



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Comportamiento de adsorción de Pb(II) y de Cr(VI) acuosos en dos adsorbentes mayoritarios en suelos

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Químico Luis Peña Cruz

Tutor: Dr. Mario Villalobos Peñalosa

Instituto de Geología, UNAM

Ciudad Universitaria, CDMX, Junio, 2018



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Comportamiento de adsorción de Pb(II) y de Cr(VI) acuosos en dos adsorbentes mayoritarios en suelos

T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A
Químico Luis Peña Cruz



Ciudad de México, México, Junio, 2018

JURADO

PRESIDENTE	Dra. Silvia Elena Castillo Blum
VOCAL	Dr. José Luz González Chávez
VOCAL	Dra. María del Pilar Cañizares Macías
VOCAL	Dr. Francisco Martín Romero
SECRETARIO	Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

Tutor principal

Dr. Mario Villalobos Peñalosa

Sustentante

Químico Luis Peña Cruz

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL PROYECTO

Laboratorio Nacional de Geoquímica Ambiental, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, México.

PRESENTACIÓN EN CONGRESO

Participación en el 52° Congreso Mexicano de Química y 36° Congreso Nacional de Educación Química, en Puerto Vallarta, Jalisco, 2017, con el proyecto "Comportamiento de adsorción de Pb(II) y de Cr(VI) acuosos en dos adsorbentes mayoritarios en suelos"

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por la formación académica brindada y por su apoyo económico para asistir al 52° Congreso Mexicano de Química.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de posgrado otorgada bajo el número de becario 596795 y número de CVU 739780.

Al Dr. Mario Villalobos Peñalosa por darme la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación, su apoyo, consejos y amabilidad durante la maestría, por contribuir en mi desarrollo profesional y personal.

Al Dr. José Luz González Chávez por todas sus observaciones, la disponibilidad y amabilidad con que siempre me recibió. Muchas gracias por su tiempo.

Al Dr. Francisco Martín Romero por sus observaciones que me ayudaron a pensar mejor.

A los demás miembros del jurado: A la Dra. Silvia Elena Castillo Blum por su amabilidad y comprensión, a la Dra. María del Pilar Cañizares Macías por su tiempo y disposición y al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero por su tiempo y observaciones.

Al Dr. Rodolfo Zanella y la M. en C. Viridiana Maturano por su apoyo en la lectura de ASE de las muestras de Goetita en el ICADET, UNAM.

Al c. Dr. Arturo Mendoza por su enseñanza en el manejo de equipos dentro del laboratorio de geoquímica ambiental y por sobre todo, por su amistad.

Al M. en C. Daniel Ramos del LGA por su asesoramiento en cromatografía iónica y por sobre todo, por su amistad, consejos y paciencia.

DEDICATORIA

A mis padres, Luis y Elvia a quienes debo todo lo que soy y todo lo que seré. Gracias por absolutamente todo, ahora "El show debe continuar".

A mis hermanos, Pedro y Jaax a quienes no importando la distancia, siempre llevaré en mi corazón.

A mis abuelitos, Pedro y Martha, la raíz de todo y uno de mis motivos de ser feliz en mi vida, la razón de querer ser mejor debido a que por ellos, se que se puede.

A Jaquelin por su apoyo, su cariño y consejos. Gracias por las nuevas experiencias que no me habría atrevido a realizar yo solo y por el ánimo en los momentos en que más lo necesitaba.

A todos mis familiares por brindarme tanta felicidad y buenos recuerdos. A todos ustedes también les dedico este logro.

A mis amigos Eduardo Segura, Ulises Loredó y Arturo Mendoza, por estar durante esta aventura que se llamó maestría, estando en los buenos y malos momentos, en verdad que los voy a extrañar, gracias por su tiempo y su amistad.

A mis amigos del LGA, gracias por acompañarme con su humor en las interminables horas de filtrado.

DECLARATORIA

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

Q. Peña Cruz Luis

Contenido

Resumen.....	11
Introducción	13
Objetivo principal	16
Objetivos particulares	16
Hipótesis	16
Justificación	16
Antecedentes	17
1.0.0 Definiciones y terminología	17
1.0.1 Interfaz sólido - disolución.....	17
1.1.0 Doble capa eléctrica.....	18
1.1.1 Interfaz material cargado-disolución.....	18
1.1.2 Estructura de la doble capa en minerales	20
1.2.0 Puntos de carga cero.....	24
1.2.1 Punto de carga cero, PZC.....	25
1.2.2 Punto de carga cero protónica neta, PZNPC.....	28
1.2.3 Punto isoeléctrico, IEP.....	29
1.2.4 Punto de carga cero neta, PZNC	29
1.3.0 Densidad de carga	29
1.4.0 Fenómeno de adsorción.....	32
1.4.1 Isotherma de adsorción	33
1.5.0 Sorbentes.....	40
1.5.1 Óxidos de hierro.....	41
1.5.2 Material húmico.....	48
1.6.0 Metales en suelo (Sorbatos).....	51
1.6.1 Plomo	51
1.6.2 Cromo.....	54
1.7.0 Electroquímica	57
1.7.1 Reacciones de óxido-reducción (redox)	58
1.7.2 Características fundamentales de una reacción redox electroquímica	58
1.7.3 Celda electroquímica	59
1.7.4 Técnicas electroanalíticas con programas de perturbación transitorios	61

1.8.0	Métodos de separación	63
1.8.1	Cromatografía	63
1.8.2	Cromatografía iónica.....	64
1.8.3	Instrumentación. Columnas, fase móvil y sistema de detección.	64
	Metodología.....	68
2.0.0	Reactivos y disolventes	68
2.1.0	Medios de reacción	69
2.1.1	Síntesis de goetitas de distintas áreas superficiales específicas (ASE).....	69
2.1.2	Determinación de la ASE por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET)	70
2.1.3	Adsorción de iones	70
2.2.0	Equipos	71
2.2.1	Instrumentos de medición	71
2.2.2	Electrodos y sistema electroquímico	71
2.2.3	Columna y sistema cromatográfico	72
2.3.0	Montaje experimental.....	73
2.3.1	Sistemas con plomo.....	73
2.3.2	Sistemas con cromo.....	74
2.4.0	Determinación de analitos.....	75
2.4.1	Curvas de calibración	75
2.4.2	Competencia entre GOE y AH por adsorción de Pb ^(II)	76
2.4.3	Isotermas de adsorción y contornos de pH.....	76
	Resultados.....	78
3.0.0	Síntesis y caracterización de Goetita	78
3.1.0	Síntesis de goetitas de distintas áreas superficiales específicas.	78
3.1.1	Difracción de rayos X.....	78
3.2.0	Métodos de determinación de los iones en estudio.....	80
3.2.1	Determinación de Pb ^(II) por DPP	80
3.2.2	Determinación de Cr ^(VI) por CI.	81
3.3.0	Sistema simple GOE94-Pb ^(II)	85
3.3.1	Contorno de adsorción	86
3.3.2	Isoterma de adsorción	88
3.4.0	Sistema Ácido Húmico-Pb ^(II)	90

3.4.1 Isoterma de adsorción	91
3.5.0 Sistema Goetita40-Pb ^(II) -Ácido Húmico.....	93
3.6.0 Sistema simple GOE-Cr ^(VI) , isoterma de adsorción.....	96
3.6.1 GOE-Cr ^(VI) Intervalo C.....	98
3.6.2 GOE-Cr ^(VI) Intervalo A.....	101
3.6.3 Comparación de la reactividad	101
Conclusiones.....	103
4.0 Adsorción de plomo en goetita de ASE=94 m ² g ⁻¹	103
4.1 Adsorción de plomo en ácido húmico.....	103
4.2 Competencia de adsorción de plomo en goetita y ácido húmico.....	104
4.3 Determinación de cromo por cromatografía iónica.....	104
4.4 Adsorción de cromo en goetitas de ASE=94 m ² g ⁻¹ y ASE=40 m ² g ⁻¹	104
Bibliografía.....	106
Anexos	113
Estadística	113
A.1 Análisis químico.....	113
A.2 Curvas de calibración	113
A.3 Coeficiente de correlación lineal	115
A.4 Regresión lineal	116
A.5 Errores asociados a la pendiente y ordenada al origen de la regresión lineal	116
A.6 Cálculo de la concentración y su error aleatorio	117
A.7 Límite de detección y límite de cuantificación.....	118
A.8 Limite de linealidad e intervalo de trabajo	119
A.9 Datos anómalos en la regresión	120

Resumen

Dentro del estudio de la química ambiental uno de los tópicos de mayor interés es el fenómeno de sorción que ocurre en la interfaz sólido-disolución acuosa, que promueve la atenuación de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) presentes en sistemas acuáticos contaminados por fuentes naturales o antropogénicas. Los contaminantes, o sorbatos, que se estudiaron en este trabajo fueron los iones acuosos $Pb^{(II)}$ y CrO_4^{2-} ($Cr^{(VI)}$) debido a los problemas ambientales que implican su presencia en medios acuosos. Los sorbentes utilizados fueron; goetitas (GOE, α -FeOOH) de dos áreas superficiales distintas y ácido húmico (AH), por ser ambos sólidos representativos de los suelos. La goetita ha mostrado un comportamiento anómalo de adsorción en partículas con áreas superficiales específicas por debajo de $80 \text{ m}^2/\text{g}$, en las cuales a medida que disminuye el tamaño de partícula la capacidad de adsorción por m^2 aumenta progresivamente. En este trabajo se propone estudiar dicha reactividad anómala hacia un catión y un oxianión de metales pesados, para agregar su comportamiento a la base de datos, la cual después va a requerir modelación termodinámica a través de modelos elaborados de complejación superficiales.

Los datos de sorción se obtuvieron a partir de mediciones indirectas realizadas sobre los sobrenadantes una vez alcanzado el equilibrio en los sistemas, restando la concentración remanente de la inicial en disolución. Se utilizaron dos técnicas analíticas de cuantificación: polarografía diferencial de pulsos para el $Pb^{(II)}$, y cromatografía iónica para el $Cr^{(VI)}$. Se realizó un contorno de sorción con respecto al pH para el sistema binario GOE- $Pb^{(II)}$ y se realizaron isotermas de sorción a un pH fijo en sistemas binarios para GOE- $Pb^{(II)}$, AH- $Pb^{(II)}$ y GOE- $Cr^{(VI)}$, también se construyó un sistema ternario de GOE- $Pb^{(II)}$ -AH de donde se obtuvieron datos sobre la afinidad del sorbato por los sorbentes.

A través de las isotermas, se encontró que la afinidad del plomo a $\text{pH}=5$ es mayor por el ácido húmico que por la goetita; sin embargo, en el sistema ternario, se encontró que a pesar del favorecimiento de la sorción por la carga negativa en el ácido húmico y la repulsión de las cargas positivas de Pb^{2+} con los sitios

superficiales de la goetita, ($\text{pH}_{\text{PZC}}=9.1$), la afinidad química tienen un gran impacto que puede competir contra la afinidad por el ácido húmico.

Las isotermas del sistema GOE- $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ arrojaron información valiosa para concentraciones altas de $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ toda vez que parece ocurrir una gradual precipitación superficial vía la formación de cromato de hierro [$\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3$], con lo que se concluye que este anión no sigue un comportamiento de adsorción ideal. Los datos obtenidos ayudarán a describir los sistemas naturales mediante modelación termodinámica y ayudarán a comprender el comportamiento de la goetita como función de su tamaño de partícula y su área superficial específica.

Introducción

Dentro del estudio de la química ambiental uno de los tópicos de mayor interés es el fenómeno interfacial sólido-disolución acuosa, denominado sorción, que promueve la atenuación de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) presentes en sistemas acuáticos contaminados principalmente por la industria química y minero-metalúrgica (Villalobos y Pérez-Gallegos, 2008) a través de la interacción con sólidos de partículas pequeñas como las arcillas (Lippold y Lippmann-Pipke, 2009), los (hidr)óxidos de hierro, aluminio o de manganeso, y los materiales húmicos (Kerndorff y Schnitzer, 1980). La capacidad de sorción y el sorbato retenido dependerá de la estructura (interna y superficial) del sorbente, de su carga superficial en las condiciones impuestas por el pH y de la afinidad específica sorbente-sorbato.

Para este trabajo de tesis se eligieron dos sorbentes con base en sus propiedades superficiales y su gran abundancia en suelos.

Por una parte, en la familia de los oxohidróxidos de hierro, la goetita y la hematita se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza. Se eligió trabajar con goetita debido a su estabilidad termodinámica, su extensa caracterización y su uso común como objeto de estudio para modelos de complejación superficial. La retención de iones metálicos por adsorción sobre la goetita juega un papel determinante en su movilidad en los medios acuáticos, influenciando potencialmente los ciclos biogeoquímicos para algunas especies importantes. El área superficial específica (ASE) juega un papel importante en este proceso pues la adsorción de iones se lleva a cabo en función de la densidad de sitios superficiales disponibles para reaccionar con éstos. Por ello es importante conocer el ASE del mineral con que se está trabajando para poder llevar a cabo comparaciones de datos entre diferentes sistemas y distintas condiciones para un mismo mineral, y así normalizar la cantidad de materia adsorbida relacionándola con el ASE, evitando los efectos de variaciones en el tamaño de partícula (Villalobos et al., 2003). Existen muchas lagunas en el

conocimiento de la influencia del tamaño de partícula en el comportamiento de sorción de la goetita, por lo que se eligieron para este trabajo dos tamaños de partícula contrastantes.

Por otra parte, se trabajó con ácidos húmicos (AH), uno de los componentes más importantes de los materiales húmicos. Los AH son compuestos orgánicos naturales polielectrolíticos con una estructura orgánica compleja y que contienen dentro de ésta, una gran cantidad de grupos fenólicos y carboxílicos, cadenas hidrocarbonadas y, en mayor o menor medida, anillos aromáticos. Los primeros grupos definen la acidez total de los ácidos húmicos, la cual es directamente proporcional a su capacidad de intercambio catiónico y análogamente, a su poder complejante. Debido a esto, los ácidos húmicos tienen un papel crucial en la especiación, transporte y deposición de una gran variedad de compuestos metálicos (catiónicos) en cuerpos de agua contaminados (Pandey, et al., 2000).

Los iones sorbados estudiados fueron elegidos debido al elevado daño potencial a la salud humana y la biota de los ecosistemas.

El plomo es un metal ampliamente generado como residuo en las industrias minero-metalúrgicas y utilizado en pinturas y baterías, entre otras (WHO, 2018b). Su acumulación en los suelos y cuerpos de agua está asociada principalmente a las actividades humanas. Al ser un metal tóxico que puede ser soluble en ciertas condiciones, su presencia es un riesgo para la salud humana. Algunas de las consecuencias que tiene el inhalar o ingerir este metal son: daños en los sistemas neurológico, hematológico, gastrointestinal, cardiovascular y renal (WHO, 2010); osteoporosis, ya que puede intercambiar iones como Ca^{2+} , Mg^{2+} y Zn^{2+} (Ciesielski et al., 2012); y daño a las funciones endoteliales (Vasallo et al., 2011). El nivel tolerable de plomo en agua no debe exceder los $10 \mu\text{g L}^{-1}$, límite impuesto por la Organización Mundial de la Salud (WHO) y en México por la NOM-127-SSA1-1994.

El cromo es un metal ampliamente utilizado por las industrias peletera, de la pintura y pigmentos, los catalizadores, fungicidas, aleaciones, entre otras (WHO, 2018a). A diferencia del plomo, es un elemento que se considera micronutriente

esencial para la vida debido a que, en su forma trivalente, tiene una participación activa en las células para el metabolismo de carbohidratos (Pei-Hui et al., 2005) y la estabilización de proteínas (Pas et al., 2004). Ocupa la posición 21 de la lista de elementos más abundantes de la tierra y su estado más común es el trivalente, que es altamente insoluble; sin embargo, la forma hexavalente, que es altamente soluble puede estar presente dependiendo del pH y el potencial oxidante de su entorno (Barnhart, 1997). Es esta forma hexavalente la que representa un riesgo para la salud debido a los daños que puede provocar en riñones, hígado, sistema nervioso y ser un potencial carcinógeno (Becerra-Torres, et al., 2014). También puede generar especies de oxígeno reactivas (EOR) dentro de las células y alterar así las cadenas de ADN o provocar apoptosis (Rana, 2008). En México la NOM-127-SSA1-1994 establece el límite en agua para consumo humano de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de cromo total.

La especiación de estos elementos en medio acuoso depende fundamentalmente del valor de pH en que se encuentren. El plomo(II), a valores bajos de pH existe en su forma catiónica y a valores de pH altos puede precipitar como PbO , mientras que el cromo(VI) en un amplio intervalo de valores de pH existe como oxianión cromato. De esta manera se eligió el estudio de un catión y de un anión cuyas interacciones superficiales son muy contrastantes, y de los cuales falta mucha información. Se ha observado que el valor de pH del medio es el que impone las condiciones químicas superficiales del adsorbente, facilitando o no, la adsorción de uno de los iones según cada caso (Salazar-Camacho y Villalobos, 2010); sin embargo, se ha observado que la afinidad química es crucial y no debe de subestimarse aún cuando electrostáticamente no se vea favorecida la adsorción por cargas opuestas entre el adsorbente y el adsorbato (Villacís, 2016).

A partir de los datos que proporcionan las isotermas de adsorción es posible obtener constantes empíricas de Langmuir para algunos de los sistemas estudiados. También es posible calcular la densidad de sitios en el sólido corroborando información sobre la reactividad entre dos tipos de goetitas estudiadas (Villacís, 2016).

Objetivo principal

Estudiar el comportamiento de adsorción de un metal catiónico [$\text{Pb}^{(II)}$] y de uno aniónico [$\text{Cr}^{(VI)}$] en dos sólidos adsorbentes representativos de suelos: el ácido húmico (AH) y la goetita (GOE).

Objetivos particulares

- Para un sistema simple de plomo(II) realizar una isoterma de adsorción con AH y un contorno de adsorción vs pH con GOE.
- Comparar la adsorción de plomo en material húmico y en goetita en un sistema ternario $\text{Pb}^{(II)}$ -GOE-AH a un pH y fuerza iónica definidos.
- Puesta a punto del método de cuantificación de cromo mediante una técnica cromatográfica.
- Llevar a cabo una isoterma de adsorción de cromo en un sistema simple $\text{Cr}^{(VI)}$ -GOE para dos goetitas de distinta área superficial.

Hipótesis

- El material húmico favorecerá la adsorción de cationes como el $\text{Pb}^{(II)}$ debido a su carga superficial negativa y la afinidad química hacia este elemento, la cual será mayor que la de la goetita.
- La goetita será capaz de adsorber tanto cationes como aniones debido a su carga superficial variable como función del pH.
- La capacidad de adsorción de la goetita de menor área superficial será mayor que la de la goetita de mayor área superficial, al normalizar los datos por área superficial.

Justificación

Para comprender y poder explicar los fenómenos que ocurren en sistemas reales se debe contar con la información que se obtiene de sistemas sencillos, de donde se calcula, por ejemplo, el número de sitios reactivos en un sólido, valor que posteriormente puede ayudar a modelar la respuesta esperada de un determinado sistema más complejo.

Capítulo 1. Antecedentes generales

Antecedentes

1.0.0 Definiciones y terminología

Los suelos están compuestos por diversos tipos de partículas sólidas, una propiedad asociada a estas partículas es su carga. En las arcillas, por ejemplo, dicha carga es permanente debido a sustituciones isomórficas de iones y puede ser variable por las orillas de la partícula misma. En el caso de los óxidos metálicos sólo existe la carga variable asociada a la protonación y desprotonación de sitios activos superficiales. Finalmente el material húmico puede ser neutro o tener cargas negativas debido a la desprotonación de los grupos funcionales que lo componen y en medida poco significativa, carga positiva debida a la protonación de grupos amino presentes en su estructura. Son estas cargas en las partículas, las que propician interacciones con el medio que las rodea.

1.0.1 Interfaz sólido - disolución

Cuando se tiene una mezcla heterogénea entre una fase líquida (e. g. una disolución acuosa) y una fase sólida de tamaño de partícula (por debajo de ca. 1 μm) o bien, una partícula de mayor tamaño que presente una carga electrostática, la interacción entre ambas fases se lleva a cabo en una zona límite llamada *interfaz*.

La interfaz se define como una zona transicional con propiedades en las tres dimensiones a lo largo del contacto entre ambas fases y cuyas propiedades físicas y químicas difieren de las que presenta cada fase por separado (Everett, 1971). Un ejemplo de este fenómeno y que es ampliamente explotado se encuentra en los sistemas electroquímicos donde la interfaz se encuentra entre un *material conductor y una disolución*, al material conductor se le impone un valor de potencial que crea una carga superficial (q^M), así como en la disolución (q^S) como se muestra en la figura 1, permitiendo el uso de diversas técnicas de análisis electroquímico (Bard y Faulkner, 2001).

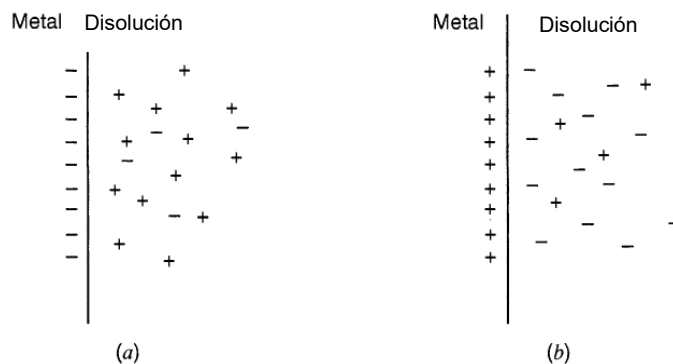


Figura 1. Interfaz material conductor-mineral. (Bard y Faulkner, 2001)

Análogo a esta interfaz, en la naturaleza existen interfaces cuando se tiene una mezcla *mineral-disolución*, debido a que los minerales de partículas muy pequeñas tienen características estructurales, eléctricas y químicas a lo largo de su superficie mientras que, en la disolución acuosa presente en los suelos, existen iones que pueden ser susceptibles de interactuar con el mineral debido a sus propiedades eléctricas y químicas. La interfaz *mineral-disolución* puede estar constituida por ligantes, iones, protones y moléculas de agua de solvatación (Essington, 2005). Cuando en una interfaz sólo se encuentra una fase condensada resulta más útil referirse a ésta como superficie (Everett, 1971).

1.1.0 Doble capa eléctrica

1.1.1 Interfaz material cargado-disolución

Para poder comprender el fenómeno que ocurre en la interfaz sólido-disolución se han propuesto modelos en los que las características químicas y electroquímicas varían de forma laminar, paralelas a la superficie cargada, y se encuentran definidas en función de la distancia a estas superficies. El modelo de Helmholtz es el más simple y se muestra en la figura 2. Cuando existe una superficie cargada, como es el caso de un mineral por arriba o por debajo de su pH de carga cero (pH_{PZC}), atraerá contraiones hacia ella y generará un potencial eléctrico en la interfaz mineral-disolución que puede ser descrito por la ecuación 1:

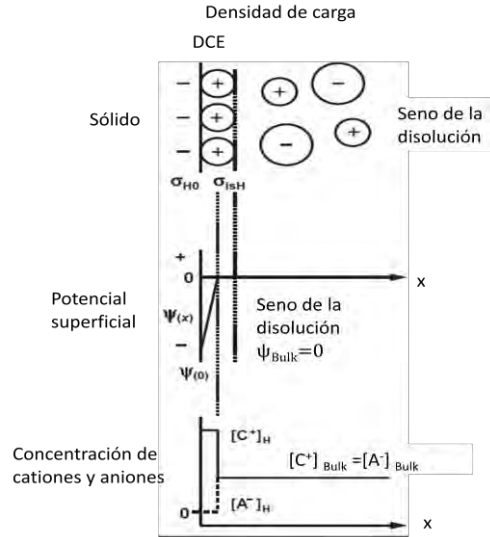


Figura 2. Interacción superficie cargada-disolución.

