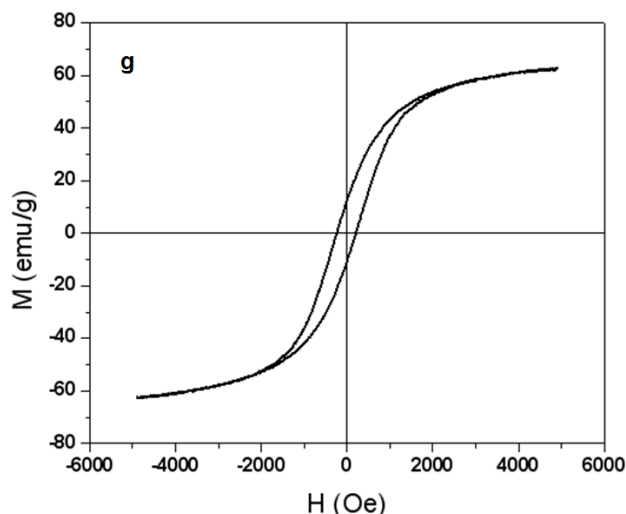


Figura 4.22 curvas de histéresis de las muestrasde magnetita. (a) 996, (b) 910, (c) 948, (d) 963, (e) 948-fina, (f) <5 μm , (g) <50 nm.



Continuación de la figura 4.22. Curva de histéresis de las muestras de magnetita (g) <50 nm.

distribución de tamaños de los agregados, y los resultados se muestran en la figura 4.23b. De esta se puede observar que el valor promedio de las magnetitas naturales más gruesas decrece ligeramente desde 32 hasta 28 μm , y su intervalo de distribución se redujo considerablemente de 1.5 - 600 μm a 0.7 - 300 μm . Adicionalmente, los pequeños picos entre 200 y 700 μm pasaron a formar parte de los picos principales de menor tamaño, lo que confirma que estas magnetitas sufrieron un proceso de desagregación. Se produjo un efecto similar para las más finas, y en el caso de la muestra <50 nm se aprecia una pequeña cola en el perfil de distribución a valores por debajo de 1 μm . Solo la muestra de <5 μm mostró una tendencia opuesta luego de la aplicación del ultrasonido, observándose una disminución y desplazamiento del pico inicial (Fig. 4.23a) hacia tamaños menores y un incremento sorprendente en el tamaño de distribución de agregados, mostrando la aparición de tres picos diferentes centrados alrededor de 2 μm , ligeramente por encima de 10 μm y por debajo de 200 μm . No hay una explicación clara para la formación de agregados de mayor tamaño luego de la aplicación del ultrasonido para esta muestra, pero lo más probable es que las partículas de menor tamaño que inicialmente se desagregaron por el efecto del ultrasonido sufrieran una rápida reagregación, ocasionando la aparición de dichos picos. Adicionalmente, se puede notar que el pico que aparece a mayores tamaños se ajusta a la posición del límite superior del pico de la muestra de <50 nm, hecho que apoyaría la hipótesis anterior. Excepto para la magnetita de <5 μm , el utilizar ultrasonido produjo una desagregación apreciable de las muestras, pero no hasta alcanzar un estado de partículas libres, lo que indica una la adhesión magnética de fuerza considerable.

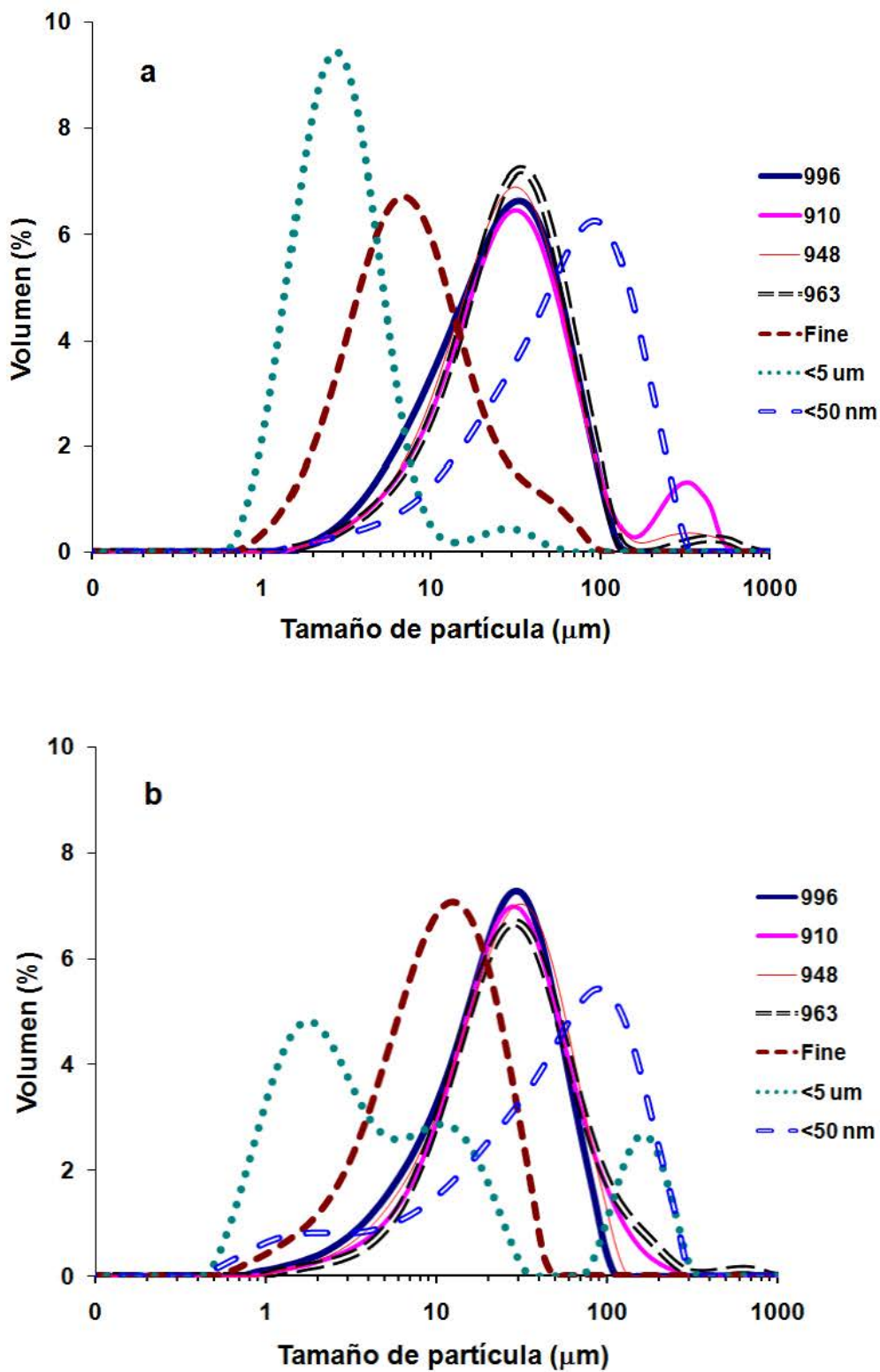


Figura 4.23. Distribución de tamaños de agregados de las muestras de magnetita utilizando dispersión dinámica de luz. (a) Sin ultrasonido, (b) con ultrasonido.

4.3.1.4.2. Imágenes de microscopía (Métodos directos)

Las imágenes de MTE de las magnetitas sintéticas $<5\ \mu\text{m}$ y $<50\ \text{nm}$ se muestran en la figura 4.24a y b respectivamente. La muestra $<5\ \mu\text{m}$ (Fig. 4.24a) está compuesta por agregados

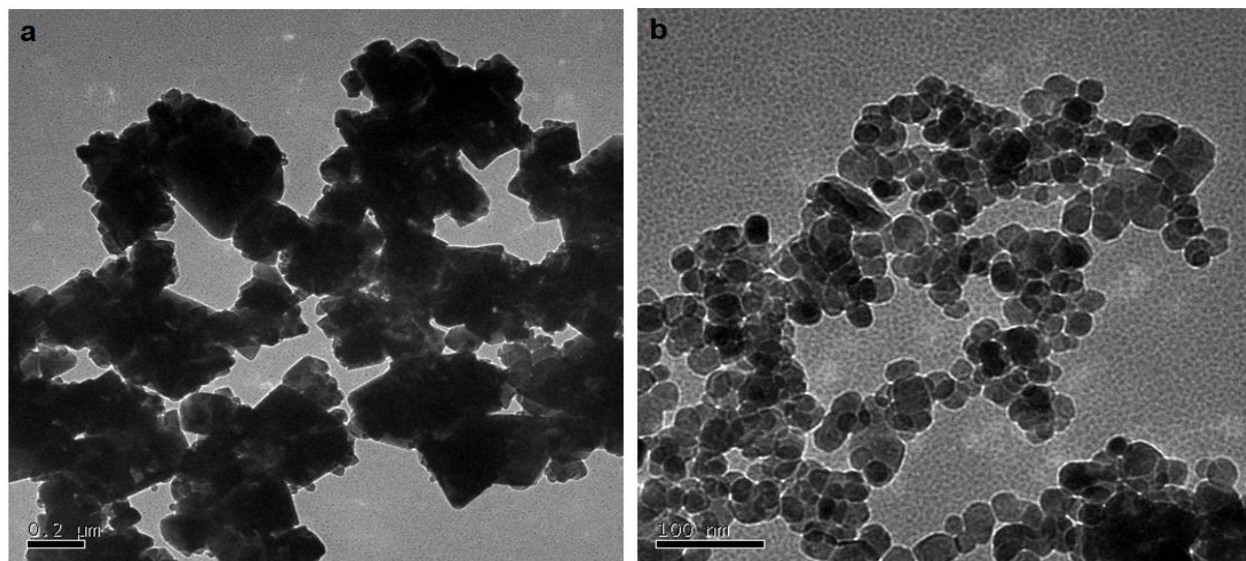


Figura 4.24. Imágenes de MTE de las muestras de magnetita comercial (a) $<5\ \mu\text{m}$ con una barra de escala de $0.2\ \mu\text{m}$ (b) $<50\ \text{nm}$ con una barra de escala de $100\ \text{nm}$.

de cristales de forma poliédrica no muy bien definida, y con una amplia distribución de tamaños. Desde la figura se observa que algunas partículas tienen tamaños por debajo de $0.2\ \mu\text{m}$.

La muestra $<50\ \text{nm}$ (Fig. 4.24b) consiste de agregados poco compactos de partículas casi esféricas entre 20 y $40\ \text{nm}$. Un cálculo teórico del valor de ASE esperado para cristales de $30\ \text{nm}$ en promedio, asumiendo una densidad de $5.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ (Sun et al., 1998) produce un valor de $39\ \text{m}^2/\text{g}$, que coincide con el valor experimental encontrado por el método N_2 -BET de $39.3\ \text{m}^2/\text{g}$ para la muestra $<50\ \text{nm}$ (Tabla 4.8). Esto significa que aunque esta magnetita se encuentre en suspensión o en seco, el proceso de agregación no impedirá que esté disponible casi la totalidad del ASE de la partícula, lo cual probablemente se debe a la estructura abierta de los agregados de esta muestra (Fig. 4.24b). Este comportamiento contrasta en gran medida con el de nanopartículas de ferrihidrita entre 2 y $5\ \text{nm}$, para las cuales en general se observa una reducción considerable del ASE medida por el método N_2 -BET en muestras secas en comparación al valor teórico (Gilbert et al., 2009, Villalobos y Antelo, 2011). Esto puede deberse a que las nanopartículas de ferrihidrita poseen tamaños mucho menores y se pueden acomodar mejor y formar agregados más grandes, ocasionando así una disminución en el ASE.

Las muestras naturales y la sintética de $<5 \mu\text{m}$ parecen estar experimentando un bloqueo importante de su ASE, ya que los tamaños de partícula entre 40 y 50 nm, obtenidos por DRX mediante la ecuación de Sherrer, deberían rendir valores teóricos de ASE entre 23 y $30 \text{ m}^2/\text{g}$, los cuales son considerablemente más altos que los medidos ($< 7.6 \text{ m}^2/\text{g}$) por N_2 -BET.

Las imágenes de MBE de las magnetitas sintéticas se muestran en la figura 4.25. De estas se observa que las muestras sintéticas tienen una amplia distribución de tamaños de agregados (Fig. 4.25f y g) en donde la de $<50 \text{ nm}$ contiene los agregados más grandes, confirmando lo que se vio previamente en el análisis por DDL (Fig. 4.23). Este resultado sugiere además que es poco factible utilizar esta técnica para determinar el tamaño promedio de partículas en estos materiales debido a su agregación. Una prueba adicional de la incapacidad de esta técnica para la medición de tamaños de partícula en muestras de este tipo se puede ver en el amplio contraste de tamaños que existe entre las imágenes de MTE (Fig. 4.24b) y MBE (Fig. 4.25g) para la magnetita de $<50 \text{ nm}$. En las figuras 4.25f y g se muestran agregados de partículas de topografía irregular, morfología altamente heterogénea y de tamaños que están entre $0.3 - 33 \mu\text{m}$ y $2 - 92 \mu\text{m}$ para las muestras $<5 \mu\text{m}$ y $<50 \text{ nm}$ respectivamente. Estos valores se encuentran dentro de aquellos descritos de forma más estadísticamente significativa por DDL (Fig. 4.23 – *cf.* sección anterior).

Una observación similar acerca de los parámetros antes mencionados se puede hacer desde las imágenes de MBE de las magnetitas naturales más gruesas (Fig. 4.25a-e). Como se mencionó anteriormente, una razón probable para esta polidispersión en tamaños y morfologías es la formación de agregados multipartícula a causa las fuerzas de magneto-dipolo y de Van der Waals existentes entre las partículas de magnetita (Buzmakov y Pshenichnikov, 1996).

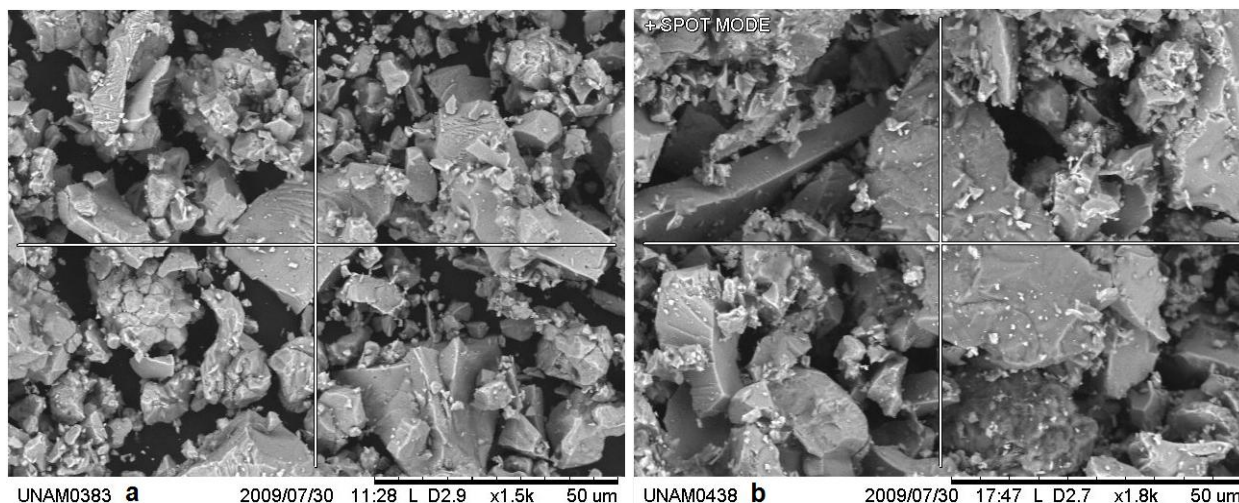
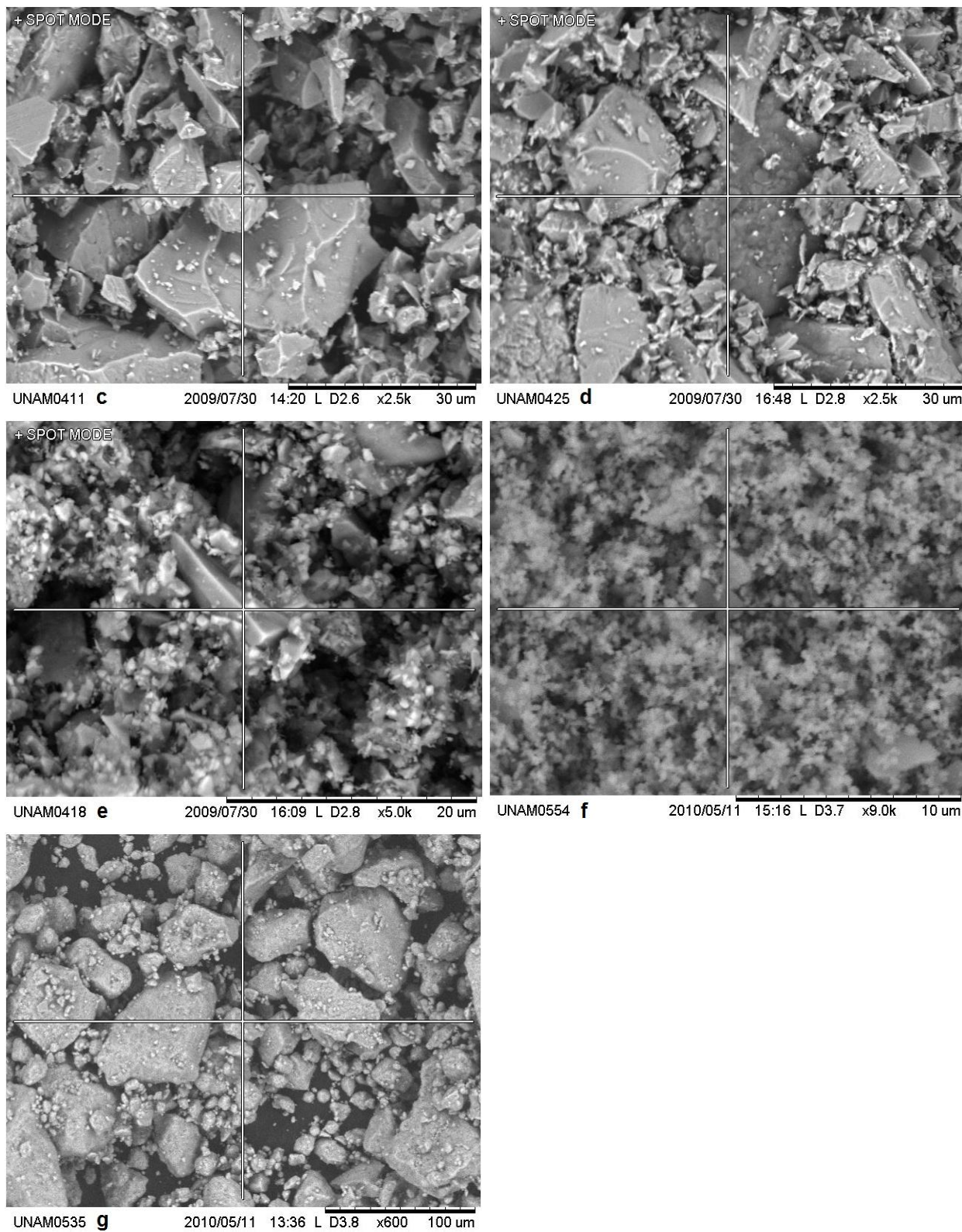


Figura 4.25. Imágenes SEM de las muestras de magnetita. (a) 996, (b) 910.



Continuación de la figura 4.25. Imágenes SEM de las muestras de magnetita. (c) 948, (d) 963 (e) 948-fina, (f) <5 mm, (g) <50 nm.

Las imágenes de microscopía óptica de luz transmitida y reflejada (MOLTR) de la magnetita natural 948 fina y 948 (ésta última es representativa de las otras gruesas 996, 910 y 963) se muestran en las figuras 4.26a y b respectivamente. De la imagen 4.26a se puede ver una amplia variabilidad en cuanto a morfologías y tamaños de agregados se refiere (entre 1 y 40 μm). Un comportamiento similar se puede observar desde la imagen de MBE para la muestras gruesas (Figs. 4.25a-g), en donde además se evidencia que algunos agregados están compuestos de otros más pequeños. Adicionalmente, el análisis por DDL mostró que las muestras gruesas tienen una distribución de agregados similar, con un valor promedio de aproximadamente 32 μm y un amplio intervalo de tamaños (Fig. 4.23a) principalmente entre 2 y 100 μm .

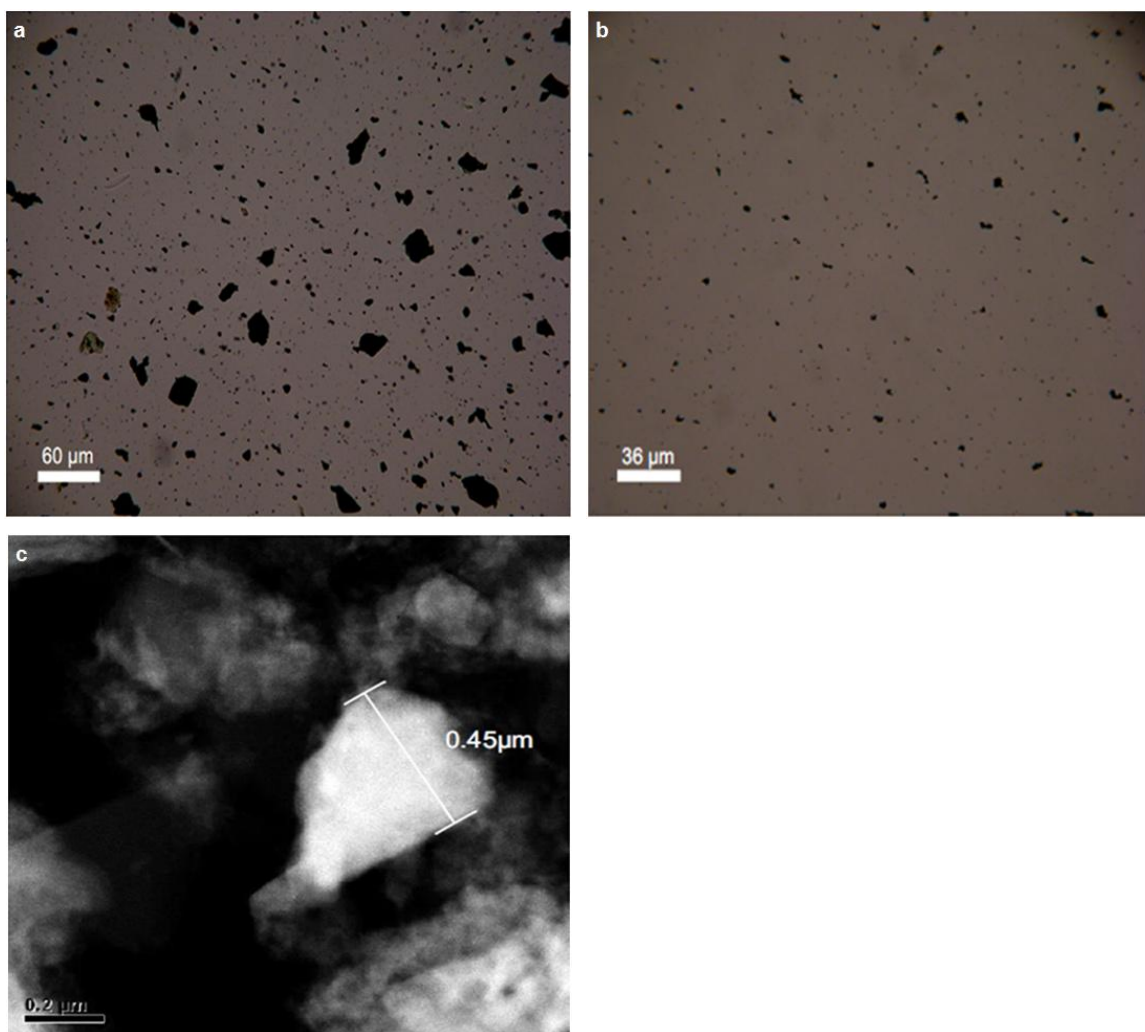


Figura 4.26. Imágenes de agregados de nanopartículas de magnetita obtenidas por microscopía óptica de luz reflejada y transmitida de las muestras (a) 948 y (b) 948 fina. (c) imagen HAADF de un agregado de magnetita de la muestra 948-fina.

Como se ha mencionado antes, este comportamiento en distribución y morfología, puede estar asociado con la formación de agregados multipartícula a causa de las fuerzas de Van der Waals y magneto-dipolo entre las partículas de magnetita.

4.3.1.4.3. *Muestra 948-fina*

Debido a que la muestra natural 948-fina mostró la mayor reactividad superficial entre las magnetitas naturales como se verá más adelante, se realizó un análisis de caracterización con un poco más de detalle para esta muestra, incluyendo algunas imágenes de microscopía de alta resolución. En la imagen de MOLTR se ven agregados en suspensión de menor tamaño que en la muestra 948 (Fig. 4.26b) y de manera similar a las magnetitas más gruesas, estos agregados no tiene una morfología bien definida ni un estrecho rango de distribución (2 a 10 μm). Se puede hacer una observación similar sobre tamaños y morfologías desde las imágenes de MBE para esta muestra (Fig. 4.25e).

El análisis por DDL para esta magnetita (Fig. 4.23a) mostró un valor promedio de 7 μm y una distribución entre 0.7 y 100 μm , mayor que en la muestra sintética de <5 μm de ASE similar. En la figura 4.26c se ve la forma de un agregado de 0.45 μm de esta muestra. En esta imagen, la partícula de mayor brillo corresponde a un agregado muy denso de nanopartículas de magnetita, mientras que las partículas vecinas de menor brillo corresponden a agregados más pequeños. Imágenes de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (MTEAR) de esta magnetita se muestran en la figura 4.27. Desde la 4.27a se pueden apreciar las fronteras de algunas nanopartículas en los agregados, de tamaños entre 1 y 4 nm que componen a dichos agregados de magnetita de mayor tamaño. En la figura 4.27b se aprecian las distancias interplanares $d_1 = 3.00 \text{ \AA}$, $d_2 = 2.56 \text{ \AA}$ y $d_3 = 2.12 \text{ \AA}$ de cristales orientados a lo largo de la dirección $[1 \bar{1} \bar{2}]$, correspondientes a los planos cristalinos de la magnetita [220], [311] y [400] respectivamente (figura al interior de la 4.27b), esto concuerda muy bien con las distancias y planos reportados previamente para este material (Sun et al., 2004, Rivas et al., 2009), y confirma la identidad del material observado en las imágenes.

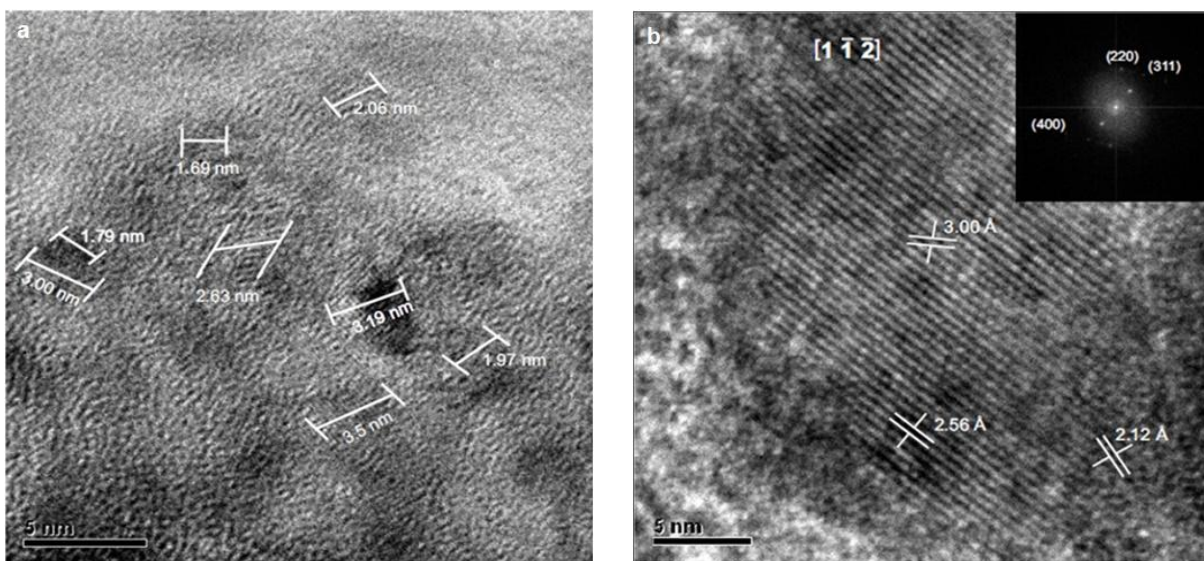


Figura 4.27. (a) Imágen de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (MTEAR) de la muestra 948-fina que muestra nanoparticulas de magnetita en diferentes direcciones. (b) imágen de MTEAR de la muestra 948-fina que muestra algunas distancias interplanares que corresponden a magnetita.