Generación del potencial superficial.

Concentración de los iones en la superficie. (Essington, 2005).

$$\psi_0 = \frac{RT \ln 10}{F} (pH_{zpc} - pH) \quad \text{o} \quad \psi_0 = 0.059(pH_{zpc} - pH) \quad (25^\circ\text{C y 1 atm}) \quad \text{Ec. 1}$$

Donde ψ_0 es el potencial superficial [V], el pH_{zpc} es el pH de la disolución en la cual no existe una carga neta superficial en la partícula y el pH es el leído en el seno de la disolución en la cual se encuentra embebida la partícula.

Modelos más completos de la carga de la interfaz invocan la generación de una doble capa eléctrica, compuesta por la capa compacta y la capa difusa.

- La primera capa se le conoce como capa compacta, capa de Helmholtz o plano interno de Helmholtz (IHP) y está definida por la distancia que existe entre el centro eléctrico de los iones específicamente adsorbidos y la superficie cargada. Además la cantidad de iones adsorbidos en el IHP define la densidad de carga total del plano y es acotada como σ^i .
- La segunda capa, conocida como capa difusa queda definida por el plano externo de Helmholtz (OHP) y está formada por la carga de los contra-iones que balancean la carga superficial de sólido y que están adsorbidos no específicamente.

Los iones adsorbidos no específicamente son aquellos que son atraídos a la superficie cargada y al encontrarse rodeados por su esfera de solvatación, están limitados a acercarse a la distancia más próxima que permita su esfera de solvatación. Están distribuidos tridimensionalmente debido a la agitación térmica hacia el seno de la disolución y su densidad de carga total es acotada como σ^d . Debido a que la atracción entre los iones solvatados y la superficie cargada involucra sólo fuerzas electrostáticas de largo alcance, las propiedades químicas de los iones y de la superficie son independientes y no tienen ninguna influencia en dicha atracción (Bard y Faulkner, 2001).

Para que se cumpla el principio de electroneutralidad, la suma de las densidades de carga de la capa difusa y la capa interna (σ^S), debe tener su contraparte en la superficie cargada (σ^M), de tal suerte que se cumple la ecuación 2.

$$\sigma^S = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M \quad \text{Ec. 2}$$

1.1.2 Estructura de la doble capa en minerales

Las superficies de minerales de carga variable pueden estar cargadas negativamente o positivamente, dicha carga superficial está distribuida de manera uniforme, por lo que se le considera como una densidad de carga. La densidad de carga protónica (σ_H), proviene de la protonación o desprotonación de grupos $\equiv\text{SOH}$. Esta densidad de carga superficial es balanceada por las cargas presentes en la capa difusa de la disolución y que están concentradas en paralelo a la superficie a una distancia X . La densidad de carga de la capa de la disolución es σ_{isH} .

El potencial superficial $\psi_{(x)}$ está en función de la distancia desde la superficie, su máximo se encuentra en la superficie ($\psi_{(x=0)}$) y decae linealmente a medida que se aleja de ésta. La concentración de los contraiones, es decir, los iones cuya carga es similar a la de la superficie en la superficie de Helmholtz es prácticamente cero y el exceso de la carga de los iones atraídos a la superficie, en la superficie, es determinada por la densidad de carga del sólido.

La teoría de Gouy-Chapman de la doble capa o teoría de la doble capa difusa, representada en la figura 3, describe el comportamiento de los contraiones en la doble capa. Los contraiones son susceptibles a un balance entre las fuerzas electrostáticas y las fuerzas de difusión.

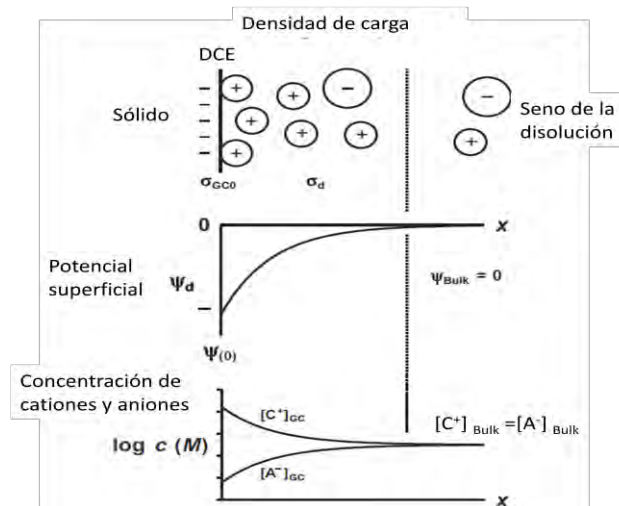


Figura 3. Modelo de Gouy-Chapman. (Essington, 2005).

En este modelo se asume que la superficie es plana y de una extensión infinita. La densidad de carga en la superficie (σ_{GCO}) está uniformemente distribuida en la superficie de la partícula y tendrá efectos sobre los iones de tal suerte que:

- Un ion con carga opuesta a la superficie es atraído a ésta. Lo que implica una mayor concentración y un mayor potencial químico de este ion en la superficie que en el seno de la disolución.
- Un ion con carga similar a la superficie o contraion son repelidos de la región superficial. Lo que implica una menor concentración en la superficie que en el seno de la disolución.

La distribución difusa de los cationes y los aniones disueltos, sobre la superficie es el resultado de un balance de fuerzas, por ejemplo, los iones pueden migrar debido a un gradiente de concentración, por lo que la fuerza difusiva mueve los iones de carga opuesta a la superficie lejos de la superficie y a los contraiones hacia la superficie. Cuando se alcanza el equilibrio (i. e. cuando hay un balance entre las fuerzas electrostáticas y las difusivas), la capa superficial de la disolución

se extenderá lejos de la superficie, con la concentración de los iones de carga opuesta a la superficie y el potencial superficial decayendo con la distancia, y la concentración de los contraiones incrementando con la distancia. El potencial superficial decrecerá desde la superficie del mineral en una forma no lineal como lo muestra la ecuación 3.

$$\psi_{(x)} = \psi_d = \psi_{(0)} e^{(-\kappa x)} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde $\psi_{(0)}$ es el potencial superficial, ψ_d es el potencial en la capa difusa como función de la distancia (con X en metros) desde la superficie, κ [m^{-1}] es un parámetro que está relacionado con el grosor de la doble capa y está definido por la ecuación 4.

$$\kappa = ZF \left(\frac{2I(10^3)}{\varepsilon \varepsilon_0 RT} \right)^{0.5} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde

- Z es la carga del contraion
- F es la constante de Faraday ($96\,487 \text{ C mol}^{-1}$)
- I es la fuerza iónica del seno de la disolución ($[\text{mol L}^{-1}]$)
- ε es la constante dieléctrica del agua (78.54 a 298.15 K)
- ε_0 es la permitividad al vacío ($8.8854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$)
- R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- T es la temperatura de la disolución (K)

El grosor de la carga de la capa difusa κ^{-1} [m] puede también ser calculada como una función de la fuerza iónica (I) y la carga del contraion, como se muestra en la ecuación 5.

$$\kappa^{-1} = \frac{3.042(10^{-10})}{ZI^{0.5}} \quad \text{Ec. 5}$$

El impacto de la fuerza iónica y la valencia del contraion en el grosor de la capa difusa es ilustrado en la figura 4.

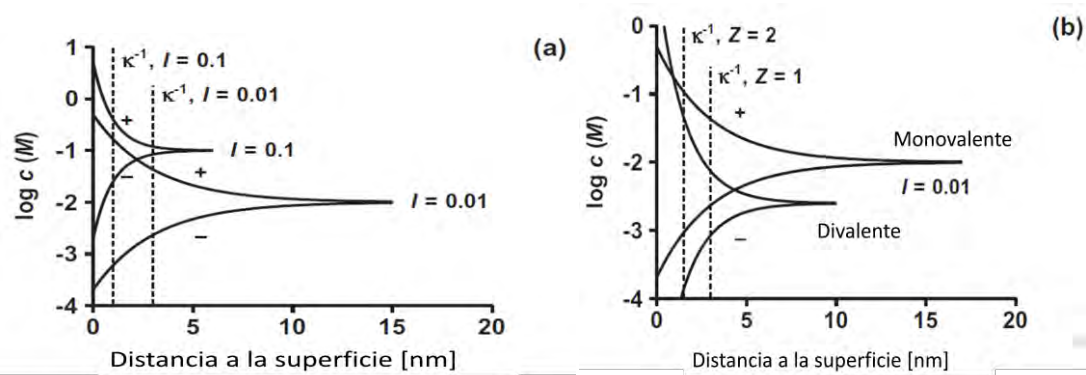


Figura 4. Impacto de la fuerza iónica y de la carga de los iones en la capa difusa. (Essington, 2005).

El grosor (κ^{-1}) decrece con el incremento de la fuerza iónica, por ejemplo, un incremento de un orden de magnitud en la fuerza iónica implicará un decaimiento del grosor en un factor de $10^{0.5}$. Esto se debe a que una concentración mayor de electrolitos en el seno de la disolución decrece la fuerza difusiva que está actuando sobre los cationes adsorbidos, resultando en una capa difusa más compacta. Además, el grosor de la doble capa decrece linealmente con el incremento de la carga de valencia del contraion.

La teoría de Stern divide la región cerca de la superficie entre las dos capas al combinar los modelos de Helmholtz y de Gouy-Chapman. En la capa más cercana a la superficie, llamada la capa interna de Helmholtz o capa de Stern, los iones son específicamente adsorbidos y forman una capa compacta de carga de contraiones que es similar a la representada en el modelo de Helmholtz. La capa difusa sigue la descripción del modelo desarrollado de Gouy-Chapman.

El grosor de la doble capa resulta ser de interés en los fenómenos de adsorción, ya que define cuánto puede un ion acercarse a la superficie cargada, el inverso del grosor sigue un comportamiento descrito por la ecuación 6.

$$\kappa = \sqrt{\frac{2n^0 z^2 e^2}{\epsilon \epsilon_0 K T}} \text{ o } \kappa = (3.29 \times 10^{10}) z \sqrt{C^*} \text{ (con } \epsilon = 78.49 \text{ a } 25^\circ \text{C)} \quad \text{Ec. 6}$$

- n^0 es la concentración de cada ion en la disolución
- z es la carga de cada ion
- e es la carga del electrón

- K es la constante de Boltzman
- T es la temperatura (K)
- ϵ es la permitividad del disolvente
- ϵ_0 es la permitividad del vacío
- C^* es la concentración del electrolito en la disolución ($z : z$) [mol L^{-1}]
- κ tiene unidades de cm^{-1} .

Se muestra en la tabla 1 una variación del grosor de la doble capa en función de la concentración del electrolito al seno de la disolución.

Tabla 1. Grosor característico de la capa difusa a distintas fuerzas iónicas (Bardy Faulkner, 2001). (* N_A Número de Avogadro)

C^* [n^0/N_A]	$1/\kappa$ [Å]
10^0	3.0
10^{-1}	9.6
10^{-2}	30.4
10^{-3}	96.2
10^{-4}	304

1.2.0 Puntos de carga cero

En las superficies minerales existen grupos funcionales susceptibles de ser desprotonados y consecuentemente de generar carga en la partícula y al igual que en los electrodos se debe de cumplir el principio de electroneutralidad; como consecuencia existirá una doble capa a lo largo de su superficie (Rahnemaie et al, 2006). Los sitios más importantes a lo largo de las superficies minerales son los $\equiv\text{SOH}$ y los iones determinantes del potencial son tanto los protones como los hidroxilos, ambos son responsables de generar carga superficial positiva o negativa.

La protonación (o adsorción de protones) de estos sitios dan lugar a una carga positiva superficial debido a la generación de la especie $\equiv\text{SOH}_2^+$, mientras que una desprotonación (o desorción de protones) de estos sitios dan lugar a una carga negativa superficial debido a la generación de la especie $\equiv\text{SO}^-$ (Essington,

2005). Además de la protonación y desprotonación de los sitios $\equiv\text{SOH}$ pueden existir complejos superficiales con otros iones en los planos internos y externos de la interfaz como se muestra en la figura 5 (Rahnemaie et al, 2006).

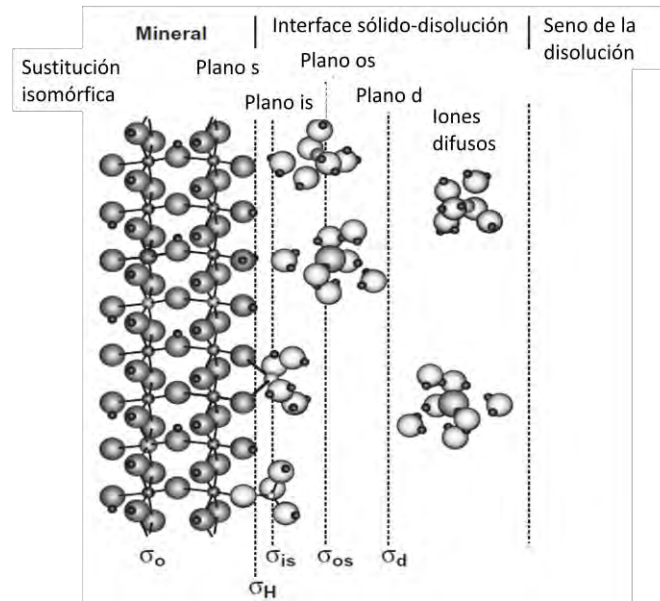


Figura 5. Complejos superficiales generados en los planos de la interfaz mineral-disolución (Essington, 2005).

Anteriormente se mencionó la existencia de los planos interno, externo y la capa difusa de la interfaz; sin embargo, como se puede observar en la figura 5, existe otro plano que es de particular interés, se trata del plano más cercano a la superficie cargada y en el que se involucra solamente la adsorción de protones en los sitios $\equiv\text{SOH}$ y señalado como el planos-s y cuya densidad de carga queda acotada como σ_H . Una vez conocidos todos los elementos de la doble capa es posible definir distintos valores de pH donde existen puntos de carga cero específicos.

1.2.1 Punto de carga cero, PZC

El valor de pH donde la densidad de carga superficial de la partícula es cero y no existe la doble capa se le conoce como punto de carga cero o pH_{pzc} (por sus siglas en inglés, *point of zero charge*) e implica que el valor de la densidad de carga de la capa difusa es igual a cero, $\sigma_d = 0$ y cumpliendo con la ecuación 7, también la densidad de carga neta de la partícula es cero.

$$\sigma_p + \sigma_d = 0$$

Ec. 7

El valor de pH_{pzc} en un mineral, resulta relevante toda vez que a valores de $pH > pH_{pzc}$, la carga neta del mineral tendrá un valor negativo ($\sigma_p < 0$), mientras que a valores de $pH < pH_{pzc}$, la carga neta del mineral tendrá un valor positivo ($\sigma_p > 0$). Esta propiedad ha sido ampliamente estudiada y en la literatura se encuentran reportados valores del pH_{pzc} de minerales comunes. A continuación se muestran en la tabla 2 los más representativos.

Debido a la carga superficial producto de la protonación o desprotonación de la superficie del mineral, el valor de σ_p variará y la partícula tendrá la capacidad de atraer electrostáticamente aniones o cationes, respectivamente.

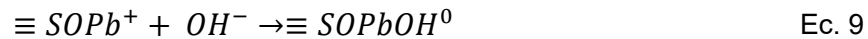
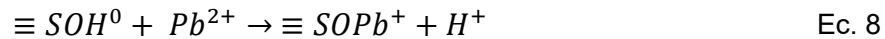
Tabla 2. Puntos de carga cero de algunos minerales (Essington, 2005).

Mineral	pH_{pzc}
Cuarzo [α -SiO ₂]	2.9
Sílice amorfa [SiO ₂ •2H ₂ O]	3.5
Biernesita [δ -MnO ₂]	3.4
Kaolinita [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]	4.7
Rutilo [TiO ₂]	5.8
Anatasa [TiO ₂]	6.0
Magnetita [Fe ₃ O ₄]	6.9
Muscovita [KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂]	7.5
γ -Alúmina [γ -Al ₂ O ₃]	8.5
Hematita [α -Fe ₂ O ₃]	8.5
Gibbsita [Al(OH) ₃]	8.9
Corundum [α -Al ₂ O ₃]	8.9
Goetita [α -FeOOH]	9.0

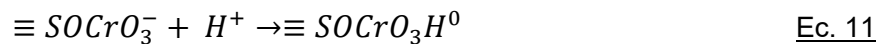
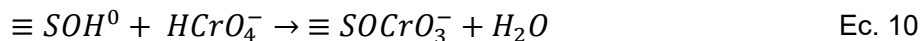
El pH_{pzc} puede ser también influenciado por la formación de complejos de esfera interna de metales y ligantes. En el pH_{pzc} $\sigma_d = 0$ o $\sigma_H = -(\sigma_0 + \sigma_{os} + \sigma_{is})$. Por conveniencia se asume que $\sigma_0 = \sigma_{os} = 0$ y por ende $\sigma_H = -\sigma_{is}$, con los que se derivan los siguientes argumentos:

- Si los cationes están adsorbidos específicamente, σ_H será menor, cuando $\sigma_{is} = 0$, el valor de pH_{pzc} se desplazará hacia arriba.
- Si son los aniones los específicamente adsorbidos, σ_H será mayor, cuando $\sigma_{is} = 0$, el valor de pH_{pzc} se desplazará hacia abajo. Esencialmente, la adsorción desplaza el pH_{pzc} en la misma dirección que el signo de la valencia del ion específicamente adsorbido.

Los iones adsorbidos específicamente que no sean H^+ u OH^- residen en el plano de esfera interna de la superficie mineral. Un ejemplo de esto es la adsorción del catión plomo $Pb^{(II)}$, el cual desplazará el pH_{pzc} a valores más altos, debido a que la superficie se vuelve más positiva, como se muestra en la ecuación 8, mientras que la neutralización del exceso de carga positiva en la superficie (debido al intercambio del protón por el catión divalente) requerirá una molécula de base adicional como lo muestra la ecuación 9. La densidad de carga que resulta de la adsorción de estas especies es llamada la densidad de carga de los complejos de esfera interna, σ_{is} .



Por otra parte, la adsorción específica de cromato, CrO_4^{2-} desplazará el pH_{pzc} a valores más negativos debido a que su carga superficial se volverá más negativa, como lo muestra la ecuación 10, mientras que la neutralización de una carga superficial más negativa producto de la complejación del ligante, requerirá una carga de protón adicional, como se muestra en la ecuación 11.



Los iones y moléculas que son sostenidos en la superficie vía un complejo de esfera externa viven en el plano os , dando lugar a una densidad de carga llamado σ_{os} , la carga superficial de complejos de esfera externa.

1.2.2 Punto de carga cero protónica neta, PZNPC

El valor de pH en el cual la densidad de carga superficial de los protones es igual a cero, $\sigma_H = 0$ es llamado pH_{pznpc} (por sus siglas en inglés *point of zero net proton charge*) y está definido como un valor en el que se cumple que $(q_H - q_{OH}) = 0$, donde q_H y q_{OH} son las concentraciones de protones e hidroxilos (o protones disociados) adsorbidos en la superficie, respectivamente. El valor de pH_{pznpc} puede ser calculado a partir de las constantes intrínsecas de acidez superficial reportadas para cada mineral, como se muestra en la ecuación 12.

$$pH_{pznpc} = \frac{1}{2}(pK_{a_1}^{int} + pK_{a_2}^{int}) \quad \text{Ec. 12}$$

Donde $pK_{a_i}^{int}$ son las constantes de equilibrio que se aplican a las reacciones de disociación superficial de las ecuaciones 13 y 14.



Las constantes intrínsecas de acidez superficial son valores reportados en la literatura y se muestran en la tabla 3 para algunos minerales.

Tabla 3. Valores de las constantes de acidez superficial intrínsecas de algunos minerales del suelo (Essington, 2005).

Mineral	$pK_{a_1}^{int}$	$pK_{a_2}^{int}$
Cuarzo [α -SiO ₂]	-1.7	7.2
Sílice amorfa [SiO ₂ •2H ₂ O]	0.7	7.7
Biernesita [δ -MnO ₂]	0.16	7.4
Rutilo [TiO ₂]	2.6	9.0
Hematita [α -Fe ₂ O ₃]	5.7	11.3
Goetita [α -FeOOH]	6.1	11.7
Corundum [α -Al ₂ O ₃]	8.5	9.7

En condiciones ideales, donde en la fase acuosa sólo existan protones e hidroxilos y no exista en la interfaz ningún complejo de esfera interna o externa de algún metal o ligante, se cumple a cabalidad que $pH_{pzn} = pH_{pznpc}$.

1.2.3 Punto isoelectrico, IEP

El punto isoelectrico IEP (por sus siglas en inglés, isoelectric point), es el valor de pH en el que se asume que tanto la carga estructural como la presencia de complejos superficiales están ausentes, al igual que la carga superficial protónica, $\sigma_H = 0$ y $\sigma_d = \sigma_0 + \sigma_{is} + \sigma_{os} = 0$.

1.2.4 Punto de carga neta cero, PZNC

El punto de carga neta cero es el valor de pH en que la capacidad de intercambio catiónico, CIC, de la superficie es igual a la capacidad de intercambio aniónica, CIA, o bien cuando $\sigma_H + \sigma_0 = 0$. Es llamado pH_{pznc} (por sus siglas en inglés, point of zero net charge). En términos de densidad de carga superficial existen dos formas de alcanzar este punto;

- Cuando hay únicamente iones adsorbidos no específicamente, el pH_{pznc} se alcanza cuando $\sigma_d + \sigma_{os} = 0$,
- Cuando existen iones que pueden formar complejos de esfera interna. El pH_{pznc} se alcanza cuando $\sigma_d + \sigma_{os} + \sigma_{is} = 0$.

Un caso particular es cuando la carga superficial de los complejos de esfera interna es nula y por lo tanto el $pH_{pznc} = pH_{pzc}$.

1.3.0 Densidad de carga

En electroquímica es común expresar la carga en el material conductor (q^M) dividida por el área del electrodo para poder expresarla como densidad de carga, tal como lo muestra la ecuación 15 (Bard y Faulkner, 2001).

$$\sigma^M = \frac{q^M}{A} \quad \left[\frac{C}{m^2} \right] \quad \text{Ec. 15}$$

Por otra parte en los minerales, si bien no puede ser impuesto un potencial sobre las partículas, el pH si puede ser impuesto en la suspensión de manera que el cambio de la carga o su neutralización en las partículas dependerá fundamentalmente de los iones disueltos y de las interacciones que se lleven a cabo en la superficie de la partícula, producidas principalmente por la formación de

complejos superficiales. En el caso de las arcillas, dentro de su estructura existen sustituciones isomórficas, i. e. intercambio de átomos de radio atómico similar pero con una carga distinta, que dan lugar a cargas permanentes y normalmente con valor negativo. En este caso la densidad de carga es estructural y es llamada σ_0 [$C \cdot m^{-2}$]. (Essington, 2005).

En la superficie de los oxihidróxidos metálicos y en las orillas de las láminas de silicatos, la primera capa de carga que antecede a la superficie, es la carga que resulta de la adsorción de iones determinantes del potencial, H^+ y OH^- . Este tipo de carga proviene de lo que ocurre en el plano s de la superficie mineral y es llamada la densidad de carga protónica, σ_H . Es una carga superficial totalmente dependiente del pH y se define en términos de mol de sustancia (unida por los grupos funcionales) por unidad de masa (S), como lo muestra la ecuación 16.

$$\sigma_H = \frac{F(q_H - q_{OH})}{S} \quad \text{Ec. 16}$$

La densidad de carga neta protónica puede ser positiva, cero o negativa, dependiendo del pH de la disolución del suelo y de las características específicas del mineral. (e. g. la coordinación y la valencia de metal estructural; el número de sitios disponibles para la protonación, etc.). Las superficies que tienen carga neta protónica son llamadas superficies de potencial constante (o superficies de cargas variables), debido a que la superficie tendrá un número finito o constante de grupos funcionales que pueden protonarse o desprotonarse. La variación de σ_H , como función del pH, es comúnmente determinada por titulaciones potenciométricas ácido-base del mineral de interés en suspensión a una fuerza iónica controlada. Para cualquier punto en la titulación de la curva se cumple la ecuación 17.

$$(q_H - q_{OH}) = \frac{V}{C_S} (C_A - C_B - [H^+] + [OH^-]) \quad \text{Ec. 17}$$

C_S = concentración del sólido [$kg L^{-1}$]

V = Volumen adicionado de base

C_A = [Ácido fuerte adicionado] [$mol L^{-1}$]

C_B = [Base fuerte adicionada] [$mol L^{-1}$]

$[H^+]$ y $[OH^-]$ = Concentración de protones e hidroxilos en disolución [$mol L^{-1}$]

Los valores de σ_H asociados a cada punto de la titulación son calculados utilizando la ecuación 17. Sin embargo, esos valores normalmente son incorrectos debido a que la especiación inicial de los grupos funcionales en la superficie (protonados o desprotonados) son desconocidos. Sin embargo, esta deficiencia es corregida si se considera que:

- σ_H está en función de la fuerza iónica, al igual que el pH
- El pH en el cual $\sigma_H=0$ es un valor único y es independiente de la fuerza iónica.

Por lo tanto, las curvas de titulación obtenidas bajo diferentes fuerzas iónicas interceptan en el valor de pH donde $\sigma_H=0$, siempre que se utilice un electrolito simétrico, como se muestra en la figura 6.

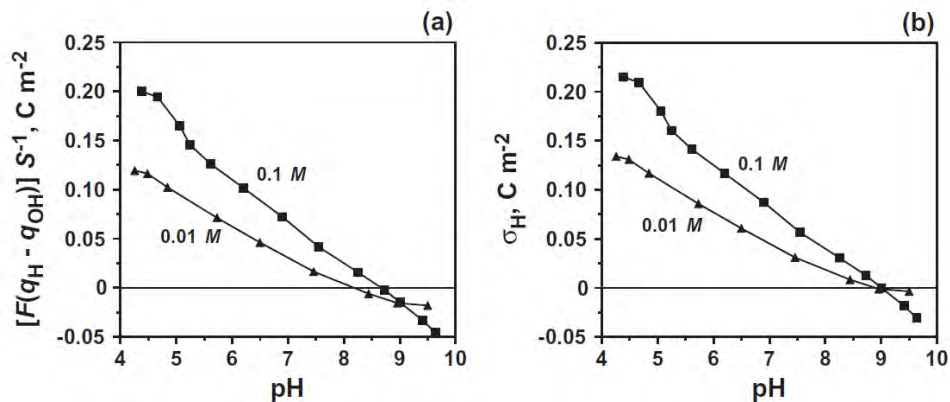


Figura 6. Curvas de titulación a distintos valores de fuerza iónica. (Essington, 2005).

La carga estructural permanente más la densidad de carga neta protónica definen la densidad de carga superficial intrínseca σ_{in} ($=\sigma_0+\sigma_H$), cada mineral tendrá un valor de σ_{in} propio, matemáticamente se define como en la ecuación 18.

$$\sigma_{in} = \frac{F(q_+ - q_-)}{S} \quad \text{Ec. 18}$$

- q representan el número de mol kg^{-1} adsorbidos de cationes menos aniones a un pH fijo.
- Para poder utilizar esta ecuación es necesario que no exista adsorción específica, es decir, solamente debe haber complejos de esfera externa.

1.4.0 Fenómeno de adsorción

La adsorción es el mecanismo más comúnmente responsable para la retención de iones y moléculas en los suelos, particularmente de cationes y aniones como los elementos potencialmente tóxicos y también de compuestos orgánicos (e.g. pesticidas y disolventes industriales), aparte de ser el mecanismo de retención de nutrientes para hacerlos disponibles a la biota. En la materia orgánica de los suelos, además de adsorber, es posible que los compuestos orgánicos sean particionados o absorbidos.

Durante la adsorción los iones o compuestos migran hacia la estructura interna, por lo que este proceso no es estrictamente un proceso superficial. Para poder referirse tanto a la adsorción como la absorción, el término sorción es a menudo utilizado para indicar que el mecanismo de retención preciso es desconocido. Debido a que la adsorción es un proceso que a menudo restringe la movilidad o bioaccesibilidad de un compuesto, se necesita un mecanismo que explique cuantitativamente la intensidad y el grado de esta retención. Las medidas cuantitativas de adsorción pueden arrojar información del potencial migratorio de un compuesto con respecto a otros compuestos dentro de un suelo, por ejemplo, o de las condiciones químicas que potencialmente actúan sobre el suelo.

Existen dos enfoques generales, el mecanístico y el no-mecanístico, que han sido empleados para modelar la adsorción de una sustancia por un suelo o un mineral del suelo. Las técnicas no-mecanísticas recaen en la determinación de la distribución de la masa de una sustancia entre las fases sólida y la disolución al equilibrio. Normalmente, las disoluciones contienen cantidades conocidas de la sustancia de interés (el adsorbato) y éstas son equilibradas con el suelo (el adsorbente). Al equilibrio, la cantidad de sustancia que ha desaparecido de la fase de la disolución es asumida como la que fue adsorbida por el sólido adsorbente. Esta distribución sólido-disolución es caracterizada por un coeficiente de distribución (K_d) presentado en la ecuación 19.

$$K_d[L\ g^{-1}] = \frac{q}{C_{ac}} \quad \text{Ec. 19}$$

Donde q es la concentración de la sustancia adsorbida al equilibrio por gramo de adsorbente [mol g^{-1}] y C_{ac} es la concentración de sustancia remanente en la fase acuosa al equilibrio [mol L^{-1}]. La variación del coeficiente de distribución con la sustancia adsorbida (q) o la sustancia acuosa (C_{ac}) es matemáticamente descrita para elucidar un comportamiento de adsorción de una sustancia cuando reacciona con una adsorbente particular y bajo condiciones impuestas para ese estudio de adsorción específico. Un ejemplo de este tipo de técnicas no-mecanísticas es la isoterma de adsorción, de donde la información obtenida no puede ser transferida de un suelo a otro o incluso de un ambiente químico a otro en el mismo suelo, lo cual limita la aplicabilidad de la información de la distribución de masa; sin embargo, este tipo de evaluaciones del comportamiento de las sustancias en un ambiente definido es muy utilizado, ya que es fácil de hacer y la información obtenida es útil al recolectar las distintas afinidades de sustancias para un mismo suelo o para relacionar las distintas afinidades de una misma sustancia para distintos suelos.

Los modelos mecanísticos para evaluar la adsorción de una sustancia son en realidad similares a los no-mecanísticas, exceptuando que la cantidad de sustancia adsorbida por el suelo es determinada como una función de una propiedad de la disolución distinta a la de concentración. Comúnmente involucra la evaluación de la adsorción como una función del pH, ya que se considera al protón como el compuesto clave que impacta directamente en los grupos funcionales superficiales y la fuerza iónica a concentración de adsorbato constante. La adsorción es descrita por las reacciones químicas involucrando especies químicas en formas específicas del adsorbente y grupos funcionales superficiales específicos. Cada reacción es caracterizada además por una constante de equilibrio que puede ser aplicada a cualquier ambiente, sin considerar las características del ambiente en que la reacción de adsorción ocurra.

1.4.1 Isoterma de adsorción

Una técnica no-mecanística comúnmente utilizada para evaluar la adsorción de una sustancia es la isoterma de adsorción, en la cual se grafica la concentración de compuesto adsorbido o el exceso de superficie al equilibrio [mol g^{-1}] y

denominado como "q", como función de la concentración del compuesto remanente en disolución acuosa [mol L^{-1}] y acotado como C_{ac} a una temperatura, presión, pH y fuerza iónica impuestas. Para la obtención de los datos requeridos se debe seguir el siguiente procedimiento.

1. Se dispone de una masa de adsorbente (suelo o mineral) acotado como m_s en contacto con un volumen de una disolución V_l que contiene una concentración inicial del compuesto de interés C_{in} (adsorbato). La fuerza iónica de la disolución es normalmente seleccionada a un valor relativamente alto para lograr que sea fija y normalmente se utiliza una sal inerte (NaClO_4 , NaNO_3) para controlarla, el valor de pH también se fija. Esto para cada concentración de analito en el intervalo donde se desea trabajar.
2. Se equilibran los contenidos de cada recipiente mientras se agitan a una temperatura constante.
3. Al llegar al equilibrio, se separa la disolución del suelo (por centrifugación y filtración) y se analiza la disolución buscando el compuesto de interés. La concentración del compuesto en la disolución es C_{ac} . La masa del sólido utilizado se nombra m_s .
4. Se calcula la diferencia mediante la ecuación 20.
5. Se grafica q como función de C_{ac} .

$$q = \frac{V_l(C_{in} - C_{ac})}{m_s} \quad \text{Ec. 20}$$

La figura 7 muestra algunos tipos de comportamiento típicos de las isothermas

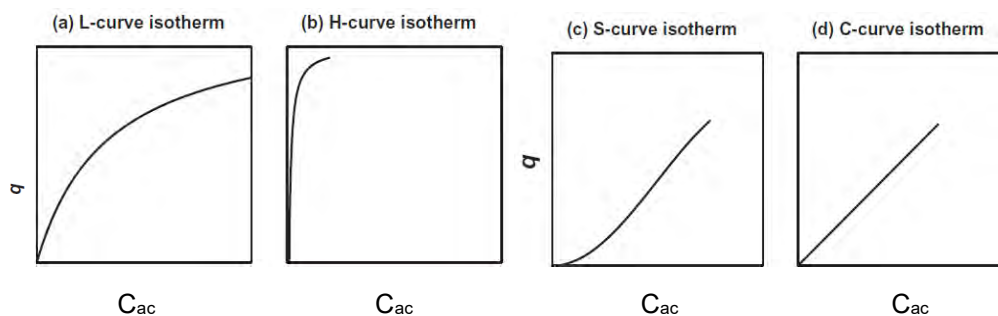


Figura 7. Isothermas comúnmente encontradas en experimentos de adsorción.

Tipo L

- Las isothermas tipo L indican que el adsorbato tiene una relativamente baja afinidad (low affinity) por la superficie del suelo o sólido en estudio a bajas concentraciones del adsorbato; sin embargo, si la concentración del adsorbato crece, la afinidad por la superficie del adsorbente crece. Este tipo de isothermas son las que se encuentran más comúnmente en la química de los suelos.

Tipo H

- Son isothermas que reflejan una gran afinidad del adsorbato por la superficie del adsorbente. Usualmente se puede interpretar a partir de estas isothermas que existe una formación de complejos superficiales de esfera interna.

Tipo S

- Se caracteriza por una pequeña pendiente a baja cobertura superficial que incrementa con la concentración del adsorbato. La adsorción de elementos traza es normalmente descrita por una isoterma del tipo S, particularmente los suelos con altas concentraciones de carbón orgánico disuelto. Son asociadas con la adsorción de compuestos neutrales orgánicos. Al inicio la adsorción es baja o nula debido a que el ambiente iónico del suelo tiene cierta afinidad por el adsorbato; sin embargo, mientras la concentración incrementa se consume el componente acuoso y el adsorbato comienza a reaccionar con la superficie.

Tipo C

- También es comúnmente asociada a la adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos o no iónicos. En este tipo de isothermas la pendiente inicial es independiente de la cobertura superficial hasta que se alcanza un máximo de la capacidad de adsorción. Este tipo de comportamientos también son nombrados como de reparto constante.

El objetivo de llevar a cabo una isoterma de adsorción es obtener los parámetros específicos de adsorción de un compuesto que la describen cuantitativamente en un ambiente específico. Por lo tanto, la isoterma de adsorción debe ajustarse a una descripción matemática. Algunos modelos matemáticos han sido utilizados para llevar a cabo estas descripciones, de entre ellos, los dos más comúnmente empleados son los modelos de Langmuir y de Freundlich.

1.4.1.1 Modelo de Isotherma de Langmuir

La ecuación de Langmuir es la que se muestra en la ecuación 21.

$$q = \frac{bK_L C_{ac}}{(1 + K_L C_{ac})} \quad \text{Ec. 21}$$

donde b y K_L son parámetros ajustables.

Como se ha establecido clásicamente, b es la adsorción máxima y tiene unidades de q [mol g^{-1}]. Es el valor de q cuando se aproxima asintóticamente al correspondiente C_{ac} que tiende al infinito. La constante de adsorción K_L es una medida de la afinidad de la isoterma de adsorción [L mol^{-1}]. El producto de bK_L es la pendiente inicial (pendiente de la isoterma cuando C_{ac} tiende a cero) de la isoterma de adsorción, como se muestra en la figura 8.

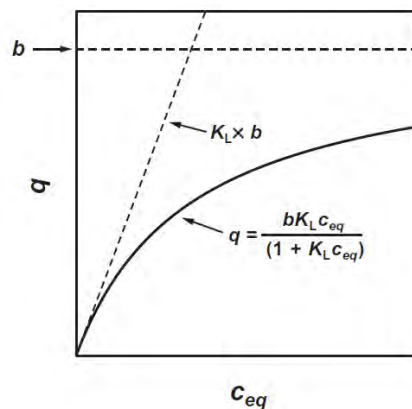
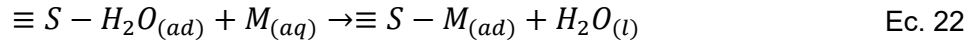


Figura 8. Parámetros ajustables de la isoterma. (Essington, 2005).

La ecuación de Langmuir puede ser derivada de la adsorción de un soluto en un sistema acuoso. Considerando el intercambio de la sustancia por una molécula de agua adsorbida (asumiendo que todas las reacciones de adsorción son también reacciones de intercambio), como se muestra en la ecuación 22.



Donde $\equiv S$ representa un sitio específico superficial, M es el adsorbato, $\equiv S - H_2O_{(ad)}$ y $\equiv S - M_{(ad)}$ son las fases de agua y compuesto adsorbidos. La reacción de intercambio puede ser descrita por la constante de equilibrio mostrada en la ecuación 23.

$$K_{ex} = \frac{\equiv S - M_{(ad)}(H_2O_{(l)})}{\equiv S - H_2O_{(ad)}(C_M)} \quad \text{Ec. 23}$$

El modelo de Langmuir hace las siguientes consideraciones para poder llegar hasta la ecuación 21.

- La adsorción de M es descrita por una reacción de intercambio sencilla y una constante de equilibrio sencilla (y sólo una energía de adsorción).
- Sólo hay un tipo de sitio superficial; es decir, la superficie es homogénea.
- La actividad de un sólido en una disolución sólida es la fracción mol multiplicada por su coeficiente de actividad racional, f_N .
- La superficie del sólido es ideal, la actividad de M adsorbida es equivalente a su fracción molar en la superficie.
- La disolución está diluida para M, por lo tanto la actividad de M puede ser aproximada a la concentración de M (C_M).
- Si sólo existen dos posibles especies adsorbidas en la superficie, la suma de las fracciones molares de éstas debe ser la unidad, es decir $N_{\equiv S - M_{(ad)}} + N_{\equiv S - H_2O_{(ad)}} = 1$ y por lo tanto puede ser escrito en términos de $N_{\equiv S - M_{(ad)}}$.
- La actividad del agua es constante por lo que una constante de equilibrio de intercambio condicional puede ser obtenida al dividir la constante aparente entre la actividad del agua, tal que $K'_{ex} = K_{ex}/(H_2O)$.
- La fracción mol de M adsorbida es igual al número de mol de M adsorbidos (n_M), dividido entre el número de mol de sitios de adsorción $n_{\equiv S}$: $N_{\equiv S} = n_M/n_{\equiv S}$.

- El número de sitios de adsorción totales, n_M , es el máximo número de mol de M que pueden ser adsorbidos. Además, n_M es también una monocapa y cada sitio superficial puede aceptar únicamente un M sencillo.

La ecuación de Langmuir arroja la concentración del adsorbato que está en la monocapa (el parámetro b), un parámetro que está relacionado con la energía de adsorción y la constante de equilibrio de intercambio (el parámetro K_L). En el caso de los suelos, los parámetros del modelo de Langmuir son meramente empíricos y describen la forma de la isoterma de adsorción de un sistema específico.

Las constantes de adsorción de Langmuir son obtenidas al aplicar una regresión lineal o no lineal sobre los valores de q y C_{ac} . Para poder aplicar una regresión lineal los parámetros deben de ser transformados en una expresión que siga la ecuación de la recta. Se comienza con la ecuación 23 y mediante un reordenamiento matemático considerando que K_d es el cociente de $\frac{q}{C_{ac}}$, se llega a la ecuación 24.

$$K_d = bK_L - qK_L \quad \text{Ec. 24}$$

Por lo que, una gráfica de K_d como función de q arrojará una línea recta con una pendiente de valor K_L y una ordenada al origen con valor bK_L y en la abscisa al origen el valor de b , si el modelo de Langmuir describe los datos de la adsorción.

Otra forma de transformar la ecuación de Langmuir en la que K_L y b pueden ser obtenidos por una regresión lineal de mínimos cuadrados, comienza con la ecuación 24 dividida entre q para obtener la ecuación 25.

$$(1 + K_L C_{ac}) = \frac{bK_L C_{ac}}{q} \quad \text{Ec. 25}$$

Si ambos lados se dividen entre $bK_L C_{ac}$ y al separar términos y multiplicar la ecuación por C_{ac} se obtiene la ecuación 26.

$$\frac{1}{bK_L} + \frac{C_{ac}}{b} = \frac{C_{ac}}{q} \quad \text{Ec. 26}$$

Finalmente para dejar la ecuación con la variable independiente en un solo término, se divide todo entre C_{ac} y se obtiene la ecuación 27.

$$\frac{1}{C_{ac}bK_L} + \frac{1}{b} = \frac{1}{q} \quad \text{Ec. 27}$$

Con esta expresión una gráfica de $\frac{1}{q}$ como función de $\frac{1}{C_{ac}}$ arrojará una línea recta con ordenada al origen con un valor de $\frac{1}{bK_L}$ y una pendiente de $\frac{1}{b}$.

1.4.1.2 Modelo de Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich tiene una gran aplicación a isothermas del tipo L- H- y C. Al contrario que el modelo de la isoterma de Langmuir, la isoterma de Freundlich no está basada en una teoría, a pesar de que la ecuación puede ser derivada asumiendo una distribución de los valores de los sitios de adsorción específica ΔG_r^0 (superficie heterogénea). Sin embargo, en el uso práctico, la isoterma de Freundlich es simplemente una ecuación que puede explicar el cambio de q como función de la C_{ac} . La ecuación de Freundlich es la descrita en la ecuación 28.

$$q = K_F C_{ac}^N \quad \text{Ec. 28}$$

Donde K_F y N son parámetros ajustables positivos y N sólo puede valer entre 0 y 1. Los parámetros ajustables de esta ecuación normalmente no son interpretados con un sentido físico, Sin embargo, es evidente que K_F es numéricamente igual a q cuando C_{ac} es la unidad y N es la medida de inflexión en la curva que se ajusta a los datos de la isoterma. También se ha demostrado que matemáticamente N es la medida de la heterogeneidad de los sitios adsorbentes en la superficie adsorbente (Sposito, 2008). A medida que N se aproxima a cero, los sitios heterogéneos incrementan, indicando que existe una gran variedad de tipos de sitios adsorbentes. Mientras que a medida que N se aproxima a la unidad, la homogeneidad de la superficie crece, indicando que hay una distribución muy pequeña de tipos de sitios adsorbentes. El cálculo de la constante de adsorción de Freundlich se puede realizar utilizando regresiones lineales y no lineales por método de mínimos cuadrados. Utilizando un método lineal, la ecuación de

Freundlich debe transformarse en una expresión como la de la recta, al aplicar logaritmo a la igualdad de la ecuación 28, de acuerdo con la ecuación 29.

$$\log q = \log K_F + N \log C_{ac} \quad \text{Ec. 29}$$

Existen casos en los que un solo modelo no puede describir la adsorción de un compuesto en una superficie y es necesario aplicar más de uno de los modelos. Este tipo de casos, que muestran comportamientos de adsorción distintos como una función de la cobertura superficial, han sido interpretados como el indicio de la existencia de adsorción multisitio o multicapa.

La capacidad para describir la adsorción de un compuesto por modelo de adsorción de múltiples capas o multicapa no es, en sí mismo, una prueba de que la adsorción del compuesto se produce en múltiples capas en la superficie del suelo. Tal interpretación implica que las isothermas de adsorción proporcionan información sobre el mecanismo de retención y no sólo una descripción de la distribución no mecánica de masa de una sustancia entre dos fases. Hay que recordar la regla que gobierna las isothermas de adsorción: las isothermas de adsorción son caracterizaciones de distribución de masa no macroscópicas y las ecuaciones de isoterma de adsorción son empíricas y se utilizan explícitamente para el propósito de describir la adsorción de solutos por el suelo. No pueden utilizarse para inferir mecanismos de adsorción, porque el mecanismo es una característica microscópica.

1.5.0 Sorbentes

Uno de los objetos de estudio de la geoquímica son los ciclos biogeoquímicos de los nutrientes y de los elementos traza en suelos y ambientes acuáticos naturales. Desde que la humanidad comenzó a utilizar los minerales para usos comerciales, la explotación y los desechos generados han cambiado estos ciclos y por tanto, se deben de monitorear y estudiar para poder predecir las consecuencias que tendrán la movilidad o biodisponibilidad de los elementos traza esenciales, no esenciales y particularmente los tóxicos sobre la biota, los suelos y los sistemas acuáticos. Esta movilidad dependerá fundamentalmente de la interacción con

materiales adsorbentes del tipo orgánico (sustancias húmicas) o inorgánico, como los óxidos metálicos o arcillas (Villalobos y Pérez-Gallegos, 2008).

Se ha tratado de reducir el nivel de elementos potencialmente tóxicos (EPT) mediante el uso de muchos tipos de sorbentes; sin embargo, algunos conllevan un alto costo de producción y resultan con una baja capacidad de adsorción, por lo que su uso no es viable para su aplicación a gran escala, por otra parte los óxidos de hierro son abundantes en la naturaleza y contienen un gran número de grupos superficiales hidroxilo (-OH), que son reactivos debido a la influencia del pH del medio (Mohamed et al., 2017).

Esta reactividad de las superficies de los óxidos minerales puede ser opacada debido a la presencia de materia orgánica, esto, debido a su gran capacidad como sustancias quelatantes que al estar presentes en sistemas acuosos no dejarán a las especies catiónicas libres para reaccionar con las superficies de dichos óxidos minerales (Hizal y Apak, 2006).

1.5.1 Óxidos de hierro

El hierro es uno de los elementos más ampliamente distribuidos en la corteza terrestre, donde representa aproximadamente el 6 % de su composición química, por lo que los óxidos de hierro son un material común en suelos, sedimentos y ambientes acuáticos. Existen 17 tipos de óxidos de hierro (Tabla 4), aunque en la superficie terrestre los más ampliamente encontrados en casi cualquier clima (húmedo o árido) y tipo de suelo son la goetita, una alfa oxohidróxido ($\alpha\text{-FeOOH}$) y la hematita, un óxido de hierro (Fe_2O_3), normalmente ambos óxidos se encuentran simultáneamente. También son comunes la magnetita y la ferrihidrita, aunque en menor medida.

La formación de estos óxidos se debe comúnmente al desgaste del material parental que contienen hierro y su posterior oxidación en ambientes aerobios y húmedos. Son poco solubles, como se muestra en la figura 9 y de tamaño coloidal y subcoloidal (Jaiswal et al., 2013).