4.3.2. Adsorción de arseniato, plomo y zinc

4.3.2.1. Arseniato

El comportamiento de adsorción de As^{+5} con el tiempo se muestra en la figura 4.28. El equilibrio se alcanzó rápidamente (3 días o menos) excepto para la muestra 948-fina, la cual necesitó cerca de 8 días para llegar a dicho punto. Las isothermas de adsorción normalizadas por masa y ASE se muestran en las figuras 4.29a, b. De la gráfica 4.29a se observa que cuando los datos se normalizaron por masa de magnetita (Fig. 4.29a), los valores de retención de arsénico mostraron una relación directa con el ASE como ya ha sido reportado anteriormente (Yean et al., 2005). Debido a que la adsorción de As^{+5} por parte de las muestras 948 y 996 fue baja se hizo necesario incrementar la concentración de sólidos en los experimentos con estas magnetitas (7.4 y 10 g/L respectivamente), con el fin de producir una valor de adsorción que fuera apreciable. Sin embargo, cuando los datos se normalizaron por ASE (Fig. 4.29b) no se obtuvo una congruencia de adsorción entre las magnetitas, observándose además que tanto las muestras sintéticas como las naturales produjeron valores de retención muy altos si se comparan por ejemplo con los máximos de adsorción de As^{+5} en goetita de aproximadamente $2.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ a pH 4 (Salazar y Villalobos, 2010) y de $2.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ a pH 7 (Antelo et al., 2005).

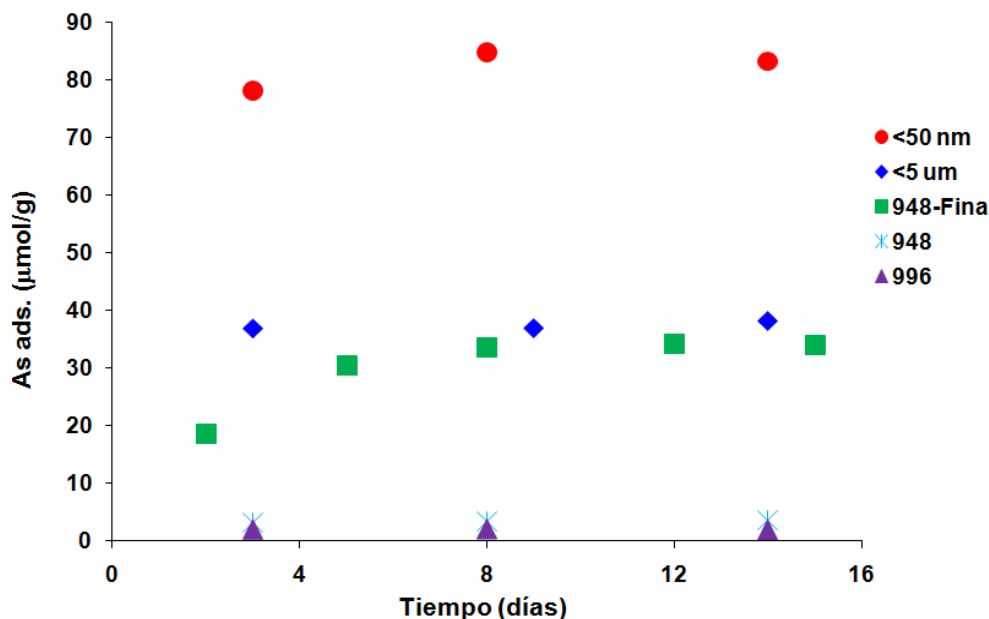


Figura 4.28. Concentración de As^{+5} adsorbido vs tiempo sobre las diferentes muestras de magnetita, normalizada por masa. La concentración inicial de As^{+5} fue de 5 mg/L que corresponde a 133.5 $\mu\text{mol/g}$ para las muestras <5 mm, <50 nm y 948-fina, y 9.6 y 6.7 $\mu\text{mol/g}$ para las muestras 948 y 996 respectivamente, el pH fue ajustado a 6, y las concentraciones de sólidos a 0.5 g/L para las muestras <5 mm, <50 nm y 948-fina, y 7.4 y 10.0 g/L para las muestras 948 y 996 respectivamente.

Entre las muestras naturales, la magnetita de menor tamaño (948-fina) fue la que mostró una mayor retención de As^{+5} pero una mayor dispersión de los datos, y esto es probablemente debido a la heterogeneidad que ocasionan las impurezas en la superficie de las partículas de la muestra, mientras que para las muestras más gruesas (948 y 996) la retención fue menor pero comparable con el valor de adsorción máxima de As^{+5} reportado por Giménez et al. (2007) de 3.8 $\mu\text{mol/m}^2$ en una muestra de magnetita natural a pH 6.5. Estos valores altos de adsorción son probablemente debidos a artefactos en la determinación del ASE, pues existe la posibilidad de que el ASE disponible en suspensión sea considerablemente mayor que en las muestras secas (de las que se determina el ASE) a causa de la tendencia a la agregación de las muestras de magnetita. El comportamiento de sorción de las muestras 948-fina, <5 μm y <50 nm normalizado por ASE, es consistente con lo observado de las imágenes de MBE (Fig. 4.23e-g), en donde se aprecia que los agregados más grandes los presenta la muestra <50 nm de menor tamaño de partícula en comparación con las muestras 948-fina y <5 μm .

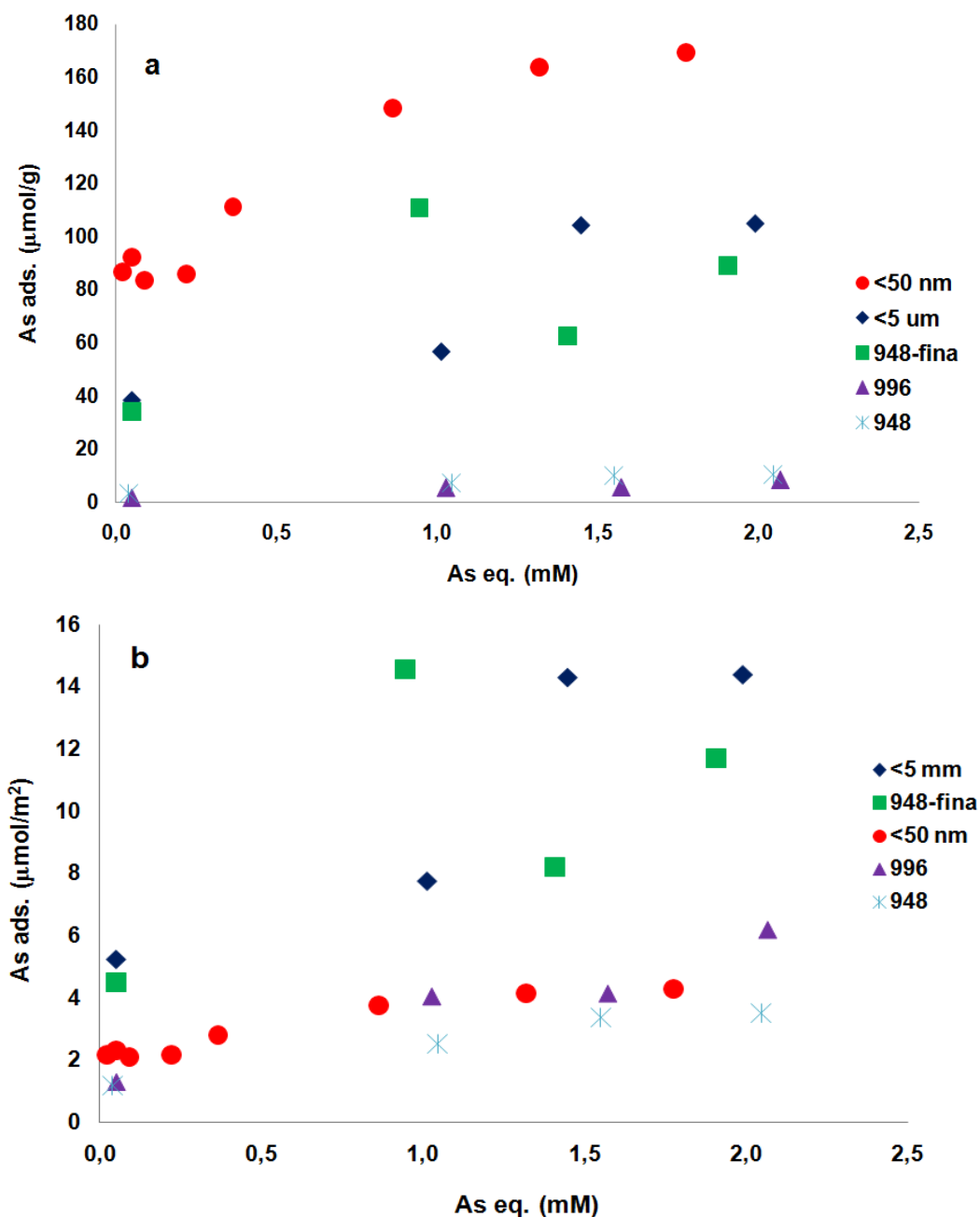


Figura 4.29. Isothermas de adsorción de As^{+5} sobre magnetita normalizadas por (a) masa y (b) ASE. Las condiciones experimentales fueron: $[As]_0 = 20$ a $2100 \mu\text{mol/g}$ para las muestras <50 nm, <5 μm y 948-fina, 2 a $210 \mu\text{mol/g}$ para la muestra 996 y 2.7 a $284 \mu\text{mol/g}$ para la muestra 948. El pH fue 6 en todos los experimentos y la concentración de sólidos fue de 1.0 g/L para las magnetitas de <50 nm, <5 μm y 948 fina, 10.0 g/L para la 996 y 7.4 g/L para la 948. El tiempo de equilibrio fue de 8 días para las muestras <50 nm, <5 μm y 948 fina, y 5 días para las muestras 948 y 996.

De las gráficas también se aprecia que al parecer, las isothermas de las muestras $<5 \mu\text{m}$ y <50 nm están conformadas por dos mesetas. Este comportamiento ya ha sido reportado para la adsorción de As^{+5} y As^{+3} a pH 8 sobre nanopartículas de magnetita (12 nm) por Yean et al.

(2005), y según estos autores esto puede ser el resultado de una posible coprecipitación de Fe con As en la superficie de la magnetita.

Sin embargo, estudios de EXAFS para la sorción de As^{+5} sobre ferrihidrita a pH 8.0 (Waychunas et al., 1993), y 4.6 y 9.6 (Raven et al., 1998), y una concentración adsorbida entre 0.16 y 0.25 molAs/molFe; no mostraron evidencia de la formación de arseniato de hierro o de alguna otra fase de Fe – As. La concentración máxima adsorbida en el trabajo de Yean et al. (2005) en nanopartículas de magnetita de 12 nm fue de 0.18 molAs/molFe por lo que es poco probable que este comportamiento se deba a la precipitación de otra fase en la superficie de las partículas de magnetita.

Jain et al. (1999) y Raven et al. (1998) también postularon desde experimentos de adsorción de As (III) sobre ferrihidrita, que a una concentración de arsénico adsorbida de 0.6 molAs/molFe a valores de pH de 4.6 y 9.2, la cual excedía la densidad de sitios superficiales de la ferrihidrita (0.25 molAs/molFe), se podría presentar la coprecipitación de una fase de hierro con arsénico sobre la superficie de la ferrihidrita. Sin embargo, luego de realizar experimentos de EXAFS y DRX los autores no observaron la aparición de alguna otra fase en la superficie de la ferrihidrita. Fendorf et al. (1997) mostraron desde experimentos de EXAFS para la adsorción de As (V) sobre goetita, que a una concentración de arsénico adsorbida de 0.009 molAs/molFe a pH 6, se da la formación de complejos de esfera interna sin evidencias de algún precipitado de As-Fe sobre la superficie de la goetita. La concentración retenida más alta alcanzada en este trabajo por las muestras de $<5 \mu\text{m}$ y $<50 \text{nm}$ fue de 0.008 y 0.013 molAs/molFe respectivamente, a pH 6, por lo que es poco probable que este comportamiento se deba a la coprecipitación de otra fase en la superficie de las partículas de magnetita. Por lo tanto, este es un aspecto que requerirá de un estudio adicional.

Por otro lado, la figura 4.30 muestra las isotermas de las dos magnetitas sintéticas normalizadas por ASE y la dependencia que tiene la adsorción de As^{+5} con la concentración de sólidos. De la gráfica se puede apreciar que al aumentar la concentración de sólidos de la muestra de $<5 \mu\text{m}$ (diamantes llenos y vacíos) de 1.0 a 4.9 g/L, la cantidad de As^{+5} retenido bajó de 14.4 a 0.9 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ y luego aumentó hasta 2.3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ a una concentración de 10 g/L de sólidos. En la muestra de $<50 \text{nm}$ (círculos llenos y vacíos) se observa que al pasar de 1.0 a 5.1 g/L la cantidad de As^{+5} pasó de 4.3 a 2.8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ y se mantuvo constante (2.9 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$) al aumentar la concentración a 10.3 g/L sólidos.

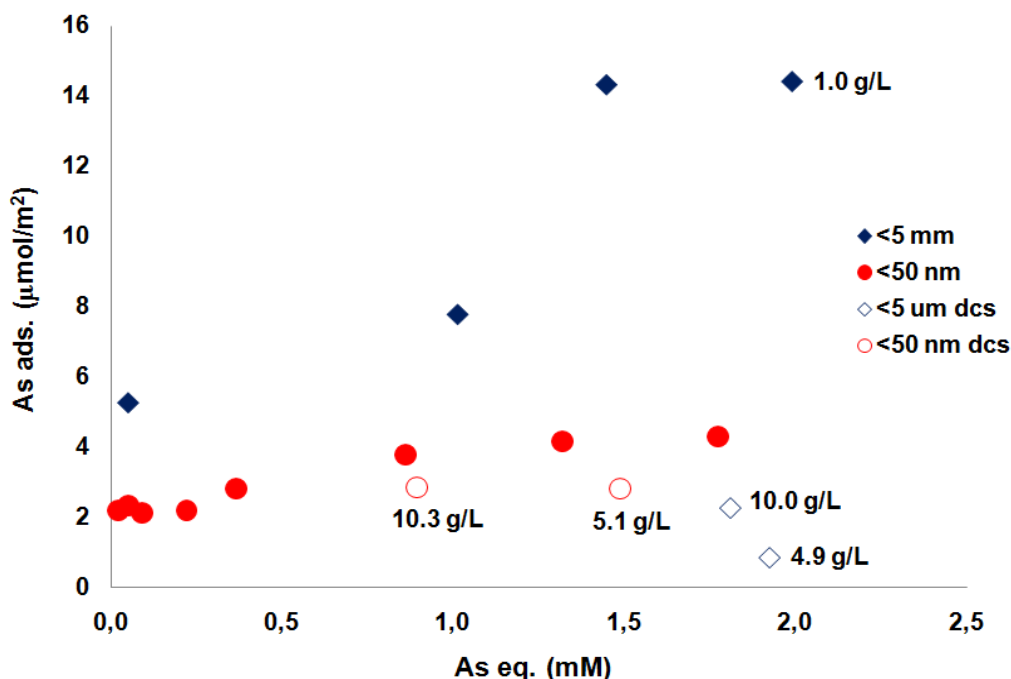


Figura 4.30. Adsorción de As^{+5} sobre magnetita normalizadas por ASE a diferentes concentraciones de sólidos (dcs). Las condiciones experimentales fueron: $[As]_o = 20$ a 2100 mmol/g para las isothermas de las muestras <50 nm, <5 mm y 2100 mmol/g para las muestras <50 nm, <5 mm a dcs. El pH fue 6 en todos los experimentos y la concentración de sólidos fue de 1.0 g/L para las isothermas de las magnetitas de <50 nm y <5 mm y 5.0 y 10.0 g/L para los experimentos a dcs (símbolos vacíos).

En el caso de la muestra de <5 μm , por la variación en los valores de retención de As^{+5} , se ve que una gran proporción del área superficial se hace no disponible al aumentar la concentración de sólidos, mientras que en la muestra de <50 nm el aumento en la cantidad de sólidos en la suspensión no ocasiona una disminución en la adsorción tan notoria como en la muestra <5 μm . De estos resultados se puede inferir que la disminución en la retención es posiblemente causada por un aumento en la agregación de las partículas cuando se incrementa la concentración de sólidos, siendo probablemente la fuerza de atracción magneto-dipolo de las partículas de magnetita, la responsable de la asociación de éstas (Buzmakov y Pshenichnikov, 1996). Por esto mismo, es muy probable que la disminución en la adsorción al aumentar la concentración de sólidos observada en las muestras sintéticas también se presente en las muestras naturales.

Adicionalmente, de los datos en la figura 4.30 se observa que el efecto de agregación en suspensión al aumentar la concentración de sólidos es mayor para las muestras micrométricas que para las nanométricas, y que la magnetita de <50 nm a partir de un cierto valor de

concentración de sólidos, alcanza un estatus estable de des(agregación) que no continúa afectando la adsorción.

4.3.2.2 Plomo y zinc

El comportamiento de adsorción de Pb^{+2} con el tiempo se muestra en la figura 4.31 para concentraciones totales de Pb^{+2} muy por encima de la saturación superficial, en la cual se observa que el equilibrio se alcanzó más rápido para las muestras sintéticas (5 y 13 días para las magnetitas $<5 \mu m$ y $<50 nm$ respectivamente) que en las naturales, de las cuales la 948-fina necesitó 38 días para llegar a dicho punto, mientras que las muestras 996 y 948 después de 110 días no alcanzan a estabilizarse. Cuando los datos se normalizaron por masa de magnetita (Fig. 4.31a), los valores de retención mostraron una relación directa con el ASE durante los primeros 36 días, pero después de este tiempo la tendencia se ve rota por la muestra 948. De la figura también se observa que las muestras de menor tamaño alcanzan el equilibrio más rápido que las muestras de tamaños mayores. Este comportamiento es inusual ya que en las partículas más grandes, en teoría debe haber una menor cantidad de sitios superficiales disponibles para la adsorción por unidad de masa y por lo tanto el equilibrio debería alcanzarse de manera rápida. Esta discrepancia en el comportamiento puede deberse a una mayor agregación de las partículas más finas, ya que al darse este fenómeno se reduce el área superficial, el número de sitios disponibles y por ende la capacidad de adsorción. También se ve que en las muestras de partículas grandes la adsorción continúa progresivamente arriba de tiempos de 50 días. Este comportamiento puede estar asociado a la difusión del Pb hacia el interior de los agregados formados.

Cuando los datos se normalizaron por ASE (Fig. 4.31b) no se obtuvo una congruencia de adsorción entre las magnetitas, ni una agrupación en torno a valores similares de ASE ni de concentración de sólidos, pero sí una mayor adsorción para las muestras naturales que para las sintéticas.

El objetivo de hacer la normalización por área superficial de los resultados de adsorción es eliminar los efectos del tamaño de partícula en la determinación. Esto debería en teoría dar como resultado la superposición de las cinco gráficas, lo cual no se observa. Esta anomalía puede ser debida a un “artefacto” en la medición del valor del área superficial específica, en el

momento de hacer la medición en las muestras secas el magnetismo provoca la agregación de partículas en

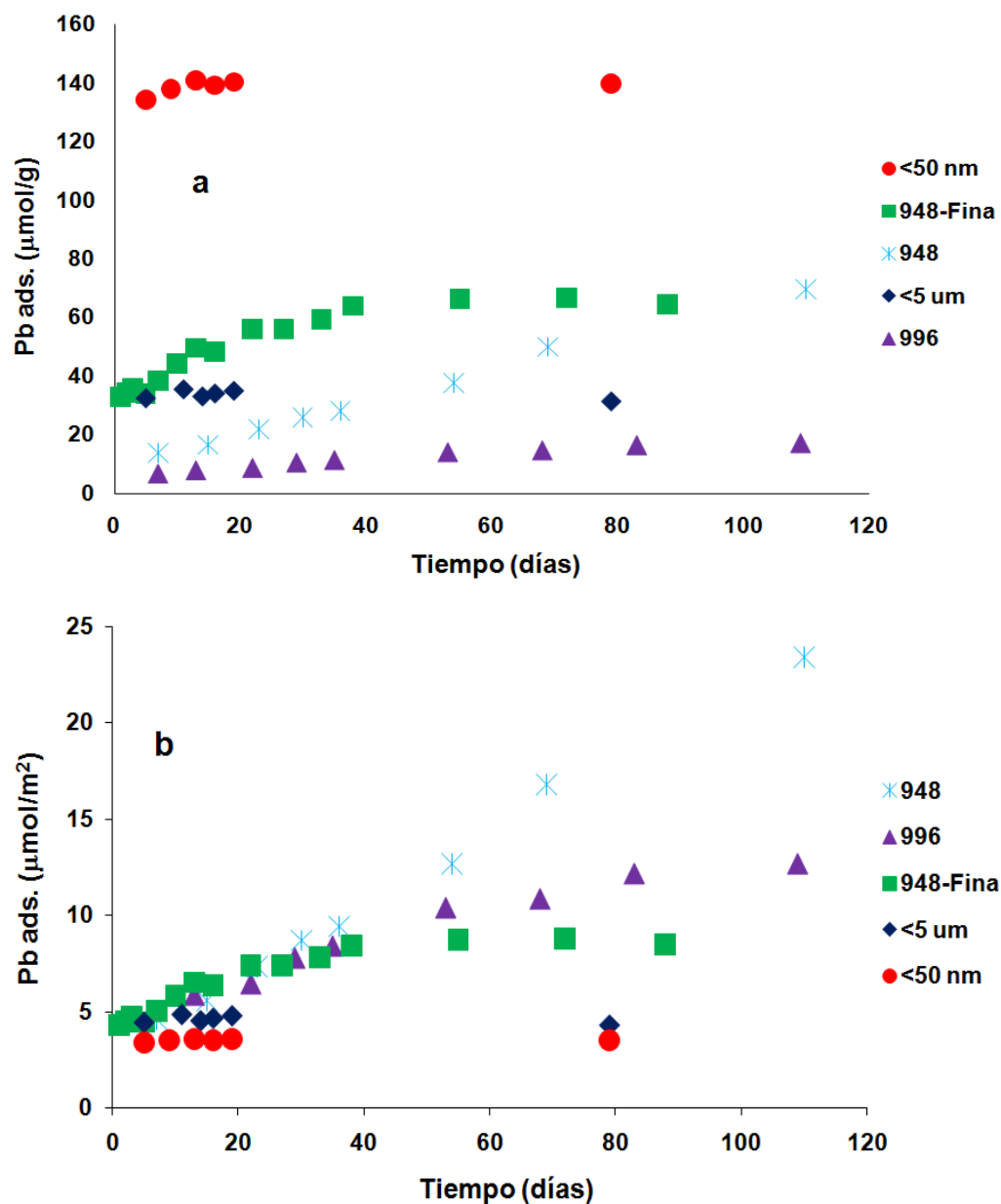


Figura 4.31. Adsorción de plomo Vs tiempo sobre las muestras de magnetita, normalizada por (a) masa y (b) ASE. Todas las mediciones fueron hechas a concentraciones iniciales de Pb de 10 y 20 mg/L (ésta última para las muestras <50 nm y <5 mm) que corresponden a 322, 193, 97, 97 y 19 $\mu\text{mol/g}$ para las muestras <50 nm, <5 mm, 948, 948 fina y 996 respectivamente. El pH fue 5.8 y las concentraciones de sólidos fueron de 0.3 g/L para las muestras <50 nm, 0.50 g/L para <5 mm, 948 y 948-Fina y 2.6 g/L para la muestra 996.

forma diferente a cuando la muestra se encuentra suspendida, lo que resultará en una medición incongruente de este parámetro. Otra posible causa para este comportamiento podría ser la presencia de partículas diferentes a magnetita en la superficie de ésta como lo muestran los

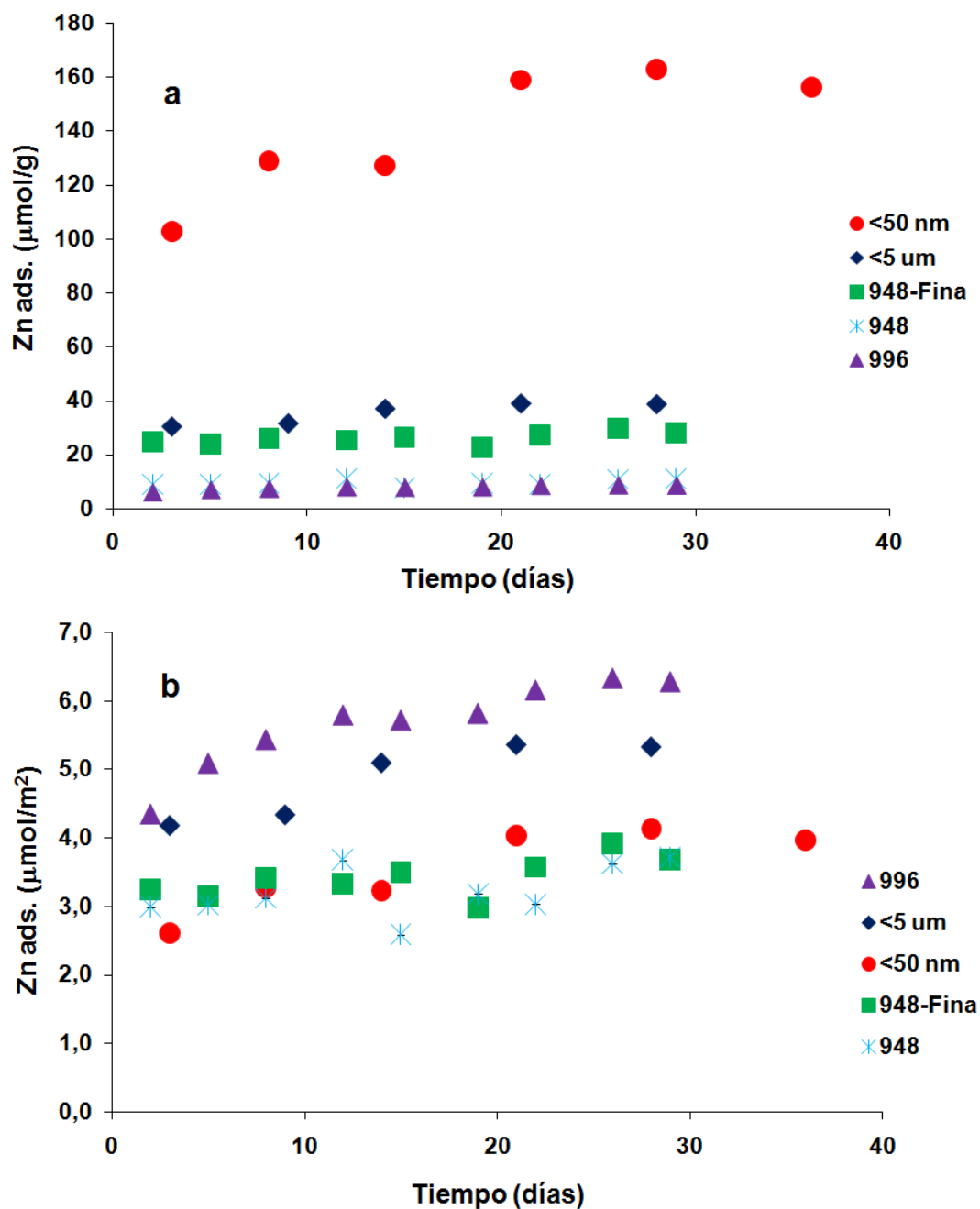


Figura 4.32. Adsorción de Zn^{+2} vs tiempo sobre las muestras de magnetita normalizadas por (a) masa (b) ASE. Todas las mediciones fueron hechas a concentraciones iniciales de Zn^{+2} de 612 y 312, 44, 44, y 44 mmol/g para las muestras <50 nm, <5 μm , 948, 948 fina y 996 respectivamente. El pH fue de 7.0 y las concentraciones de sólidos fueron de 0.25 g/L para la muestra <50 nm, 0.49 para la muestra <5 μm y 3.5 g/L para las muestras 948, 948 fina y 996 respectivamente.

resultados de microscopia electrónica y de difracción de rayos X en las impurezas de las muestras de las magnetitas naturales. La cinética de retención del Pb^{+2} en estas impurezas puede ser bastante más lento sobre todo si este ion se incorpora al interior de sus estructuras (como es el caso en ciertos aluminosilicatos).

El comportamiento de adsorción de Zn^{+2} con el tiempo se muestra en la figura 4.32. De las figuras se observa que el equilibrio se alcanzó más rápido que para el Pb^{+2} . Cuando los datos se normalizaron por masa de magnetita (Fig. 4.32a), los valores de retención siempre mostraron una relación directa con el ASE lo que no se observó con el plomo, pero cuando los datos se normalizaron por ASE (Fig. 4.32b), al igual que con el Pb^{+2} , no se obtuvo una congruencia de adsorción entre las magnetitas, ni una agrupación en torno a valores similares de ASE ni de concentración de sólidos, y la tendencia de adsorción fue diferente a la observada por el Pb^{+2} (Fig. 4.31b).