Tabla 4. Óxidos de hierro (Cornell y Scherwmann, 2006)

Oxihidróxidos e hidróxidos	Óxidos
Goetita α -FeOOH	Hematita α -Fe ₂ O ₃
Lepidocrocita γ -FeOOH	Magnetita Fe ₃ O ₄
Akagenita β -FeOOH	Magemita γ -Fe ₂ O ₃
Schwermanita Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) ₂ •4H ₂ O	β -Fe ₂ O ₃
δ -FeOOH	ϵ -Fe ₂ O ₃
Feroxihita δ' -FeOOH	Wusita Feo
FeOOH de alta presión	
Ferrihidrita Fe ₅ HO ₈ •4H ₂ O	
Bernalita Fe(OH) ₃	
Fe(OH) ₂	
Green Rust $Fe_x^{III}Fe_y^{II}(OH)_{3x+2y-2z}(A^-)_z$	
A= Cl ⁻ , 0.5 2SO ₄ ²⁻	

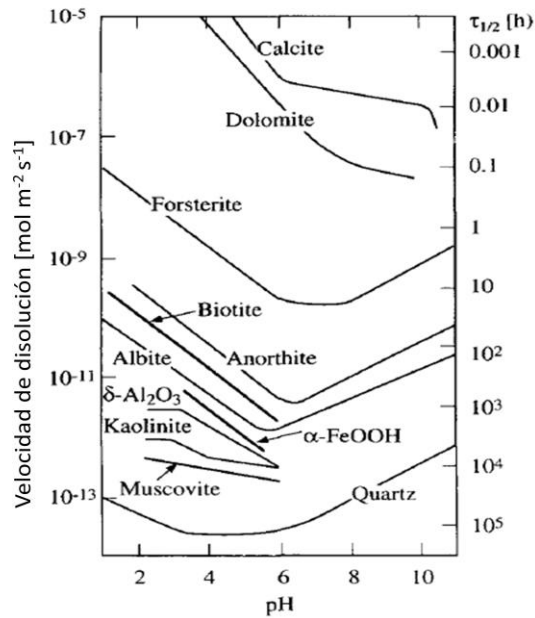


Figura 9. Tasas de disolución de algunos minerales. (Stumm, 1997)

Es debido a esta abundancia que es común que participen activamente en los procesos biogeoquímicos, como la sorción de nutrientes, metales y oxianiones, aceptación de electrones provenientes de la respiración microbiana, reducción fotoquímica, procesos redox, catálisis heterogénea, en suelos y ambientes acuáticos (Abdel-Samad y Watson, 1998).

También tienen gran aplicación en la industria de los pigmentos, funcionan como catalizador para algunas reacciones y también como material abrasivo. Estas cualidades hacen que su estudio sea muy amplio pues es de interés para muchas disciplinas científicas y económicas. Los óxidos de hierro están compuestos en su mayoría por los iones de $\text{Fe}^{(III)}$, aniones O^{2-} y en algunos casos OH^- . Debido al tamaño de los aniones son éstos quienes imponen el empaquetamiento de la estructura cristalina, la cual puede ser octaédrica o tetraédrica. El ion de $\text{Fe}^{(III)}$ tienen una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^5$, con sus cinco electrones desapareados y en un estado de alto spin, que no presenta una diferencia de energía de estabilización de campo cristalino y por lo cual no presenta una preferencia hacia una u otra coordinación.

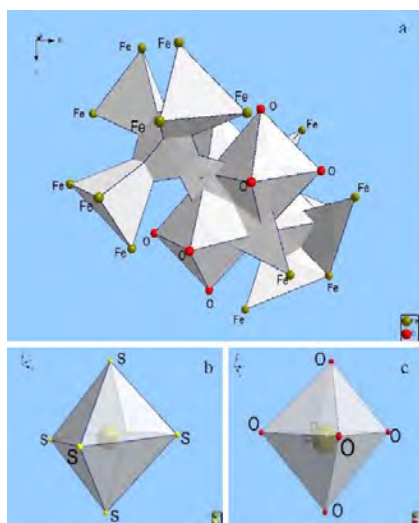


Figura 10. Coordinaciones octaédrica y tetraédrica del hierro.

a) Magnetita (Haavik et al., 2000), b) Pirita (Drabek y Rieder, 2005)
y c) Goetita (Nagai et al., 2003)

Sólo en el caso del ion $\text{Fe}^{(II)}$, cuya configuración electrónica es $[\text{Ar}]3d^6$, la energía de estabilización de campo cristalino es mayor para la coordinación octaédrica sobre la tetraédrica, favoreciendo la primera (Cornell y Scherwmann, 2006); estas coordinaciones se muestran en la figura 10.

En un arreglo ideal para empaquetamiento estrecho de aniones, la distancia O-O es de 0.304 nm con $\text{Fe}^{(III)}$ coordinado octaédricamente, la distancia real medida es de 0.29 nm, lo que provoca que el empaquetamiento no sea regular, esto se puede

explicar debido a que el tamaño de los cationes es mayor que el de los intersticios. Los octaedros irregulares pueden unirse entonces por esquinas o bordes y la combinación de éstas, como se muestra en la figura 11, para formar arreglos estructurales distintos.

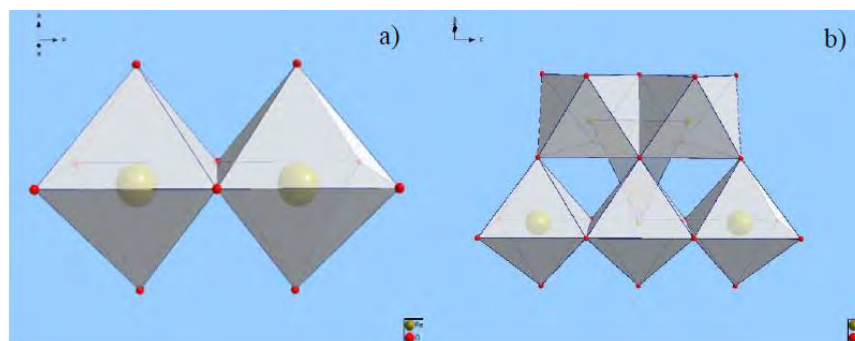


Figura 11. Uniones posibles entre los octaedros de Fe (Haavik et al., 2000)

1.5.1.1 Goetita α -FeOOH

Debido a su gran estabilidad termodinámica la goetita es un oxihidróxido de hierro(III) común en los ambientes naturales, siendo uno de los mayores componentes minerales en sedimentos, suelos y sistemas acuáticos. Tiene una estructura basada en un empacamiento hexagonal sobre el cual existen una gran cantidad de sitios superficiales hidroxilos del tipo -OH.

El Fe ocupa el centro de algunos de los octaedros formados por tres aniones O^{2-} y tres aniones OH^- , como se muestra en la figura 12 donde se puede apreciar el octaedro remarcado en un tono gris, la unidad estructural del octaedro es $FeO_3(OH)_3$. En la figura 11 se observa que existen distintas coordinaciones para los átomos de oxígeno; sencillo (FeO), doble (Fe_2O) y triple (Fe_3O); resultan de interés por su reactividad, dos oxígenos:

- En el FeO, el oxígeno (O_{II}) es compartido por dos octaedros de dos cadenas dobles distintas y está desprotonado, la distancia de enlace Fe-O es de 195 ± 1 pm.

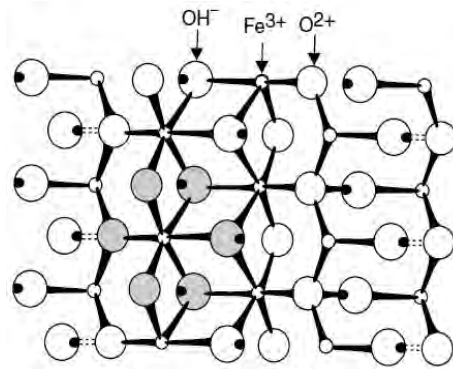


Figura 12. Modelo estructural (Bolas y palitos) de la goetita. (Sposito, 2008).

- En el FeOH, donde el oxígeno (O_I) es compartido por octaedros de la misma cadena y está protonado, la distancia de enlace Fe-O es de 209±1 pm.

La distancia entre O_{II}- O_{II}, es menor que la distancia O-O en otras partes de la estructura y esto es debido a que los octaedros están ligeramente distorsionados. Los octaedros forman dos cadenas que comparten una de las aristas de cada octaedro de forma paralela a la dirección (001), como se muestra en la figura 13 (Abdel-Samad y Watson, 1998), estas cadenas dobles están unidas a cadenas dobles adyacentes que se unen por un vértice, con una cadena desplazada por un factor de $c/2$ con respecto a sus cadenas vecinas, es debido a esta disposición de las cadenas dobles que se adquiere la simetría ortorrómbica. En la figura 13 (der) puede apreciarse la existencia de cadenas dobles de octaedros (con Fe en el centro) alternadas con cadenas dobles de sitios vacíos. Una característica de la goetita natural y que proviene del desgaste de minerales como el olivino y la pirita, es poco cristalina y rica en defectos e impurezas, implicando que será altamente reactiva, esto puede explicarse también por su tamaño nanométrico del ancho y de algunos μm a lo largo en las partículas formadas. La goetita puede ser producida sintéticamente y la síntesis puede llevarse a cabo de muchas formas: hidrotérmica, sol-gel y precipitaciones, siendo esta última la más sencilla y eficiente de todas (Villacís et al., 2015).

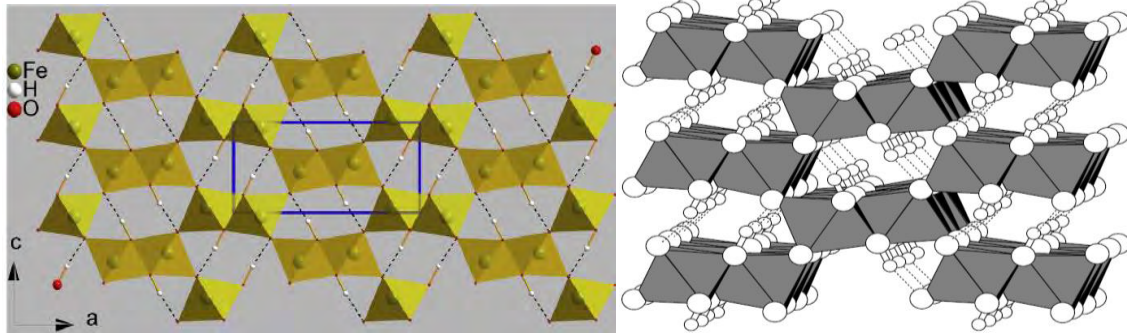


Figura 13. Representaciones poliédricas de la goetita. (Izq) Plano (010), en azul se señala la celda unitaria. (Der) Crecimiento de las dobles cadenas perpendiculares al plano de la imagen. (Ni, et al., 2017, Sposito, 2008)

Para la goetita sintética se ha observado que los planos superficiales que determinan la configuración y densidad de los grupos superficiales FeOH son las (110) y la (021). Mediante técnicas de microscopía electrónica se ha encontrado que la cara (110), que corre en paralelo al eje más largo de los cristales es el que predomina (80-95 % de la superficie total) y es en las terminaciones de las cadenas que se unen por planos (021), mucho más cortos.

Las formas de aguja en goetitas altamente cristalinas, tienen una mayor relación entre las caras 110/100 que consisten en largas cadenas de octaedros que tienen caras terminales 001 y 021 (Figura 14), lo cual se ve reflejado en los grupos hidroxilo de coordinación sencilla y de gran afinidad presentes:

- Baja proporción a lo largo de la cadena y planos aciculares (110).
- Alta proporción en las caras terminales (210).

En el caso de las nanopartículas las cadenas son muy pequeñas y se aproximan a ser esféricas, sin formas de aguja, la contribución de las caras 110/100 es mucho más pequeña que la 001/021 (Hiemstra y Van Riemsdijk, 2009). Conforme aumenta el tamaño de los cristales, éstos desarrollan una mayor variedad de planos superficiales, especialmente de planos terminales.

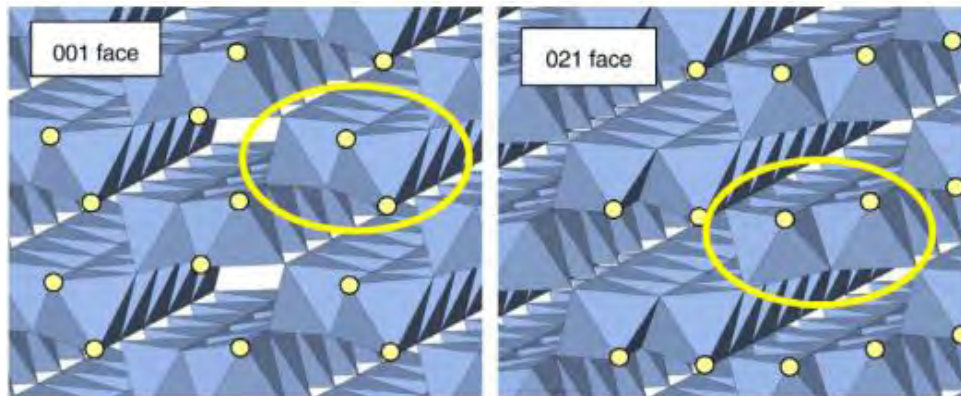


Figura 14 Caras presentes mayoritariamente en la goetita. (Hiemstra y Van Riemsdijk, 2009) Villalobos et al., (2003) proponen un modelo donde la mayor contribución de caras cristalinas (010) y (210), que tienen una alta densidad de sitios simples ($\equiv\text{FeOH}$) y doblemente coordinados ($\equiv\text{Fe}_2\text{OH}$) son los responsables de la alta reactividad en las goetitas de menor ASE, dichas caras no son consideradas como dominantes en los modelos cristalinos de la goetita. Se encontró, además, que una adecuada proporción de las caras (010) y (210) adicionales (figura 15) a las caras (101) y (001), producen una densidad de sitios reactivos totales explicando la alta reactividad observada en goetitas de ASE baja, esto como producto de la contribución de sitios tanto mono coordinados ($\equiv\text{FeOH}$) extras, como de sitios triplemente coordinados ($\equiv\text{Fe}_3\text{OH}$).

Debido a sus propiedades estructurales y fisicoquímicas, la goetita tiene un gran potencial como material adsorbente o catalizador debido a su alta área superficial y sus sitios activos superficiales. Si se consideran estas características y su ocurrencia en el ambiente, se entiende que la goetita es fundamental para la regulación, movilidad y transformación de algunos compuestos en varias partes de los ecosistemas, así como el transporte entre estas partes.

Finalmente cabe resaltar que la goetita tiene un valor de $pH_{PZC} = 9.1$, por lo que al pH de los sistemas naturales ($pH < 8$), existirá una carga ligeramente positiva que permitirá la atracción de algunos aniones para llevar a cabo su adsorción.

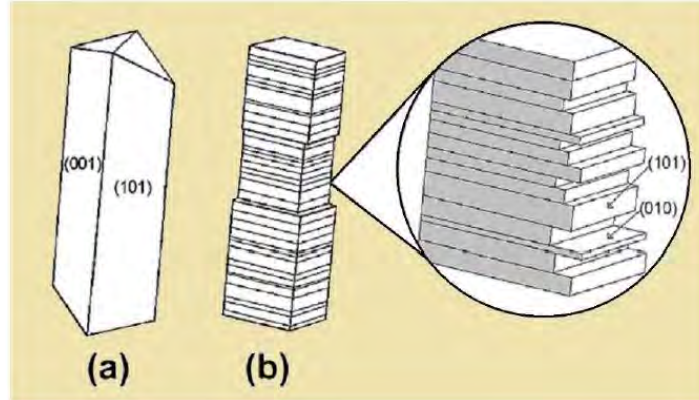


Figura 15. Modelo simplificado de la distribución de caras (modificado de Salazar-Camacho y Villalobos, 2010).

1.5.2 Material húmico

Las sustancias húmicas, presentes en suelo, agua y sedimentos de forma soluble e insoluble, son sustancias macromoleculares que pueden provenir primordialmente de la degradación de los desechos de las plantas vasculares, algas y material microbiano. Representa la mayor parte de la materia orgánica que se encuentra en los ambientes naturales con una concentración típica que va de los 0.1 a 200 mg * L⁻¹ (Zhou y Baohua, 2005). El material húmico se puede clasificar dentro de tres tipos: ácido fúlvico, ácido húmico y humina. Todas comparten la misma característica, son biomoléculas heterogéneas con tonalidades de color amarilla, negras o cafés, tienen masas moleculares de medianas a altas (20-50 kDa), adoptan formas aleatorias de serpentín y con comportamientos similares y constantes. Una forma sencilla de identificarlos y separarlos es mediante la imposición de pH en el medio acuoso donde se encuentre, ya que (Sutton y Sposito, 2005):

- Los ácidos fúlvicos son ácidos orgánicos solubles a cualquier valor de pH.
- Los ácidos húmicos son solubles a partir de pH=2.
- Las huminas son insolubles en la mayor parte del intervalo de pH.

Las sustancias húmicas son consideradas como compuestos orgánicos naturales polielectrolíticos de una estructura compleja y que pueden contener, en mayor o menor medida, anillos aromáticos con una gran cantidad de grupos -OH y -COOH

y en menor medida, grupos amino, amido y tioles. Son ligantes orgánicos y tienen un papel crucial en la especiación, transporte y deposición de una gran variedad de compuestos iónicos metálicos, radionúclidos y compuestos lipofílicos. (Pandey et al., 2000).

Las sustancias húmicas son ligantes potencialmente importantes debido a su capacidad de complejar iones metálicos polivalentes con efectos muy significativos en el transporte de estos iones en sistemas acuosos. Por ejemplo, la difusión de cada ion metálico se ve modificada al estar ligados a una sustancia húmica, esto en función de la masa molecular de la sustancia húmica y de la fracción a la que se unió el ion (Furukawa y Takahashi, 2008). Además, los metales que estaban unidos a minerales o precipitados, al estar en contacto con el carbón orgánico disuelto en forma de ácido húmico o fúlvico, puede incrementar la solubilidad y movilidad en aguas subterráneas (Christensen et al., 1998). Es decir, la materia orgánica puede tener un papel dual:

- Reducir la solubilidad de los iones metálicos a través de la unión a la parte sólida de la materia orgánica.
- Incrementarla a través de la unión hacia los compuestos más solubles de materia orgánica.

Por lo que aún a pequeñas concentraciones tienen un papel importante en el destino de múltiples compuestos iónicos (Kinniburgh et al., 1999).

1.5.2.1 Ácido húmico

La presencia de los ácido húmicos es amplia y se puede hallar tanto en la superficie terrestre como en los ambientes acuáticos. Como se mencionó anteriormente, una forma de separarlos es modificando el pH, ya que son solubles en medios básicos (coagulan a $\text{pH} < 6.5$) pero precipitan en medios ácidos ($\text{pH} < 2$). La estructura de los ácidos húmicos varía en diversos grados, dependiendo del medio en que se encuentre (pH , $[\text{M}^{Z+}]$, [cationes]).

Se ha encontrado que el ácido húmico (AH) tiene influencia en el transporte de metales a través de las capas de suelo y regula la manera en que las plantas

captan los metales a través de las raíces. La complejación del ion metálico al AH es extremadamente importante, ya que influye en la retención o movilidad de los metales contaminantes en agua. La acidez total de los ácidos húmicos depende de la cantidad de grupos carboxílicos y fenólicos, a su vez, la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y la capacidad de complejación por parte de la materia húmica son una función de la acidez total de AH, por lo que, un valor alto de acidez total equivale a un valor alto de CIC y a un gran poder complejante (Pandey et al., 2000). La CIC es una propiedad macroscópica muy importante de los suelos. El CIC de los suelos húmicos y no húmicos están presentados en la tabla 5. Donde se observa un incremento en dicha capacidad entre suelos húmicos y no húmicos, lo que sugiere una gran importancia de los suelos húmicos para la complejación de metales en disolución.

Tabla 5. Valores estimados de la CIC de un suelo húmico y no húmico. Radio molecular y área superficial molecular de moléculas húmicas (Pandey et al., 2000)

Parámetro	Valor calculado
Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de un suelo con humus (meq/100 g de suelo)	44.32
Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de un suelo sin humus (meq/100 g de suelo)	14.72
Radio molecular (en mm)	101.47
Área superficial molecular (ASM) (en cm ²)	1 293.19

Debido a esta enorme CIC, el ácido húmico tiene una capacidad desintoxicante aplicable a cuerpos de agua que estén afectados por contaminantes metálicos (M^{z+}) vía la formación de complejos solubles (Mohamed et al., 1994). Existen dos formas en que los AH pueden reaccionar con los metales:

- De manera mayoritaria: donde tanto los ácidos carboxílicos como los fenoles participan simultáneamente
- De manera minoritaria, donde sólo los ácidos carboxílicos actúan.

Se ha reportado mediante un estudio cinético de la interacción AH-M que de manera destacable existe una migración de los metales a lo largo de la estructura

húmica. Las interacciones coulombicas entre los carboxilatos y los metales M^+ son la causa de la adición de los metales a la estructura principal; sin embargo, una vez quelatados los metales pueden migrar a lo largo de la estructura buscando la posición que les proporcione la mayor estabilidad termodinámica en la estructura húmica, durante este proceso probablemente ocurre la formación de complejos de esfera interna estables (Hering and Kraemer, 1998).

Otro aspecto importante reportado es la importancia de los radicales libres, ya que participan en la unión de los pesticidas organoclorados y los metales pesados con el AH (Pandey et al. 1999b).

1.6.0 Metales en suelo (Sorbatos)

Algunos metales como el zinc, el calcio, el magnesio, etc., son necesarios para la nutrición de flora y fauna; los metales pesados se consideran nutrientes cuando se encuentran en bajas concentraciones, al aumentar su concentración pueden convertirse en tóxicos. Sin embargo, algunos otros no son necesarios y resultan tóxicos a cualquier concentración, como el plomo, el cadmio, etc. Por otra parte, mientras que los compuestos orgánicos contaminantes pueden ser en muchos casos degradados a moléculas más sencillas e inocuas, los compuestos inorgánicos no pueden "degradarse", por lo que permanecen en el ambiente como un peligro latente (Fendorf, 1995).

Es por esta razón que el estudio de las condiciones y materiales que afectan la movilidad, reactividad, distribución y toxicidad de los metales han sido objeto de estudio desde hace algunas décadas.

1.6.1 Plomo

El plomo es un metal que ha sido ampliamente usado a lo largo de la historia humana (3000 A. C.), esto debido a su distribución en el planeta, con una abundancia en la corteza terrestre que alcanza valores de hasta $12.5 \mu\text{g g}^{-1}$ (Fang et al., 2014).

Debido a su abundancia natural, su presencia en el ambiente puede provenir del desgaste u otros procesos pedogénicos que se estén realizando en el material

parental; sin embargo, la principal causa de la elevada concentración de plomo en el ambiente es antropogénica. Entre algunas de estas actividades responsables se pueden señalar las actividades mineras, su uso como aditivo en combustibles fósiles, en aleaciones para soldaduras, en la producción de acumuladores, entre otras (Feleafel y Mirdad, 2013). La concentración de plomo aumentó considerablemente desde la revolución industrial (Mao et al., 2014) y no fue sino hasta la década de 1970 que se le comenzó a prestar atención debido a su toxicidad (Fang et al., 2014).

La Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés "World Health Organization") lo clasifica como un metal tóxico acumulable, capaz de dañar los sistemas neurológico, hematológico, gastrointestinal, cardiovascular y renal en el humano. Se ha observado que los niños son más vulnerables a los efectos neurotóxicos particularmente, aún a concentraciones bajas y por periodos de exposición relativamente cortos. La reducción del uso de plomo en pinturas, piezas de plomería o soldaduras, ha reducido su nivel de concentración en la sangre de los habitantes de algunos países; sin embargo, es un peligro aún latente, debido a la cantidad de plomo que fue liberada al ambiente (WHO, 2010), y dado que es muy abundante en residuos de origen minero.