Este comportamiento es anormal ya que no se explica por ejemplo en el caso del Pb^{+2} por qué las muestras 948-fina y $<5 \mu\text{m}$ de ASE similar tienen valores de adsorción diferentes, y la muestra 948 está mostrando una retención que está por encima inclusive de la muestra sintética de mayor ASE ($<50 \text{ nm}$). Por otro lado tampoco es claro por qué no se observa el mismo comportamiento para Pb^{+2} y Zn^{+2} , sobre todo en las capacidades máximas de adsorción, que son considerablemente mayores para el Pb^{+2} que para el Zn^{+2} , a pesar de que para el Zn^{+2} el pH fue más de una unidad mayor. Aunque estas diferencias pueden estar relacionadas con el “artefacto” antes mencionado en la medición del área superficial y con la presencia de partículas diferentes a magnetita en la superficie de las muestras naturales, este es un tema que más adelante requerirá de un estudio adicional.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

5.1 Conclusiones

De las isothermas de adsorción de As^{+5} sobre el $\delta\text{-MnO}_2$ y la birnesita ácida a valores de pH de 3 y 6, y normalizadas por ASE, se observó que la sorción de As^{+5} fue mayor en la birnesita ácida que en el $\delta\text{-MnO}_2$, sugiriendo éste resultado una diferencia en el mecanismo de adsorción del As^{+5} sobre los dos óxidos. Sin embargo, las evidencias de EXAFS mostraron que se formaron los mismos complejos superficiales sobre ambos óxidos, un complejo bidentado binuclear que ha sido reportado previamente, y un complejo bidentado mononuclear que no ha sido previamente reportado, y que el mecanismo de sorción no depende de la estructura de estos dos óxidos.

Debido al error que se comete al normalizar los datos de sorción de As^{+5} por el ASE total a causa de que los sitios superficiales triplemente coordinados ($>\text{Mn}_3\text{O}^0$) de los planos basales de las partículas de estos óxidos no son reactivos, ni tampoco los sitios vacantes, se hizo una comparación de los valores de retención máxima de arsénico a pH 3 y 6 en las dos birnesitas, y el factor obtenido como resultado de este ejercicio (1.28) sirvió para que se obtuviera una buena congruencia entre los datos de sorción a pH 3 de los dos óxidos en todo el intervalo de concentraciones estudiado. Sin embargo, a pH 6 utilizando este mismo factor además de que no se obtuvo tal congruencia, el comportamiento de sorción se invirtió, por lo que se infiere que a valores de pH muy por encima del PIE de estos óxidos, la birnesita ácida muestra una carga negativa mayor que el $\delta\text{-MnO}_2$, exhibiendo mayor repulsión electrostática hacia el oxianión As^{+5} , por lo que la cantidad de As^{+5} sorbido va a depender indirectamente de la proporción de sitios vacantes en la estructura del óxido. Los experimentos de química húmeda de adsorción de Zn^{+2} sobre la birnesita ácida y el $\delta\text{-MnO}_2$ a pH 5.8 sugieren que la sorción se lleva a cabo como complejos triplemente coordinados sobre sitios vacantes en la zona de intercapas, mientras que a pH 7.2 este ion podría estar accediendo a enlazarse adicionalmente a los sitios superficiales de la birnesita ácida y el $\delta\text{-MnO}_2$.

Los experimentos de adsorción de Pb^{+2} mostraron que a diferencia de lo que se observó con el Zn^{+2} a pH 5.8, la cantidad de Pb^{+2} retenida sobre estos dos óxidos de manganeso es similar y que su comportamiento de adsorción sigue una tendencia opuesta a la que muestra el Zn^{+2} . De

los experimentos también se aprecia que la cantidad de Pb^{+2} adsorbida no depende del área superficial específica como se ha mostrado en evidencias previamente reportadas. Se piensa que presumiblemente la proporción de sitios vacantes en la estructura de la birnesita ácida es mayor, en comparación con los valores reportados anteriormente para este óxido y esto puede deberse a algún parámetro no identificado en el proceso de síntesis.

Se describió el comportamiento de adsorción de As^{+5} sobre nueve sistemas de goetitas de reactividad variable mediante un modelo de complejación superficial de densidad de sitios variable acoplado a un modelo de distribución de caras cristalográficas, utilizando valores de constantes de afinidad por sitio superficial muy similares para el enlace con protones, electrolitos y arseniato, en todas las goetitas. Se pudieron describir los datos de contornos vs pH e isothermas de adsorción en un amplio rango de valores de pH utilizando una estequiometría sencilla, la cual se describe por medio de un complejo superficial desprotonado unido a un sitio superficial singularmente coordinado ($>FeOH$) y mediante un puente de hidrógeno a otro adyacente, el cual puede ser un $>FeOH$ o un sitio doblemente coordinado ($>Fe_2OH$), dependiendo de la goetita presente (ideal o reactiva). El complejo puede ser representado como $>FeO^{-0.7}AsO_3^{-1.3}\dots SOH<$, donde SOH puede ser un sitio $>FeOH$ o $>Fe_2OH$, con valores logarítmicos de constantes de afinidad promedio de 21.6 y 18.8 respectivamente. Se requirió una pequeña contribución de un complejo protonado representado por la expresión $>FeO^{-0.7}AsO_3H^{-0.3}\dots HOFe_2<$ para describir los datos de adsorción a bajos valores de pH y altas concentraciones de As^{+5} . Las goetitas con ASE por debajo de $80\text{ m}^2/\text{g}$ mostraron un incremento en el valor de densidad de sitios reactivos debido a un incremento en la contribución de la cara (010) a medida que el ASE disminuye. El método propuesto provee un medio práctico para predecir cuantitativamente la reactividad de cualquier preparación de goetita hacia la adsorción de As^{+5} o de otros iones desde el comportamiento de titulación ácido base de las goetitas, o desde datos de adsorción máxima con un ion adsorbato índice como el Cr^{+6} .

Los estudios de caracterización de las muestras de magnetita natural por química húmeda, XRD, RE, HRTEM y SEM-DDX demostraron la alta pureza de éstas con bajos porcentajes de impurezas como goetita, hematita, y cantidades variables de Al, Si y Ca, mientras que en las muestras sintéticas comerciales el Al fue la única impureza presente.

Las pruebas de microscopía óptica de luz reflejada y transmitida, el cálculo de tamaño de partícula por el método de Debye – Sherrer, DLS y las imágenes TEM y SEM evidenciaron que

las muestras de magnetita consisten principalmente de agregados de nanopartículas de entre 20 y 50 nm, de morfología indefinida y tienen una distribución altamente variable de tamaños de partícula/agregados. Adicionalmente, imágenes de HRTEM confirmaron que la muestra natural 948-fina está compuesta de agregados de nanopartículas de magnetita. Cuando los datos de adsorción de As^{+5} , Zn^{+2} y Pb^{+2} sobre las diferentes magnetitas fueron normalizados por masa o por ASE no se obtuvo una congruencia en los datos, debido presumiblemente al estado de agregación variable de las partículas magnéticas. Esta agregación y su consecuente bloqueo superficial complican severamente el análisis de los datos de adsorción para magnetita.

El estudio realizado con las magnetitas de $<5 \mu\text{m}$ y 948-fina mostró que la concentración de sólidos utilizada puede afectar considerablemente el nivel de agregación de este mineral y por lo tanto la cantidad de As^{+5} retenida. Este comportamiento puede ser atribuido a la formación progresiva de agregados cerrados de mayor tamaño resultando en un considerable bloqueo de sitios para la adsorción de As^{+5} . El proceso de agregación para la muestra sintética más fina ($<50 \text{ nm}$, $\text{ASE} = 39 \text{ m}^2/\text{g}$) no produce cambios en el acceso de superficie, pues no se observaron diferencias importantes en la cantidad de As^{+5} sorbida con la concentración de sólidos, a pesar del hecho de que esta muestra produce los agregados de mayor tamaño según las pruebas de DLS. Este comportamiento puede ser atribuido a la formación progresiva de agregados de estructura abierta como lo muestra la imagen de TEM para esta muestra, resultando en un menor bloqueo de sitios para la adsorción de As^{+5} . Para propósitos prácticos, la magnetita natural 948-fina utilizada en este trabajo puede ser considerada como un eficiente adsorbente de As^{+5} a concentraciones de sólidos apropiadas, con valores máximos alrededor de $100 \mu\text{mol/g}$ y puede aplicarse en sistemas de tratamientos de agua para la remoción de arsénico, a valores de pH cercano al neutro.

5.2 Perspectivas

Es esencial continuar las investigaciones del comportamiento de sorción de Pb^{+2} a pH 5.8 y de Zn^{+2} a pH 7.0 sobre magnetita en función de la concentración de estos iones en solución (isotermas de adsorción), con el fin de entender el comportamiento geoquímico de estos iones en ambientes naturales donde haya magnetita, y de comenzar a generar datos sobre este tema pues es muy poca la información existente del comportamiento de sorción de estos cationes sobre este

óxido. Adicionalmente se podrían realizar estudios de EXAFS para conocer el mecanismo y la estructura de los complejos de Zn^{+2} y Pb^{+2} sobre la magnetita en función de la cantidad máxima adsorbida de estos cationes a diferentes valores de pH, con el fin de saber cuál es el destino y cómo se transportan estos iones sobre esta fase, pues hasta la fecha no se tiene información al respecto. Se deben realizar estudios de EXAFS para confirmar que el Zn^{+2} no solo se une en los sitios vacantes de la estructura de capas de las birnesitas, sino también a pH neutro en los sitios superficiales de los bordes cristalinos, como lo sugieren los experimentos de química húmeda.

REFERENCIAS

- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., Lopez, R., and Arce, F., 2005. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **285**, 476-486.
- Appelo, C. A. J. and Postma, D., 1999. A consistent model for surface complexation on birnessite (δ -MnO₂) and its application to a column experiment. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **63**, 3039-3048.
- Arai, Y., Sparks, D. L., and Davis, J. A., 2004. Effects of dissolved carbonate on arsenate adsorption and surface speciation at the hematite-water interface. *Environmental Science & Technology* **38**, 817-824.
- Bargar, J. R., Brown, G. E., and Parks, G. A., 1998. Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: III. XAFS determination of Pb(II) and Pb(II)-chloro adsorption complexes on goethite and alumina. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **62**, 193-207.
- Barron, V. and Torrent, J., 1996. Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* **177**, 407-410.
- Berger, P., Adelman, N. B., Beckman, K. J., Campbell, D. J., Ellis, A. B., and Lisensky, G. C., 1999. Preparation and properties of an aqueous ferrofluid. *Journal of Chemical Education* **76**, 943-948.
- Bigham, J. M., Fitzpatrick, R. W., and Schulze, D. G., 2002. In soil Mineralogy with Environmental Applications. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.
- Bochatay, L. and Persson, P., 2000. Metal ion coordination at the water-manganite (γ -MnOOH) interface II. An EXAFS study of zinc(II). *Journal of Colloid and Interface Science* **229**, 593-599.
- Boily, J. F., Lutzenkirchen, J., Balmes, O., Beattie, J., and Sjöberg, S., 2001. Modeling proton binding at the goethite (α -FeOOH)-water interface. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* **179**, 11-27.
- Bolt, G. H. and van Riemsdijk, W. H., 1982. In Physicochemical Models in Soil Chemistry B. Elsevier, Amsterdam.
- Bowen, H. J. M., 1984. Química ambiental. Informes Periódicos Especializados. Royal Society of Chemistry, London.
- Brown, I. D., 2002. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. Oxford Univ. Press, London.
- Brown, I. D. and Altermatt, D., 1985. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal-structure database. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **41**, 244-247.

- Bryant, S. D., 2004. Lead-contaminated drinking waters in the public schools of Philadelphia. *Journal of Toxicology-Clinical Toxicology* **42**, 287-294.
- Buzmakov, V. M. and Pshenichnikov, A. F., 1996. On the structure of microaggregates in magnetite colloids. *Journal of Colloid and Interface Science* **182**, 63-70.
- Carroll, D., 1970. Clay Minerals: A guide to their X-ray identification. The Geological Society of America, Special Paper, 126.
- Catalano, J. G., Park, C., Fenter, P., and Zhang, Z., 2008. Simultaneous inner- and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **72**, 1986-2004.
- Catalano, J. G., Zhang, Z., Park, C., Fenter, P., and Bedzyk, M. J., 2007. Bridging arsenate surface complexes on the hematite (012) surface. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **71**, 1883-1897.
- Catalette, H., Dumonceau, J., and Ollar, P., 1998. Sorption of cesium, barium and europium on magnetite. *Journal of Contaminant Hydrology* **35**, 151-159.
- Cornell, R. M., Posner, A. M., and Quirk, J. P., 1974. Crystal morphology and dissolution of goethite. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **36**, 1937-1946.
- Cornell, R. M. and Schwertmann, U., 1991. The iron oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization. WILEY-VCH, Weinheim.
- Cornell, R. M. and Schwertmann, U., 1996. The iron oxides. Structure, Properties, reactions, Occurrences and Uses. VCH, Weinheim.
- Cornell, R. M. and Schwertmann, U., 2000. Iron oxides in the laboratory: Preparation and Characterization. VCH, Weinheim.
- Cornell, R. M. and Schwertmann, U., 2003. The iron oxides. Structure, Properties, reactions, Occurrences and Uses. VCH, Weinheim.
- Cwiertny, D. M., Hunter, G. J., Pettibone, J. M., Scherer, M. M., and Grassian, V. H., 2009. Surface chemistry and dissolution of α -FeOOH nanorods and microrods: Environmental implications of size-dependent interactions with oxalate. *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 2175-2186.
- Chan, D., Perram, J. W., White, L. R., and Healy, T. W., 1975. Regulation of surface-potential at amphoteric surfaces during particle-particle interaction. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I* **71**, 1046-1057.
- Chen, T. H., Xu, H. F., Xie, Q. Q., Chen, J., Ji, J. F., and Lu, H. Y., 2005. Characteristics and genesis of maghemite in Chinese loess and paleosols: Mechanism for magnetic susceptibility enhancement in paleosols. *Earth and Planetary Science Letters* **240**, 790-802.
- Davis, J. A., James, R. O., and Leckie, J. O., 1978. Surface ionization and complexation at oxide-water interface .1. Computation of electrical double-layer properties in simple electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science* **63**, 480-499.

- Davis, J. A. and Kent, D. B., 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Reviews in Mineralogy* **23**, 177-260.
- Davis, J. A. and Leckie, J. O., 1978. Surface ionization and complexation at oxide-water interface .2. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal-ions. *Journal of Colloid and Interface Science* **67**, 90-107.
- Davis, J. A. and Leckie, J. O., 1980. Surface-ionization and complexation at the oxide-water interface .3. Adsorption of anions. *Journal of Colloid and Interface Science* **74**, 32-43.
- de Faria, D. L. A., Silva, S. V., and de Oliveira, M. T., 1997. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy* **28**, 873-878.
- Deju, R. A. and Bhappu, R. B., 1966. A chemical interpretation of surface phenomena in silicate minerals, Socorro, N.M., State Bureau of Mines and Mineral Resources, Circular (New Mexico. Bureau of Mines and Mineral Resources), 89, pag. 329 - 332
- Devitre, R., Belzile, N., and Tessier, A., 1991. Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnology and Oceanography* **36**, 1480-1485.
- Dixit, S. and Hering, J. G., 2003. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology* **37**, 4182-4189.
- Drits, V. A., Lanson, B., Bougerol-Chailout, C., Gorshkov, A. I., and Manceau, A., 2002. Structure of heavy-metal sorbed birnessite: Part 2. Results from electron diffraction. *American Mineralogist* **87**, 1646-1661.
- Drits, V. A., Silvester, E., Gorshkov, A. I., and Manceau, A., 1997. Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite .1. Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction. *American Mineralogist* **82**, 946-961.
- El Aamrani, S., Gimenez, J., Rovira, M., Seco, F., Grive, M., Bruno, J., Duro, L., and de Pablo, J., 2007. A spectroscopic study of uranium(VI) interaction with magnetite. *Applied Surface Science* **253**, 8794-8797.
- Emerson, S., Kalthorn, S., Jacobs, L., Tebo, B. M., Nealson, K. H., and Rosson, R. A., 1982. Environmental oxidation rate of manganese(II) – bacterial catalysis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **46**, 1073-1079.
- Essington, M., 2004. Soil and water chemistry: An integrative approach. CRC Press LLC, New York.
- Everett, D. H., 1972. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure and Applied Chemistry* **31**, 577-638.

- Farquhar, M. L., Charnock, J. M., Livens, F. R., and Vaughan, D. J., 2002. Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study. *Environmental Science & Technology* **36**, 1757-1762.
- Fendorf, S., Eick, M. J., Grossl, P., and Sparks, D. L., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite .1. Surface structure. *Environmental Science & Technology* **31**, 315-320.
- Fendorf, S. E. and Zasoski, R. J., 1992. Chromium(III) oxidation by δ -MnO₂ .1. Characterization. *Environmental Science & Technology* **26**, 79-85.
- Feng, X. H., Zhai, L. M., Tan, W. F., Liu, F., and He, J. Z., 2007. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environmental Pollution* **147**, 366-373.
- Fischer, L., Muhlen, E. Z., Brummer, G. W., and Niehus, H., 1996. Atomic force microscopy (AFM) investigations of the surface topography of a multidomain porous goethite. *European Journal of Soil Science* **47**, 329-334.
- Foster, A. L., Brown, G. E., and Parks, G. A., 2003. X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **67**, 1937-1953.
- Froment, F., Tournie, A., and Colomban, P., 2008. Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores. *Journal of Raman Spectroscopy* **39**, 560-568.
- Fukushi, K. and Sverjensky, D. A., 2007. A predictive model (ETLM) for arsenate adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **71**, 3717-3745.
- Gaboriaud, F. and Ehrhardt, J., 2003. Effects of different crystal faces on the surface charge of colloidal goethite (α -FeOOH) particles: An experimental and modeling study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **67**, 967-983.
- Gao, Y. and Mucci, A., 2001. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **65**, 2361-2378.
- Gilbert, B., Ono, R. K., Ching, K. A., and Kim, C. S., 2009. The effects of nanoparticle aggregation processes on aggregate structure and metal uptake. *Journal of Colloid and Interface Science* **339**, 285-295.
- Gimenez, J., Martinez, M., de Pablo, J., Rovira, M., and Duro, L., 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials* **141**, 575-580.
- Giovanoli, R. and Brutsch, R., 1979. Oxydehydroxides of tetravalent manganese .5. Stoichiometry, exchange properties, and role in the formation of manganese nodules of the deep-sea. *Chimia* **33**, 372-376.

- Gorski, C. A., Nurmi, J. T., Tratnyek, P. G., Hofstetter, T. B., and Scherer, M. M., 2010. Redox behavior of magnetite: Implications for contaminant reduction. *Environmental Science & Technology* **44**, 55-60.
- Grangeon, S., Lanson, B., Lanson, M., and Manceau, A., 2008. Crystal structure of Ni-sorbed synthetic vernadite: a powder X-ray diffraction study. *Mineralogical Magazine* **72**, 1279-1291.
- Grossl, P. R. and Sparks, D. L., 1995. Evaluation for contaminant ion adsorption-desorption on goethite using pressure-jump relaxation kinetics. *Geoderma* **67**, 87-101.
- Harsh, J. B., Traina, S. J., Boyle, J., and Yang, Y., 1992. Adsorption of cations on imogolite and their effect on surface-charge characteristics. *Clays and Clay Minerals* **40**, 700-706.
- Hayes, K. F. and Leckie, J. O., 1987. Modeling ionic-strength effects on cation adsorption at hydrous oxide-solution interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **115**, 564-572.
- He, Y. T. and Traina, S. J., 2005. Cr(VI) reduction and immobilization by magnetite under alkaline pH conditions: The role of passivation. *Environmental Science & Technology* **39**, 4499-4504.
- Herbelin, A. L. and Westall, J. C., 1996. FITEQL. A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Report 94-01. Version 3.2. Department of Chemistry. Oregon State University.
- Hiemstra, T., Dewit, J. C. M., and Van Riemsdijk, W. H., 1989a. Multisite proton adsorption modeling at the solid-solution interface of (hydr)oxides - a new approach .2. Application to various important (hydr)oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* **133**, 105-117.
- Hiemstra, T., Rahnemaie, R., and Van Riemsdijk, W. H., 2004. Surface complexation of carbonate on goethite: IR spectroscopy, structure and charge distribution. *Journal of Colloid and Interface Science* **278**, 282-290.
- Hiemstra, T. and Van Riemsdijk, W. H., 2000. Fluoride adsorption on goethite in relation to different types of surface sites. *Journal of Colloid and Interface Science* **225**, 94-104.
- Hiemstra, T. and Van Riemsdijk, W. H., 2002. On the relationship between surface structure and ion complexation of oxide-solution interfaces. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, ed. Hubbard, A. T., Marcel Dekker, New York.
- Hiemstra, T. and Van Riemsdijk, W. H., 2009. A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **73**, 4423-4436.
- Hiemstra, T. and Van Riemsdijk, W. H., 1996. A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model. *Journal of Colloid and Interface Science* **179**, 488-508.

- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W. H., and Bolt, G. H., 1989b. Multisite proton adsorption modeling at the solid-solution interface of (hydr)oxides - a new approach .1. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *Journal of Colloid and Interface Science* **133**, 91-104.
- Hochella, M. F., 2002. Nanoscience and technology the next revolution in the earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters* **203**, 593-605.
- Hochella, M. F., Jr., Lower, S. K., Maurice, P. A., Penn, R. L., Sahai, N., Sparks, D. L., and Twining, B. S., 2008. Nanominerals, mineral nanoparticles, and earth systems. *Science* **319**, 1631-1635.
- Hochella, M. F. and Madden, A. S., 2005. Earth's nanocompartment for toxic metals. *Elements* **1**, 199-203.
- Hochella, M. F. and White, A. F., 1990. Mineral-water interface geochemistry. Vol. 23. Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- Ilton, E. S., Boily, J.-F., Buck, E. C., Skomurski, F. N., Rosso, K. M., Cahill, C. L., Bargar, J. R., and Felmy, A. R., 2010. Influence of Dynamical Conditions on the Reduction of U(VI) at the Magnetite-Solution Interface. *Environmental Science & Technology* **44**, 170-176.
- Jain, A., Raven, K. P., and Loeppert, R. H., 1999a. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environmental Science & Technology* **33**, 1179-1184.
- Jain, A., Raven, K. P., and Loeppert, R. H., 1999b. Response to Comment on "Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry". *Environmental Science & Technology* **33**, 3696-3696.
- Jonsson, J. and Sherman, D. M., 2008. Sorption of As(III) and As(V) to siderite, green rust (fougerite) and magnetite: Implications for arsenic release in anoxic groundwaters. *Chemical Geology* **255**, 173-181.
- Kennedy, B. A., 1990. Surface Mining. Second ed. Port City Press, Inc., Baltimore, Maryland.
- Klabunde, K. J., 2001. Nanoscale materials in chemistry, John Wiley and Sons, New York
- Klewicki, J. K. and Morgan, J. J., 1999. Dissolution of β -MnOOH particles by ligands: Pyrophosphate, ethylenediaminetetraacetate, and citrate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **63**, 3017-3024.
- Koningsberger, D. C. and Prins, R., 1988. X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES; Chemical Analysis. John Wiley and Sons, New York.
- Kosmulski, M., 2002. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *Journal of Colloid and Interface Science* **253**, 77-87.
- Kosmulski, M., 2004. pH-dependent surface charging and points of zero charge - II. Update. *Journal of Colloid and Interface Science* **275**, 214-224.

- Kosmulski, M., 2006. pH-dependent surface charging and points of zero charge III. Update. *Journal of Colloid and Interface Science* **298**, 730-741.
- Kosmulski, M., 2009a. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature. *Advances in Colloid and Interface Science* **152**, 14-25.
- Kosmulski, M., 2009b. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science* **337**, 439-448.
- Kosmulski, M., 2011. The pH-dependent surface charging and points of zero charge V. Update. *Journal of Colloid and Interface Science* **353**, 1-15.
- Kosmulski, M., Durand-Vidal, S., Maczka, E., and Rosenholm, J. B., 2004. Morphology of synthetic goethite particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **271**, 261-269.
- Kwon, K. D., Refson, K., and Sposito, G., 2009. Zinc surface complexes on birnessite: A density functional theory study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **73**, 1273-1284.
- Kwon, K. D., Refson, K., and Sposito, G., 2010. Surface complexation of Pb(II) by hexagonal birnessite nanoparticles. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **74**, 6731-6740.
- Lafferty, B. J., Ginder-Vogel, M., Zhu, M., Livi, K. J. T., and Sparks, D. L., 2010. Arsenite Oxidation by a Poorly Crystalline Manganese-Oxide. 2. Results from X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction. *Environmental Science & Technology* **44**, 8467-8472.
- Landrot, G., Ginder-Vogel, M., and Sparks, D. L., 2010. Kinetics of Chromium(III) Oxidation by Manganese(IV) Oxides Using Quick Scanning X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (Q-XAFS). *Environmental Science & Technology* **44**, 143-149.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Lanson, B., Drits, V. A., Feng, Q., and Manceau, A., 2002a. Structure of synthetic Na-birnessite: Evidence for a triclinic one-layer unit cell. *American Mineralogist* **87**, 1662-1671.
- Lanson, B., Drits, V. A., Gaillot, A. C., Silvester, E., Plancon, A., and Manceau, A., 2002b. Structure of heavy-metal sorbed birnessite: Part 1. Results from X-ray diffraction. *American Mineralogist* **87**, 1631-1645.
- Lanson, B., Drits, V. A., Silvester, E., and Manceau, A., 2000. Structure of H-exchanged hexagonal birnessite and its mechanism of formation from Na-rich monoclinic busserite at low pH. *American Mineralogist* **85**, 826-838.
- Li, H., Lee, L. S., Schulze, D. G., and Guest, C. A., 2003. Role of soil manganese in the oxidation of aromatic amines. *Environmental Science & Technology* **37**, 2686-2693.
- Liu, X.-M., Fu, S.-Y., and Xiao, H.-M., 2006. Fabrication of octahedral magnetite microcrystals. *Materials Letters* **60**, 2979-2983.

- Loganath.P and Burau, R. G., 1973. Sorption of heavy-metal ions by a hydrous manganese oxide. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **37**, 1277-1293.
- Loring, J. S., Sandstrom, M. H., Noren, K., and Persson, P., 2009. Rethinking arsenate coordination at the surface of goethite. *Chemistry European Journal* **15**, 5063-5072.
- Luo, J. and Suib, S. L., 1997. Preparative parameters, magnesium effects, and anion effects in the crystallization of birnessites. *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 10403-10413.
- Luo, J. A., Zhang, Q. H., and Suib, S. L., 2000. Mechanistic and kinetic studies of crystallization of birnessite. *Inorganic Chemistry* **39**, 741-747.
- Lutzenkirchen, J., 2005. On derivatives of surface charge curves of minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* **290**, 489-497.
- Lutzenkirchen, J., Boily, J. F., Gunneriusson, L., Lovgren, L., and Sjoeborg, S., 2008. Protonation of different goethite surfaces. Unified models for NaNO₃ and NaCl media. *Journal of Colloid and Interface Science* **317**, 155-165.
- Lutzenkirchen, J., Boily, J. F., Lovgren, L., and Sjoeborg, S., 2002. Limitations of the potentiometric titration technique in determining the proton active site density of goethite surfaces. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **66**, 3389-3396.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., and Romeo, M., 2009. Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Comptes Rendus Chimie* **12**, 876-881.
- Manceau, A., Lanson, B., and Drits, V. A., 2002. Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **66**, 2639-2663.
- Manceau, A., Lanson, M., and Geoffroy, N., 2007. Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **71**, 95-128.
- Manning, B. A., Fendorf, S. E., Bostick, B., and Suarez, D. L., 2002. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology* **36**, 976-981.
- Manning, B. A. and Goldberg, S., 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Science Society of America Journal* **60**, 121-131.
- Marmier, N., Delisee, A., and Fromage, F., 1999. Surface complexation modeling of Yb(III), Ni(II), and Cs(I) sorption on magnetite. *Journal of Colloid and Interface Science* **211**, 54-60.
- Martinez, M., Gimenez, J., de Pablo, J., Rovira, M., and Duro, L., 2006. Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto magnetite. *Applied Surface Science* **252**, 3767-3773.