El plomo tiende a ser acumulado por los suelos debido a su baja solubilidad y movilidad. Al llevar a cabo estudios sobre su mecanismo de sorción en componentes del suelo se asume que alcanza un equilibrio; sin embargo, en los sistemas abiertos la sorción de contaminantes en suelos progresa por días e incluso décadas. Esta reacción progresiva favorece la transferencia del metal libre hacia las fases sólidas del suelo y produce una disminución en la biodisponibilidad. A pesar de esto se ha encontrado que aún después de mucho tiempo (5 a 100 años) más del 80 % sigue siendo bioaccesible en suelos contaminados (Lamb et al., 2009).

Es por esta razón que representa un problema no sólo para los humanos sino también para la biota, pues se ha observado que la cantidad de plomo encontrado en las plantas es proporcional a la cantidad de plomo presente en el suelo;

además, las plantas tienden a acumularlo en las hojas y raíces, que posteriormente pueden ser ingeridos por herbívoros o por humanos, con los problemas que esto representa (Feleafel y Mirdad, 2013).

Una de las fases sólidas del suelo que puede pasivar al plomo, en particular en su estado de oxidación 2+, son los óxidos minerales, ya que se une fuertemente a las superficies de éstos. En la figura 16 se muestran las estructuras y cargas para los complejos superficiales que puede formar el Pb^(II) sobre goetita.

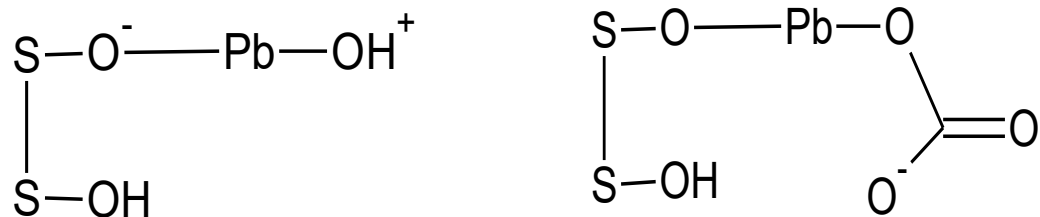


Figura 16. Complejos superficiales de plomo en goetita. (Villalobos et al., 2001).

Como se puede apreciar en la figura 16 pueden existir dos tipos de complejos superficiales para este ion en goetita, dependiendo de si el sistema es abierto o cerrado a CO₂. Se ha encontrado que:

- A concentraciones bajas de Pb^(II) (<10⁻⁴ mol*L⁻¹), con CO₂<5 ppm y en una disolución libre de carbonatos, la adsorción de Pb^(II) puede ser modelada en un modelo de complejación superficial, utilizando únicamente la especie S-O-PbOH⁺, un complejo de esfera interna que representa óptimamente la distribución de carga en la interfaz. A pesar de que la carga superficial de la goetita es positiva (toda vez que pH_{pzc}=9), la afinidad del plomo hacia los grupos hidroxilos de la goetita es alta, pues se vence la repulsión electrostática que existe entre ambas especies cargadas.
- Cuando el sistema es abierto a CO₂ (398 μatm) y Pb^(II)=0.48 mmol * L⁻¹, la cantidad de plomo adsorbido no se ve afectada; sin embargo, la cantidad de carbonatos adsorbidos en la superficie de la goetita aumenta. Por lo que, para explicar la sorción del ion sobre toda la superficie es necesario invocar un segundo compuesto superficial del tipo ternario que contribuye gradualmente y proporcionalmente al aumentar el pH de la disolución, la

especie $M-O-Pb-CO_3 \cdots HO-S$, que a partir de $pH=7$ es la especie dominante en la estructura superficial de la goetita. Un estudio en FT-IR y XAS dio la evidencia de la existencia de este complejo monodentado superficial ternario (Villalobos et al., 2001).

1.6.2 Cromo

El cromo es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza, ocupando el lugar número 21 en la lista de los elementos más abundantes en la corteza terrestre. Debido a su posición en la tabla periódica, es un miembro de la familia de los metales de transición de la serie 3d, lo que permite que alcance múltiples estados de oxidación ($n=-2, 2, 3, 4, 5$ y 6), números de coordinación ($2, 3, 4, 5$ y 6) y estructuras moleculares (ion, cromato, dicromato, tricromato, etc.) (Barnhart, 1997).

Su primer registro fue en 1798 por el químico Vauquelin, en un mineral de Siberia llamado Crocoita ($PbCrO_4$), cuyo transporte hacia los centros industrializados era caro y tomaba demasiado tiempo. En 1800 un empresario llamado Isaac Tyson descubrió un yacimiento de cromita ($FeCr_2O_4$) cerca de Baltimore y a partir de ese momento el uso del cromo comenzó a expandirse en múltiples industrias entre las que destacan: la manufactura de acero inoxidable, de las aleaciones, de los productos anticorrosivos, la industria peletera, la galvanoplastia, la conservación de madera, los pigmentos, entre otras (Weckhuysen et al., 1996). Cabe resaltar que no existen informes de problemas ambientales debido a su ocurrencia natural y que es debido a los procesos industriales que grandes cantidades de Cr son liberadas al ambiente como desechos líquidos, sólidos y gaseosos y que es por esta razón que se han observado efectos negativos tanto ambientales como de salud pública.

Se muestra en la figura 17 un esquema del ciclo del cromo en el ambiente, donde se puede observar que la liberación puede ocurrir de forma natural a partir del desgaste y la erosión de minerales que contienen cromo y por otra parte como desechos en las actividades antropogénicas, una vez en el ambiente es susceptible a cambios debido a las reacciones redox y procesos heterogéneos y

homogéneos. Como producto de estos procesos el cromo puede encontrarse en los estados de oxidación más comunes: $\text{Cr}^{(\text{III})}$ y $\text{Cr}^{(\text{VI})}$, siendo el $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ el más soluble y tóxico de ambos, mientras que el $\text{Cr}^{(\text{III})}$ tiene poca movilidad y sólo se encuentra unido a materia orgánica en ambientes acuosos en su forma hidrolizada ($\text{CrH}_2\text{O})_4\text{OH}_2^+$ (Shanker et al., 2005).

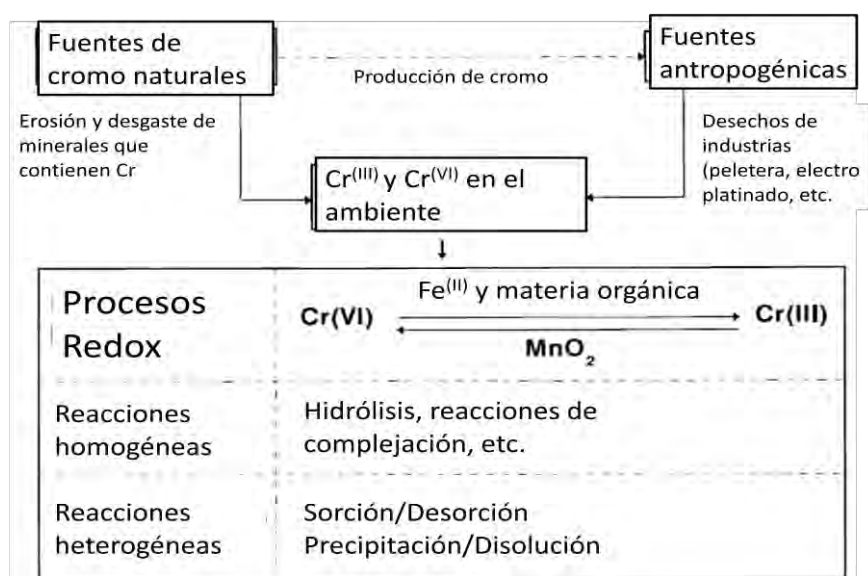


Figura 17. Ciclo del cromo en el ambiente. (Weckhuysen et al., 1996)

En forma trivalente ($\text{Cr}^{(\text{III})}$) es un elemento que se considera micronutriente esencial para la vida debido a que, tiene una participación activa en las células para el metabolismo de carbohidratos (Pei-Hui et al., 2005) y la estabilización de proteínas (Pas et al., 2004).

En su forma hexavalente [$\text{Cr}^{(\text{VI})}$] puede encontrarse como cromato, cromato monoprotonado o dicromato, dependiendo del pH del medio y son estas formas las que representan un riesgo para la salud debido a los daños que pueden provocar en riñones, hígado, sistema nervioso y ser un potencial carcinógeno y mutágeno (Becerra-Torres, et al., 2014). También puede generar especies de oxígeno reactivas dentro de las células o radicales libres ($\bullet\text{OH}$) y alterar así las cadenas de ADN o provocar apoptosis (Rana, 2008). Finalmente, se han observado efectos tóxicos en plantas debido a que al ser un mineral esencial para éstas, es tomado por las raíces y provoca así alteraciones en la germinación, en el crecimiento de hojas y raíces y afectando procesos fisiológicos como la

fotosíntesis, también puede ocurrir estrés oxidativo dentro de las células de la planta (Shanker et al., 2005).

Una forma rápida de predecir la forma en que se encontrará el Cr en sistemas acuosos es a través de un diagrama de Pourbaix como el que se muestra en la figura 18. La zona de interés es a potenciales mayores a 0 eV, donde se puede concluir que a valores altos de pH sólo el CrO_4^{2-} será estable y en la región de pH entre 2 y 6 existirá un equilibrio descrito en la ecuación 30.

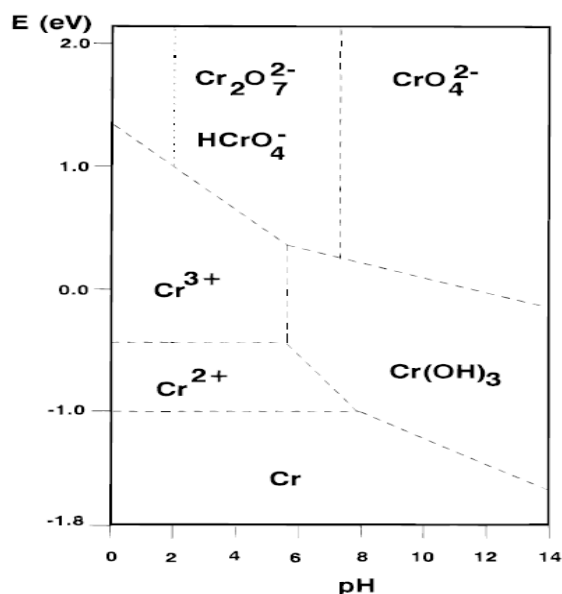
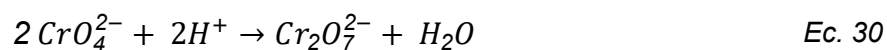


Figura 18. Diagrama de Pourbaix para del Cr.



Donde se puede deducir que a menor pH y mayor concentración de cromato se favorecerá la forma de dicromato.

Se ha informado en la literatura que el cromo al existir mayormente como un oxianión, no es retenido significativamente por materiales en el suelo que tengan una carga negativa, pero si es capaz de ser adsorbido por materiales como los (hidr)óxidos e incluso en algunos casos se puede reducir el estado de oxidación durante el proceso, logrando así reducir la toxicidad del compuesto e inmovilizarlo (Chang et al., 2014).

En el caso de la goetita se han realizado diversos estudios para comprender la complejación que se lleva a cabo en la superficie (Xie, et al., 2015, Fendorf, 1995, Weerasooriya y Tobschall, 2000, Ni, et al., 2017).

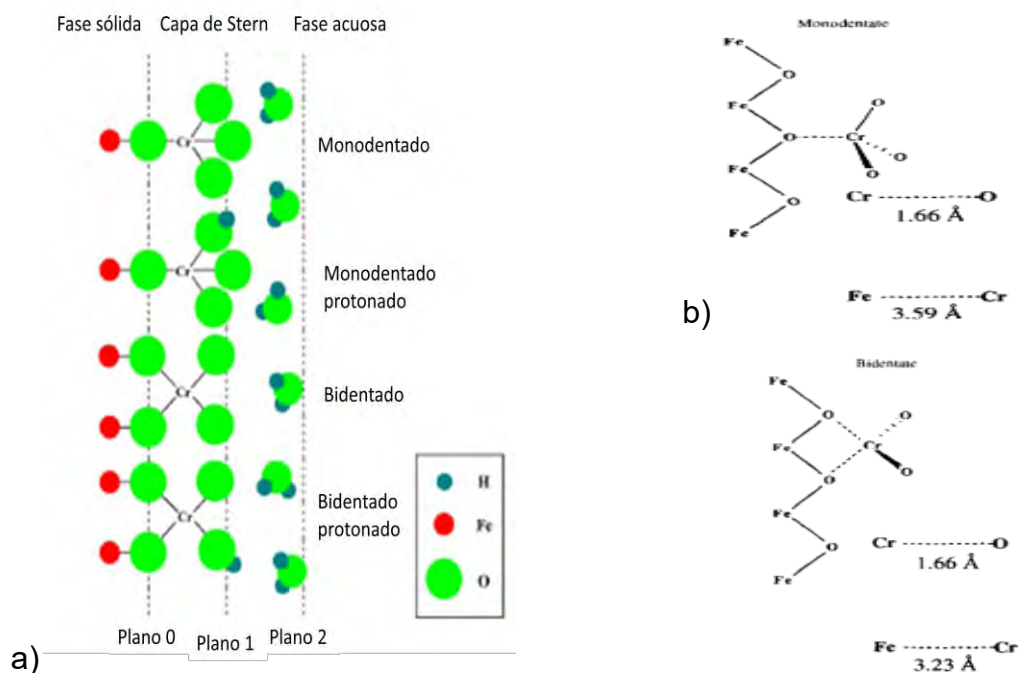


Figura 19. a) Posibles estructuras de complejos superficiales de cromo en goetita, b) Estructuras que han sido encontradas experimentalmente por medio de EXAFS.

Aunque existen múltiples estructuras que puede emplearse para evaluar los modelos de complejación superficial, como se muestra en la figura 19a, se ha encontrado por medio de análisis de EXAFS que la mayor contribución de estos complejos son aquellos mostrados en la figura 19b. Donde uno de los complejos es monodentado ($\equiv\text{Fe-O-CrO}_3$) que se ve muy favorecido en ausencia de CO_2 y el segundo es un complejo bidentado ($\equiv\text{FeO})_2\text{CrO}_2$.

1.7.0 Electroquímica

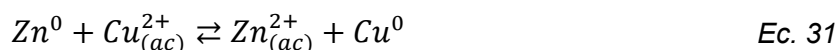
La electroquímica analítica puede ser definida como el estudio de los procesos de reacción que se llevan a cabo en la interfase entre un conductor eléctrico (un conductor sólido) y uno electroquímico (una disolución líquida, una sal fundida o un líquido iónico). Estos procesos pueden llevarse a cabo de manera espontánea, o bien por medio de una perturbación externa, la información que se obtiene permite resolver un problema de interés químico (García, 2011).

1.7.1 Reacciones de óxido-reducción (redox)

Se trata de reacciones que se llevan a cabo entre especies químicas capaces de intercambiar electrones entre sí (Skoog et al., 2014). Para poder ocurrir, no es necesario el contacto entre las especies, las cuales se conocen como:

- Reductoras, aquella especie (reducida) capaz de donar electrones, se oxida en el proceso.
- Oxidantes, aquella especie (oxidada) capaz de aceptar electrones, se reduce en el proceso.

Se muestra en la ecuación 31 una reacción redox donde se llevan a cabo simultáneamente ambos procesos, de reducción y de oxidación.



La ecuación 31 es resultado de sumar dos semi-reacciones, por lo que es posible expresarla como dos ecuaciones independientes; una de oxidación (ecuación 32), y una de reducción (ecuación 33).



La ecuación 31 indica que el sistema es heterogéneo, ya que las reacciones de transferencia de carga se llevan a cabo de manera interfacial. Existen sistemas homogéneos donde ambas especies se encuentran en la misma fase.

1.7.2 Características fundamentales de una reacción redox electroquímica

Este tipo de reacciones poseen las siguientes características (Baeza, 2004):

- **Son reacciones en sistemas heterogéneos.** Ocurren en la interfaz conductor-disolución. Esta última puede ser de naturaleza acuosa o no, un LI, una sal fundida, una membrana, etc.
- **Son reacciones fuera del equilibrio.** Dependen del tiempo y de la concentración de las especies. Se generan gradientes de concentración.
- **Son unidireccionales a cada una de las interfases.** Por medio de los conductores eléctricos, los electrones fluyen de una especie hacia la otra.

En el ánodo se oxidan especies (cediendo electrones) para que en el cátodo esos electrones sean utilizados para reducir otras especies.

- **Son compartamentalizadas.** No debe de existir interferencia debida a los productos generados en cada fase. Se puede lograr esta separación con el uso de puentes salinos, membranas semipermeables, vidrio poroso, etc.

1.7.3 Celda electroquímica

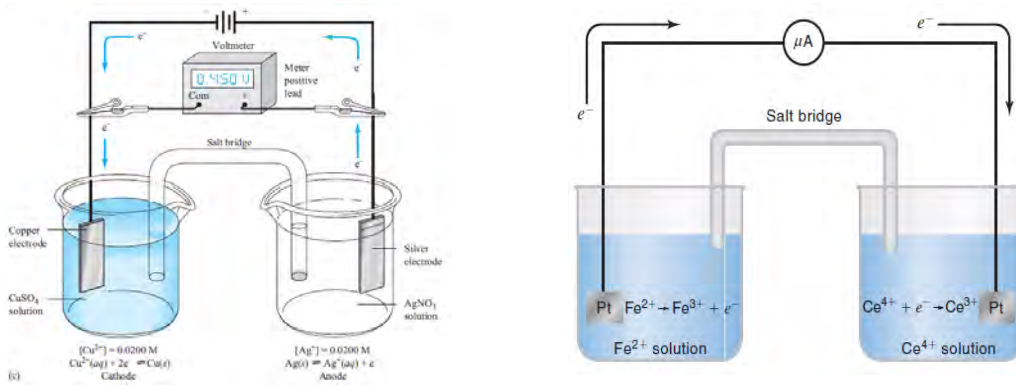
La celda electroquímica es una colección de interfases donde se lleva a cabo la reacción electroquímica, debe contar con tres elementos fundamentales: dos conductores eléctricos, llamados electrodos y un conductor electródico, donde ambos están inmersos.

Debido a que en la mayoría de los casos las disoluciones que rodean los electrodos son distintas, para evitar reacciones entre los reactivos se utiliza una interfaz que cierra el circuito y que puede ser, líquido-líquido, sólido-sólido o sólido-líquido. Esta interfaz es denotada por una doble línea vertical como se muestra en la ecuación 34. La más ampliamente usada es el puente salino.



Las celdas electroquímicas donde interviene una corriente de electrólisis pueden ser clasificadas en dos tipos: galvánicas o electrolíticas, ambas están representadas en la figura 20.

- Las **celdas electrolíticas** son aquellas en que se impone de manera externa un voltaje mayor al potencial reversible de la celda. Comúnmente se utilizan para producir compuestos (electrosíntesis) o bien para llevar a cabo análisis de parámetros fisicoquímicos.
- Las **celdas galvánicas** son aquellas donde se lleva a cabo una reacción electroquímica de forma espontánea sobre los electrodos cuando son conectados en serie. Este tipo de reacciones puede ser utilizado para producir energía eléctrica.



Celda electrolítica (Skoog et al., 2014)

Celda Galvánica o Voltaica (Christian et al., 2014)

Figura 20. Esquematización de las celdas electrolítica y galvánica.

Para ambas celdas, el electrodo donde ocurre una oxidación se llama ánodo y el electrodo donde ocurre la reducción se llama cátodo. En la práctica, los procesos de oxidación o reducción del analito de interés ocurren solamente en el electrodo de trabajo y es este electrodo el que es monitoreado

1.8.3.1 Electroodos

Son necesarios para controlar y monitorear las reacciones electroquímicas que suceden en la celda (Baeza, 2004).

- **Electrodo de trabajo (ET).** Es capaz de caracterizar las reacciones electroquímicas. Está compuesto de un material conductor que puede ser polarizado, logrando así una reacción redox en su superficie. Es de área electroactiva pequeña para asegurar que la corriente capacitiva sea mínima y que no habrá transformación considerable de materia en la celda.
- **Electrodo auxiliar (EA).** Cierra el circuito eléctrico en la celda. Es de un material conductor o semiconductor y se conecta en serie con el ET. Su superficie debe ser mucho mayor a la del ET por dos motivos, proteger al ER y que no sea el limitante de la reacción electroquímica.
- **Electrodo de referencia (ER).** Permite la comparación de los valores de diferencia de potencial que se monitorean en la superficie del ET debidos a las variaciones de concentración de analitos durante la reacción monitoreada. Dicho electrodo está conectado en paralelo al ET y debe cumplir con las siguientes especificaciones:

- **Inmutable:** Debe tener una composición fija e invariable con el tiempo.
- **Potencial amortiguado,** Esto puede conseguirse al utilizar una interfase del tipo M^0 / M^{Z+} donde $\frac{dE}{dt} \rightarrow 0$.
- **No polarizable.** Sin importar el valor de corriente que se aplique a la celda, el cambio en el potencial debe ser ínfimo, es decir $\frac{dE}{di} \rightarrow 0$
- **Reproducible:** De construcción fácil y que arroje el mismo valor con cada electrodo construido.

1.7.4 Técnicas electroanalíticas con programas de perturbación transitorios

Los programas de perturbación son necesarios para que se lleve a cabo una reacción electroquímica. La monitorización de la respuesta permite la caracterización de las especies en la celda, la determinación de la cantidad de analito presente y la forma en que acontece su transformación.

En la figura 21 se muestra el tipo de perturbación que se puede aplicar a un sistema para que se lleve a cabo una reacción electroquímica produciendo una respuesta determinada.

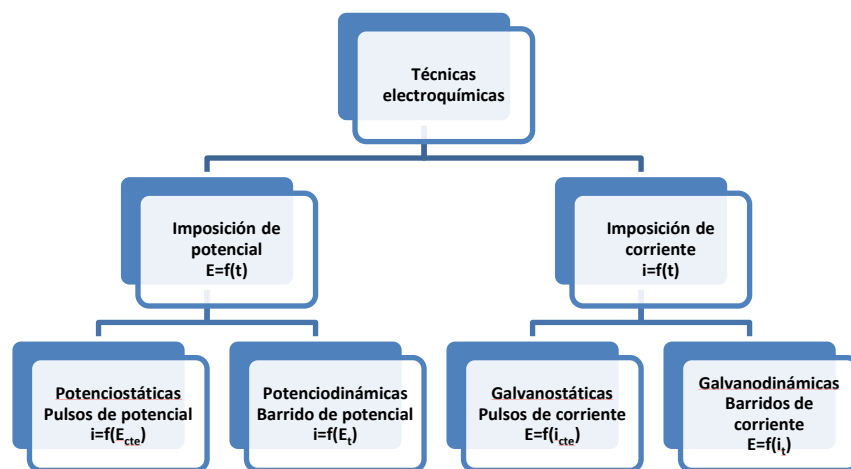


Figura 21. Clasificación de las técnicas electroquímicas transitorias.

1.7.4.1 Polarografía diferencial de pulsos, PDP

Es una técnica del tipo impulsional y fue diseñada para minimizar el aporte de la corriente capacitiva aumentando así la sensibilidad (Bard Y Faulkner, 2001). No

utiliza un barrido lineal de potencial, en lugar de ello, se aplica una rampa escalonada cuyos parámetros más importantes son el incremento de potencial (ΔE) y la amplitud del pulso (ΔE_A), ambos sincronizados con el tiempo de vida de la gota, mostrados en la figura 22a. La primera lectura de la corriente es en el instante previo al inicio del pulso, donde el valor de potencial impuesto no permite que ocurra electrólisis en la celda, y por tanto, la corriente leída se debe solamente a la doble capa del sistema.