- McBride, M. B., 1987. Adsorption and oxidation of phenolic-compounds by iron and manganese oxides. *Soil Science Society of America Journal* **51**, 1466-1472.
- McCormick, M. L. and Adriaens, P., 2004. Carbon tetrachloride transformation on the surface of nanoscale biogenic magnetite particles. *Environmental Science & Technology* **38**, 1045-1053.
- McCormick, M. L., Bouwer, E. J., and Adriaens, P., 2002. Carbon tetrachloride transformation in a model iron-reducing culture: Relative kinetics of biotic and abiotic reactions. *Environmental Science & Technology* **36**, 403-410.
- McKenzie, R. M., 1971. The synthesis of birnessite, cryptomelane and some other oxides and hydroxides of manganese. *Mineralogical Magazine* **38**, 493 - 502.
- McKenzie, R. M., 1989. Manganese Oxides and Hydroxides. In Dixon, J.B., Weed S. B., eds. Minerals in Soil Environments, second edition. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Milonjic, S. K., Kopecni, M. M., and Ilic, Z. E., 1983. The point of zero charge and adsorption properties of natural magnetite. *Journal of Radioanalytical Chemistry* **78**, 15-24.
- Missana, T., Garcia-Gutierrez, M., and Fernandez, V., 2003. Uranium(VI) sorption on colloidal magnetite under anoxic environment: Experimental study and surface complexation modelling. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **67**, 2543-2550.
- Morin, G., Wang, Y., Ona-Nguema, G., Juillot, F., Calas, G., Menguy, N., Aubry, E., Bargar, J. R., and Brown, G. E., Jr., 2009. EXAFS and HRTEM Evidence for As(III)-containing surface precipitates on nanocrystalline magnetite: Implications for As sequestration. *Langmuir* **25**, 9119-9128.
- Navarro, P., L. M., Alguacil, F. J., Vargas, C., and Araya, E., 2004. Precipitación de arsénico desde efluentes metalúrgicos. *Revista de Metalurgia* **40**, 409.
- Olivos, A. I. and Villalobos, M., 2008. Tesis de maestría, posgrado en ciencias químicas, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Organization, W. H., 2006. Organization. "Guidelines for Drinking Water Quality". Recommendations. World Health Organization.
- Pang, S. C., Chin, S. F., and Anderson, M. A., 2007. Redox equilibria of iron oxides in aqueous-based magnetite dispersions: Effect of pH and redox potential. *Journal of Colloid and Interface Science* **311**, 94-101.
- Parks, G. A., 1965. Isoelectric points of solid oxides solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical Reviews* **65**, 177
- Pauling, L., 1967. The Nature of the Electrostatic Bond. Cornell University Press, Ithaca, NY.

- Peterson, M. L., Brown, G. E., and Parks, G. A., 1996. Direct XAFS evidence for heterogeneous redox reaction at the aqueous chromium/magnetite interface. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* **107**, 77-88.
- Pettibone, J. M., Cwiertny, D. M., Scherer, M., and Grassian, V. H., 2008. Adsorption of organic acids on TiO₂ nanoparticles: Effects of pH, nanoparticle size, and nanoparticle aggregation. *Langmuir* **24**, 6659-6667.
- Plaza, R. C., Arias, J. L., Espin, M., Jimenez, M. L., and Delgado, A. V., 2002. Aging effects in the electrokinetics of colloidal iron oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* **245**, 86-90.
- Ponthieu, M., Juillot, F., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., and Benedetti, M. F., 2006. Metal ion binding to iron oxides. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **70**, 2679-2698.
- Post, J. E., 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **96**, 3447-3454.
- Powell, B. A., Fjeld, R. A., Kaplan, D. I., Coates, J. T., and Serkiz, S. M., 2004. Pu(V)O₂⁽⁺⁾ adsorption and reduction by synthetic magnetite (Fe₃O₄). *Environmental Science & Technology* **38**, 6016-6024.
- Raven, K. P., Jain, A., and Loeppert, R. H., 1998. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science & Technology* **32**, 344-349.
- Rivas-Sanchez, M. L., Alva-Valdivia, L. M., Arenas-Alatorre, J., Urrutia-Fucugauchi, J., Perrin, M., Goguitchaichvili, A., Ruiz-Sandoval, M., and Molina, M. A. R., 2009. Natural magnetite nanoparticles from an iron-ore deposit: size dependence on magnetic properties. *Earth Planets and Space* **61**, 151-160.
- Rivas-Sanchez, M. L., Alva-Valdivia, L. M., Arenas-Alatorre, J., Urrutia-Fucugauchi, J., Ruiz-Sandoval, M., and Ramos-Molina, M. A., 2006. Berthierine and chamosite hydrothermal: genetic guides in the Pena Colorada magnetite-bearing ore deposit, Mexico. *Earth Planets and Space* **58**, 1389-1400.
- Riveros, P. A., Dutrizac, J. E., and Spencer, P., 2001. Arsenic disposal practices in the metallurgical industry. *Canadian Metallurgical Quarterly* **40**, 395-420.
- Rojo, I., Seco, F., Rovira, M., Gimenez, J., Cervantes, G., Marti, V., and de Pablo, J., 2009. Thorium sorption onto magnetite and ferrihydrite in acidic conditions. *Journal of Nuclear Materials* **385**, 474-478.

- Romero, F. M., Villalobos, M., Aguirre, R., and Gutierrez, M. E., 2008. Solid-phase control on lead bioaccessibility in smelter-impacted soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **55**, 566-575.
- Root, R. A., Dixit, S., Campbell, K. M., Jew, A. D., Hering, J. G., and O'Day, P. A., 2007. Arsenic sequestration by sorption processes in high-iron sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **71**, 5782-5803.
- Salazar-Camacho, C. and Villalobos, M., 2010. Goethite surface reactivity: III. Unifying arsenate adsorption behavior through a variable crystal face - Site density model. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **74**, 2257-2280.
- Sauve, S., Martinez, C. E., McBride, M., and Hendershot, W., 2000. Adsorption of free lead (Pb^{2+}) by pedogenic oxides, ferrihydrite, and leaf compost. *Soil Science Society of America Journal* **64**, 595-599.
- Scott, M. J. and Morgan, J. J., 1995. Reactions at oxide surfaces .1. Oxidation of As(III) by synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology* **29**, 1898-1905.
- Schwertmann, U., Cambier, P., and Murad, E., 1985. Properties of goethites of varying crystallinity. *Clays and Clay Minerals* **33**, 369-378.
- Services, P. H., 2002. Public Health Guidance Note. Environmental Health Unit, Queensland, Australia.
- Sherman, D. M. and Randall, S. R., 2003. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **67**, 4223-4230.
- Sparks, D. L., 2003. Environmental Soil Chemistry. Academic Press, San Diego.
- Sposito, G., 1980. Derivation of the freundlich equation for ion-exchange reactions in soils. *Soil Science Society of America Journal* **44**, 652-654.
- Sposito, G., 1989. The Chemistry of Soils. Oxford University press, New York.
- Sposito, G., 2004. The surface chemistry of natural particles. Oxford University press.
- Stachowicz, M., Hiemstra, T., and Van Riemsdijk, W. H., 2006. Surface speciation of As(III) and As(V) in relation to charge distribution. *Journal of Colloid and Interface Science* **302**, 62-75.
- Stachowicz, M., Hiemstra, T., and Van Riemsdijk, W. H., 2008. Multi-competitive interaction of As(III) and As(V) oxyanions with Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , and CO_3^{2-} ions on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* **320**, 400-414.
- Stumm, W., 1992. Chemistry of the solid-water interface. John Wiley.
- Su, C. and Puls, R. W., 2008. Arsenate and arsenite sorption on magnetite: Relations to groundwater arsenic treatment using zerovalent iron and natural attenuation. *Water Air and Soil Pollution* **193**, 65-78.

- Su, C. M. and Harsh, J. B., 1993. The electrophoretic mobility of imogolite and allophane in the presence of inorganic anions and citrate. *Clays and Clay Minerals* **41**, 461-471.
- Sun, Y. K., Ma, M., Zhang, Y., and Gu, N., 2004. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* **245**, 15-19.
- Sun, Z. X., Su, F. W., Forsling, W., and Samskog, P. O., 1998. Surface characteristics of magnetite in aqueous suspension. *Journal of Colloid and Interface Science* **197**, 151-159.
- Tani, Y., Ohashi, M., Miyata, N., Seyama, H., Iwahori, K., and Soma, M., 2004. Sorption of Co(II), Ni(II), and Zn(II) on biogenic manganese oxides produced by a Mn-oxidizing fungus, strain KR21-2. *Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* **39**, 2641-2660.
- Tebo, B. M., 1991. Manganese(II) oxidation in the suboxic zone of the black-sea. *Deep-Sea Research Part A Oceanographic Research Papers* **38**, S883-S905.
- Tebo, B. M., Bargar, J. R., Clement, B. G., Dick, G. J., Murray, K. J., Parker, D., Verity, R., and Webb, S. M., 2004. Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **32**, 287-328.
- Tebo, B. M., Ghiorse, W. C., vanWaasbergen, L. G., Siering, P. L., and Caspi, R., 1997. Bacterially mediated mineral formation: Insights into manganese(II) oxidation from molecular genetic and biochemical studies, *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*.
- Tebo, B. M., Neelson, K. H., Emerson, S., and Jacobs, L., 1984. Microbial mediation of Mn(II) and Co(II) precipitation at the O₂/H₂S interfaces in 2 anoxic fjords. *Limnology and Oceanography* **29**, 1247-1258.
- Teo, B. K., 1986. EXAFS: Basic Principles and Data Analysis, *Inorganic Chemistry Concepts*. Springer-Verlag, Berlin.
- Thapa, D., Palkar, V. R., Kurup, M. B., and Malik, S. K., 2004. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. *Materials Letters* **58**, 2692-2694.
- Theng, B. K. G. and Yuan, G., 2008. Nanoparticles in the Soil Environment. *Elements* **4**, 395-399.
- Tombacz, E., Illes, E., Majzik, A., Hajdu, A., Rideg, N., and Szekeres, M., 2007. Ageing in the inorganic nanoworld: Example of magnetite nanoparticles in aqueous medium. *Croatica Chemica Acta* **80**, 503-515.
- Toner, B., Manceau, A., Webb, S. M., and Sposito, G., 2006. Zinc sorption to biogenic hexagonal-birnessite particles within a hydrated bacterial biofilm. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **70**, 27-43.
- Torrent, J., Barron, V., and Schwertmann, U., 1990. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. *Soil Science Society of America Journal* **54**, 1007-1012.

- Trivedi, P., Dyer, J. A., and Sparks, D. L., 2003. Lead sorption onto ferrihydrite. 1. A macroscopic and spectroscopic assessment. *Environmental Science & Technology* **37**, 908-914.
- Uheida, A., Salazar-Alvarez, G., Bjorkman, E., Yu, Z., and Muhammed, M., 2006. Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles for the adsorption of Co²⁺ from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **298**, 501-507.
- Valdivia, M., 2005. lead Poisoning. *Revista de la Sociedad Peruana de Medicina Interna* **18**, 22.
- Van Geen, A., Robertson, A. P., and Leckie, J. O., 1994. Complexation of carbonate species at the goethite surface - implications for adsorption of metal-ions in natural-waters. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **58**, 2073-2086.
- Vaughan, D., 2006. Arsenic. *Elements* **2**, 71 - 75.
- Venema, P., Hiemstra, T., and Van Riemsdijk, W. H., 1996a. Comparison of different site binding models for cation sorption: Description of pH dependency, salt dependency, and cation-proton exchange. *Journal of Colloid and Interface Science* **181**, 45-59.
- Venema, P., Hiemstra, T., and Van Riemsdijk, W. H., 1996b. Multisite adsorption of cadmium on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* **183**, 515-527.
- Venema, P., Hiemstra, T., and Van Riemsdijk, W. H., 1997. Interaction of cadmium with phosphate on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* **192**, 94-103.
- Vikesland, P. J., Heathcock, A. M., Rebodos, R. L., and Makus, K. E., 2007. Particle size and aggregation effects on magnetite reactivity toward carbon tetrachloride. *Environmental Science & Technology* **41**, 5277-5283.
- Villalobos, M., 2006. in Surface Complexation Modeling. Academic Press, Elsevier, Amsterdam.
- Villalobos, M. and Antelo, J., 2011. A unified surface structural model for ferrihydrite: Proton charge, electrolyte binding, and arsenate adsorption. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* **27**, 139-151.
- Villalobos, M., Bargar, J., and Sposito, G., 2005. Mechanisms of Pb(II) sorption on a biogenic manganese oxide. *Environmental Science & Technology* **39**, 569-576.
- Villalobos, M., Cheney, M. A., and Alcaraz-Cienfuegos, J., 2009. Goethite surface reactivity: II. A microscopic site-density model that describes its surface area-normalized variability. *Journal of Colloid and Interface Science* **336**, 412-422.
- Villalobos, M., Garcia-Payne, D. G., Lopez-Zepeda, J. L., Cenicerros-Gomez, A. E., and Gutierrez-Ruiz, M. E., 2010. Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: I. Wet chemical and thermodynamic evidences. *Aquatic Geochemistry* **16**, 225-250.

- Villalobos, M., Lanson, B., Manceau, A., Toner, B., and Sposito, G., 2006. Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas Putida*. *American Mineralogist* **91**, 489-502.
- Villalobos, M. and Leckie, J. O., 2000. Carbonate adsorption on goethite under closed and open CO₂ conditions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **64**, 3787-3802.
- Villalobos, M. and Leckie, J. O., 2001. Surface complexation modeling and FTIR study of carbonate adsorption to goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* **235**, 15-32.
- Villalobos, M. and Perez-Gallegos, A., 2008. Goethite surface reactivity: A macroscopic investigation unifying proton, chromate, carbonate, and lead(II) adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* **326**, 307-323.
- Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J., and Sposito, G., 2003a. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas Putida* Strain MnB1. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **67**, 2649-2662.
- Villalobos, M., Trotz, M. A., and Leckie, J. O., 2003b. Variability in goethite surface site density: evidence from proton and carbonate sorption. *Journal of Colloid and Interface Science* **268**, 273-287.
- Vlaic, G. and Olivi, L., 2004. EXAFS spectroscopy: a brief introduction. *Croatica Chemica Acta* **77**, 427-433.
- Wang, Y., Morin, G., Ona-Nguema, G., Menguy, N., Juillot, F., Aubry, E., Guyot, F., Calas, G., and Brown, G. E., Jr., 2008. Arsenite sorption at the magnetite-water interface during aqueous precipitation of magnetite: EXAFS evidence for a new arsenite surface complex. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **72**, 2573-2586.
- Waychunas, G., Trainor, T., Eng, P., Catalano, J., Brown, G., Davis, J., Rogers, J., and Bargar, J., 2005. Surface complexation studied via combined grazing-incidence EXAFS and surface diffraction: Arsenate on hematite (0001) and (10-12). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **383**, 12-27.
- Waychunas, G. A., Fuller, C. C., and Davis, J. A., 2002. Surface complexation and precipitate geometry for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite I: X-ray absorption extended fine structure spectroscopy analysis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **66**, 1119-1137.
- Waychunas, G. A., Kim, C. S., and Banfield, J. F., 2005. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research* **7**, 409-433.
- Waychunas, G. A., Rea, B. A., Fuller, C. C., and Davis, J. A., 1993. Surface-chemistry of ferrihydrite .1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **57**, 2251-2269.

- Webb, S. M., 2005. SIXpack: a graphical user interface for XAS analysis using IFEFFIT. *Physica Scripta* **T115**, 1011-1014.
- Weidler, P. G., Schwinn, T., and Gaub, H. E., 1996. Vicinal faces on synthetic goethite observed by atomic force microscopy. *Clays and Clay Minerals* **44**, 437-442.
- Weng, L. P., Koopal, L. K., Hiemstra, T., Meeussen, J. C. L., and Van Riemsdijk, W. H., 2005. Interactions of calcium and fulvic acid at the goethite-water interface. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **69**, 325-339.
- Westall, J. and Hohl, H., 1980. Comparison of electrostatic models for the oxide-solution interface. *Advances in Colloid and Interface Science* **12**, 265-294.
- White, A. F., Peterson, M. L., and Hochella, M. F., 1994. Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **58**, 1859-1875.
- Wiatrowski, H. A., Das, S., Kukkadapu, R., Ilton, E., Barkay, T., and Yee, N., 2009. Reduction of Hg(II) to Hg(0) by magnetite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **73**, A1436-A1436.
- Wigginton, N. S., Haus, K. L., and Hochella, M. F., Jr., 2007. Aquatic environmental nanoparticles. *Journal of Environmental Monitoring* **9**, 1306-1316.
- Yates, D. E., Levine, S., and Healy, T. W., 1974. Site-binding model of electrical double-layer at oxide-water interface. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **70**, 1807-1818.
- Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Prakash, A., Falkner, J. C., Yean, S., Cong, L., Shipley, H. J., Kan, A., Tomson, M., Natelson, D., and Colvin, V. L., 2006. Low-field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals. *Science* **314**, 964-967.
- Yean, S., Cong, L., Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Kan, A. T., Colvin, V. L., and Tomson, M. B., 2005. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *Journal of Materials Research* **20**, 3255-3264.
- Yu, W., Zhang, T., Zhang, J., Qiao, X., Yang, L., and Liu, Y., 2006. The synthesis of octahedral nanoparticles of magnetite. *Materials Letters* **60**, 2998-3001.
- Zhang, J. S. and Stanforth, R., 2005. Slow adsorption reaction between arsenic species and goethite (α -FeOOH): Diffusion or heterogeneous surface reaction control. *Langmuir* **21**, 2895-2901.
- Zhu, M., Paul, K. W., Kubicki, J. D., and Sparks, D. L., 2009. As(V) adsorption on Mn-oxides: Implications for arsenic(III) oxidation. *Environmental Science & Technology* **43**, 6655-6661.

Goethite surface reactivity: III. Unifying arsenate adsorption behavior through a variable crystal face – Site density model

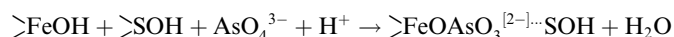
Carlos Salazar-Camacho, Mario Villalobos *

Grupo de Bio-Geoquímica Ambiental, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Coyoacán, Ciudad Universitaria, México 04510, D.F. Mexico

Received 31 August 2009; accepted in revised form 20 January 2010; available online 29 January 2010

Abstract

We developed a model that describes quantitatively the arsenate adsorption behavior for any goethite preparation as a function of pH and ionic strength, by using one basic surface arsenate stoichiometry, with two affinity constants. The model combines a face distribution-crystallographic site density model for goethite with tenets of the Triple Layer and CD-MUSIC surface complexation models, and is self-consistent with its adsorption behavior towards protons, electrolytes, and other ions investigated previously. Five different systems of published arsenate adsorption data were used to calibrate the model spanning a wide range of chemical conditions, which included adsorption isotherms at different pH values, and adsorption pH-edges at different As(V) loadings, both at different ionic strengths and background electrolytes. Four additional goethite–arsenate systems reported with limited characterization and adsorption data were accurately described by the model developed. The adsorption reaction proposed is:



where >SOH is an adjacent surface site to >FeOH; with $\log K = 21.6 \pm 0.7$ when >SOH is another >FeOH, and $\log K = 18.75 \pm 0.9$, when >SOH is >Fe₂OH. An additional small contribution of a protonated complex was required to describe data at low pH and very high arsenate loadings.

The model considered goethites above 80 m²/g as ideally composed of 70% face (1 0 1) and 30% face (0 0 1), resulting in a site density for >FeOH and for >Fe₃OH of 3.125/nm² each. Below 80 m²/g surface capacity increases progressively with decreasing area, which was modeled by considering a progressively increasing proportion of faces (0 1 0)/(1 0 1), because face (0 1 0) shows a much higher site density of >FeOH groups. Computation of the specific proportion of faces, and thus of the site densities for the three types of crystallographic surface groups present in goethite, may be performed for each preparation either by experimental determination of site saturation by an index ion (e.g., chromate), or by achieving congruency of proton adsorption data with those of ideal goethites when plotted as percentage of proton-reactive (>FeOH + >Fe₃OH) sites occupied.

The surface arsenate complexes proposed additionally explained: (1) the higher affinity of goethite for As(V) than for Cr(VI) at high pH, and thus the gentle slope of the arsenate pH adsorption edges; and (2) the lower adsorption capacity for As(V) than for Cr(VI) at low pH on low-surface area goethites, through incomplete >FeOH site occupancy of As(V). The model is very promising as a practical means of predicting the adsorption behavior of arsenate on any goethite preparation, and may extend to predictive capabilities for adsorption behavior of many other relevant oxyanions, as well as for explaining differences in ligand-promoted surface transformation processes on goethite as a function of particle size.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +52 55 5622 4336; fax: +52 55 5622 4352.
E-mail address: mar.villa@stanfordalumni.org (M. Villalobos).

1. INTRODUCTION

Arsenate ions, H_2AsO_4^- and HAsO_4^- , are the most relevant arsenic species in oxic environments ($\text{p}K_{\text{a}1} = 2.3$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 7.0$, $\text{p}K_{\text{a}3} = 11.8$) (Nordstrom and Archer, 2003; Vaughan, 2006; O'Day, 2006), their fate almost invariably related to their strong association with iron (III) oxides (Foster et al., 1998; La Force et al., 2000; Roussel et al., 2000; Savage et al., 2000; Lumsdon et al., 2001; Stuben et al., 2001; Craw et al., 2002; Tye et al., 2002; Yang et al., 2002; Lin and Puls, 2003; Matera et al., 2003; Neel et al., 2003; Paktunc et al., 2003; Paktunc et al., 2004; Arai et al., 2006; Morin and Calas, 2006; Slowey et al., 2007). The usually alkaline points of zero net proton charge (PZNPC) and isoelectric points (IEPs) of the more common environmental iron oxides, such as ferrihydrite, hematite, and goethite [see compilations by Kosmulski (2002, 2004, 2006)] provide an advantageous electrostatic environment for promoting surface binding (adsorption) of oxyanions in general to these oxides, and of arsenate in particular under natural pH conditions. The specific nature of the arsenate preference for binding on Fe (and Al) oxides in the environment has prompted considerable efforts to elucidate the configuration of the surface complexes formed, and to model the arsenate adsorption behavior on these oxides, to ultimately predict the transport and fate of arsenic in the environment.

Goethite is the most abundant (Bigham et al., 2002) and thermodynamically stable Fe oxide phase under humid environmental conditions (Langmuir, 1997) at most particle sizes (Navrotsky et al., 2008), except for extremely small particles [corresponding to specific surface areas (SSAs) above $250 \text{ m}^2/\text{g}$], where ferrihydrite becomes highly competitive, or for very large particles (SSAs below ca. $20 \text{ m}^2/\text{g}$), where hematite becomes stable. Goethite is usually found in nature as small-sized particles and coatings (Waychunas et al., 2005a), influencing the transport and fate of numerous aqueous ions and species. Thus, its surface behavior has been widely investigated towards a considerable number of environmentally relevant adsorbate ions, including arsenate.

It has been previously illustrated that goethite shows a highly increasing adsorption capacity on a surface area basis when its SSA decreases below ca. $60 \text{ m}^2/\text{g}$, i.e., when transitioning from nanorod to microrod particle sizes (Hiemstra and Van Riemsdijk, 1996; Hiemstra and Van Riemsdijk, 2000; Villalobos et al., 2003b; Villalobos and Perez-Gallegos, 2008; Cwiertny et al., 2009; Villalobos et al., 2009), which is an opposite trend from the normal behavior of nanoparticles (Wigginton et al., 2007; Hochella et al., 2008); although goethite nanoparticles ranging from 5 to 75 nm have also shown a lower adsorbate coverage with decreasing particle size (Waychunas et al., 2005a), the causes of which are not clearly understood yet.

In part I of the present series (Villalobos and Perez-Gallegos, 2008), we have provided surface behavior data for three different goethite preparations of SSA of 94, 70, and $50 \text{ m}^2/\text{g}$, towards proton adsorption, and carbonate, chromate and lead (II) ions adsorption, showing the considerably higher reactivity of the micro-particulate $50 \text{ m}^2/\text{g}$

goethite (GOE50) as compared especially to the nanoparticulate $94 \text{ m}^2/\text{g}$ goethite (GOE94). We showed that it was possible to obtain congruent adsorption behavior among goethite preparations when plotting data normalized by fractional reactive site occupancy instead of by surface area.

We have proposed a quantitative model to explain this behavior, which is based on a variable distribution of crystalline faces for each goethite, each one in turn crystallographically composed of variable site densities of singly- (>FeOH), doubly- ($\text{>Fe}_2\text{OH}$), and triply-coordinated ($\text{>Fe}_3\text{OH}$) oxygen surface sites. In this model, the observed surface roughness of GOE50, responsible for its higher surface reactivity on a per-surface area basis, is quantitatively described by the presence of a high proportion of face (0 1 0) (*Pnma* space group) (Fig. 1) with a high crystallographic composition of singly-coordinated (>FeOH) groups, considered in turn the most reactive. This model is consistent with the observed rapid growth of a considerable number of face steps attributed to face (2 1 0) on the (0 0 1) face of a large goethite crystal (Weidler et al., 1996), because both (2 1 0) and (0 1 0) are capping faces that have been identified on ideal goethite crystals (Sone et al., 2005) and both have a significantly larger surface density of >FeOH sites.

In part II of the present series (Villalobos et al., 2009), we have linked the above surface-roughness model with a surface complexation model (SCM) that accounts for the individual affinities of the ions for the differently coordinated surface groups. The potential complexities of the SCM proposed were reduced by employing a combination of the Triple-Layer Model tenets (2 $\text{p}K_{\text{a}}$, neutral SOH sites) and some of those from the MUSIC model (separate and explicit site densities and affinities of >FeOH , $\text{>Fe}_2\text{OH}$, and $\text{>Fe}_3\text{OH}$ surface sites). Protons were described as binding on >FeOH and $\text{>Fe}_3\text{OH}$ sites, according to the CD-MUSIC model (Hiemstra and van Riemsdijk, 1996), while ions are not considered in this model to bind to $\text{>Fe}_3\text{OH}$

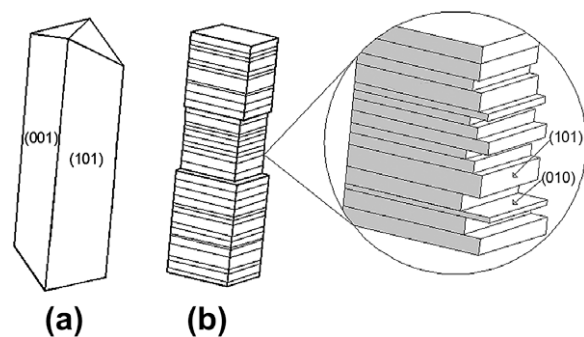


Fig. 1. Illustration of the simplified face distribution model developed for (a) ideal, high-SSA goethites, modeled by ignoring contributions from capping faces; and (b) high adsorption capacity, low-SSA goethites, modeled with variable (1 0 1)/(0 1 0) face distributions showing the surface roughness typically observed. The magnification illustrates a cross section of the crystal showing the microscopic nature of the alternating (1 0 1) and (0 1 0) faces on the original (1 0 1) face, which give rise to the surface roughness (prepared by Marcelo Monti).

sites, but have been successfully simulated as bound to $>FeOH$ and $>Fe_2OH$ sites (Villalobos et al., 2009). Description of all adsorption data was achieved with a remarkably similar set of affinity constants for the different goethite preparations for each system (differences of <1 log units), yielding a strong robustness to the model proposed.

In the present work (part III of the series), we applied the proposed model to arsenate adsorption on goethites of different SSA, but found no adsorption congruency when normalized by site occupancy, in contrast to the other ions studied previously. We used an extensive set of already published adsorption data for five different goethite–arsenate systems, spanning a wide range of conditions, including SSA, arsenate concentrations, pH values, and electrolyte systems used. We generated experimental maximum arsenate adsorption data on the goethites from which the model was derived previously, to complement the existing data, and applied the model developed to four other systems reported. All this provided an important challenge in testing the validity of the model proposed previously as applied to other goethite systems, especially because incomplete characterization data that were required for the model were unavailable for these systems; namely, their experimental reactive site densities and in most cases their acid–base titration behaviors.

Arsenate surface affinity constants reported in the literature for the investigated systems depend sensibly on the specific surface complexation model formulation used, and as such the values obtained are difficult to compare. However, because of the increasing surface reactivity as the SSA of the goethite decreases, when data are normalized by surface area, even when employing the same model for different goethite systems of different reactivity, the optimized affinity constants obtained may differ considerably. For example, the goethite system modeled by Antelo et al. (2005) (of $70.8 \text{ m}^2/\text{g}$) yielded arsenate affinity constants for the proposed complexes that differ by 0.5–3.6 log units from those obtained for the system modeled by Stachowicz et al. (2008) (of $98 \text{ m}^2/\text{g}$) for the same stoichiometries and basic SCM. This situation was even more evident in a recent modeling of four of the goethite–arsenate systems employed here by using an extended triple-layer model formulation (Fukushi and Sverjensky, 2007), in which the constants required for each specific arsenate complex proposed varied up to four orders of magnitude among the different systems. Similarly, the electrolyte anion binding constants optimized in that same work varied from 0.2 to ca. 1 order of magnitude among systems.

The previous results are expected for reactive goethites (i.e., with SSA below ca. $80 \text{ m}^2/\text{g}$) when the specific values of their respective reactive site density (Ns) are unknown and a single common value is defined. For example, the proton-reactive Ns (from singly- plus triply-coordinated surface hydroxyls) is not the same as the ion-reactive Ns (for example, from singly- plus reactive doubly-coordinated groups), and these values in turn vary considerably among goethites (Villalobos and Perez-Gallegos, 2008).

We will show in the present work that by using a highly self-consistent SCM linked to a crystallographic-face distribution model, carefully calibrated to yield the reactive site

densities of each goethite, it is possible to describe the arsenate adsorption pH-edges or isotherms of the five systems investigated. Also, it was possible to predict the behavior of other arsenate–goethite systems reported for which limited characterization data were available. The model used one basic arsenate stoichiometry, and remarkably, very similar affinity constants for proton, electrolyte and arsenate binding among the different goethite systems.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Determination of maximum As(V) adsorption

Reagents used were analytical grade, and solutions and suspensions were prepared using high-purity ion-exchanged water (nanopure, $18.2 \text{ M}\Omega\text{-cm}$). All aqueous reagents and experimental preparations were performed with gravimetric (not volumetric) measurements, using measured or reported densities of solution used. Proper diluted HNO_3 and NaOH solutions were used to adjust pH values.

Experimental maximum arsenate adsorption measurements were performed on suspensions of a reactive goethite, GOE50 (two replicates), and on an ideal goethite, GOE94 (three replicates). Volumes of 30 mL near 1.20 g/L accurately weighed goethite suspensions were placed in 50 mL polyethyleneterephthalate (PET) bottles and an ionic strength (I) of 0.01 M was established with NaNO_3 . A total concentration of As(V) of $3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ was added to each suspensions using a High Purity Standard™ arsenate solution in 2% HNO_3 , corresponding to total As(V) loadings of ca. 5 and $3.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, for GOE50 and GOE94, respectively; and pH values were sequentially adjusted to pH 4 with NaOH/HNO_3 . As(V) loadings are defined henceforth as an operative measure of the total concentrations of As(V) added to a system normalized to the solid present either in mass or area units, irrespective of its actual adsorption extent. As(V) loadings for maximum adsorption determinations were not raised to the levels used for Cr(VI) to avoid potential precipitation of Fe(III) arsenates. Nevertheless, the concentrations chosen were above saturation values for the goethite surfaces. The bottles were closed and shaken at 250 rpm for a total period of 10 h, but during this time a total of four pH re-adjustments to 4 were performed manually. The suspensions were centrifuged and the supernatants were filtered through 25-mm diameter nitrocellulose membranes of $0.05 \mu\text{m}$ pore diameter (Millipore 9004-70-0 filter type on Millipore SX0002501 Swinnex Gaskets). Calculations of adsorbed As(V) concentrations were performed by subtracting the aqueous concentrations at equilibrium, from the initial total concentrations added to the reactor systems. The concentrations of As(V) in solution were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) using a Falcon Thermo-elemental IRIS-Intrepid IIXSP spectrophotometer. The results are reported in Table 1.

2.2. Arsenate adsorption and titration data used

Data from nine previously published arsenate–goethite systems were employed and their main characteristics for

Table 1

Experimental values of maximum arsenate and chromate adsorbed on an ideal goethite (GOE94) and a highly-reactive goethite (GOE50). Equilibrated for 10 h at pH 4.

Goethite preparation	Maximum As(V) adsorbed ^a		Maximum Cr(VI) adsorbed ^b	
	$\mu\text{mol}/\text{m}^2$	Sites/ nm^2 ^c	$\mu\text{mol}/\text{m}^2$	Sites/ nm^2 ^c
GOE94	2.33 ± 0.05	2.81 ± 0.06	2.6 ± 0.1	3.1 ± 0.2
GOE50	2.54 ± 0.1	3.06 ± 0.1	8.1 ± 0.2	9.7 ± 0.2

^a In 0.01 M NaNO₃ medium. Total As(V) loading of 293 $\mu\text{mol}/\text{g}$.

^b In 0.1 M NaClO₄ medium. Data from Villalobos and Perez-Gallegos (2008). Total Cr(VI) loading of 2222 $\mu\text{mol}/\text{g}$.

^c Assuming two-site occupancy per adion.

modeling purposes are reported in Tables 2 and 3. The SSAs of the different goethites spanned an interval of 2–98 m²/g and as such represent a large range in surface reactivities. Since titration data were available only for two of the systems (ANT71 and GAO28), previously published titration data for HVR94 goethite in NaNO₃ systems were used as reference for HVR98 goethite; for DIX54, GOE50 titration data in NaClO₄ systems were used as reference; for MG44 goethite, LUTZ40C titration data in NaCl systems were used as reference (Table 2); for GS50, the ANT71 data were used as reference; and for ZS27, GIM2, and MAP12 goethites no references were found (Table 2). All corresponding bibliographic source references are listed in Tables 2 and 3.

2.3. Determination of reactive site densities from titration data

The model developed requires experimental determination of the reactive site density of each goethite investigated by saturating its surface with an index ion such as chromate under favorable interfacial electrostatic conditions (Villalobos and Perez-Gallegos, 2008). These data were not available for any of the goethite systems investigated. To circumvent this, a link between proton-reactive Ns ($>\text{FeOH} + >\text{Fe}_3\text{OH}$ – Hiemstra and van Riemsdijk, 1996) and arsenate-reactive Ns ($>\text{FeOH}$ – Fendorf et al., 1997; Farquhar et al., 2002; Sherman and Randall, 2003; Arai et al., 2004; Waychunas et al., 2005b; Root et al., 2007)

Table 2

Results of proton charging congruency exercises for the different goethite systems.

Working goethite system		Reference goethite systems ^a		Electrolyte concentrations in working system (mol/L)	Proton-reactive Ns ^b (sites/ nm^2)
System label	Data source reference ^c	System label	Data source references ^c		
ANT71	(1)	HVR94,	(2),	KNO ₃ (0.005,0.02,0.1)	6.90
GOE50	(4)	GOE94	(3)		
LUTZ40C	(5)	LUTZ95C	(5)	NaClO ₄ (0.01,0.03,0.1)	7.97 ^d
GAO28	(6)	LUTZ95C	(5)	NaCl (0.05,0.1,0.6)	7.80
				NaCl (0.1,0.3,0.7)	8.30
<i>No titration data available:</i>				<i>In reference system:</i>	
HVR98	(7)	HVR94	(2)	NaNO ₃ (0.005,0.015,0.085)	6.25
DIX54	(8)	GOE50	(4)	NaClO ₄ (0.01,0.03,0.1)	7.97
MG44	(9)	LUTZ40C	(5)	NaCl (0.05,0.1,0.6)	7.80
GS50	(10)	ANT71	(1)	NaClO ₄ (0.01,0.03,0.1)	6.90
ZS27	(11)	No reference		–	7.43
GIM2	(12)	No reference		–	8.79
MAP12	(13)	No reference		–	9.07

^a These goethites served as references to obtain the modeling parameters required for the working systems, either from the proton charging congruency exercises, or simply by equating their parameters.

^b Values obtained from the proton charging congruency exercises.

^c (1) Antelo et al. (2005); (2) Weng et al. (2005); (3) Villalobos et al. (2003b); (4) Van Geen et al. (1994); (5) Lutzenkirchen et al. (2002, 2008); (6) Gao and Mucci (2001); (7) Stachowicz et al. (2006, 2008); (8) Dixit and Hering (2003); (9) Manning and Goldberg (1996); (10) Grossl and Sparks (1995); (11) Zhang and Stanforth (2005); (12) Gimenez et al. (2007); and (13) Mamindy-Pajany et al. (2009).

^d This value was calculated based on measurements of maximum Cr(VI) surface loadings from Villalobos and Perez-Gallegos (2008) – see Table 1.

Table 3
Goethites modeled, parameters used, and face compositions proposed.

Data from reference ^a	System label	SSA (m ² /g)	pH of PZNPC	Ns ^b >FeOH (sites/nm ²)	Ns ^b >Fe ₂ OH (sites/nm ²)	Ns ^b >Fe ₃ OH (sites/nm ²)	Electrolyte	Face contributions (<i>Pnma</i> setting) (%)		
								(1 0 1)	(0 0 1)	(0 1 0)
<i>Standard ideal goethites:</i>										
(1)	GOE94	94	9.2	3.125	0	3.125	NaNO ₃	70	30	0
(2)	HVR94	93.9	9.3	3.125	0	3.125	NaNO ₃	70	30	0
(3)	LUTZ95C	95	9.4	3.125	0	3.125	NaCl	70	30	0
<i>Standard highly reactive goethites:</i>										
(4)	GOE50	50	8.9	6.84	2.86	1.13	NaClO ₄	37.2	0	62.8
(3)	LUTZ40C	40	9.2 ^c	6.51	2.61	1.29	NaCl	42.7	0	57.3
<i>Goethites for which arsenate adsorption data were simulated:</i>										
(5)	ANT71	70.8	9.3	4.71	1.26	2.19	KNO ₃ (0.01 M, 0.1 M)	72.4	0	27.6
(6)	GAO28	27.7	(8.5) 9.2 ^d	7.50	3.35	0.80	NaCl (0.7 M)	26.3	0	73.7
(7)	HVR98	98	9.2	3.125	0	3.125	NaNO ₃ (0.1 M)	70	30	0
(8)	DIX54	54	8.9	6.84	2.86	1.13	NaClO ₄ (0.01 M)	37.2	0	62.8
(9)	MG44	43.7	(8.7) ^c	6.51	2.61	1.29	NaCl (0.1 M)	42.7	0	57.3
(10)	GS50	50	–	4.71	1.26	2.19	NaNO ₃ (0.01, 0.1 M)	72.4	0	27.6
(11)	ZS27	27	–	5.76	2.06	1.67	NaNO ₃ (0.001 M)	55	0	45
(12)	GIM2	2.01	–	8.49	4.10	0.30	NaNO ₃ (0.1 M)	10	0	90
(13)	MAP12	11.6	(6.9)	8.89	4.39	0.10	NaNO ₃ (0.01, 0.1 M)	3.5	0	96.5

^a (1) Villalobos et al. (2003b); (2) Weng et al. (2005); (3) Lutzenkirchen et al. (2002, 2008); (4) Van Geen et al. (1994); (5) Antelo et al. (2005): arsenate adsorption isotherm data in 0.01 and 0.1 M KNO₃ at four different pH values (4.5–10); (6) Gao and Mucci (2001): pH-edge adsorption data at three different arsenate loadings (1.4–5.3 μmol/m²) in 0.7 M NaCl; (7) Stachowicz et al. (2006, 2008): pH-edge adsorption data at five different arsenate loadings (0.5–2.3 μmol/m²) in 0.1 M NaNO₃; (8) Dixit and Hering (2003): pH-edge adsorption data at four different arsenate loadings (0.4–3.7 μmol/m²), and adsorption isotherm data at pH 4, in 0.01 M NaClO₄; (9) Manning and Goldberg (1996): pH-edge adsorption data at two different arsenate loadings: (1.2–2.4 μmol/m²) in 0.1 M NaCl; (10) Grossl and Sparks (1995): pH-edge adsorption data at 2.00 μmol/m² arsenate loading in 0.01 and 0.1 M NaNO₃; (11) Zhang and Stanforth (2005): pH-edge adsorption data at three different arsenate loadings (0.79–10.9 μmol/m²) in 0.001 M NaNO₃; (12) Gimenez et al. (2007): pH-edge adsorption data at an arsenate loading of 1.99 μmol/m², and adsorption isotherm data at pH 7.5, ionic strength was not reported but we used for modeling 0.1 M NaNO₃; (13) Mamindy-Pajany et al. (2009): pH-edge adsorption data at two different arsenate loadings (20–144 nmol/m²) in 0.01 and 0.1 M NaNO₃.

^b Reactive site densities for >FeOH groups are 3.03, 3.34, and 9.1 sites/nm², for >Fe₂OH groups they are 0, 0, 4.55 sites/nm², and for >Fe₃OH groups they are 3.03, 3.34, and 0 sites/nm², for faces (1 0 1), (0 0 1), and (0 1 0), respectively (Venema et al., 1996; Barron and Torrent, 1996; Boily et al., 2001; Lutzenkirchen et al., 2002; Gaboriaud and Ehrhardt, 2003; Lutzenkirchen et al., 2008).

^c The reported pH of PZNPC was 9.4. Our model cannot reproduce this value since it is equal to the value obtained for LUTZ95. However, our model predicts only a small decrease (0.2 pH units) in NaCl medium in comparison to the decrease obtained in NaNO₃/ClO₄ media (0.3–0.4 pH units) for goethites with similar differences in SSA. The lower value of PZNPC calculated by our model, of pH 9.2, was considered small, and close enough to the experimental error in these kinds of measurements to be acceptable.

^d Original titration data shifted to yield pH_{PZNPC} = 9.2.

^e The model predicts a pH_{PZNPC} = 9.2 in NaCl medium.

may be established, because in the two-face distribution – crystallographic model developed here, at a particular combination, any Ns value calculated for any type or combination of types of surface groups (>FeOH, >Fe₂OH, or >Fe₃OH), automatically yields the Ns values of all the individual group types.

The starting point is the titration data for ideal goethite preparations (GOE94 and HVR94), for which a face distribution model consisting of 70% face (1 0 1) and 30% face (0 0 1) was defined (Gaboriaud and Ehrhardt, 2003, Fig. 1), and thus site densities of the three types of surface groups may be calculated (Table 3). Titration data for these ideal goethites were then plotted as percentage of proton-reactive (>FeOH + >Fe₃OH) Ns coverage (see Table 2). Following, a congruency exercise on the graphs normalized by proton-reactive site coverage was performed for the other goethites in reference to the ideal ones, for systems with similar to equal electrolytes and equal ionic strengths.

The value of proton-reactive (>FeOH + >Fe₃OH) Ns was manually adjusted until congruency in the graphs was obtained. This allowed crystallographic determination of >FeOH, >Fe₂OH and >Fe₃OH site densities (Table 3). Manual adjustment was required because a complete set of homogeneous data with regards to ionic strengths is seldom found for two different goethite preparations, so the procedure involves a certain qualitative character for the time being.

For systems for which no titration data were available, a reference goethite was designated with a similar SSA for which titration data was available (see Table 2). In the case of ZS27, GIM2 and MAP12 goethites, for which no adequate titration data from a reference goethite was found, determination of crystalline face distribution was performed exclusively by modeling the arsenate adsorption data in a trial and error mode, as described below. Arsenate was assumed to only bind in an inner-sphere fashion to

>FeOH groups (Fendorf et al., 1997; Farquhar et al., 2002; Sherman and Randall, 2003; Arai et al., 2004; Waychunas et al., 2005b; Root et al., 2007; Loring et al., 2009).

2.4. Surface complexation modeling

After setting the site density values for each goethite through the experimental titration data congruence exercise as described in the previous section, the surface complexation modeling procedure of arsenate adsorption was divided in two main consecutive steps:

1. *Simulations of titration data:* The values of surface acidity and electrolyte-binding constants were improved here from those reported in part II (Villalobos et al., 2009) to provide a truly unified picture of the goethite charging behavior. The method involved a labor-intensive iterative procedure to find the eight constants (two acidity and two electrolyte-binding constants per type of proton-active surface group) that would describe proton charging of any goethite. A separate pH of PZNPC was defined for >FeOH and for >Fe₂OH groups, as well as a particular ΔpK_a around each. Two values of ΔpK_a were processed through the optimization procedure, 0 and 4. A value of 0 overestimated the ionic strength effect on arsenate adsorption at a later stage of the modeling, and thus was deemed not adequate. The iterative procedure consisted of changing the values of the two PZNPC for each ΔpK_a chosen, until finding optimal values of the electrolyte-binding constants, that would lie as close to each other as possible to describe all available titration data of goethites, using FITEQL 3.2 (Herbelin and Westall, 1996). For the GAO28 system in NaCl, titration data were recalculated with a pH of PZNPC of 9.2, because the original value reported was deemed too low as compared to all other goethites analyzed, especially to LUTZ40C. The justification behind this correction comes from considering possible small contaminations of the systems reported with atmospheric CO₂, which acidifies the suspensions and yields lower apparent pH_{PZNPC} (Lumsdon and Evans, 1994). In a previous work we demonstrated that it takes only very small amounts of CO₂ contamination in the titration systems to yield large negative shifts of the measured pH_{PZNPC} (Villalobos and Leckie, 2000), even if negligible base is consumed by the dissolved CO₂ present, during titration. Also, a stronger adsorption of Cl⁻ ions is expected than that of NO₃⁻ and ClO₄⁻ ions (Villalobos and Leckie, 2000), and as such the PZNPC of the systems in NaCl would tend to increase rather than decrease (Stumm, 1992), as compared to those in NaNO₃ and NaClO₄. Arsenate adsorption, in contrast requires high concentrations of carbonate to affect competitively its adsorption to goethite (Stachowicz et al., 2007), thus pH corrections were not necessary in the corresponding arsenate systems.
2. *Arsenate adsorption simulations:* All parameters from the previous simulations were fixed, including the inner-layer capacitance (Table 4a), from the corresponding reference goethite (from Table 2). For the three systems for which no reference was found, the corresponding aver-

age values were used (Table 4a). Several surface arsenate stoichiometries were tested alone or mixed, according to previous modeling experiences from the reference sources: non-protonated and protonated, bidentate, monodentate mononuclear and binuclear, and also outer-sphere complexes (Catalano et al., 2008). Finally for complex(es) that successfully simulated the adsorption data, optimization of simulations was performed by varying the distribution of the resulting charge between interfacial planes, according to the charge distribution (CD) concept (Hiemstra and van Riemsdijk, 1996).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Comparison between maximum As(V) and Cr(VI) adsorption

Experimental maximum arsenate adsorption measurements were performed at pH 4 in order to attempt measurement of reactive site saturation for model calibration of the N_s parameter, as well as to compare with the values previously obtained for surface saturation of another tetrahedral oxyanion, Cr(VI).

Table 1 shows the results of maximum arsenate adsorption for GOE50 and GOE94 and compares these values with those previously obtained for chromate adsorption on these same goethites at an equal pH value (= 4) and equilibration time (= 10 h). The difference in maximum As(V) adsorption on the two goethites, when normalized by surface area is small (0.22 μmol/m²), and is in stark contrast with maximum Cr(VI) adsorption, for which GOE50 shows >3 times higher adsorption maxima than GOE94 (2.6 vs. 8.1 μmol/m²) (Villalobos and Perez-Gallegos, 2008). In principle, differences in adsorption affinity are expected among oxyanions, but not in adsorption maxima if the same types of sites are accessed, and given favorable interfacial electrostatic conditions, especially for the two tetrahedral arsenate and chromate oxyanions.

It is evident that at pH 4 As(V) does not reach saturation of >FeOH sites available. The individual density of the latter sites is 3.1/nm² and 6.8/nm² for GOE94 and GOE50, respectively (Table 3). Assuming that As(V) occupies two sites per adion, its maximum adsorption at pH 4 translates to 2.81 and 3.06 sites/nm² for GOE94 and GOE50, respectively (Table 1). These values show that aqueous As(V) species have a lower net affinity for the goethite surface than Cr(VI) species at pH 4.

Despite the fact that As(V) does not saturate all >FeOH sites present at any of the pH values of the systems investigated, we will show in the following sections that careful calibration of N_s is still required for an adequate description of the arsenate adsorption behavior on the different goethites, because of the different configurations of >FeOH sites on the different goethite crystal faces.

Unlike maximum chromate adsorption, maximum arsenate adsorption at pH 4 is therefore not a useful measurement to estimate reactive site densities of different goethite preparations, and thus unfortunately the As(V) adsorption maxima cannot be used to calibrate the model

employed here for As(V) adsorption. Since Cr(VI) adsorption maxima were not available for any system investigated, except for DIX54 if referenced to GOE50, a congruency approach of proton site occupancy was attempted, as described in the following section.

3.2. Proton charging and site density (Ns) estimations

Fig. 2a clearly shows the higher surface proton reactivity when normalized by surface area of the ANT71 goethite system, as compared to the reference goethite HVR94. This suggests that ANT71 has a considerably higher surface density of $>FeOH + >Fe_3OH$ sites than the ideal reference goethites, thus the cut-off value of SSA for defining ideal goethites must be placed above $71 \text{ m}^2/\text{g}$. The congruency exercise for this system is illustrated in Fig. 2b for the two closer I values. A manual adjustment to a reactive N_s

value of $6.90 \text{ sites}/\text{nm}^2$ for ANT71 yielded a perfect overlap of the 0.005 M ionic strength system with that of HVR94.

The optimized C_1 value obtained for ANT71 was higher $- 0.86 \text{ F}/\text{m}^2$, than for the ideal reference goethites ($0.71-0.72 \text{ F}/\text{m}^2$). We have observed an increasing trend of C_1 for decreasing SSA in previous work with different goethites (Villalobos et al., 2009), which is made even more evident in the present work (Table 4). Boily et al. (2001) and Gaboriaud and Ehrhardt (2003) also found higher values of C_1 for low-SSA goethites in comparison to that for ideal ($85-95 \text{ m}^2/\text{g}$) goethites, with similar orders of magnitude differences as in the present work. Also Lutzenkirchen et al. (2008) reported a similar trend between an ideal goethite and various reactive (i.e., low SSA) goethites, although with smaller capacitance differences.

Through similar congruency exercises (not shown) the proton-reactive N_s was determined for GAO28 and

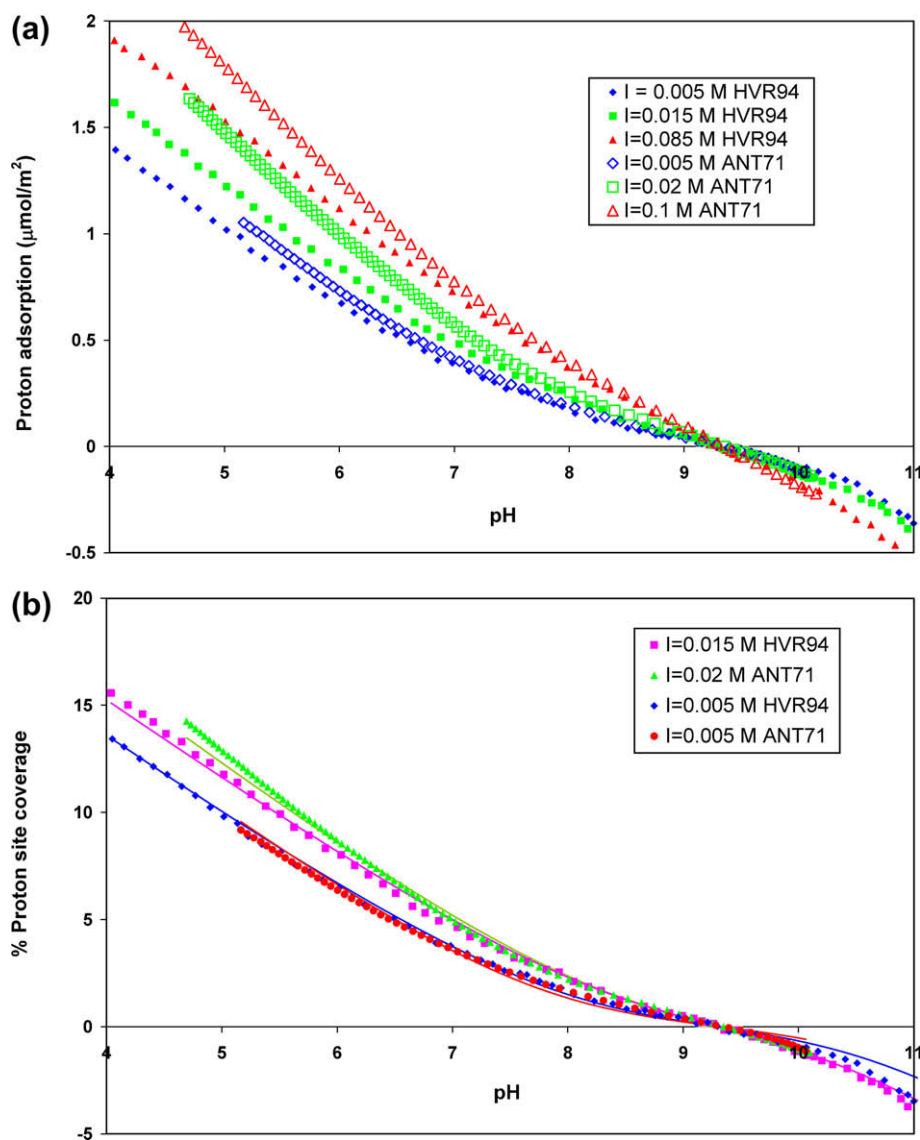


Fig. 2. Proton adsorption behavior comparison of goethites HVR94 in NaNO_3 and ANT71 goethite in KNO_3 at different ionic strengths. (a) Experimental data normalized by surface area, (b) congruency exercise for two ionic strengths, after normalizing by proton-reactive site coverage ($>FeOH + >Fe_3OH$) and using site density values of $6.25 \text{ sites}/\text{nm}^2$ for HVR94, and $6.90 \text{ sites}/\text{nm}^2$ for ANT71.

Table 4a

Logarithm of optimized affinity constants for electrolyte and for arsenate adsorption simulations^a.

System label ^b	SSA (m ² /g)	pH of PZNPC	C ₁ (F/m ²)	K _{an} ^c		K _{Na} ^d		K _{As} ^e >FeO ^{-0.7} AsO ₃ ^{-1.3} ·HOS<			K _{As} ^f >FeO ^{-0.7} AsO ₃ H ^{-0.3} ··HOFe ₂	
				>FeOH	>Fe ₃ OH	>FeOH	>Fe ₃ OH	··HOFe ₂ ^g	Ms ^h (/nm ²)	··HOFe ₂ ⁱ	Ms ^j (/nm ²)	
HVR98	98	9.2	0.71	8.02 _F (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.57 _F	-11.095 _F	21.67	1.563	-		
ANT71	70.8	9.3	0.86	8.02 _F (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.99 (K ⁺)	-11.13 (K ⁺)	22.47	1.097	18.53	1.26	19.30
DIX54	54	8.9	1.17 _F	8.01 _F (ClO ₄ ⁻)	9.025 _F (ClO ₄ ⁻)	-9.24 _F	-11.095 _F	21.47	0.565	18.60	2.86	19.60
GAO28	27.7	9.2	1.23	8.19 (Cl ⁻)	8.87 (Cl ⁻)	-10.16	-11.095 _F	21.67 _F	0.400	20.01	3.35	19.84
MG44	43.7	9.2	0.99	8.67 _F (Cl ⁻)	8.67 _F (Cl ⁻)	-9.82 _F	-11.095 _F	20.89	0.645	17.87	2.61	19.60 _F
				Averages ^k :				21.56 ± 0.7 (21.87 ± 0.5)		18.75 ± 0.9 (18.65 ± 0.05)		19.6 ± 0.3 (19.45 ± 0.2)
GS50	50	-	0.86 _F	8.02 _F (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.41 _F	-11.095 _F	21.67	1.097	18.7 _F	1.26	19.60 _F
ZS27	27	-	1.17 _F	8.02 _F (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.41 _F	-11.095 _F	22.17	0.833	20.01	2.06	19.60 _F
GIM2	2.01	-	1.20 _F	8.02 _F (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.41 _F	-11.095 _F	21.56 _F	0.150	19.0	4.10	19.60 _F
MAP12	11.6	-	1.20 _F	8.02 _F (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.41 _F	-11.095 _F	21.56 _F	0.053	18.75 _F	4.39	19.60 _F
<i>Reference goethites:</i>												
HVR94	93.9	9.3	0.71	8.02 (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.57	-11.095 _F					
GOE94	94	9.2	0.72	8.02 _F (NO ₃ ⁻)	9.025 _F (NO ₃ ⁻)	-9.43	-11.095 _F					
GOE50	50	8.9	1.17	8.01 (ClO ₄ ⁻)	9.025 _F (ClO ₃ ⁻)	-9.24	-11.095 _F					
			Averages (NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻):	8.02 ± 0.01	9.025_F	-9.41 ± 0.17	-11.095_F					
LUTZ95C	95	9.4	0.83	8.43 (Cl ⁻)	9.10 (Cl ⁻)	-9.85	-11.095 _F					
LUTZ40C	40	9.2	0.99	8.67 (Cl ⁻)	8.67 (Cl ⁻)	-9.82	-11.095 _F					
			Averages (Cl ⁻):	8.4 ± 0.2	8.9 ± 0.2	-9.9 ± 0.2						
			Overall (Na ⁺):			-9.7 ± 0.3						

^a Constants reported are based on a 1.0 M standard state. An “F” subscript denotes a value fixed during the optimization. For reference goethites the values reported with “F” were fixed only during the last steps of the iterative optimization procedure. The pH values of PZNPC for each site type were 8.8 and 9.66, for >FeOH and >Fe₃OH groups, respectively. A ΔpK_a of 4 was established around each PZNPC.

^b For sources see references in Tables 2 and 3.

^c $K_{an} = \frac{[\text{SOH}_2^+ \cdots \text{An}^-]}{([\text{SOH}][\text{An}^-](\text{H}^+) \exp(F/RT) * (\Psi_0 - \Psi_\beta))}$, S = Fe or Fe₃.