La segunda es en los últimos instantes de la imposición del pulso. Al imponer un potencial que permita una electrólisis, la corriente que se puede observar, contiene aportes tanto faradaicos como capacitivos; sin embargo, durante el tiempo que dura el pulso, la corriente que no es debida al aporte faradaico decae de forma muy rápida, debido a esto, adquirir una lectura en los últimos instantes de la aplicación del pulso la relación i_F/i_C tendrá valores muy altos, mejorando así la sensibilidad de la técnica. (Henze, 2003).

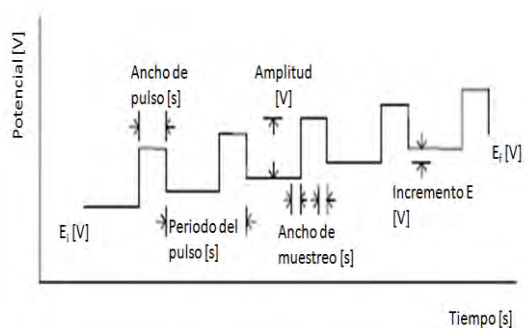


Figura 22a. Programa de perturbación aplicado en voltamperometría diferencial de pulsos (Bard y Faulkner, 2001).

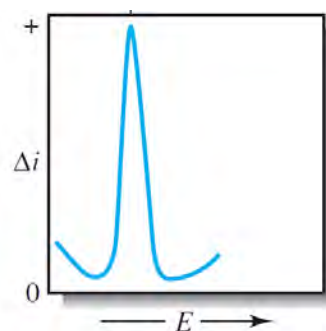


Figura 22b. Polarograma típico de una polarografía diferencial de pulsos. (Skoog et al., 2014).

Al hacer la diferencia entre ambas corrientes se obtienen registros con forma de picos y no de ondas, como se observa en la figura 22b. La respuesta obtenida es un gráfico de $\Delta i = f(E)$ que presenta tres zonas principales que se asocian a diferentes etapas en la reacción electroquímica.

- I. $E < E^0$ del par redox, la corriente observada debida al pulso aplicado, sólo se debe a la doble capa, no hay electrólisis.

- II. $E \approx E^0$, el pulso de potencial favorece la electrólisis y esto permite observar un cambio brusco en el valor de la corriente medida.
- III. $E > E^0$, la reacción electroquímica está limitada por el transporte de masa, la corriente generada es prácticamente constante y por lo tanto Δi presenta un valor constante y cercano a cero, es decir, se observa un cambio en el valor de la pendiente de la curva.

Las ecuaciones asociadas a la descripción del sistema no son sencillas; sin embargo, se mantiene la proporcionalidad directa entre la corriente y concentración, por lo que esta técnica puede emplearse satisfactoriamente para fines cuantitativos.

1.8.0 Métodos de separación

1.8.1 Cromatografía

Descubierta en 1901 por el botánico ruso Mikhail Tswett al colocar un extracto vegetal sobre una columna empacada con carbonato de calcio, alúmina y sacarosa y eluir este extracto con mezclas de éter de petróleo/etanol, observó que la mezcla comenzó a separarse en bandas de colores, y en 1906 Tswett le dio a esta técnica el nombre de cromatografía (del latín, chroma, color y graphos, firma).

La IUPAC define a la cromatografía como un método físico de separación en el cual los componentes en una mezcla son distribuidos entre dos fases. Una de ellas es estacionaria (llamada fase estacionaria) y la otra puede moverse en una dirección (fase móvil). (Ettre, 1993). Las técnicas cromatográficas pueden ser divididas en función de: el estado de agregación de ambas fases, de los fenómenos que ocurren durante la separación y de la forma de la fase estacionaria (columna o lámina) (Eith et al., 2007).

El fundamento de la técnica radica en el equilibrio de distribución de un compuesto entre las dos fases. Al pasar una mezcla por la columna usando una fase móvil (FM), los componentes que sean más afines a la fase estacionaria (FE) avanzarán lentamente y aquellos que sean más afines a la FM avanzarán más rápidamente y por lo tanto saldrán primero de la columna, como se muestra en la figura 23.

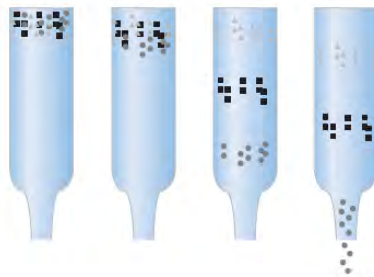


Figura 23. Principio de la separación cromatográfica (Christian et al., 2014).

1.8.2 Cromatografía iónica

La cromatografía de intercambio de iones (CI) pertenece a la familia de la cromatografía líquida, donde se aplican los principios de separación de intercambio iónico, formación de par iónico y exclusión iónica y donde las columnas están acopladas a un detector en tiempo real capaz de detectar y cuantificar un analito (Yann et al., 1985).

Por otra parte, se diferencia de la CL por dos motivos a considerar, el uso de un supresor que reduce el ruido y amplifica la señal debida a los analitos en el detector conductimétrico y por el uso de bombas no metálicas de alta presión. Se muestra un diagrama esquemático de un cromatógrafo de iones en la figura 24. Cabe mencionar que en equipos modernos no es necesaria la elaboración de la fase móvil, ya que los equipos son capaces de generarlo in situ; sin embargo, el esquema de la figura 24 es aplicable a los equipos menos automatizados, intercambiando el generador del eluyente por la fase móvil ya preparada. Al tratarse de una técnica que guarda la proporcionalidad directa entre el área de pico y la concentración de un analito, puede utilizarse satisfactoriamente para fines cuantitativos.

1.8.3 Instrumentación. Columnas, fase móvil y sistema de detección.

Para la CI existen varios tipos de fase estacionarias, como se muestra en el esquema de la figura 25. Todas ellas tienen en común que en su superficie existen grupos funcionales capaces de intercambiar iones. Las primeras fases estacionarias para la CI fueron las basadas en geles de sílice; sin embargo, su uso se ve limitado a un intervalo de pH entre 2 y 7, lo cual limita ciertos análisis.

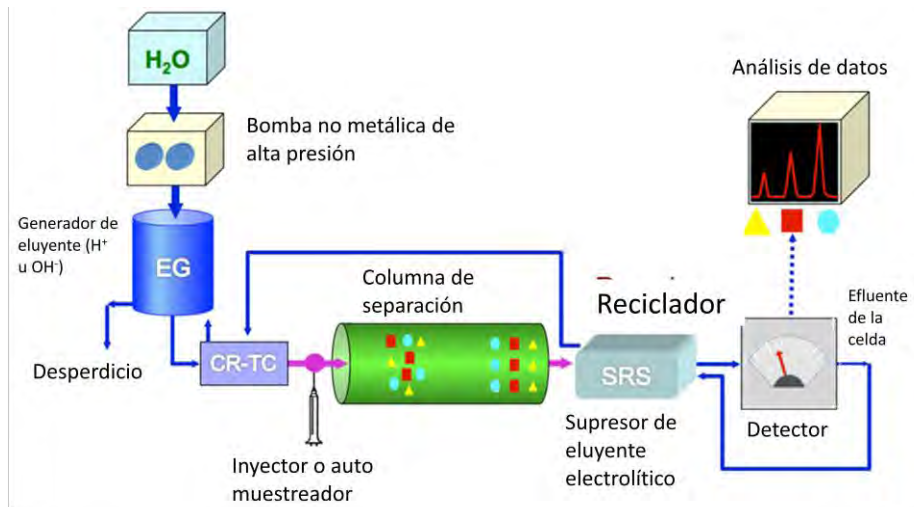


Figura 24. Diagrama esquemático de un cromatógrafo de iones. (Thermo Scientific, 2012)

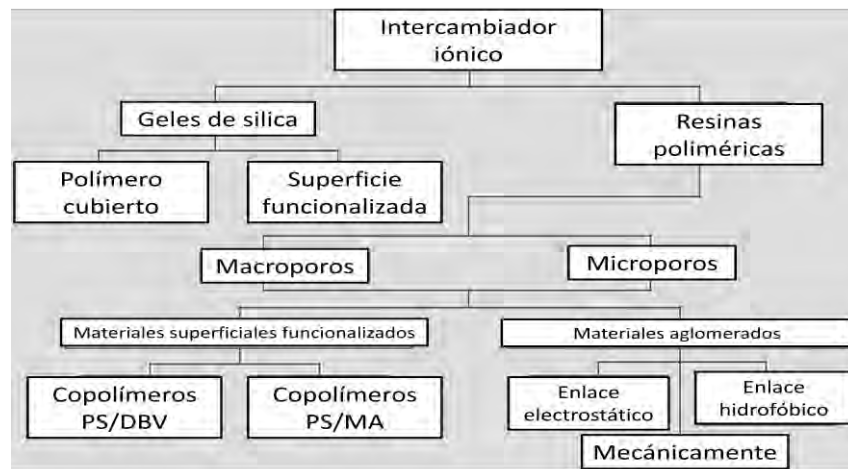


Figura 25. Fases estacionarias comúnmente usadas en CI. (Haddad y Jackson, 1990)

Dentro de la familia de las resinas poliméricas existen dos tipos de material de empaque, aquellos basados en Poliestireno/Divinilbenceno (PS-DVB), que resultan ser no polares o los polímeros de metacrilato (MMA), que resultan ser relativamente polares, esto es una ventaja en CI, mientras más polares sean las fases de separación menos lugar tendrán interacciones secundarias como fenómenos de adsorción; sin embargo, las fases MMA no son resistentes a flujos de eluyente altos y limitan la longitud de la columna debido a su baja estabilidad mecánica.

Hoy día las fases estacionarias más utilizadas son de dos tipos y se encuentran esquematizadas en la figura 26. De superficie funcionalizada, donde los grupos funcionales están localizados directamente en los poros superficiales del polímero.

- De tipo pelicular, tiene pequeñas partículas funcionalizadas que recubren partículas más grandes centrales.

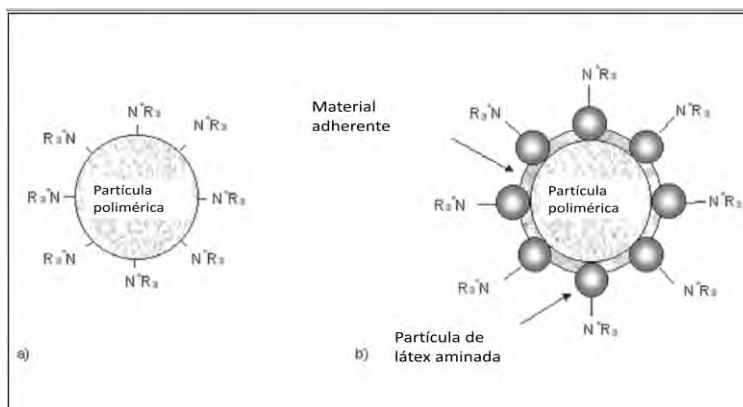


Figura 26. Empaques de fase estacionaria. (a) De superficie funcionalizada y (b) Intercambiadores de aniones peliculares (Eith et al., 2007)

Para el caso del análisis de aniones, los grupos funcionales que se encuentran en el recubrimiento de las partículas poliméricas son del tipo aminas cuaternarias y entre ellas se muestran algunas en la figura 27; sin embargo, el arreglo que tienen en la superficie son un secreto comercial.

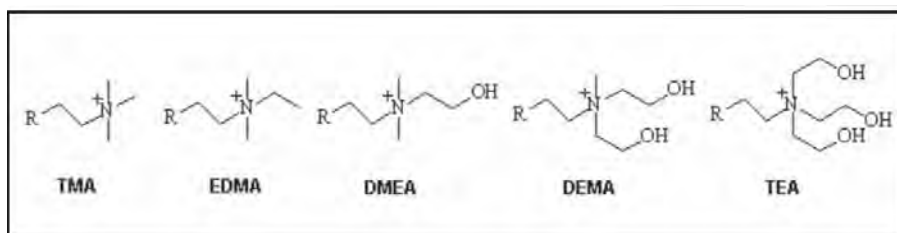


Figura 27. Grupos funcionales más importantes. TMA: Trimetilamina (Tipo I), EDMA: Etildimetilamina, DMEA: dimetiletanolamina (Tipo II), DEMA: dietanolmetilamina y TEA: trietanolamina. (Eith et al., 2007)

Para la fase móvil, los eluyentes son uno de los parámetros más fácilmente modificables y que pueden lograr considerablemente la separación de los analitos en una muestra. La elección de una fase móvil debe tener en consideración los siguientes puntos:

- Compatibilidad con el método de detección
- Una estabilidad y concentración constante

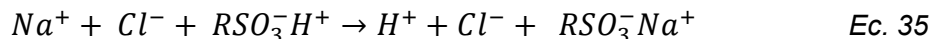
- En el caso de la cromatografía aniónica, que sea compatible con la supresión química.

Finalmente, todo sistema de detección debe de cumplir algunos criterios, entre éstos:

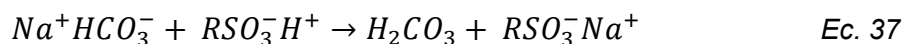
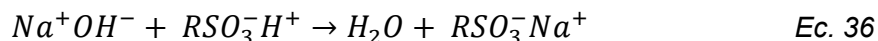
- Tiempos de respuesta cortos y alta sensibilidad de medición.
- Respuesta proporcional a la concentración del analito.
- Deriva (cambios en la línea base) y ruido de fondo bajos.

El detector de conductividad cumple estos requisitos y es ampliamente usado en CI, es capaz de determinar los cambios en la conductividad total de la elución, en tiempo real y de manera continua. Tiene una detección no selectiva, es decir, que responde a una alteración en las propiedades físicas de la elución completa donde está el analito y no sólo a una determinada propiedad del analito en la elución.

Debido a que tanto el analito como el eluyente son especies cargadas, ambos contribuirán a la conductividad leída. Para la lectura de cationes eso resulta ser una ventaja pues los analitos también intercambiarán su carga por un protón, como se muestra en la ecuación 35. Con lo que se aumentará la señal del analito, mejorando así la sensibilidad de la detección y permitiendo acceder a LOD más bajos.



En la lectura de aniones da como resultado una baja sensibilidad; sin embargo, es posible mejorar la sensibilidad al usar un supresor químico. Las fases móviles más comunes en CI para aniones son OH^- y HCO_3^-/CO_3^{2-} , la supresión llevará a cabo una reacción post columna que convertirá dichos aniones en H_2O y H_2CO_3 , respectivamente, estas reacciones son esquematizadas en la ecuación 36 y 37.



Ambas especies resultantes no son iónicas y por lo tanto no tendrán un aporte en la conductividad de fondo.

Capítulo 2. Metodología Experimental

Metodología

2.0.0 Reactivos y disolventes

Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo analítico y no fue necesaria una purificación previa a su uso, salvo en los casos indicados a continuación. Todas las disoluciones efectuadas en este trabajo fueron hechas con agua tipo I, i. e. con $R=17.5 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$.

Para los casos de la síntesis de goetita y de las isotermas de adsorción de cromatos en goetita fue necesario llevar a punto de ebullición el agua tipo I y mantener durante una hora la temperatura, después someter a burbujeo lento de N_2 (Infra, pureza ≥ 0.999) durante 24 horas previas al uso del agua, esto con la finalidad de remover el CO_2 disuelto en el agua. Fue necesario también para el caso de las isotermas de cromatos, trabajar en una bolsa de guantes (Aldrich® Atmosbag) con una atmósfera inerte de N_2 que fue conectada previamente a dos trampas; la primera de ellas, una trampa de NaOH (5 mol L^{-1}) para captar cualquier posible impureza de CO_2 en el gas entrante de N_2 y la segunda, un recipiente lleno de agua tipo I para humedecer el N_2 , y captar cualquier acarreo de NaOH del lavado previo.

La cristalería fue remplazada por botes de Nalgene® para evitar la contaminación por silicatos, todo el material fue lavado a cabalidad con HYCLIN-PLUS® (libre de fosfatos), seguido de una inmersión total en baño ácido (HCl 10 %) por 24 horas y un posterior enjuague en ocho pasos, cinco enjuagues con agua destilada y tres enjuagues con agua tipo I, garantizando que el material estuviera libre de contaminantes.

Todas las disoluciones fueron preparadas gravimétricamente y no volumétricamente para la minimización del error experimental, las masas y densidades fueron registradas para el posterior cálculo de las concentraciones.

A continuación se muestra la lista de los reactivos utilizados en este trabajo:

- Nitrato de sodio para la imposición de la fuerza iónica (Sigma-Aldrich, $\text{NaNO}_3 \geq 98 \%$) M. M. 84.99 g mol^{-1} , CAS 7631-94-4, Lote: 10712EE.
- Nitrato de plomo para la obtención de isothermas y contornos de pH (Mallinckrodt Chemicals $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) M. M. $331.22 \text{ g mol}^{-1}$, CAS 10099-74-8, Lote: M06D51.
- Cloruro de potasio como electrolito soporte en los análisis polarográficos (J. T. Baker $\text{KCl} \geq 99.3 \%$) M. M. 74.55 g mol^{-1} , CAS 7447-40-7, Lote: 0000125537.
- Cromato de sodio tetrahidratado para la obtención de isothermas (Mallinckrodt Chemicals $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \geq 99 \%$) M. M. $234.03 \text{ g mol}^{-1}$, CAS 7775-11-3, Lote #MKCC4288.
- Estándar de plomo(II) de $1\ 000 \mu\text{g mL}^{-1}$ (High Purity Standards ISO/IEC 17025 Guide 34) CAT# 100028-1, 2% HNO_3 , Lote: 1513203.
- Estándar de cromo(VI) de $1\ 000 \mu\text{g mL}^{-1}$ (High Purity Standards ISO/IEC 17025 Guide 34) CAT# 100012-7, Lote: 1711030.
- Hidróxido de sodio para la preparación de disoluciones necesarias para la imposición del pH (Macron $\text{NaOH} \geq 98 \%$) M. M. 40 g mol^{-1} , CAS 1310-73-2, Lote UN1823.
- Nitrato de hierro nonahidratado para la síntesis de goetitas de ASE específicas (Sigma-Aldrich, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \geq 98 \%$) M. M. $403.95 \text{ g mol}^{-1}$, CAS 7782-61-8, Lote: MKBF3578V

2.1.0 Medios de reacción

2.1.1 Síntesis de goetitas de distintas áreas superficiales específicas (ASE)

Se siguió el método propuesto por Atkinson et al (1967) y modificado por Villacís et al. (2015) para la obtención de GOEs de ASE requeridas. Se usó $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) y agua tipo I libre de CO_2 .

Sobre 0.825 L de una disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $F=0.15 \text{ mol L}^{-1}$ se añadió NaOH 2.5 mol L^{-1} a distintas velocidades de goteo, que resulta ser el parámetro crucial para el ASE final (Villacís et al., 2015), bajo el flujo de N_2 y agitación a 200 rpm . Se muestra en la tabla 6 las velocidades de adición utilizadas y las ASE de

las goetitas obtenidas. Una vez terminada la adición de NaOH, los sistemas se llevaron al horno a 60 °C durante 24 horas para su añejamiento, los precipitados fueron separados por decantación y posteriormente dializados hasta que la conductividad leída fue $\leq 10 \mu\text{S cm}^{-1}$ y finalmente fueron liofilizados a -50 °C y 9 mmHg, durante 72 horas. Las muestras fueron analizadas para ASE por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) en el **CCADET, UNAM**.

Tabla 6. Velocidades de adición y ASEs de goetita.

Velocidad de adición de NaOH [mL min^{-1}]	ASE [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
1	94
8	78
Adición inmediata	40

2.1.2 Determinación de la ASE por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Se utilizó el método BET en un Quantachrome Autosorb 1. Se dispersaron en mortero 250 mg de goetita seca y se colocaron en celdas de 9 mm, luego se desgasificaron a 105 °C por 24 horas para remover el agua absorbida. Isotermas de adsorción de N_2 fueron programados para una colección de datos de 44 puntos de los cuales los primeros 11 fueron utilizados para el cálculo del ASE mediante el método de regresión no lineal de mínimos cuadrados para ajustar el intervalo de datos en las isotermas experimentales.

2.1.3 Adsorción de iones

Se utilizó en todo momento agua tipo I para la preparación de los puntos en las isotermas y los contornos de pH, se trabajó con el catión $\text{Pb}^{(\text{II})}$ y el oxianión CrO_4^{2-} , bajo las condiciones descritas en la tabla 7. La fuerza iónica fue impuesta con NaNO_3 y para el ajuste de pH se utilizó HNO_3 y NaOH (1.0 mol L^{-1} y 0.1 mol L^{-1}).

Tabla 7. Condiciones experimentales para cada ensayo de adsorción de iones en materiales adsorbentes.

Adsorbato	Adsorbente	I [mol L^{-1}]	pH	ASE [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Estudio
$\text{Pb}^{(\text{II})}$	GOE-AH	0.01	5	94	Competencia
$\text{Pb}^{(\text{II})}$	AH	0.01	5	NA	Isoterma
$\text{Pb}^{(\text{II})}$	GOE	0.01	5	*94	Contorno de pH
CrO_4^{2-}	GOE	0.01	4	94 y 40	Isoterma

*La isoterma de $\text{Pb}^{(\text{II})}$ -GOE a $I=0.01 \text{ mol/L}$, $\text{pH}=5$ con el $\text{ASE}=40 \text{ m}^2/\text{g}$ se encuentra en estudio por otro integrante del grupo de investigación.

2.2.0 Equipos

2.2.1 Instrumentos de medición

Para la medición de masas necesarias para la preparación de todas las disoluciones, así como la medición de la masa de los volúmenes en cada análisis, se utilizó una balanza OHAUS Pa114 con $d=0.01$ mg.

Para la adición de volúmenes pequeños (<10 mL), se utilizaron micropipetas BRAND de varios volúmenes ajustables de tirada y para la toma de muestra de 10 mL se utilizó una micropipeta Eppendorf.

Para la medición de pH se utilizaron dos pHmetros, para el caso del sistema de $\text{Cr}^{(VI)}$ un pHmetro marca Metrohm modelo Ti-Touch 916 y para los sistemas de $\text{Pb}^{(II)}$ un pHmetro marca Denver Instrument modelo Ultrabasic UB 10.

2.2.2 Electrodo y sistema electroquímico

Los análisis electroquímicos para la determinación de $\text{Pb}^{(II)}$ residual, fueron obtenidos de manera digital a través de un equipo polarográfico Metrohm 797 VA Computrace, mediante el programa 797 VA Computrace 1.3.1.

El electrodo de trabajo (ET) utilizado fue un electrodo comercial (Metrohm) de goteo de mercurio mostrado en la figura 28.



Figura 28.
Ensamble del electrodo de trabajo.
 Hg^0 tridestilado
Pulsos controlados por software

El electrodo auxiliar (EA) fue un electrodo comercial (Metrohm) compuesto por una barra de platino y se muestra en la figura 29.

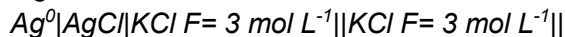


Figura 29. Electrodo auxiliar de platino con las siguientes características
Potencial de trabajo: $-2\ 000$ a $2\ 000$ mV
Diametro de 8 mm
Temperatura de trabajo: 0 a 80 °C
pH de trabajo: 0 a 14

El electrodo de referencia (ER) fue un electrodo comercial (Metrohm) compuesto por el par $\text{Ag}^0|\text{AgCl}|\text{KCl } F= 3 \text{ mol L}^{-1}||$ mostrado en la figura 30.