^d $K_{Na} = \frac{[\text{SO}^- \cdots \text{Na}^+](\text{H}^+)}{([\text{SOH}][\text{Na}^+] \exp(F/RT) * (\Psi_\beta - \Psi_0))}$, S = Fe or Fe₃.

^e $K_{As} = \frac{[\text{FeO}^{-0.7} \text{AsO}_3^{-1.3} \cdots \text{HOS}]}{([\text{FeOH}][\text{AsO}_4^{3-}](\text{H}^+) \exp(F/RT) * (-0.7\Psi_0 - 1.3\Psi_\beta))}$, S = Fe or Fe₂.

^f $K_{As} = \frac{[\text{FeO}^{-0.7} \text{AsO}_3 \text{H}^{-0.3} \cdots \text{HOFe}_2]}{([\text{FeOH}][\text{AsO}_4^{3-}](\text{H}^+)^2 \exp(F/RT) * (-0.7\Psi_0 - 0.3\Psi_\beta))}$. This protonated complex takes place only on face (0 1 0) and contributed As(V) adsorption only at low pH (<5) and at very high total As(V) loadings.

^g This reaction takes place only on adjacent >FeOH groups of face (1 0 1).

^h Surface arsenate molecular density. Value coincides with >Fe₃OH site density (see Table 3) divided by two, because of the double occupancy of the arsenate complex.

ⁱ This reaction takes place only on face (0 1 0). HVR98 does not contain reactive >Fe₂OH groups and thus for this goethite this reaction is not applicable.

^j Surface arsenate molecular density. Value equal to >Fe₂OH site density (see Table 3).

^k Values in parenthesis are the averages for the first three goethite systems, for which a more complete experimental data set was reported.

Table 4b

Logarithm of optimized intrinsic affinity constants for surface protonation and electrolyte binding^a.

System label ^b	SSA (m ² /g)	pH of PZNPC ^c	C ₁ (F/m ²)	K _{an} ^d		K _{Na} ^e	
				>FeOH	>Fe ₃ OH	>FeOH	>Fe ₃ OH
HVR94	93.9	9.3	0.71	1.22 (NO ₃ ⁻)	1.365 _F (NO ₃ ⁻)	1.23	0.565 _F
GOE50	50	8.9	1.17	1.21 (ClO ₄ ⁻)	1.365 _F (ClO ₄ ⁻)	1.56	0.565 _F
GOE94	94	9.2	0.72	1.22 _F (NO ₃ ⁻)	1.365 _F (NO ₃ ⁻)	1.37	0.565 _F
ANT71	70.8	9.3	0.86	1.22 _F (NO ₃ ⁻)	1.365 _F (NO ₃ ⁻)	0.81 (K ⁺)	0.53 (K ⁺)
Averages (NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻)/(Na ⁺):				1.22 ± 0.01	1.365_F	1.39 ± 0.17	0.565_F
LUTZ95C	95	9.4	0.78	1.63 (Cl ⁻)	1.44 (Cl ⁻)	0.95	0.565 _F
LUTZ40C	40	9.2	0.94	1.87 (Cl ⁻)	1.01 (Cl ⁻)	0.98	0.565 _F
GAO28	27.7	9.2	1.23	1.39 (Cl ⁻)	1.21 (Cl ⁻)	0.64	0.565 _F
Averages (Cl ⁻)/(Na ⁺):				1.6 ± 0.2	1.2 ± 0.2	0.85 ± 0.2	0.565_F
Overall (Na ⁺):						1.1 ± 0.3	

^a Constants reported are based on a 1.0 M standard state. An “F” subscript denotes a value fixed during the optimization. For first two goethites, values reported with “F” were fixed only during the last steps of the iterative optimization procedure.

^b For sources see references in Tables 2 and 3.

^c The pH values of PZNPC for each site type were 8.8 and 9.66, for >FeOH and >Fe₂OH groups, respectively. A ΔpK_a of 4 was established around each PZNPC.

^d $K_{an}^* = \frac{[\text{SOH}_2^{+} \cdots \text{An}^-]}{([\text{SOH}_2^+] [\text{An}^-]) \exp(-F\Psi_\beta/RT)}$, S = Fe or Fe₂.

^e $K_{Na}^* = \frac{[\text{SO} \cdots \text{Na}^+]}{([\text{SO}^-] [\text{Na}^+]) \exp(F\Psi_\beta/RT)}$, S = Fe or Fe₂.

LUTZ40C goethites (Table 2). Simulations of titration data with the model developed yielded optimized constant values remarkably close to each other (Table 4a). The values of the NO₃⁻ and ClO₄⁻ binding constants showed negligible variations, while those of Cl⁻ and Na⁺ showed uncertainties of ±0.2 to ±0.3. The values of pH_{PZNPC} found were 8.8 for >FeOH groups and 9.66 for >Fe₃OH sites, and a ΔpK_a of 4 around each. These PZNPC values are considerably less distant from each other than those postulated by the MUSIC model, of 8 and 11.7, respectively (Hiemstra and Van Riemsdijk, 2009).

With the corresponding acidity constants derived from a ΔpK_a of 4 one may calculate the intrinsic electrolyte-binding constants (Table 4b). For NO₃⁻ and ClO₄⁻ the affinity on >Fe₃OH sites was found slightly higher (1.36 log units) than on >FeOH sites (1.22 log units), whereas Na⁺ was found to

have a higher affinity for >FeOH groups (1.1 log units) than for >Fe₃OH groups (0.56 log units) (Table 4b). However, the values are close enough that symmetry in the titrations curves for the different *I* values (a common intersection point) is obtained within experimental error (see for example, Fig. 2). Chloride ions have a higher affinity for >FeOH sites (1.6 log units) as compared to the above electrolyte anions, whereas a similar affinity for >Fe₃OH as the latter (Table 4b).

3.3. Arsenate adsorption modeling

A large volume of spectroscopic work on the goethite–arsenate system has concluded that arsenate binds predominantly in an inner-sphere bidentate bridging mode to singly-coordinated oxygen sites of the goethite and other Fe oxide surfaces (Fig. 3a – Fendorf et al., 1997; Farquhar et al., 2002;

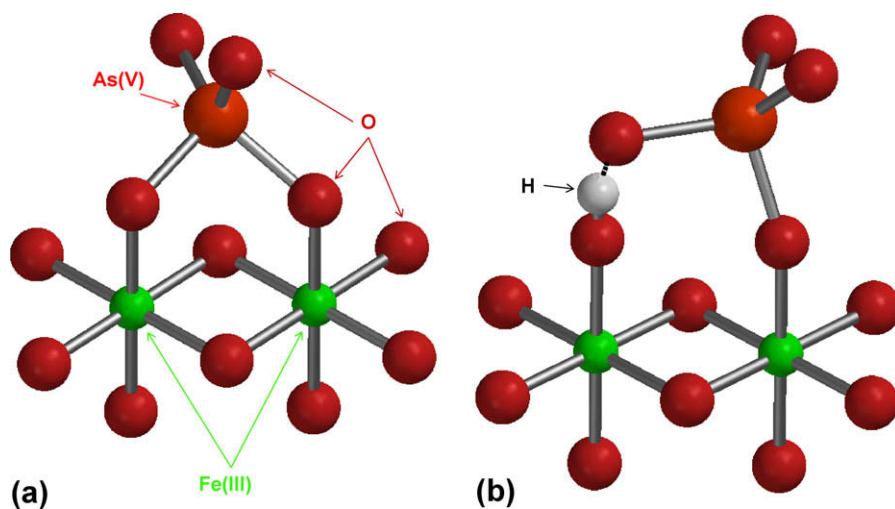
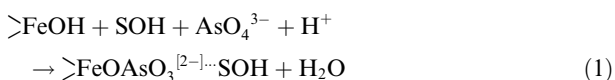


Fig. 3. Structures of two potential inner-sphere arsenate complexes forming on singly-coordinated (>FeOH) sites at the goethite/water interface. (a) Bridging bidentate deprotonated complex, (b) bridging monodentate deprotonated complex, in which the second site (>FeOH or >Fe₂OH) is occupied through a strong H-bond. Atoms are not drawn to scale.

Sherman and Randall, 2003; Arai et al., 2004; Waychunas et al., 2005b; Root et al., 2007). However, recent controversy has been introduced by new spectroscopic evidence using X-ray standing waves, which suggests that outer-sphere arsenate complexes on Fe and Al oxides surfaces are not negligible (Catalano et al., 2007, 2008); and more recently, mainly through IR and structural inorganic chemistry evidence, that the binding must occur in a strictly monodentate fashion, albeit with occupation of two surface sites, the second site being bound through highly stable hydrogen bonds (Fig. 3b – Loring et al., 2009). These latter authors argue that the 3.29 Å EXAFS distance calculated for the second shell of near-Fe neighbors of arsenate adsorbed on goethite is equally applicable to both the bidentate complex (Fig. 3a) and to the monodentate bent H-bonded complex (Fig. 3b), but that the optimized number of second shell near-Fe neighbors around As ($N=0.8-1.1$) is closer to a monodentate configuration. They argue favorably for the H-bonded complex through additional IR evidence.

Previous spectroscopic evidence mentioned above and recent surface complexation modeling studies (Antelo et al., 2005; Stachowicz et al., 2006; Fukushi and Sverjensky, 2007) have identified a deprotonated bidentate complex bridging two singly-coordinated ($>FeOH$) sites of adjacent Fe(III) octahedra (Fig. 3a) as the predominant arsenate complex on the goethite surface. Additionally, either smaller contributions of a protonated monodentate complex (Antelo et al., 2005; Stachowicz et al., 2006), or variable contributions of a deprotonated monodentate complex (Fukushi and Sverjensky, 2007) have been considered in the modeling.

In the present work, however, optimal simulations of the arsenate adsorption data from the different goethite systems studied were obtained by using the stoichiometry shown in the following equation:



where SOH may be either another adjacent $>FeOH$ site [for face (1 0 1)] or an adjacent $>Fe_2OH$ site [for face (0 1 0)].

The arsenate surface complex shown in Eq. (1) is bound in a monodentate fashion to a $>FeOH$ surface group, and H-bond to an adjacent surface group, i.e., a monodentate binuclear (bridging) complex that may be represented structurally as the bent complex shown in Fig. 3b, in agreement with Loring et al. (2009).

If we examine the crystallographic structure of the proposed goethite faces we note that only faces (1 0 1) and (0 0 1) contain $>FeOH$ groups on adjacent edge-shared octahedra (Fig. 4a), while face (0 1 0) contains $>Fe_2OH$ groups on adjacent edge-shared octahedra to half of the $>FeOH$ groups present in this face (Fig. 4b). The other half of $>FeOH$ groups present on this latter face show adjacent $>FeOH$ and $>Fe_2OH$ groups but only within the same octahedron (Fig. 4b). An arsenate complex occupying these latter groups would require sharing polyhedral edges with the Fe octahedra and thus would involve much shorter As–Fe distances than 3.29 Å, which have not been detected by any spectroscopic technique. Thus, these $>FeOH$ groups were considered unreactive to arsenate.

The complex represented by Eq. (1) and Fig. 3b was thus used to simulate the adsorption data sets investigated here, where the H-bonded site was either a $>FeOH$ or a $>Fe_2OH$ group, their relative contributions depending on the specific distribution of crystal faces present on the goethite of interest. This stoichiometry was in fact the only one required to describe the arsenate adsorption behavior in all systems, except at low pH and high As(V) loadings where a mono-protonated complex was invoked (see subsections below). However, because of the simultaneous presence of both faces (1 0 1) and (0 1 0) in all non-ideal goethites, this effectively means that two complexes with a different affinity constant each, albeit equal general stoichiometry represented by (1), were involved in simulating the net arsenate adsorption behavior. We should note that the correspond-

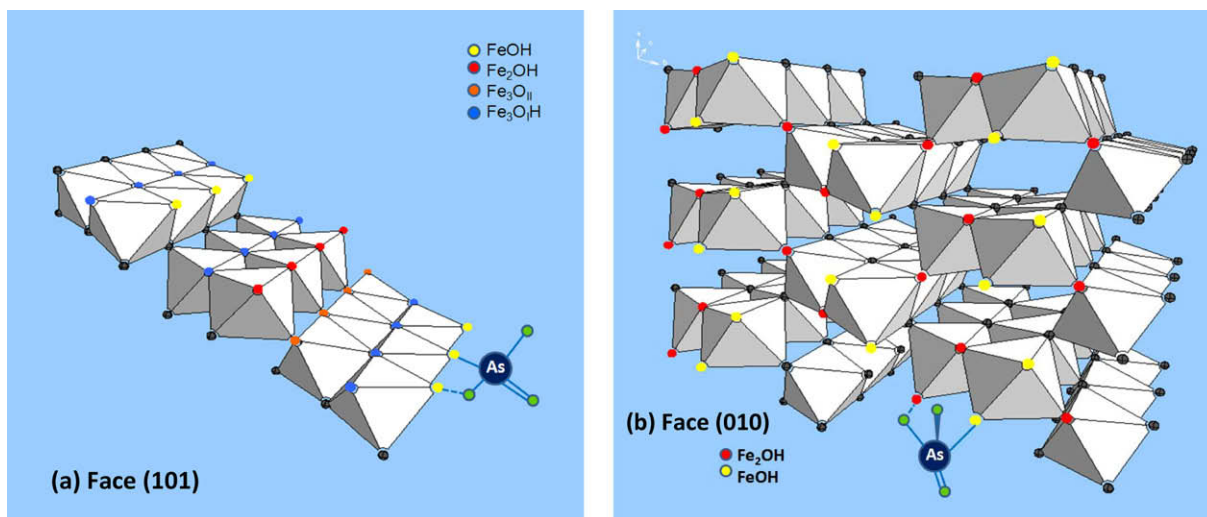


Fig. 4. Configuration of arsenate complexes used in the model (a) on face (1 0 1), showing bonds to two singly-coordinated sites; and (b) on face (0 1 0), showing bonds to one singly- and one doubly-coordinated sites. Color codes that help identify the different coordination environments of OH surface sites to central Fe(III) atoms are only visible in the web version of this paper.

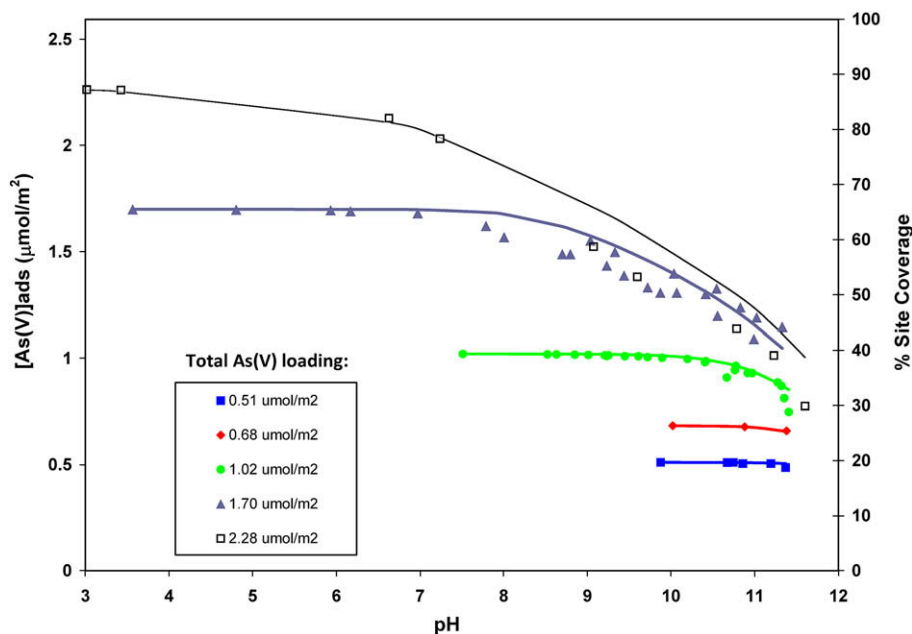


Fig. 5. pH-edge arsenate adsorption data for ideal goethite HVR98 at five different total As(V) loadings in 0.1 M NaNO₃ systems. Symbols denote experimental data from Stachowicz et al. (2006, 2008), and lines denote optimal simulations using parameters from Tables 3 and 4. Total As(V) loadings were 0.5 mM for 10 g/L (filled squares), 5 g/L (circles), and 3 g/L (triangles) goethite suspensions; and 0.67 mM As(V) for 10 g/L (diamonds) and 3 g/L (empty squares) goethite suspensions.

ing monodentate complex that occupies only one >FeOH site per arsenate adion was found to provide highly inferior simulations of the adsorption data investigated and highly dissimilar affinity constant were required to describe data for all goethite preparations in this case.

An individual analysis of each goethite system investigated using the stoichiometry of Eq. (1) is presented in the following subsections.

3.3.1. HVR98 goethite system

Adsorption pH-edges of total arsenate loadings between 0.51 and 2.28 $\mu\text{mol/m}^2$ on an ideal 98 m^2/g goethite were very accurately simulated by the model (Fig. 5), with one single stoichiometry represented by Eq. (1) with H-bonding to adjacent >FeOH sites. An optimal charge distribution of this complex was found as: $\text{XO}^{[-0.7]}\text{AsO}_3^{[-1.3]}\text{>FeOH}$, with a $-0.7e$ charge on the 0-plane and a $-1.3e$ charge on the β -plane. There was no need in the model to define a protonated complex contribution, in contrast to the analysis by Stachowicz et al. (2006, 2008). The log of the optimized affinity constant from the reaction represented by Eq. (1) was 21.67 (Table 4a). The total arsenate loadings correspond to a range from 20% to 87% of total >FeOH sites assuming two-site occupancy (Figs. 3b and 4a).

3.3.2. ANT71 goethite system

Simulations of the arsenate adsorption isotherms at pH 4.5, 7, 9 and 10 for ANT71 are shown in Fig. 6. This goethite was calculated to show an important contribution of face (0 1 0) (almost 28% – Table 3), therefore the arsenate molecular density (Ms) on adjacent $\text{>Fe}_2\text{OH}$ groups to >FeOH groups is of the same magnitude and in fact sur-

passes that on mutually adjacent >FeOH groups (1.26/ nm^2 vs. 1.10/ nm^2 – Table 4a). This required both types of complexes to be included in the optimizations. The log values of the optimal affinity constants found were 22.47 and 18.53 for the >FeOH and $\text{>Fe}_2\text{OH}$ H-bonded complexes, respectively (Table 4a). The first one is somewhat higher than the optimized value found for the HVR98 system (21.67), with a difference of 0.8 log units. The value of the second constant shows that the affinity towards H-bonding of $\text{>Fe}_2\text{OH}$ groups is almost four orders of magnitude lower than that towards other >FeOH sites.

The model predicts a small direct ionic strength effect on arsenate adsorption at alkaline pH values, albeit within the reported variability of the experimental data. Perhaps only the experimental isotherm data at pH 9 (Fig. 6a) confirm this model prediction.

>FeOH site occupancies show values from 35% to 55% on decreasing pH from 10 to 4.5 (Fig. 6). Therefore, available >FeOH sites are significantly below saturation, in contrast to the HVR98 system, which may reach values near 90% of available >FeOH sites occupied (Fig. 5). Because of the considerably larger affinity constant for adjacent >FeOH groups (Table 4a) this complex is dominant across all adsorption data (not shown), where the $\text{>Fe}_2\text{OH}$ complex reaches maxima of 10–13% contributions only at the lowest pH values and highest As(V) loadings. A protonated complex of this latter configuration was invoked, although with negligible contributions to net arsenate adsorption at pH ≥ 4.5 .

3.3.3. DIX54 goethite system

The relative contribution of face (0 1 0) for DIX54 goethite was calculated as considerably higher (63%) than for

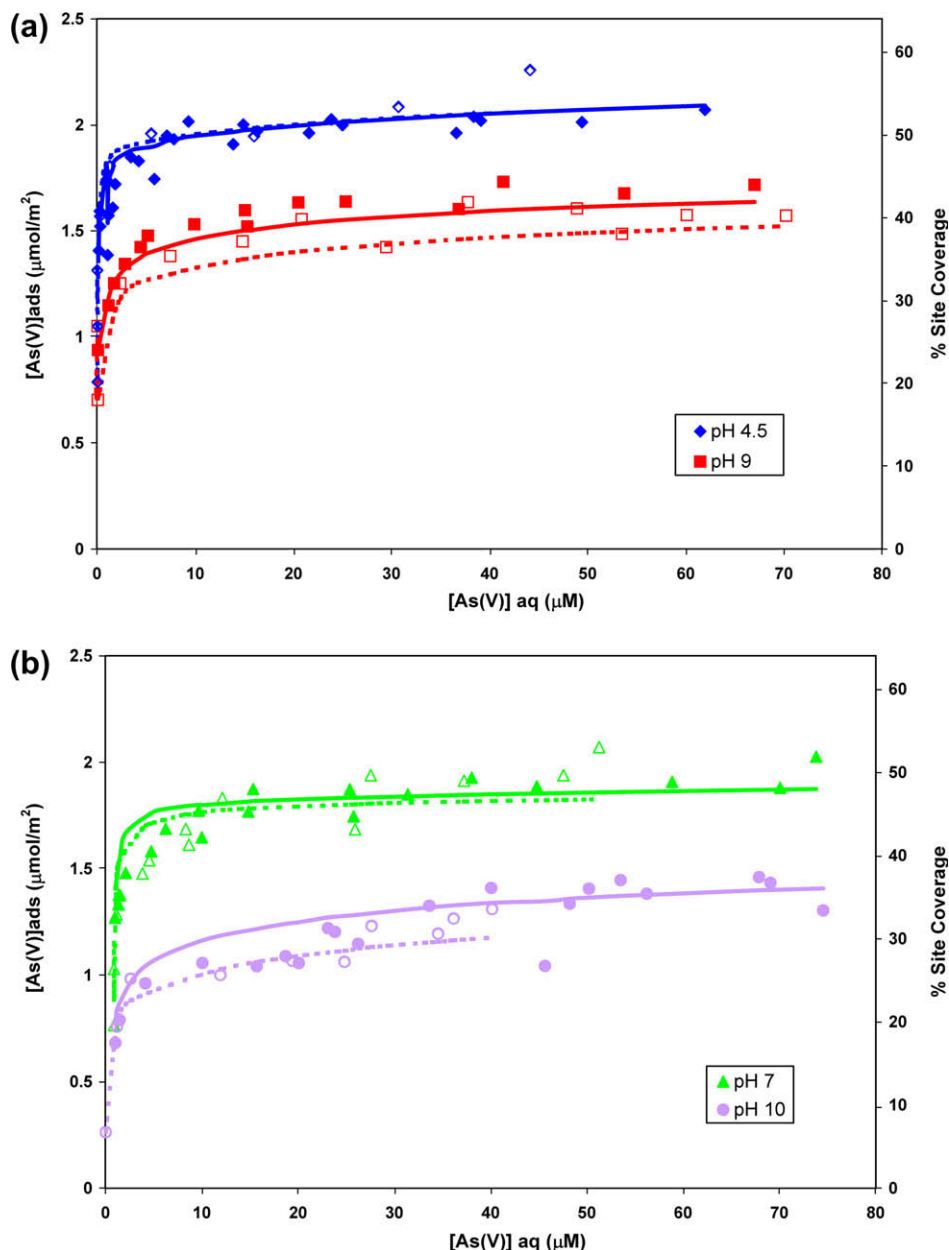


Fig. 6. Arsenate adsorption isotherms for goethite ANT71 at (a) pH 4.5 and 9, and (b) pH 7 and 10. Symbols denote experimental data from Antelo et al. (2005), and lines denote optimal simulations using parameters from Tables 3 and 4. Open symbols and dashed lines for systems at 0.01 M KNO₃, and filled symbols and full lines for 0.1 M KNO₃ systems. Solids concentration used was 0.6 g/L.

ANT71 (28% – Table 3). Therefore, the reactive $>FeOH$ sites adjacent to $>Fe_2OH$ sites for DIX54 have a much higher arsenate M_s ($2.86/nm^2$) than for the ANT71, and than those adjacent to $>FeOH$ sites ($0.565/nm^2$) (Table 4a). As a consequence, the complex formed on this face began playing an important role on the net As(V) adsorption on DIX54.

Fig. 7a shows the optimized simulations of pH-edge arsenate adsorption data of four different total arsenate loadings ranging from $0.37 \mu mol/m^2$ to $3.70 \mu mol/m^2$ for DIX54 goethite. This was challenging because no information on the particular charging behavior of this goethite was available, including its pH of PZNPC; therefore, we as-

sumed equal parameters to GOE50 (Tables 3 and 4a). Given these limitations the optimized simulations were quite acceptable and the general shape of the pH-edges was well-simulated. The value of the optimized As(V) affinity constant obtained for the complex formed on $>Fe_2OH$ groups ($\log K = 18.60$) was very close (0.07 log units higher) to that found for the ANT71 system (Table 4a), although the one on adjacent $>FeOH$ sites was closer to that for HVR98.

The highest loading was slightly underestimated, but the lower loadings were slightly overestimated at the pH-edges. Once again, at the highest total arsenate loading ($3.7 \mu mol/m^2$), no adsorption maximum was observed, and at the low-

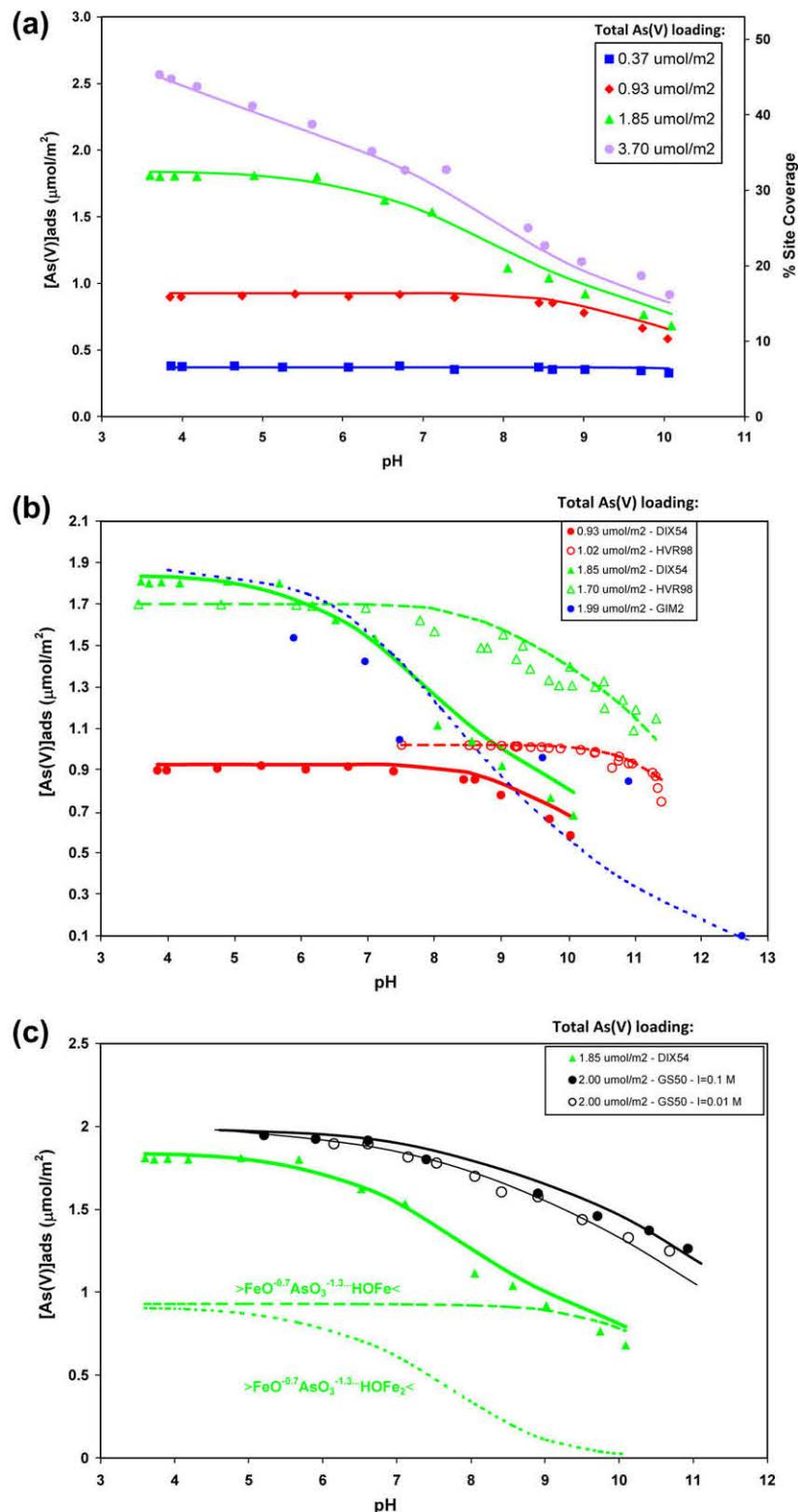


Fig. 7. pH-edge arsenate adsorption data for goethite DIX54 in 0.01 M NaClO_4 from Dixit and Hering (2003). (a) At four different total As(V) loadings; (b) comparison with HVR98 ($I=0.1$ M) data at two similar total As(V) loadings, and with data for the natural GIM2 goethite from Gimenez et al. (2007); (c) comparison with data from GS50 from Grossl and Sparks (1995) at a similar total As(V) loading, dashed lines show model surface speciation for the DIX54 data. Symbols denote experimental data and lines denote optimal simulations using parameters from Tables 3 and 4. Solids concentration used was 0.5 g/L and total As(V) loadings were 25, 35, 50, and 100 μM for DIX54.

est pH values investigated, below 4, the adsorbed density was only $2.57 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. This value corresponds to only 45% of the total $>\text{FeOH}$ sites being occupied by arsenate (Fig. 7a). Here, a small contribution of the protonated complex on $>\text{Fe}_2\text{OH}$ sites was observed (not shown) only at the highest As(V) loading and pH values below 4.5. The log value of the affinity constant for this complex was very similar to that found for ANT71 (Table 4a).

At a pH of 4.5 an experimental adsorbed concentration of $2.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ may be estimated from the highest As(V) loading of $3.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Fig. 7a), which is somewhat higher than that for the ANT71 isotherm, of $2.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Fig. 6a).

A comparison of the pH-edges with those obtained for the ideal HVR98 goethite for similar As(V) loadings (Fig. 7b) shows a much earlier appearance in pH of the adsorption edges for the DIX54 systems. The differences between the two systems at alkaline pH values are too large to be explained only by the 0.3 pH unit difference in the PZNPC of the goethites (see Tables 3 and 4a). Although DIX54 contains a larger total arsenate-reactive $>\text{FeOH}$ Ms ($3.425/\text{nm}^2$ vs. $1.563/\text{nm}^2$ – Table 3), its Ms for the higher-affinity adjacent $>\text{FeOH}$ groups is much lower ($0.565/\text{nm}^2$). The contribution of the complex on $>\text{Fe}_2\text{OH}$ groups to the net As(V) adsorption decreases sharply with pH (Fig. 7c), thus explaining the lower overall As(V) adsorption of DIX54 at alkaline pH values. Nevertheless, at low pH both complexes contribute to a similar extent at this total As(V) loading (Fig. 7c), yielding similar adsorption of this As(V) load in both systems.

The adsorption isotherm at pH 4 for DIX54 was also simulated, and is compared to the isotherm at pH 4.5 for ANT71 (Fig. 8). The simulation shows an average trend among the highly scattered experimental data. The protonated complex begins playing an important role at the higher loadings at pH 4, although still below the contributions of

both deprotonated complexes. Site occupancies at the highest loadings reach values of 55% of available reactive $>\text{FeOH}$ sites (Fig. 8), but its slope is not zero. In this region and pH the contribution of the complex on $>\text{Fe}_2\text{OH}$ groups becomes more important for this goethite than that of the complex on adjacent $>\text{FeOH}$ groups (Fig. 8), and the slightly positive slope of the isotherm is due to the behavior of this complex and especially the protonated complex with increasing As(V) loadings.

3.3.4. GAO28 goethite system

This goethite is expected to be among the most reactive of the synthetic preparations investigated from its very low SSA ($27.7 \text{ m}^2/\text{g}$), and high estimated reactive $>\text{FeOH}$ Ms ($= 3.75/\text{nm}^2$ – Table 4a) calculated from the congruency exercise of its titration data. The background electrolyte used for this system was NaCl at 0.7 M to mimic marine environments. Despite the very different conditions as compared to the previous systems, the simulations of its arsenate pH adsorption edges were very accurate for the two higher loadings, although were overpredicted for the lowest loading at high pH (Fig. 9).

The optimized value of the surface arsenate affinity constant on $>\text{Fe}_2\text{OH}$ groups ($\log K = 20.01$) was somewhat higher than the values obtained for the above systems (Table 4a). Maximum As(V) adsorption at pH values close to 4 reached values of $2.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ at a total arsenate loading of $5.28 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, and of $2.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ at a total arsenate loading of $3.53 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Fig. 9). The latter value is similar to the maxima found in the previous systems for similar loadings, despite the strong competition expected from the high concentration present (0.7 M) of electrolyte Cl^- ions. These values corresponded to 43% and 39% reactive $>\text{FeOH}$ sites occupied, respectively (Fig. 9). The contribution of the protonated complex was again negligible in this system.

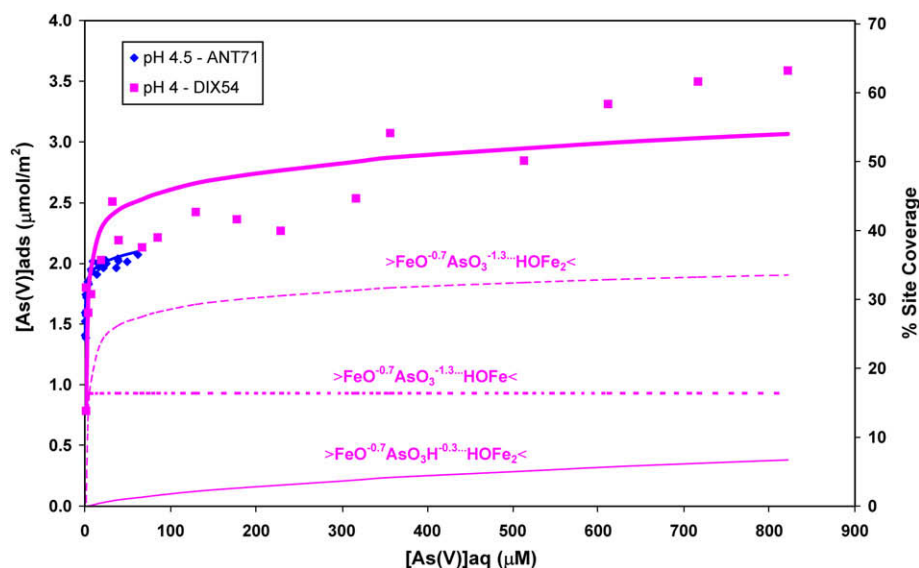


Fig. 8. Arsenate adsorption isotherm for goethite DIX54 at pH 4 in 0.01 M NaClO_4 . Symbols denote experimental data from Dixit and Hering (2003), and lines denote optimal simulations using parameters from Tables 3 and 4. ANT71 isotherm data at pH 4.5 (diamonds) are shown for comparison. Solid concentration used was 0.5 g/L. Thin lines show model surface speciation. The second Y-axis is only applicable to the DIX54 data.

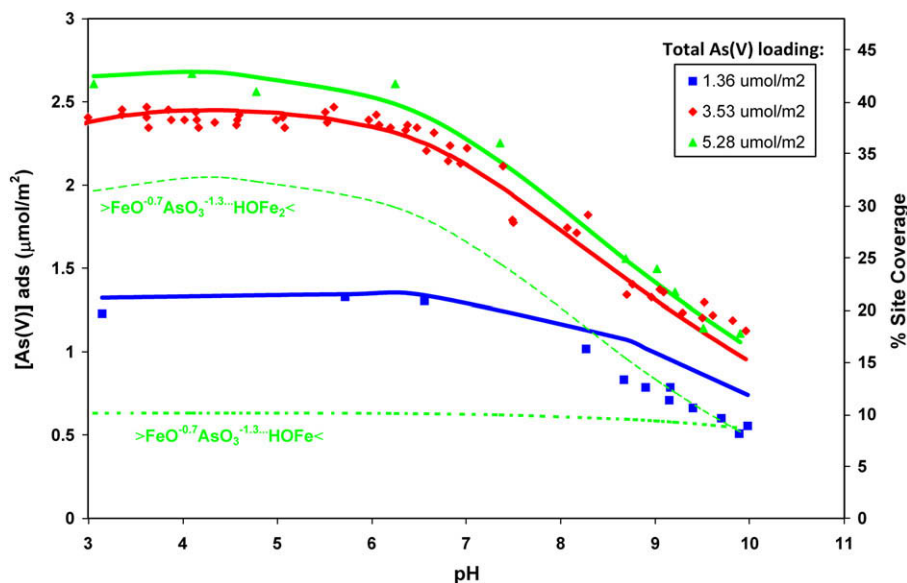


Fig. 9. pH-edge arsenate adsorption data for goethite GAO28 at three different total As(V) loadings in 0.7 M NaCl. Symbols denote experimental data from Gao and Mucci (2001), and lines denote optimal simulations using parameters from Tables 3 and 4. Solids concentration used was 0.234 g/L and total As(V) loadings reported were 8.8, 23, and 34 μM . Thin lines show model surface speciation for highest loading.

3.3.5. MG44 goethite system

No titration data were available for this system, except for the isoelectric point (IEP) reported at pH = 8.7 in 0.1 M NaCl medium. Therefore, the face distribution and electrolyte-binding constant values for MG44 were matched to those of reference goethite LUTZ40C (Tables 3 and 4a). The pH-edge adsorption data at two different total arsenate loadings were quite accurately simulated for this system (Fig. 10).

The optimal values of the arsenate affinity constants were lower than for the other systems (Table 4a). The arsenate loading of 2.43 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ yielded maximum values of As(V) adsorbed of 2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ at the lowest pH values tested (Fig. 10), and represented 37% of total >FeOH sites occupied (Fig. 10). The protonated complex showed an important contribution at pH values below 5 for this loading, but the complex on adjacent >FeOH sites dominated the adsorption throughout the pH range.

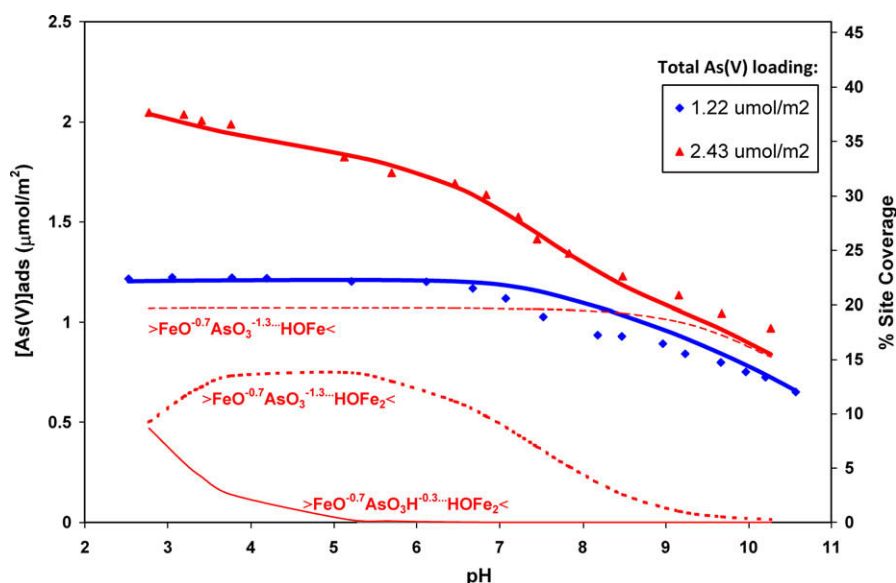


Fig. 10. pH-edge arsenate adsorption data for reactive goethite MG44 at two different total As(V) loadings in 0.1 M NaCl. Symbols denote experimental data from Manning and Goldberg (1996), and lines denote optimal simulations using parameters from Tables 3 and 4. Solids concentration used was 2.5 g/L and total As(V) loadings reported were 133 and 266 μM . Thin lines show model surface speciation for highest loading.

3.3.6. GS50, ZS27, GIM2, and MAP12 goethite systems

Very accurate simulations of the GS50 arsenate data (including the small positive *I* effect) were obtained by considering the same face distribution as for the ANT71 goethite system (Table 3 and Fig. 7c), whereas the face distribution for DIX54 (and GOE50) yielded inadequate simulations despite the similar SSA. The different arsenate adsorption behavior for both systems was evident if we compare the experimental data for a similar total As(V) loading (Fig. 7c), where the edge for GS50 appears at a considerably higher pH than for DIX54. This behavior is similar to what was observed when comparing the behavior of DIX54 with HVR98 (cf. Section 3.3.3 and Fig. 7b), and is explained by the larger contribution of the higher-affinity complex on adjacent >FeOH sites, of higher *M*s than in DIX54 (Table 4a).

For the ZS27 arsenate system optimal simulations of the three As(V) loadings were achieved with approximately equal contributions of faces (1 0 1) and (0 1 0) (Table 3) (Fig. 11a); whereas for MAP12 and GIM2 systems, the contribution of face (1 0 1) found was very low, 3.5% and 10%, respectively (Table 3). Given the lack of characterization information for these goethites, the simulations were satisfactory (Figs. 7b and 11b and c).

It is noteworthy that the 2 m²/g-natural goethite (GIM2) shows an adsorption behavior that is closer to the one observed for DIX54 goethite than for example to the ideal HVR98 preparation (Fig. 7b). Although experimental data seem quite scattered, an average simulation was possible with the model developed only by assuming a considerably high contribution of reactive face (0 1 0) (90% – Table 3). Also, a higher adsorption capacity of GIM2 was observed for an isotherm at pH 7.5 than that for ANT71 at pH 7 (Fig. 11c) beyond ca. 50 μM aqueous As(V). The data again are scattered but the model shows a simulation that falls on a somewhat averaged trend.

The results obtained for these goethite systems show that experimental BET–SSA cannot be used solely as a predictor for quantitative adsorption parameters, since the optimal face distributions estimated for these systems differed significantly from those calculated for other systems with similar SSA values (Table 3).

3.3.7. Proton coadsorption

Predictions from the model developed in the present work for protons coadsorbed with arsenate on goethite were calculated for the two systems for which adsorption isotherms were reported: ANT71 and DIX54. Calculations were performed by computing the difference in the predicted proton adsorbed concentrations in the presence of arsenate from that when it is absent. Fig. 12 shows the average values and ranges from the computations across the whole As(V) loading interval of each isotherm, as a function of pH and ionic strength. The values appear to show a maximum centered on 2.5 protons per As(V) adion at pH 7, for the lower *I* of 0.01 M (2–2.5), and on 2 protons per As(V) adsorbed, for the high *I* of 0.1 M (1.5–2). These results confirm the important electrostatic effect of the relatively high net negative charge ($= -2$) of the predominant arsenate complex proposed (Eq. (1)), with one or more

protons adsorbing per As(V) adion in addition to the one defined in the stoichiometry.

These modeling results are in good agreement with the experimental proton coadsorption measurements obtained by Zhang et al. (2007) for ZS27 goethite systems under lower *I* (0.001 M NaNO₃), of 2.1–2.5 at pH 4 and of 2.1–2.8 at pH 6.75 per As(V) adion, increasing with arsenate surface coverage (Fig. 12).

3.3.8. Carbonate competition

Stachowicz et al. (2007) performed an additional pH-edge arsenate adsorption experiment where the HVR98 goethite system in 0.5 mM As(V) was equilibrated with 0.01 M NaHCO₃ under closed conditions, to mimic average carbonate concentration conditions in groundwater. They did not observe any effect at high pH values because carbonate desorbs from goethite in closed systems under limited total carbonate concentrations at pH values above 9 (Villalobos and Leckie, 2000). However, they did observe a measureable competition effect at a pH range of 7–9 (Fig. 13). This effect is extremely small in terms of net adsorption, because the aqueous As(V) concentrations at equilibrium in this pH range were very low in comparison to the total As(V) added, and thus practically all As(V) added was adsorbed.

Nevertheless, the model presented here with one single surface arsenate complex (Fig. 4a), and one carbonate surface complex on adjacent >FeOH sites (Tables 4a and 5) was reasonably successful in simulating this absolute increase in aqueous As(V) in the presence of bicarbonate, as pH decreases (Fig. 13).

3.4. Implications and predictions of As(V) adsorption behavior on goethite

3.4.1. General As(V) adsorption behavior

A comparison in predicted As(V) adsorption capacities among goethites may be shown by means of adsorption isotherms at low pH simulated with the model parameters developed (Table 4a) (Fig. 14). Clearly, the adsorption capacity shows an opposite trend with the goethite SSA, as with other ions investigated previously, but the differences are not as dramatic. For example, the largest difference observed (between ANT71 and GAO28) at 600 μM As(V) is of 1.1 μmol/m² (see also Table 1). The model predicts higher arsenate adsorption capacities through higher net densities of >FeOH groups present in these (Table 4a). This site density increase occurs mostly for those groups adjacent to $\text{>Fe}_2\text{OH}$ groups (while those adjacent to >FeOH groups decrease), and becomes evident for total As(V) adsorption at low pH values (see for example, Fig. 8). However, the As(V) complex on $\text{>Fe}_2\text{OH}$ groups shows considerably lower affinity than the complex adjacent to >FeOH groups (by almost three orders of magnitude – Table 4a), and thus decays more rapidly with increasing pH (Figs. 7c, 9 and 10).

Except for ideal goethites (GOE94, HVR98), no plateaus are obtained in the isotherms because of the contribution of the protonated complex, which increases progressively as total As(V) loading increases (see for example, Fig. 8).

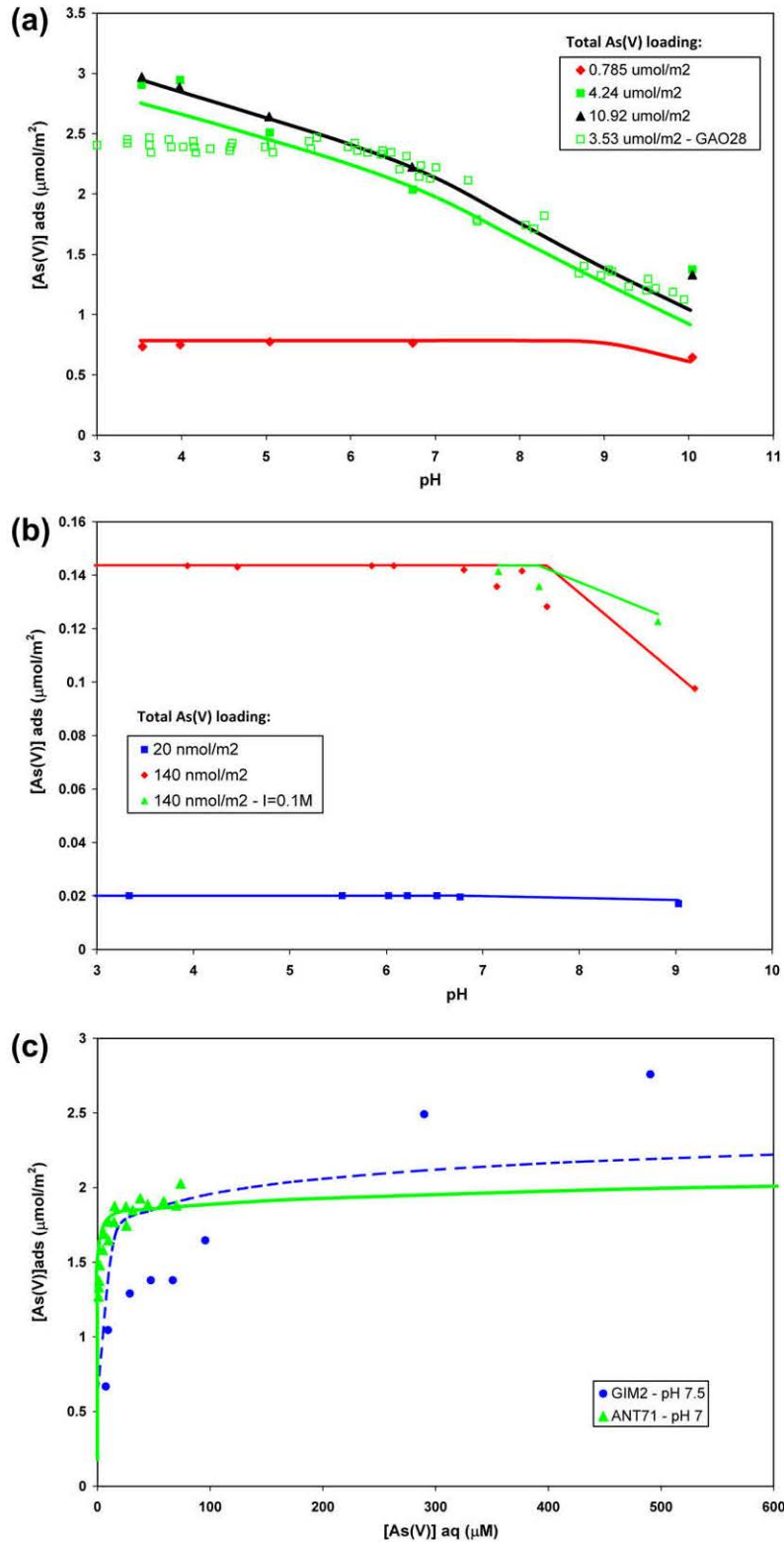


Fig. 11. Experimental arsenate adsorption data and simulations for (a) ZS27, pH-edges at three different total As(V) loadings in 0.001 M NaNO₃. Experimental data taken from Zhang and Stanforth (2005). Solids concentration used was 0.25 g/L and total As(V) loadings reported were 5.3, 28.6, and 73.7 μM. A pH-edge for the GAO28 system is shown for comparison. (b) MAP12, pH-edges at two different total As(V) loadings in 0.01 M NaNO₃. Experimental data taken from Mamindy-Pajany et al. (2009). Solids concentration used was 4 g/L and total As(V) loadings reported were 70 and 500 μg/L. Original data reported at pH > 9 were not modeled because they required considering only partial equilibration with atmospheric CO₂. (c) GIM2, pH 7.5 isotherm in 0.1 M NaNO₃ and comparison with pH 7 isotherm of ANT71. Circles denote experimental data taken from Zhang and Stanforth (2005). Solids concentration used was 0.25 g/L. Symbols denote experimental data and lines denote optimal simulations using parameters from Tables 3 and 4a.

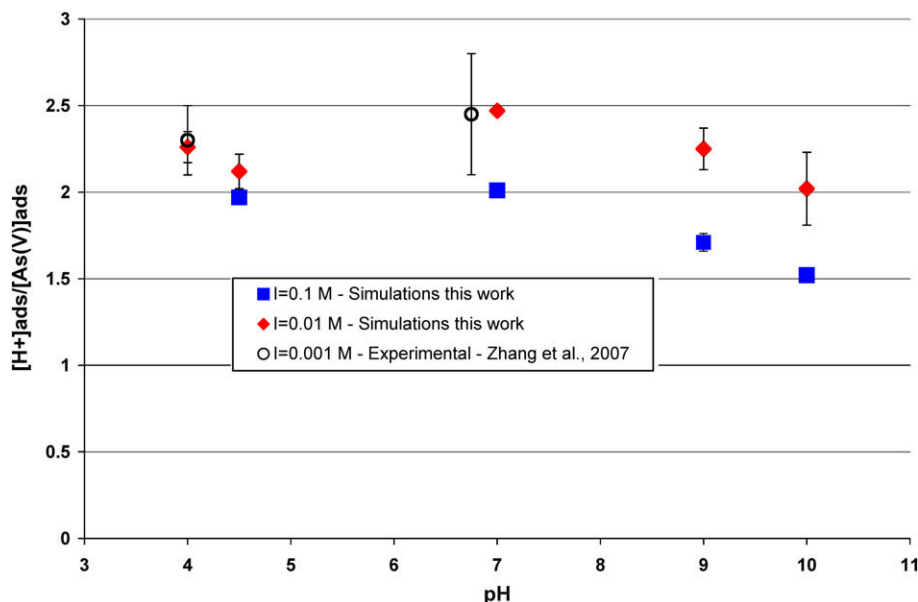


Fig. 12. Model predictions of protons coadsorbed with arsenate on goethite system ANT71 (and DIX54 – pH 4), as a function of pH and ionic strength, calculated from adsorption isotherms, and comparison with experimental measurements reported. Errors in simulation points indicate the standard deviation calculated from the entire range of As(V) loadings reported per isotherm.

When plotted by reactive $>FeOH$ site occupancy, the adsorption isotherms of non-ideal goethites become dramatically different (Fig. 14b), due to the presence of the complex bound to $>Fe_2OH$ sites of lower affinity but high density. For ideal goethites As(V) is predicted to occupy up to 92% of available $>FeOH$ sites at pH 4, whereas for non-ideal goethites this occupancy is below 60%, including ANT71. However, the behavior based on site occupancy is

more congruent for this latter group of goethites than when normalized by surface area (Fig. 14a vs. b).

Loring et al. (2009) found infrared evidence for the presence of a monodentate arsenate complex in three different protonation states depending on the pH of the goethite suspension: an unprotonated complex at high pH, a singly-protonated complex at near-neutral pH, and a doubly-protonated complex at very low pH. These conclusions were

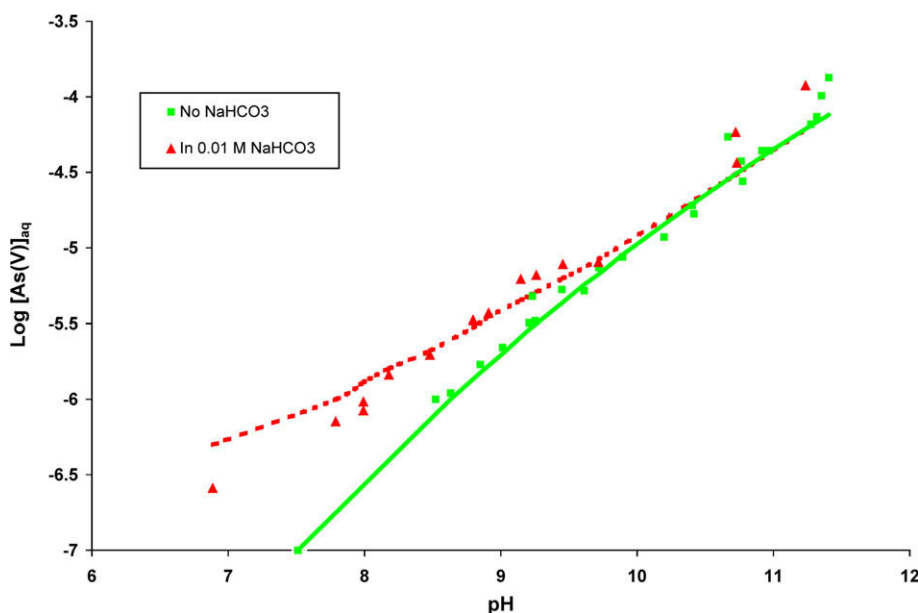


Fig. 13. Carbonate effects on the aqueous As(V) concentrations of goethite HVR98 systems at a $1.02 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ total arsenate loading in 0.1 M NaNO_3 , and in the presence and absence of 0.01 M NaHCO_3 . Symbols denote data from Stachowicz et al. (2007), and lines denote optimal simulations using parameters from Tables 3 and 4. Refer to Table 5 for the carbonate adsorption constants used.

Table 5
Carbonate and chromate surface species and their formation constants per type of surface site^a.

Surface species	Log of formation constant per SOH type ^b	
	>FeOH	>Fe ₂ OH
>FeOCOO ^{-0.2-0.8} ...HOS ^c	13.55	13.32
>FeOCOOH...HOS	nr	19.40
>FeOCrO ₃ ^{-0.4-0.6} ...HOS	13.24	nr
>SOCrO ₃ H ^d	13.41	nr
>FeOH ₂ ⁺ ...HCrO ₄ ⁻ ...HOS	nr	19.31

^a Constants reported are based on a 1.0 M standard state. The formation constants were corrected from those reported previously in part II (Villalobos et al., 2009) because of unification of proton, and electrolyte-binding constants in the present work, as reported in Table 4a, and from improving the model with the structural details of reactive sites on face (0 1 0). The constants are defined from the following chemical components: SOH, H⁺, CO₃²⁻, and CrO₄²⁻, where SOH may be >FeOH or >Fe₂OH. Electrostatic terms are $\exp(ZF\{\Psi_o + \Psi_\beta\}/RT)$, where Z is the charge of the complex at the specific plane (0 or β).

^b nr = non-reactive group.

^c Monodentate, two-site occupancy complex with a charge distribution of $\sigma_o = -0.2$, $\sigma_\beta = -0.8$ as determined previously (Villalobos and Leckie, 2001).

^d For chromate, speciation was increased with this monodentate, mononuclear protonated complex to explain high adsorption at low pH.

obtained mainly from comparison to IR signals of analogous arsenate aqueous complexes in three different protonation states, and a principal component analysis that identifies two transitions when moving along the pH scale. The modeling performed here, and in most other previous SCM investigations, identifies only one additional protonated complex to the dominant unprotonated arsenate complexes, whose contribution to total As(V) adsorption is, however, small. We speculate that the two IR transitions observed by Loring et al. (2009) may arise from the three different complexes proposed in the present work (see for example, Fig. 10 for MG44): the unprotonated complex on face (1 0 1) at high pH (Fig. 4a), the unprotonated complex on face (0 1 0) (Fig. 4b) at near-neutral pH, and the protonated complex on this latter face at pH values below 3, all of which show important contributions in similar pH regions as those described by Loring et al. (2009). It is noteworthy, for example, that the large IR peak present at ca. 815 cm⁻¹ and assigned to their unprotonated complex should stay quite prominent across the whole pH range (and not disappear, as its becoming fully protonated would dictate). This complex could correspond to our high-affinity complex on adjacent >FeOH groups on face (1 0 1) (see Fig. 10).