Figura 30. Electrodo de referencia



Se utilizó una segunda compartimentalización en el electrodo para garantizar su inmutabilidad

Las interfaces son compuestas por diafragmas cerámicos

Resistividad < 3 k Ω

Temperatura de trabajo: 0 a 60 °C

El sistema electroquímico fue montado en celdas de 100.0 mL como volumen máximo, aunque el volumen de trabajo fue de 10.25 mL para el análisis de plomo, donde 10 mL pertenecieron a la muestra y 0.25 mL fueron adicionados para la imposición de la fuerza iónica.

La celda y los electrodos eran lavados cuidadosamente e inmediatamente tras cada análisis con agua tipo I en abundante proporción. Se trabajó con nitrógeno 4.8 distribuido por Infra para el burbujeo de la celda.

2.2.3 Columna y sistema cromatográfico

Los análisis cromatográficos para la determinación de $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ remanente, fueron obtenidos con un equipo cromatográfico Metrohm 883 Basic IC Plus, mediante el programa MagIC 3.0.

Previo a los análisis de los sobrenadantes, fue necesario filtrar las muestras por un filtro de 0.05 μm para evitar el taponeo de la columna u otro componente por alguna partícula de gran tamaño, elevando así la presión y dañando el equipo.

Como fase estacionaria para el análisis de aniones se utilizó una columna Metrosep A Supp 5 constituida por alcohol de polivinilo con grupos de amonio cuaternarios y con un diámetro de partícula de 5 μm .

Como fase móvil se utilizó una disolución de 12.8 mM de carbonato de sodio y 4 mM de bicarbonato de sodio. La supresión iónica se logró con ácido sulfúrico 50 mM. Se trabajó a temperatura ambiente, con una presión de aproximadamente 10

MPa y un flujo de 0.7 mL min^{-1} . Las disoluciones de eluyente fueron preparadas previas a las determinaciones para evitar cambios de valores de conductividad de línea base.

2.3.0 Montaje experimental

De forma general, en el diagrama de flujo de la figura 31 se muestran los pasos que se siguieron para construir cada punto de las isothermas de adsorción y/o los experimentos de contorno de pH.

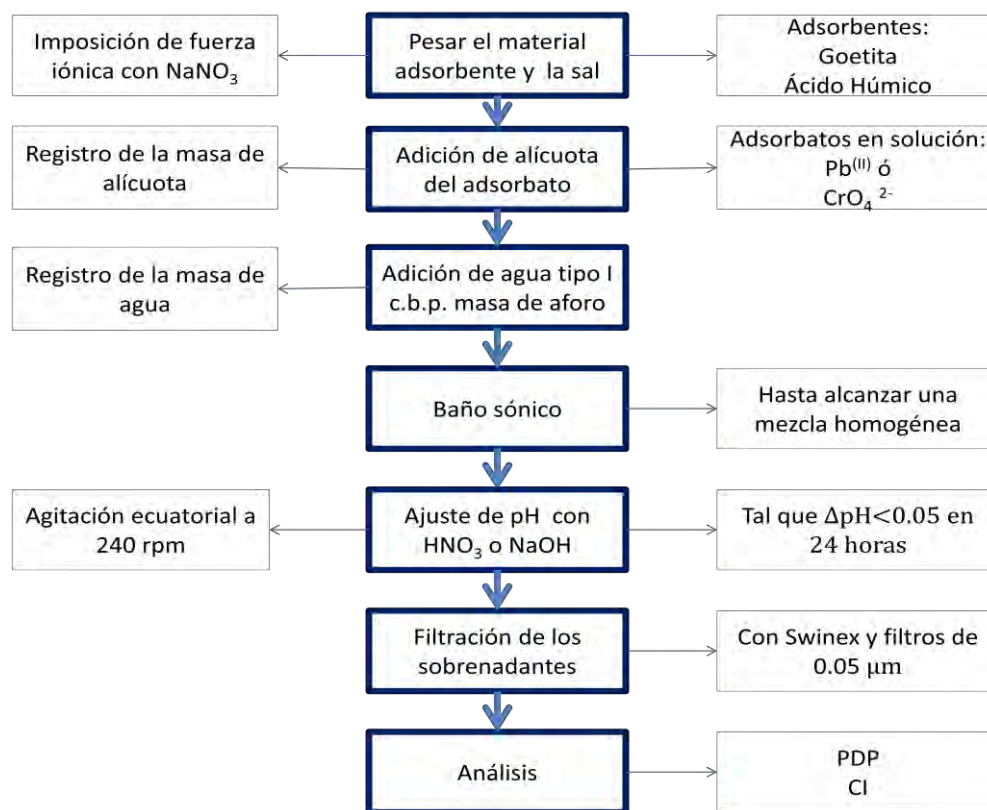


Figura 31. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

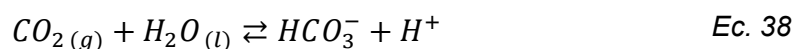
*Para el caso de los sistemas CrO_4^{2-} -GOE se describe en el apartado 2.3.2 el procedimiento de trabajo.

2.3.1 Sistemas con plomo

Debido que no existe una interferencia de CO_2 en la adsorción de $\text{Pb}^{(II)}$ en la goetita, todos los ensayos eran realizados a atmósfera abierta y el diagrama de la figura 33 se seguía a cabalidad.

2.3.2 Sistemas con cromo

En el agua al contacto con la atmósfera es susceptible que ocurra una reacción interfacial entre el CO_2 presente en la atmósfera y el agua que da lugar a la adsorción del gas y dando como resultado la generación de HCO_3^- , como se muestra en la ecuación 38.



Se ha mostrado en la literatura que la presencia de carbonatos es un interferente en la adsorción de cromatos (Villalobos, et al., 2003), por lo que fue necesario trabajar en una bolsa de guantes con atmósfera de N_2 . El diagrama de la figura 33 fue modificado para evitar la contaminación por carbonatos, ya que todos los pasos, salvo la sonicación y la agitación, fueron realizados dentro de la bolsa de guantes, como se muestra en el diagrama de la figura 32.

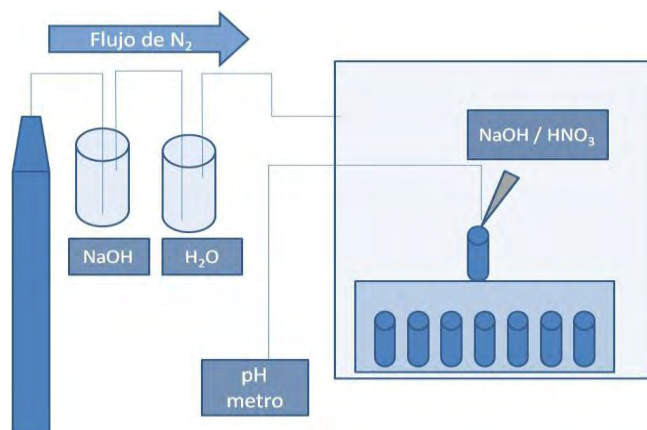


Figura 32. Esquema del arreglo de la bolsa de guantes para llevar a cabo los experimentos de adsorción de cromatos en goetita.

Para determinar los puntos experimentales de las isothermas se siguió el siguiente procedimiento de medición de masa:

1. Se pesaron todos los frascos rotulados con tapa y se registró su masa.
2. Se añadió la goetita y se pesó, se calculó su masa por diferencia y se registró.
3. Se añadió el nitrato de sodio y se pesó, se calculó su masa por diferencia y se registró.
4. Dentro de la bolsa de guantes se añadieron con micropipeta los volúmenes de las alícuotas de la disolución de $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ necesarios para cada punto de los experimentos.

Una vez que los frascos fueron cerrados, se sacaron de la bolsa y se pesaron, se calculó su masa por diferencia y se registró.

5. Los frascos fueron introducidos en la bolsa y dentro de ésta se añadió el agua necesaria para llegar a la marca de aforo (previamente marcada en los frascos). Una vez que los frascos fueron cerrados, se sacaron de la bolsa y se pesaron, se calculó su masa por diferencia y se registró.

Previo a los puntos 4 y 5, la bolsa fue conectada a un sistema de vacío para reducir la cantidad de CO₂, posteriormente la bolsa fue inflada con N₂. Los ajustes de pH fueron dentro de la bolsa, al igual que la filtración de los sobrenadantes. Una vez obtenidas las muestras filtradas, éstas podían permanecer fuera de la bolsa.

2.4.0 Determinación de analitos

Las mediciones de los analitos de interés adsorbidos fueron indirectas. Una vez alcanzado el equilibrio en cada sistema de adsorbato-adsorbente, se determinó la concentración de analito presente en los sobrenadantes filtrados con Swinex y ésta se restó de la concentración del analito inicial, para la determinación del analito se empleó el método de curva de calibración en ambas técnicas.

2.4.1 Curvas de calibración

A partir de un patrón del analito (High Purity Standards en ambos casos), se prepararon disoluciones utilizadas para la creación de curvas de calibración donde: $-i^{pc}=f([M^{z \pm}])$, que pudo ser representada como una respuesta lineal, por lo que, mediante una regresión lineal por el método de mínimos cuadrados se obtuvieron los valores de la pendiente y la ordenada al origen.

Para el caso del Pb^(II), a partir de la corriente de pico ($-i^{pc}$) [nA] determinada de los estándares y mediante interpolación, se calcularon los valores de concentración de los analitos, de manera análoga se utilizó la misma metodología para el Cr^(VI), utilizando las áreas (A) [$\mu\text{S} \cdot (\text{cm} \cdot \text{min})^{-1}$] obtenidas.

2.4.2 Competencia entre GOE y AH por adsorción de Pb^(II)

Se llevó a cabo en un reactor, como lo muestra la figura 33, de 250 mL donde se colocaron por separado el AH y la GOE en membranas de diálisis, las membranas estuvieron en contacto con una disolución de Pb^(II) con una concentración de [Pb^(II)]= 700 μmol L⁻¹, se ajustó el sistema a pH=5, mientras que se mantuvo en agitación ecuatorial constante.

Al alcanzar el equilibrio los contenidos de las membranas se liberaron por separado en sendos frascos Nalgene®, cada uno se llevó a una masa de aforo de 30 g con agua tipo I y se impuso un pH<2 para asegurar la disolución del metal de ambos sólidos. Las muestras se centrifugaron a 3 500 rpm por 1 hora y finalmente se filtraron con Swinex y una membrana de 0.05 μm. Las muestras provenientes de GOE, AH y el sobrenadante del sistema inicial, una vez filtradas se analizaron por DPP para calcular las cantidades adsorbidas por cada sorbente.

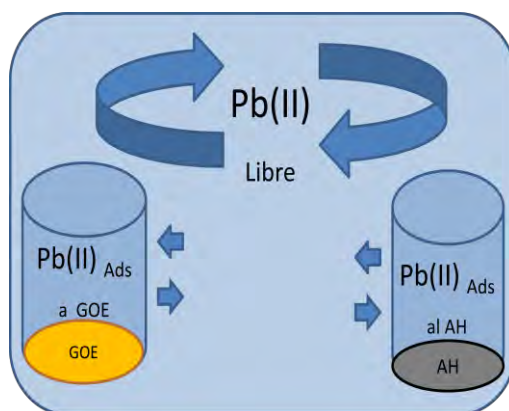


Figura 33. Esquema del sistema GOE-AH-Pb^(II). Las membranas permitían el paso de Pb^(II) pero no así el de ambos sólidos.

2.4.3 Isotermas de adsorción y contornos de pH

Para el caso de las isotermas de adsorción se llevaron a cabo los siguientes sistemas; Pb^(II)-AH, Pb(II)-GOE y CrO₄²⁻-GOE. De manera general, una masa de GOE o AH, en cada caso, se añadió a cada reactor de 50 mL con I= 0.01 mol L⁻¹, y a partir de una disolución madre del analito en cuestión se tomaron alícuotas de distintos volúmenes (medidos gravimétricamente) para obtener concentraciones crecientes en cada reactor.

Cada reactor fue sometido a un baño sónico hasta alcanzar la homogeneidad del sistema, en ambos casos se ajustó el pH a un valor específico y una vez alcanzado el equilibrio, los sobrenadantes fueron filtrados con Swinex y una membrana de 0.05 μm para su posterior determinación por PDP o cromatografía iónica.

Para los experimentos de contornos de pH se utilizaron los siguientes sistemas; $\text{Pb}^{(\text{II})}$ -GOE y CrO_4^{2-} -GOE, donde se mantuvieron fijas la concentración del sólido, la fuerza iónica y la concentración del analito en cuestión, variando solamente el pH de los sistemas. Una vez alcanzado el equilibrio, los sobrenadantes fueron filtrados con Swinex y una membrana de 0.05 μm para su posterior determinación por PDP o cromatografía iónica.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

Resultados

3.0.0 Síntesis y caracterización de Goetita

3.1.0 Síntesis de goetitas de distintas áreas superficiales específicas.

Una vez preparadas las disoluciones de NaOH y de la sal de hierro con agua Milli Q libre de CO₂, se añadió la disolución básica sobre la disolución de hierro a la velocidad requerida para la síntesis de la goetita de la ASE requerida como se muestra en la tabla 8. A medida que aumentaba el pH se producía la hidrólisis formando el oxihidróxido ferrihidrita, visualmente el avance de la reacción era apreciado por la coloración roja-parduzca y la aparición de un precipitado en el fondo del reactor de color rojo oscuro. Después de permanecer en la estufa a 60 °C por 24 h, el sólido adquirió una coloración naranja oscuro, característico de la goetita. La diálisis del sólido tomó de 3 a 4 días hasta que el agua del medio tuvo una conductividad $\leq 10 \mu\text{S cm}^{-1}$ y finalmente los sólidos fueron liofilizados a -50 °C y 9 mmTorr durante 72 horas. Las muestras fueron analizadas para determinar el ASE por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) en el CCADET, UNAM.

Tabla 8. Velocidades de adición y áreas superficiales experimentales de goetita, la velocidad de agitación fue de 200 rpm para cada caso.

Velocidad de adición de NaOH [mL min^{-1}]	ASE [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	% Rendimiento
1	94	89.15
Adición inmediata sin goteo	40	93.75

3.1.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X fue utilizada para la identificación de la goetita obtenida y para su ulterior comparación con la base de datos del programa Match!. En la figura 34a se muestran los picos característicos de una goetita sintética según la base de datos JCPDS PDF (JCPDS 29-713) así como los difractogramas obtenidos para las goetitas sintetizadas en este trabajo.

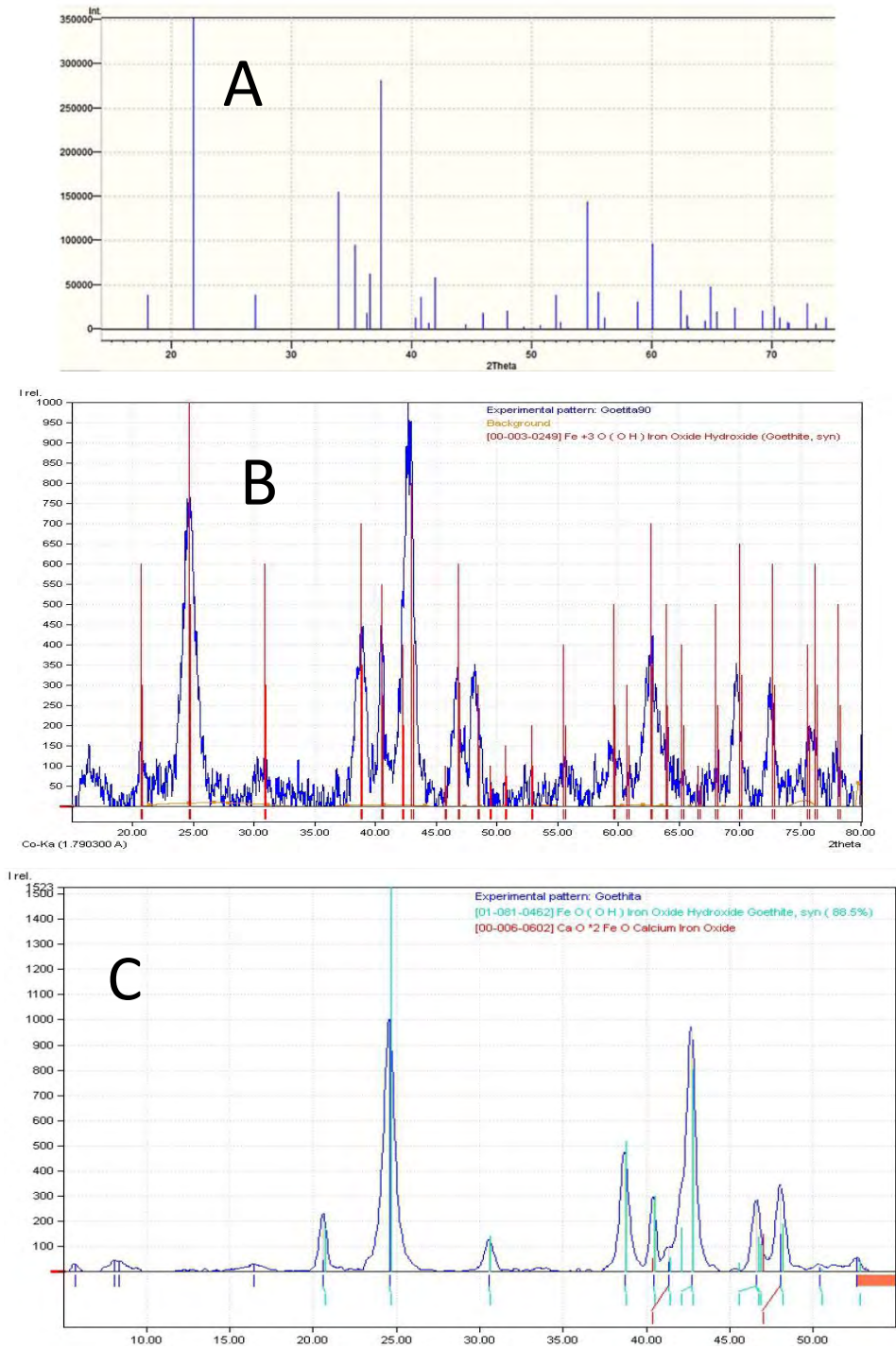


Figura 34. Patrones de difracción de rayos x de:

- A) Goethita sintética según la base de datos JCPDS PDF (JCPDS 29-713)
- B) Muestra GOE40 (azul) y su comparación con la base de datos de Match! (rojo).
- C) Ídem para GOE94 (azul) y Match! (azul turquesa) *La detección de una impureza de calcio es debida a una contaminación en el detector. Ambas fuentes son de Co-K α_1 .

Es importante señalar que mientras más cristalino sea un material, más estrechos e intensos serán los picos de una señal, mientras que los materiales poco cristalinos presentarán señales anchas y poco intensas. Los patrones de difracción de las muestras mostrados en la figura 34b y 34c corresponden a goetitas sintetizadas puras de acuerdo con la base de datos de Match! y el sistema no reportó la presencia de otro óxido de hierro, como la hematita o la ferrihidrita, por lo que se puede reportar que el sólido es puro.

3.2.0 Métodos de determinación de los iones en estudio

Fue necesaria una técnica distinta para cada ion, en el caso de plomo se utilizó la polarografía diferencial de pulsos (PDP) y para el caso del $\text{Cr}^{(VI)}$ la cromatografía iónica (CI).

3.2.1 Determinación de $\text{Pb}^{(II)}$ por DPP

El analito fue $\text{Pb}^{(II)}$ en su forma Pb_{ac}^{2+} en una matriz acuosa enriquecida con NO_3^- y Na^+ . La metodología se efectuó sobre una matriz acuosa fortificada con NO_3^- y Na^+ con diluciones al 1 y 10 %, utilizando agua mili Q.

3.2.1.1 Linealidad e intervalo de trabajo

Se utilizaron 9 disoluciones con concentraciones desde 1.0 ppm hasta 8.7 ppm, con incrementos graduales de 1 ppm.

Una vez graficadas las señales de respuesta como función de la concentración del analito, se utilizaron la ecuación A.2 (aceptando $r > 0.998$) y la ecuación A.3 para determinar la linealidad del método y su significancia.

En la gráfica de la figura 35 se muestra el registro típico de la señal de respuesta como función de la concentración de analito para el intervalo de trabajo, dentro del gráfico se muestra la ecuación de la recta y el valor de r^2 .

Finalmente se comparó dicho valor de r , para $t_{calculada}$ y $t_{tabulada}$, obteniendo $t_{tabulada} = 3.71$ y $t_{calculada} = 106.3$, por lo que no existe evidencia para negar la relación entre X y Y.

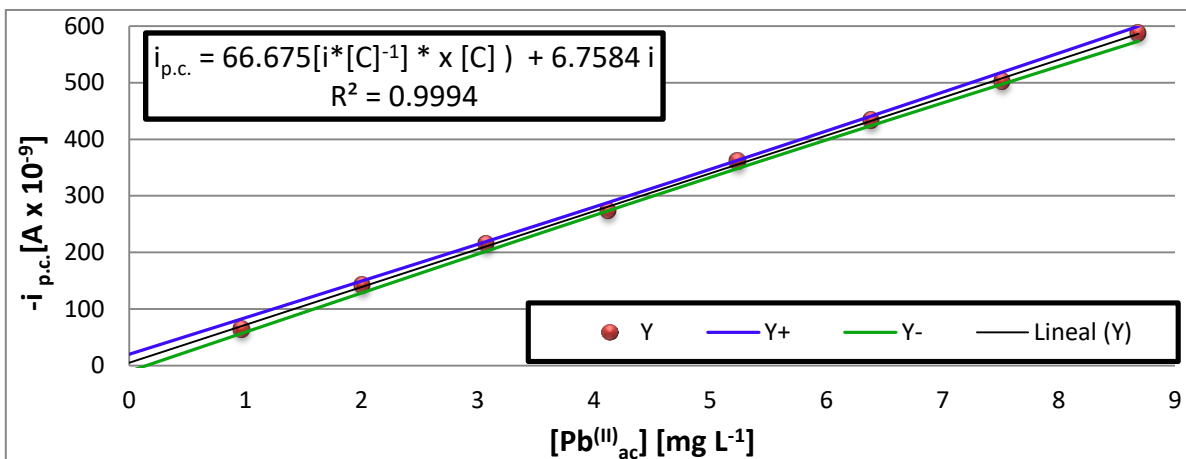


Figura 35. Registro típico de la curva de calibración para el intervalo de trabajo. Donde Y+ y Y- representan los cinturones de confianza para cada punto de la curva.

3.2.1.2 Sensibilidad analítica

Se evaluó directamente del valor de la pendiente de cada curva, toda vez que un cambio en el valor de la concentración (eje x) generó un cambio positivo y proporcional en la señal de respuesta (eje y) tal que $m > 0$, el método se consideró sensible en el intervalo de trabajo.

3.2.1.3 Límite de detección y Límite de cuantificación

Se utilizaron la A.13 y A.14 para realizar el cálculo de ambos límites. Se obtuvieron valores de LDD= 0.14 ppm y LDC= 0.69 ppm.

3.2.2 Determinación de $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ por Cl.

Se desarrolló un método nuevo para la determinación de Cromo $^{(\text{VI})}$ en su forma HCrO_4^- . La metodología se efectuó sobre una matriz acuosa fortificada con NO_3^- y Na^+ con diluciones al 1 y 10 %, utilizando agua mili Q.

3.2.2.1 Selectividad

Se calculó la selectividad cromatográfica del $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ con respecto al ion NO_3^- , ya que dicho anión es un interferente potencial. Para ello, se calcularon los tiempos de retención de ambas especies y el tiempo muerto. Dichos valores se muestran en la tabla 9.