3.4.2. Comparison with adsorption behavior of other anions on goethite

Experimental and predicted arsenate adsorption on goethite did not show saturation of all reactive >FeOH sites available, according to the model developed, even at the highest As(V) loadings and lowest pH values investigated (<3), and on ideal goethite crystals that contain the lowest density values of surface sites with the highest affinity (3.125/nm² – Table 3). In addition, the differences in reactivity observed of the various goethite preparations are considerably smaller for As(V) binding as compared to the behavior shown towards other ions investigated previously: carbonate, Cr(VI), and Pb(II) (Villalobos and Perez-Gallegos, 2008).

In principle, this behavior would suggest a lower net affinity of As(V) for the goethite surface than that of

Cr(VI), for which full saturation of both >FeOH and reactive >Fe₂OH sites was attained at pH 4 (Villalobos and Perez-Gallegos, 2008, Table 1). To investigate this further, we performed a simulation of the pH-edge adsorption behavior that would be predicted for As(V) according to the model parameters developed here, under equal conditions to available experimental data for Cr(VI) adsorption on GOE50 in the presence and absence of CO₂ (Van geen et al., 1994). The results (Fig. 15a) show that, while Cr(VI) desorbs readily from goethite at pH values above the PZNPC, and starting at lower pH values in the presence of open CO₂ systems, As(V) is predicted to be very strongly adsorbed on the goethite surface beyond the PZNPC at the low loadings investigated of 10 nmol/m² (corresponding to 375 ppb total As(V) added) and up to pH values significantly above 11. A pH-edge begins to form at the PZNPC for As(V) only in the presence of extremely high concentrations of aqueous carbonate (under conditions of 40 matm CO₂) through oxyanion competition effects (Fig. 15a). This behavior, in contrast to that shown at low pH, suggests that As(V) binds more strongly than Cr(VI).

The contrasting behavior of As(V) and Cr(VI) at low and at high pH may be summarized by comparing the predicted arsenate pH adsorption edges for different goethites, performed under the highly surface saturating conditions of Cr(VI) investigated previously (Villalobos and Perez-Gallegos, 2008) for GOE50 and GOE94 (Fig. 15b). The results show that at low pH Cr(VI) adsorbs to a much greater extent than As(V), especially for the more reactive goethites GAO28 and GOE50. However, under those conditions Cr(VI) desorbs at alkaline pH much sooner than As(V), and the crossover adsorption behavior between both oxyanions is predicted to occur above pH 6.5. For GOE94, the crossover point predicted is much higher (pH 8.5), and the difference of adsorption between both oxyanions below this pH value also is much smaller than for the other two goethites (Fig. 15b).

The question of affinity vs. capacity follows from the adsorption behavior differences observed between both oxyanions, e.g., are the higher adsorbed concentrations of Cr(VI) at low pH due to higher affinity or to higher capac-

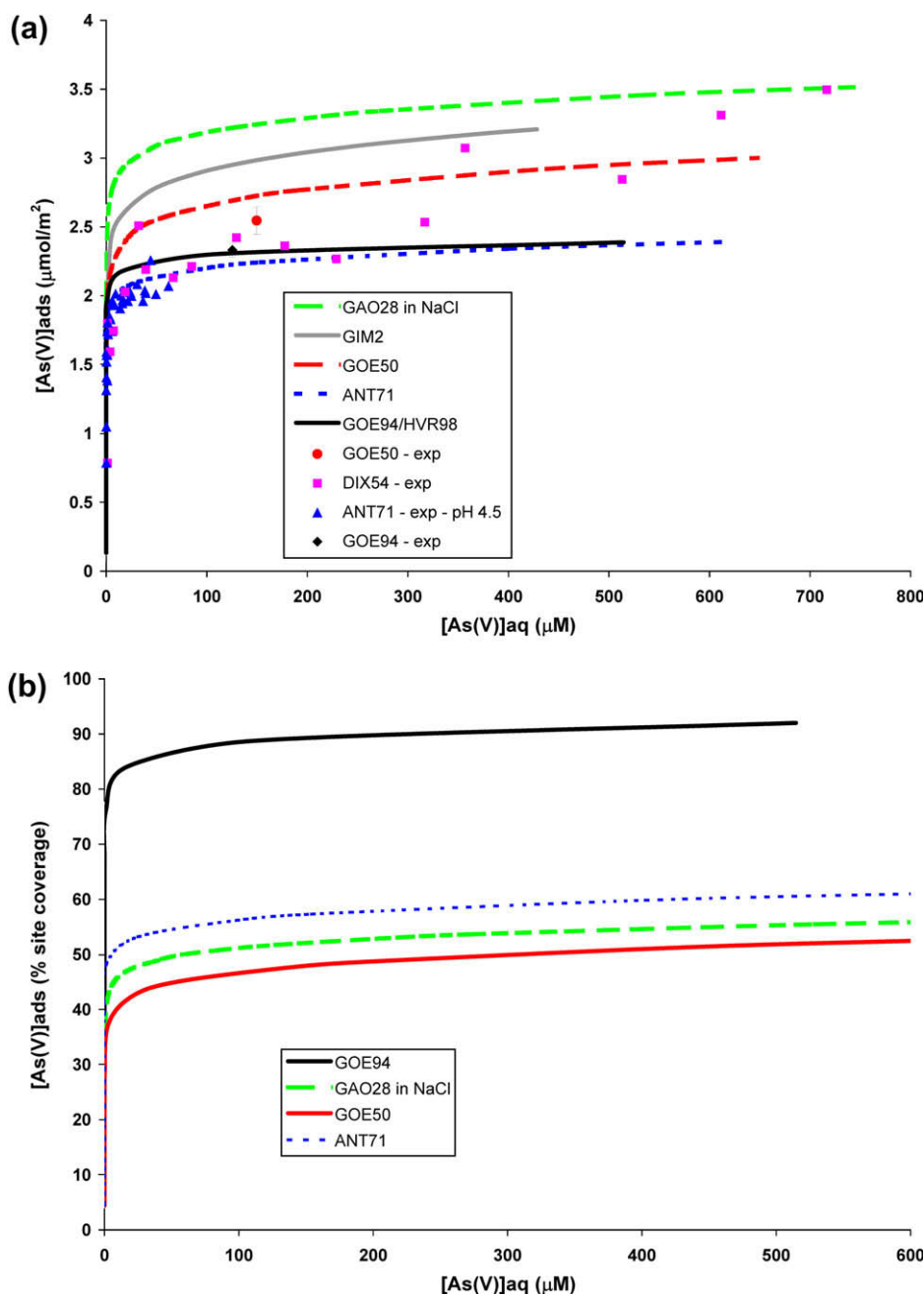


Fig. 14. Predicted As(V) adsorption isotherms (a) at pH 4 for five different goethites in 0.01 M NaClO₄, and comparison with experimental data available; (b) at pH 4 normalized by reactive >FeOH site coverage.

ity? That is, to the presence of more reactive sites towards this oxyanions than towards As(V)? This issue needs further experimental investigation, especially for a wider span of experimental conditions for Cr(VI) than those available, and in mixed As(V)–Cr(VI) systems to ascertain competition effects at both ends of the pH scale.

A comparison of the As(V) pH adsorption edges for GAO28, GOE50 and GOE94 (Fig. 15b) shows that, as for other ions, no adsorption congruency is predicted by the model on a per-surface area basis, but normalizing by site coverage does not provide adsorption congruency either

(not shown). The increasing reactivity towards As(V) as the goethite SSA decreases is confirmed at low pH, but the surface area-normalized values are considerably closer than for the other ions investigated (Villalobos and Perez-Gallegos, 2008). On the alkaline side the above trend is no longer followed, and in fact above a certain pH it is reversed (Fig. 15b), because of the dominance of the high-affinity complex on face (1 0 1) in the net adsorption behavior, but one of decreasing density as SSA decreases (see Table 4a).

Oxalate ions have been reported to show higher adsorption capacity towards low-SSA goethites than to high-SSA

goethites, when normalized by surface area (Cwiertyny et al., 2009), with differences of similar magnitudes as those found for arsenate, of approximately $1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Fig. 14a). This suggests that similar adsorption mechanisms may be present between oxalate and arsenate on the goethite surface; namely, the occurrence of similar complexes on adjacent $>\text{FeOH}$ groups of face (1 0 1) (Fig. 4a), and on $>\text{FeOH}$ groups adjacent to $>\text{Fe}_2\text{OH}$ groups of face (0 1 0) (Fig. 4b) of lower affinity (Table 4a).

However, oxalate additionally shows a reductive dissolution capability towards goethite with a dramatically re-

versed trend as that shown above for net adsorption (Cwiertyny et al., 2009). An explanation that reconciles these two apparently opposite behaviors from oxalate on goethite may be proposed from the arsenate adsorption behavior found through the model developed here, precisely from the high differences in affinities of the two above complexes (Fig. 4 and Table 4a). A low-affinity oxalate complex on sites adjacent to $>\text{Fe}_2\text{OH}$ groups may be more abundant because of the higher site density of these groups, than that on adjacent $>\text{FeOH}$ groups. Dissolution is preceded by a strong inner-sphere complexation of Fe(III) octahedra

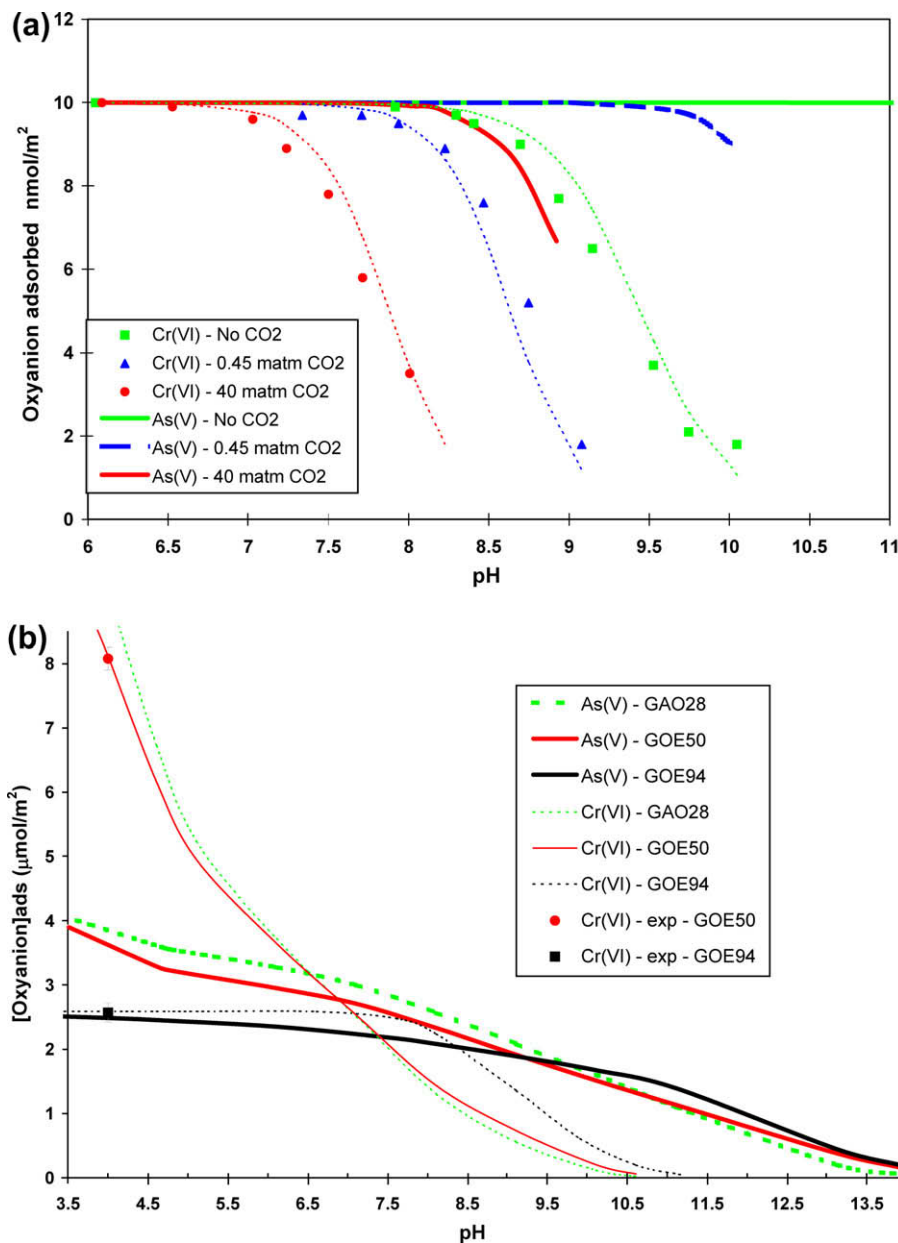


Fig. 15. Comparison of predicted pH adsorption edges of As(V) and Cr(VI) on goethite in 0.1 M NaClO₄ according to the model developed: (a) in the presence and absence of open CO₂ systems on GOE50, for loadings of both oxyanions of $10 \text{ nmol}/\text{m}^2$ [experimental data for Cr(VI) adsorption taken from Van Geen et al. (1994)]; (b) for a surface saturation loading of both oxyanions of $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ in 1.8 g/L of three different goethites [experimental data taken from Villalobos and Perez-Gallegos (2008), see Table 1]. Refer to Table 5 for carbonate and chromate adsorption constants used.

and subsequent weakening of their bonds to adjacent octahedra, i.e., the stronger, but less abundant complexes on adjacent >FeOH sites (dominant in ideal goethites – as in Fig. 4a) would be more efficient at dissolving goethite than the weaker and abundant complex on sites adjacent to $\text{>Fe}_2\text{OH}$ sites (dominant in non-ideal goethites – as in Fig. 4b).

4. CONCLUSIONS

The adsorption behavior of arsenate on nine different goethite systems of variable reactivity was accurately described as a function of pH and ionic strength by means of a variable crystal face – site density surface complexation model. The model is completely self-consistent and uses the same affinity constants for proton, electrolyte, and arsenate binding for all goethites. One basic stoichiometry was found to describe adsorption pH-edges and isotherms across the whole pH range investigated (pH 3–11.5). The As(V)-binding reaction describes the formation of a deprotonated surface complex bound to a singly-coordinated (>FeOH) surface site and occupying an additional adjacent surface site, which may be either another >FeOH site or a doubly-coordinated ($\text{>Fe}_2\text{OH}$) site, depending on the goethite crystal face present. The complex may be represented as: $\text{>FeO}^{-0.7}\text{AsO}_3^{-1.3}\text{SOH}$, where SOH is either >FeOH or $\text{>Fe}_2\text{OH}$, with logarithmic values of the corresponding affinity constants of 21.6 and 18.8, respectively. A small contribution of a protonated complex for the second configuration was required to describe As(V) adsorption at low pH values and high As(V) loadings.

The model combines crystallographic site density calculations for each surface group type, by assuming specific crystalline face distributions for each goethite. Goethites with specific surface areas (SSAs) below $80\text{ m}^2/\text{g}$ showed increasing values of reactive site densities as SSA decreased, via increasing contributions of face (0 1 0), in addition to the regular (1 0 1) face (*Pnma* space group).

The method proposed and the calculated affinity constants per type of surface group for protons, electrolyte ions and arsenate ions provide a very practical means of predicting the reactivity of any goethite preparation towards arsenate adsorption from the goethite's acid–base titration behavior (or maximum Cr(VI) adsorption data), and is promising for application to any kind of ion adsorption on goethite, provided its adsorption mechanism is known in relative detail. Finally, the results obtained may help explain differences observed in ligand-promoted dissolution of goethite as a function of particle size in a reversed trend than adsorption capacity, via differences in ion-binding affinities of the different surface groups present on faces (1 0 1) and (0 1 0) of goethite.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Dimitri Sverjensky from Johns Hopkins University, USA, for providing the digitized adsorption data for the DIX54 and GAO28 systems; Marcelo Avena from the Chemistry Department at the Universidad Nacional del Sur, Argentina, for providing the ANT71 arsenate adsorption and acid–base titration data; and Juan Antelo from the Universidad de Santiago de Compostela,

Spain, for clarifying details of the experimental procedure for this latter system. Also we acknowledge the fruitful discussions with John Loring from Umeå University, Sweden, on details of the structure of the goethite–arsenate surface complexes used in the model developed here. Thanks are also due to Marcelo Monti for his help in preparing Fig. 1. Finally, we appreciate greatly the comments from Associate Editor Dimitri Sverjensky and three other anonymous reviewers who helped improve significantly the manuscript for publication. This work was funded by UNAM PAPIIT project IN112007.

REFERENCES

- Antelo J., Avena M., Fiol S., Lopez R. and Arce F. (2005) Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface. *J. Colloid Interface Sci.* **285**, 476–486.
- Arai Y., Sparks D. L. and Davis J. A. (2004) Effects of dissolved carbonate on arsenate adsorption and surface speciation at the hematite water interface. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 817–824.
- Arai Y., Lanzirrotti A., Sutton S. R., Newville M., Dyer J. and Sparks D. L. (2006) Spatial and temporal variability of arsenic solid-state speciation in historically lead arsenate contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 673–679.
- Barron V. and Torrent J. (1996) Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *J. Colloid Interface Sci.* **177**, 407.
- Boily J.-F., Lutzenkirchen J., Balmes O., Beattie J. and Sjöberg S. (2001) Modeling proton binding at the goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)–water interface. *Colloids Surf., A* **179**, 11–27.
- Bigham J. M., Fitzpatrick R. W. and Schulze D. G. (2002) Iron oxides. In *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, vol. 7 (eds. J. B. Dixon and D. G. Schulze), pp. 323–366. SSSA Book Series. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Catalano J. G., Zhang Z., Park C., Fenter P. and Bedzyk M. J. (2007) Bridging arsenate surface complexes on the hematite (0 1 2) surface. *Geochim Cosmochim. Acta* **71**, 1883–1897.
- Catalano J. G., Park C., Fenter P. and Zhang Z. (2008) Simultaneous inner- and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1986–2004.
- Craw D., Koons P. O. and Chappell D. A. (2002) Arsenic distribution during formation and capping of an oxidised sulphidic minesoil, Macraes mine, New Zealand. *J. Geochem. Explor.* **76**, 13–29.
- Cwiertny D. M., Hunter G. J., Pettibone J. M., Scherer M. M. and Grassian V. H. (2009) Surface chemistry and dissolution of $\alpha\text{-FeOOH}$ nanorods and microrods: environmental implications of size-dependent interactions with oxalate. *J. Phys. Chem. C* **113**, 2175–2186.
- Dixit S. and Hering J. G. (2003) Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4182–4189.
- Farquhar M. L., Charnock J. M., Livens F. R. and Vaughan D. J. (2002) Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: an X-ray absorption spectroscopy study. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1757–1762.
- Fendorf S., Eick M. J., Grossl P. and Sparks D. L. (1997) Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 315–320.
- Foster A. L., Brown, Jr., G. E., Tingle T. N. and Parks G. A. (1998) Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Am. Mineral.* **83**, 553–568.

- Fukushi K. and Sverjensky D. A. (2007) A predictive model (ETLM) for arsenate adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3717–3745.
- Gaboriaud F. and Ehrhardt J.-J. (2003) Effects of different crystal faces on the surface charge of colloidal goethite (α-FeOOH) particles: an experimental and modeling study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 967–983.
- Gao Y. and Mucci A. (2001) Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2361–2378.
- Gimenez J., Martinez M., de Pablo J., Rovira M. and Duro L. (2007) Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *J. Hazard. Mater.* **141**, 575–580.
- Grossl P. R. and Sparks D. L. (1995) Evaluation of contaminant ion adsorption/desorption on goethite using pressure-jump relaxation kinetics. *Geoderma* **67**, 87–101.
- Herbelin A. L. and Westall J. C. (1996) FITEQL. A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Report 94-01. Version 3.2, Department of Chemistry, Oregon State University.
- Hiemstra T. and Van Riemsdijk W. H. (1996) A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model. *J. Colloid Interface Sci.* **179**, 488–508.
- Hiemstra T. and Van Riemsdijk W. H. (2000) Fluoride adsorption on goethite in relation to different types of surface sites. *J. Colloid Interface Sci.* **225**, 94–104.
- Hiemstra T. and Van Riemsdijk W. H. (2009) A surface structural model for ferrihydrite. I: sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4423–4436.
- Hochella, Jr., M. F., Lower S. K., Maurice P. A., Penn R. L., Sahai N., Sparks D. L. and Twining B. S. (2008) Nanominerals, mineral nanoparticles, and earth systems. *Science* **319**, 1631–1634.
- Kosmulski M. (2002) The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *J. Colloid Interface Sci.* **253**, 77–87.
- Kosmulski M. (2004) The pH-dependent surface charging and the points of zero charge II. Update. *J. Colloid Interface Sci.* **275**, 214–224.
- Kosmulski M. (2006) The pH-dependent surface charging and points of zero charge III. Update. *J. Colloid Interface Sci.* **298**, 730–741.
- La Force M. J., Hansel C. M. and Fendorf S. (2000) Arsenic speciation, seasonal transformations, and co-distribution with iron in a mine waste-influenced palustrine emergent wetland. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3937–3943.
- Lin Z. and Puls R. W. (2003) Potential indicators for the assessment of arsenic natural attenuation in the subsurface. *Adv. Environ. Res.* **7**, 825–834.
- Loring J. S., Sandstrom M. H., Noren K. and Persson P. (2009) Rethinking arsenate coordination at the surface of goethite. *Chem. Eur. J.* **15**, 5063–5072.
- Langmuir D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Lumsdon D. G. and Evans L. J. (1994) Surface complexation model parameters for goethite (α-FeOOH). *J. Colloid Interface Sci.* **164**, 119–125.
- Lumsdon D. G., Meeussen J. C. L., Paterson E., Garden L. M. and Anderson P. (2001) Use of solid phase characterisation and chemical modelling for assessing the behaviour of arsenic in contaminated soils. *Appl. Geochem.* **16**, 571–581.
- Lutzenkirchen J., Boily J.-F., Lovgren L. and Sjöberg S. (2002) Limitations of the potentiometric titration technique in determining the proton active site density of goethite surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3389–3396.
- Lutzenkirchen J., Boily J.-F., Gunneriusson L., Lovgren L. and Sjöberg S. (2008) Protonation of different goethite surfaces – unified models for NaNO₃ and NaCl media. *J. Colloid Interface Sci.* **317**, 155–165.
- Mamindy-Pajany Y., Hurel C., Marmier N. and Romeo M. (2009) Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *C. R. Chim.* **12**, 876–881.
- Manning B. A. and Goldberg S. (1996) Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60**, 121–131.
- Matera V., Le Hecho I., Laboudigue A., Thomas P., Tellier S. and Astruc M. (2003) A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils. *Environ. Pollut.* **126**, 51–64.
- Morin G. and Calas G. (2006) Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements* **2**, 97–101.
- O'Day P. A. (2006) Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements* **2**, 77–83.
- Navrotsky A., Mazeina L. and Majzlan J. (2008) Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. *Science* **319**, 1635–1638.
- Neel C., Bril H., Courtin-Nomade A. and Dutreuil J.-P. (2003) Factors affecting natural development of soil on 35-year-old sulphide-rich mine tailings. *Geoderma* **111**, 1–20.
- Nordstrom D. K. and Archer D. G. (2003) Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. In *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence* (eds. A. H. Welch and K. G. Stollenwerk). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 1–25.
- Paktunc D., Foster A. and Laflamme G. (2003) Speciation and characterization of arsenic in Ketzra River mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2067–2074.
- Paktunc D., Foster A., Heald S. and Laflamme G. (2004) Speciation and characterization of arsenic in gold ores and cyanidation tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 969–983.
- Root R. A., Dixit S., Campbell K. M., Jew A. D., Hering J. G. and O'Day P. A. (2007) Arsenic sequestration by sorption processes in high-iron sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5782–5803.
- Roussel C., Neel C. and Bril H. (2000) Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Sci. Total Environ.* **263**, 209–219.
- Savage K. S., Tingle T. N., O'Day P. A., Waychunas G. A. and Bird D. K. (2000) Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Appl. Geochem.* **15**, 1219–1244.
- Sherman D. M. and Randall S. R. (2003) Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular and RXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4223–4230.
- Slowey A. J., Johnson S. B., Newville M. and Brown, Jr., G. E. (2007) Speciation and colloid transport of arsenic from mine tailings. *Appl. Geochem.* **22**, 1884–1898.
- Sone E. D., Weiner S. and Addadi L. (2005) Morphology of goethite crystals in developing limpet teeth: assessing biological control over mineral formation. *Cryst. Growth Des.* **5**, 22131–22138.
- Stachowicz M., Hiemstra T. and van Riemsdijk W. H. (2006) Surface speciation of As(III) and As(V) in relation to charge distribution. *J. Colloid Interface Sci.* **302**, 62–75.

- Stachowicz M., Hiemstra T. and van Riemsdijk W. H. (2007) Arsenic-bicarbonate interaction on goethite particles. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 5620–5625.
- Stachowicz M., Hiemstra T. and van Riemsdijk W. H. (2008) Multi-competitive interaction of As(III) and As(V) oxyanions with Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , and CO_3^{2-} ions on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* **320**, 400–414.
- Stuben D., Berner Z., Kappes B. and Puchelt H. (2001) Environmental monitoring of heavy metals and arsenic from Ag–Pb–Zn mining. A case study over two millennia. *Environ. Monit. Assess.* **70**, 181–200.
- Stumm W. (1992) *Chemistry of the Solid–Water Interface*. Wiley, New York.
- Tye A. M., Young S. D., Crout N. M. J., Zhang H., Preston S., Bailey H., Davison W., McGrath S. P., Paton G. I. and Kilham K. (2002) Predicting arsenic solubility in contaminated soils using isotopic dilution techniques. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 982–988.
- Van Geen A., Robertson A. P. and Leckie J. O. (1994) Complexation of carbonate species at the goethite surface: implications for adsorption of metal ions in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2073–2086.
- Vaughan D. J. (2006) Arsenic. *Elements* **2**, 71–75.
- Venema P., Hiemstra T. and Van Riemsdijk W. H. (1996) Multi site adsorption of cadmium on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* **183**, 515–527.
- Villalobos M. and Leckie J. O. (2000) Carbonate adsorption onto goethite under closed and open CO_2 conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3787–3802.
- Villalobos M. and Leckie J. O. (2001) Surface complexation modeling and FTIR study of carbonate adsorption to goethite. *J. Colloid Interface Sci.* **235**, 15–32.
- Villalobos M., Trotz M. and Leckie J. O. (2003b) Variability in goethite surface site density: evidence from proton and carbonate sorption. *J. Colloid Interface Sci.* **268**, 273–287.
- Villalobos M. and Perez-Gallegos A. (2008) Goethite surface reactivity: a macroscopic investigation unifying proton, chromate, carbonate, and lead(II) adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **326**, 307–323.
- Villalobos M., Cheney M. A. and Alcaraz-Cienfuegos J. (2009) Goethite surface reactivity: II. A microscopic site-density model that describes its surface area-normalized variability. *J. Colloid Interface Sci.* **336**, 412–422.
- Waychunas G. A., Kim C. S. and Banfield J. F. (2005a) Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *J. Nanopart. Res.* **7**, 409–433.
- Waychunas G., Trainor T., Eng P., Catalano J., Brown G., Davis J., Rogers J. and Bargar J. (2005b) Surface complexation studied via combined grazing-incidence EXAFS and surface diffraction: arsenate on hematite (0 0 0 1) and (10 $\bar{1}$ 2). *Anal. Bioanal. Chem.* **383**, 12–27.
- Weidler P. G., Schwinn T. and Gaub H. E. (1996) Vicinal faces on synthetic goethite observed by atomic force microscopy. *Clays Clay Miner.* **44**, 437–442.
- Weng L. P., Koopal L. K., Hiemstra T., Meeussen J. C. L. and Van Riemsdijk W. H. (2005) Interactions of calcium and fulvic acid at the goethite–water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 325–339.
- Wigginton N. S., Haus K. L. and Hochella Jr., M. F. (2007) Aquatic environmental nanoparticles. *J. Environ. Monit.* **9**, 1306–1316.
- Yang J.-K., Barnett M. O., Jardine P. M., Basta N. T. and Casteel S. W. (2002) Adsorption, sequestration, and bio-accessibility of As(V) in soils. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 4562–4569.
- Zhang J. and Stanforth R. (2005) Slow adsorption reaction between arsenic species and goethite (a-FeOOH): diffusion or heterogeneous surface reaction control. *Langmuir* **21**, 2895–2901.
- Zhang J. S., Stanforth R. and Pehkonen S. O. (2007) Proton-arsenic adsorption ratios and zeta potential measurements: implications for protonation of hydroxyls on the goethite surface. *J. Colloid Interface Sci.* **315**, 13–20.

Associate editor: Dimitri A. Sverjensky