La selectividad cromatográfica mayor a 1 indica que la afinidad relativa de ambas especies es diferenciable en su interacción con la columna. Dicha selectividad influye en la resolución de los picos cromatográficos y es posible efectuar la cuantificación. Para el cálculo de la selectividad se requieren los valores de los tiempos de retención del ion de interés ($tr_{Cr(VI)}$), así como del ion interferente ($tr_{NO_3^-}$) y del tiempo muerto (t_M), estos valores son evaluados en la ecuación 39 para la obtención del factor de selectividad α , se espera que $\alpha > 1$.

$$\alpha = \frac{t_{r2} - t_M}{t_{r1} - t_M} \quad \text{Ec. 39}$$

Se muestra en la tabla 9 el valor promedio y la desviación estándar de los valores de $tr_{Cr(VI)}$, $tr_{NO_3^-}$, t_M y α .

Tabla 9. Valores promedio $\pm \sigma$ de los parámetros $tr_{Cr(VI)}$, $tr_{NO_3^-}$, t_M y α (n=100)

$tr_{Cr(VI)}$ [min]	$tr_{NO_3^-}$ [min]	t_M [min]	α
(7.36 \pm 0.52)	(5.85 \pm 0.29)	(2.20 \pm 0.23)	(3.67 \pm 0.58)

Por lo que se concluye que la selectividad es aceptable.

3.2.2.2 Linealidad e intervalo de trabajo

Se prepararon dos intervalos de trabajo, a saber:

- A. Intervalo ppb:
 - 9 disoluciones con concentraciones de 125 a 950 ppb, con incrementos graduales de 100 ppb, $I=0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (NaNO_3).
- B. Intervalo ppm:
 - 9 disoluciones con concentraciones de 0.95 a 13 ppm, con incrementos graduales de 2 ppm, $I=0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (NaNO_3).

Una vez graficadas las señales de respuesta como función de la concentración del analito, se utilizó la ecuación A.2 (aceptando $r > 0.998$) y la ecuación A.3 para determinar la linealidad del método y su significancia. En la figura 36 se muestra un registro típico de los cromatogramas obtenidos.

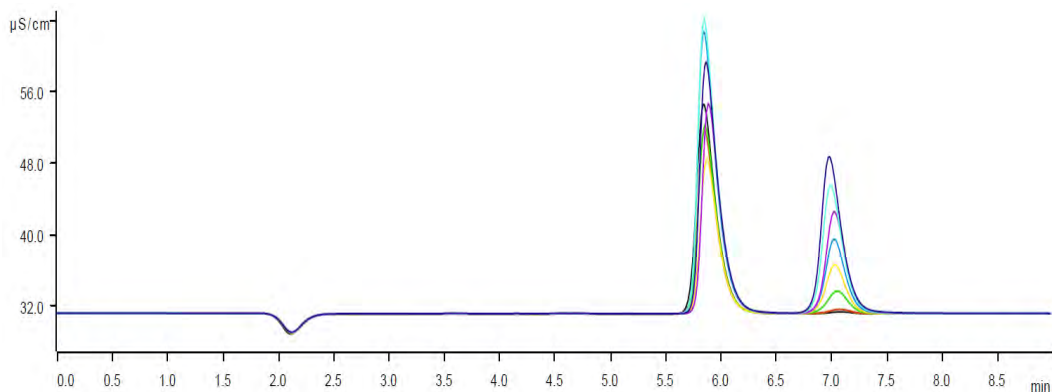


Figura 36. Registro de una curva de calibración, en este ejemplo se muestra el intervalo (B) de trabajo.

En las gráficas de la figura 37 y 38 se muestran registros típicos de las señales de respuesta como función de la concentración de analito para los intervalos de trabajo A y B, dentro de los gráficos se muestra la ecuación de la recta y el valor de r^2 , finalmente en la tabla 10 se muestran los valores de r , t calculada y t tabulada.

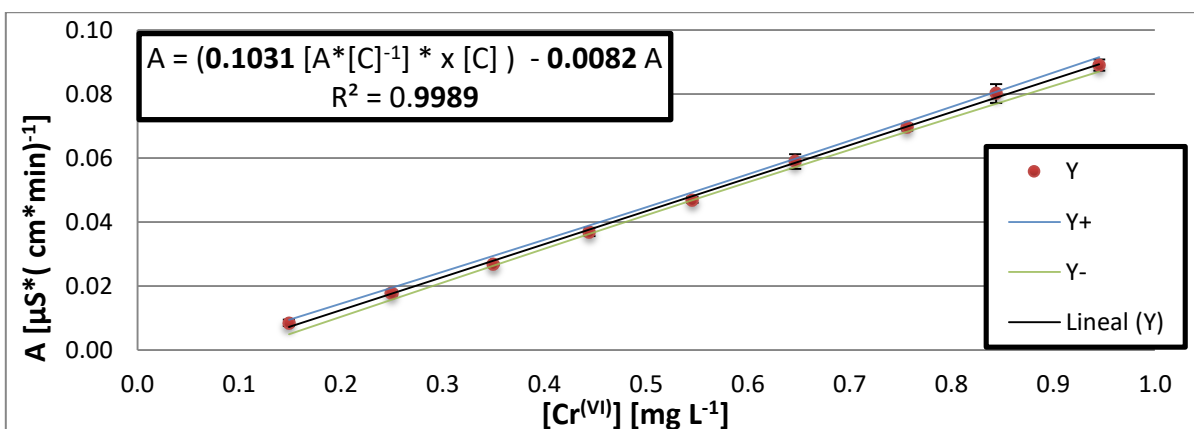


Figura 37. Curva de calibración del intervalo de trabajo de 0.125 a 0.950 ppm.

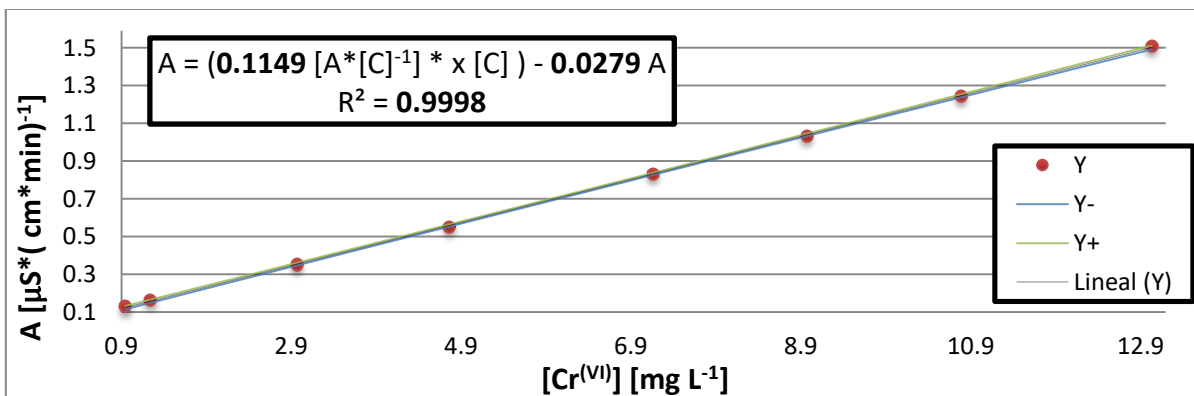


Figura 38. Curva de calibración del intervalo de trabajo 0.95 a 13 ppm.

Tabla 10. Valores de r , $t_{\text{calculada}}$ y t_{tabulada} para los intervalos de trabajo A y B.

Intervalo	r	$t_{\text{calculada}}$	t_{tabulada}	Estado
A	0.9998	2.44	111.7	No existe evidencia para negar que existe una correlación entre x y y.
B	0.9999	2.31	187	No existe evidencia para negar que existe una correlación entre x y y.

3.2.2.3 Sensibilidad analítica

Se evaluó directamente del valor de la pendiente de cada curva, toda vez que un cambio en el valor de la concentración (eje x) generó un cambio positivo y proporcional en la señal de respuesta (eje y) tal que $m > 0$, se consideró que el método resultó sensible en este intervalo de trabajo.

3.2.2.4 Límite de detección y Límite de cuantificación

Se utilizó la ecuación A.13 y A.14 para calcular ambos límites. En la tabla 11 se muestran los límites de los intervalos A y B.

Tabla. 11. Valores de LOD y LOQ para cada intervalo trabajado.

Intervalo	LDD	LDC
A (0.125 a 0.95 [ppm])	0.019 ppm	0.062 ppm
B (0.95 a 12.9 [ppm])	0.263 ppm	0.693 ppm

3.2.2.5 Linealidad

Se construyó una curva de calibración hasta 200 ppm y se obtuvieron coeficientes de correlación lineal aceptables ($r=0.9995$ y $t_{\text{calculada}}=116.2$); sin embargo, no se siguió aumentando la concentración del analito, por lo que el LOL se estableció en 200 ppm. En la figura 39 se muestra dicha curva de calibración.

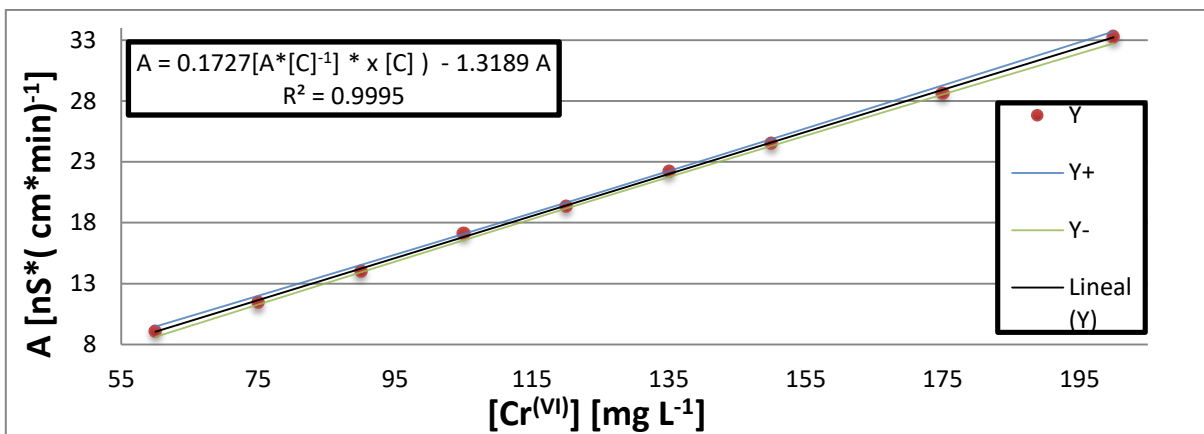


Figura 39. Límite de linealidad con $I=1 \text{ mmol} * \text{L}^{-1} (\text{NaNO}_3)$

3.2.2.6 Aplicabilidad

Se realizó un estudio de recuperación sobre dos muestras sintéticas de las isotermas (E36 2B Azul y E37 4A), añadiendo alícuotas de un estándar de concentración conocida a volúmenes conocidos de muestra y se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 12.

Tabla 12. Ensayos de recobro en dos muestras aleatorias

Muestra	E36 2B Azul	E37 4A
[Cr(VI)] [mg * L ⁻¹] Sin fortificar	8.095	1.637
[Cr(VI)] [mg * L ⁻¹] Estándar adicionado	1.007	0.988
[Cr(VI)] [mg * L ⁻¹] Muestra fortificada	9.040	2.625
% Recuperación	93.89	99.46

3.3.0 Sistema simple GOE94-Pb^(II)

Este sistema binario ha sido previamente estudiado por Villalobos et al. (2001) y Villalobos y Pérez-Gallegos (2008) y se observó que la concentración de CO₂ atmosférico no afecta en la concentración total de Pb^(II)_{ac} adsorbido sobre la goetita vía la formación de un complejo ternario, por lo que, se trabajó este sistema en condiciones de atmósfera abierta, esto es, en equilibrio con el CO₂ atmosférico, toda vez que el pH más alto en este estudio fue de 5.8 para asegurar que todo el Pb^(II) permanece en forma disuelta (de acuerdo con modelaciones de especiación geoquímica con MINEQL). En los trabajos anteriores mencionados no

se puso la atención necesaria a las ASEs de las goetitas empleadas. Se llevaron a cabo dos estudios, a saber:

- Un contorno de adsorción en función del pH a valores de $[Pb^{(II)}_{ac}]$ tal que no se llegara a la formación de complejos polinucleares.
- Una isoterma de adsorción a valores de $[Pb^{(II)}_{ac}]$ por debajo de la saturación para evitar la formación de complejos polinucleares.

Se ha observado que la sorción de plomo en goetita ocurre aún cuando la carga superficial es positiva, es decir, aún por debajo del pH_{PZC} , valores reportados para GOE94 con un valor de 9.2 y para GOE50 con un valor de 8.9 (Salazar-Camacho y Villalobos, 2010).

Se ha comprobado por técnicas espectroscópicas que la adsorción está dominada por la formación de complejos de esfera interna y que la fuerza iónica no afecta su formación. Estos complejos de esfera interna pueden compartir esquinas y lados de los octaedros de $Fe(O,OH)_6$ (Ostergren et al., 2000).

3.3.1 Contorno de adsorción

Villalobos y Pérez-Gallegos (2008), encontraron el contorno de adsorción con un intervalo de pH entre 3 y 7, de donde es importante señalar dos inconvenientes;

- A valores por debajo de $pH=4$ la goetita comienza a disolverse.
- Posterior a su estudio se encontró que a valores mayores de $pH=6$, la cantidad de plomo acuoso se ve reducida debido a la formación de un precipitado de hidroxicarbonato de $Pb^{(II)}$, como se muestra en la figura 40.

La modelación con MineQL predijo la formación del compuesto $Pb(OH)_2$, sin embargo, a los valores de CO_2 atmosférico exp., se encontró que la especie sólida formada es la hidrocerusita $[(Pb)_3(OH)_2(CO_3)_2]$ (Mendoza et al., 2017). Por lo que se concluye que a valores de $pH>6$ la adsorción de CO_2 atmosférico afecta el sistema indirectamente debido a la generación de un precipitado.

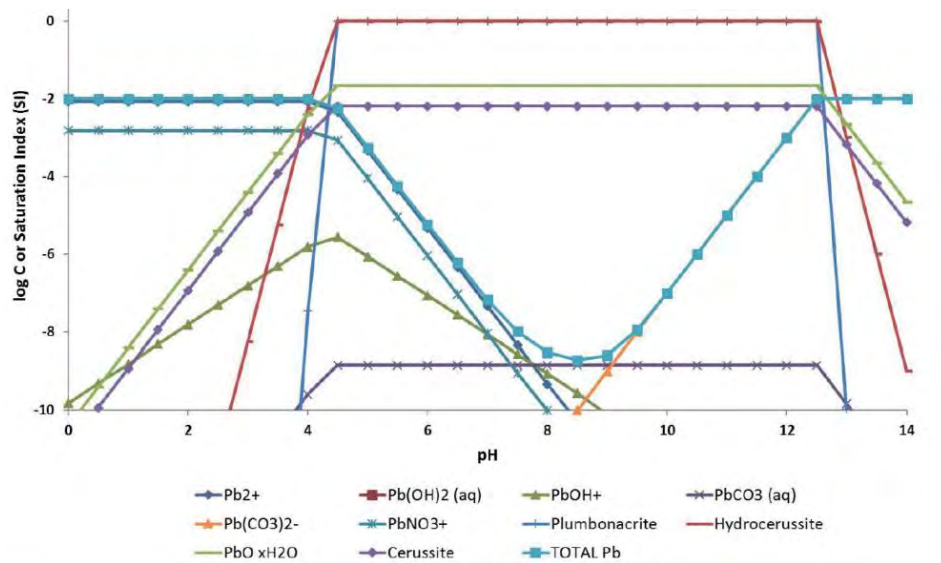


Figura 40. Diagrama de especiación química como función del pH. $I=0.02 \text{ M (NaNO}_3)$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{CO_2}=10^{-3.63} \text{ atm}$ y $[Pb^{(II)}]_0=0.01 \text{ mol L}^{-1}$. (Mendoza et al, 2017).

Debido a esto se planteó un nuevo contorno dentro de los límites de pH en los que no existe interferencia por precipitados del adsorbato o por disolución del material adsorbente, los resultados se muestran en la figura 41

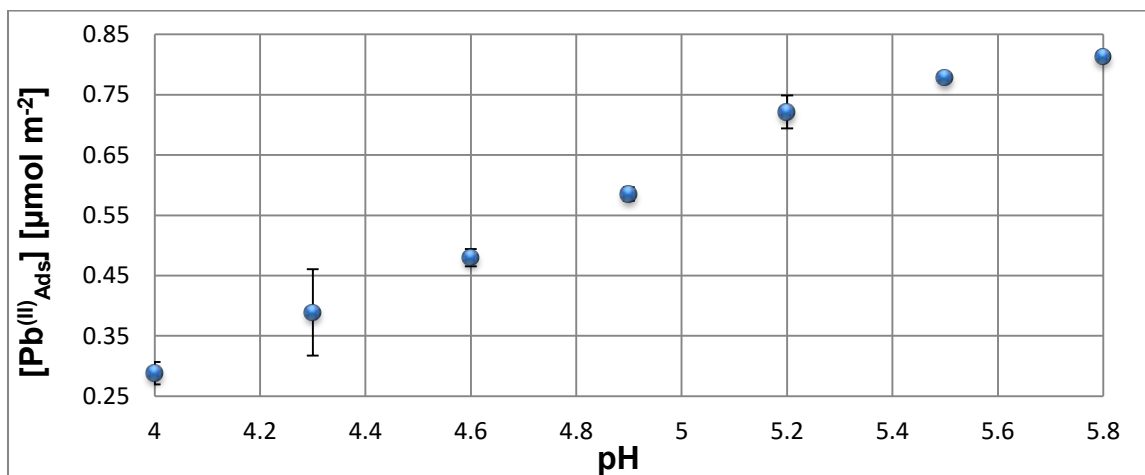


Figura 41. Contorno de adsorción de $Pb^{(II)}$ en goetita. $4 < \text{pH} < 5.8$, $[\text{GOE}] = 5 \text{ [g L}^{-1}]$, $V_T = 50 \text{ mL}$, $I = 0.01 \text{ [mol L}^{-1}] \text{ (NaNO}_3)$, $[Pb^{(II)}]_T = (4 \times 10^{-4} \pm 0.002) \text{ [mol L}^{-1}]$, $ASE_{\text{GOE}} = 94 \text{ [m}^2 \text{ g}^{-1}]$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados son congruentes con los reportados por Villalobos y Pérez-Gallegos (2008), se observa una baja adsorción de $Pb^{(II)}_{ac}$ a valores de pH bajos, donde la superficie de la goetita tiene más carga positiva debido a la protonación de sitios superficiales, por lo que existe una repulsión electrostática de ambas

especies; sin embargo, la existencia de la adsorción, refleja la afinidad de la goetita por el plomo, al vencer dicha repulsión electrostática por debajo de su pH_{pzc} de alrededor de 9.

A medida que el pH incrementa se crean más sitios reactivos superficiales disponibles producto de la desprotonación y como consecuencia hay más adsorción de $Pb^{(II)}_{ac}$ en la goetita.

El incremento de adsorción de $Pb^{(II)}_{ads}$ en la goetita es progresivo hasta $pH=5.5$. Toda vez que no existen especies precipitadas en el medio, la disminución del $Pb^{(II)}_{ac}$ en disolución se debe únicamente a la adsorción en la goetita. El modelo de adsorción de Villalobos et al., (2001) predice que la cantidad de $Pb^{(II)}_{ads}$ a la goetita corresponde a la formación del complejo de esfera interna del tipo $(\equiv FeO-Pb-OH^+)$. A partir de la figura 41 se puede calcular el número de sitios reactivos en el valor de pH en que se alcanza la mayor adsorción mediante la ecuación 40.

$$\left(N_{MÁX} \frac{\mu mol}{m^2}\right) * \left(\frac{mol}{1\ 000\ 000\ \mu mol}\right) * (X) * \left(\frac{6.023 \times 10^{23}\ sitios}{mol}\right) * \left(\frac{m^2}{1 \times 10^{18} nm^2}\right) \quad Ec. 40$$

Donde X representa el tipo de complejo formado en la superficie, si el complejo es monodentado $X=1$, si es bidentado $X=2$.

Para el complejo monodentado el valor corresponde a **0.49** [sitios nm^{-2}], a pesar de que prácticamente todo el $Pb^{(II)}$ está siendo adsorbido a la superficie, no se alcanza el máximo de sitios posibles por ocupar, por lo que podría existir una contribución de complejos bidentados ya que si se utiliza la ecuación 40 con $X=2$ el valor aumenta a **0.98** [sitios nm^{-2}].

3.3.2 Isoterma de adsorción

Una vez asumiendo que el proceso es puramente de adsorción y que los complejos ocurren sobre sitios monocoordinados, se diseñó una isoterma de adsorción en valores de $[Pb^{(II)}]_T$ por debajo del máximo hallado en el contorno de pH y se trabajó a un valor de pH de 5, debido a que posteriormente se desea comparar la reactividad de la goetita con respecto a un material húmico a ese valor de pH. Los resultados obtenidos se presentan en la [figura 42](#).

Se observa que el comportamiento de la isoterma GOE94-Pb^(II) es del tipo L, es decir, de baja afinidad por el material adsorbente.

Los datos obtenidos en la figura 42 siguen el comportamiento de la isoterma de Langmuir y se obtuvieron sendos valores de $K_L=1.21 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1}$ y de $N_{M\acute{A}X}=0.15 \mu\text{mol m}^{-2}$ con una $r^2=0.9815$ a partir de los datos linealizados.

Una consecuencia del comportamiento de la isoterma tipo Langmuir es que no existe la formación de complejos polinucleares en la superficie del material adsorbente.

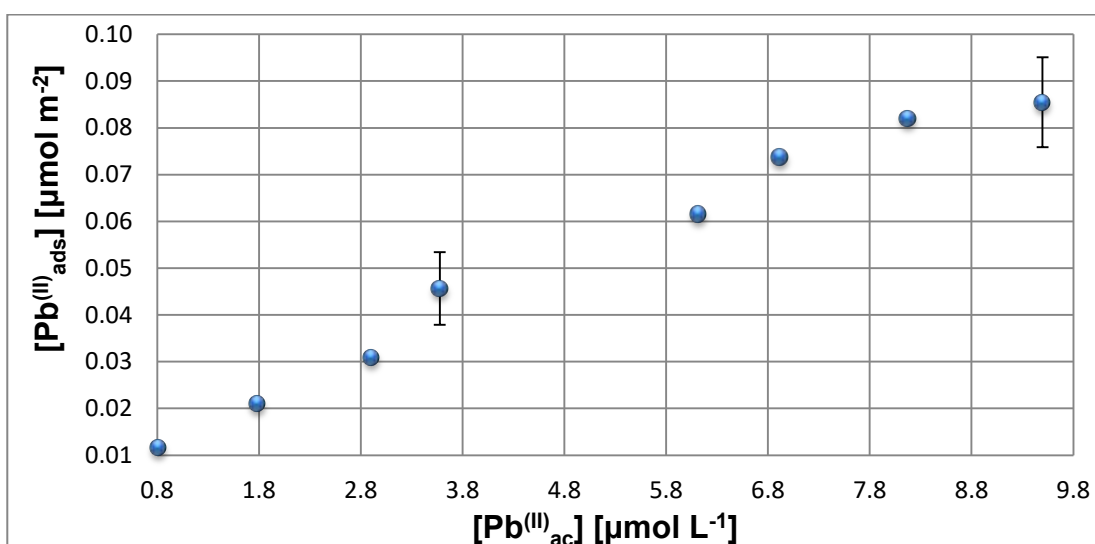


Figura 42. Isoterma de adsorción de Pb^(II) en goetita.

[GOE]= 1 [g L⁻¹], $V_T= 50 \text{ mL}$, $I= 0.01 \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$ (NaNO₃), $ASE_{GOE}= 94 \text{ [m}^2 \text{ g}^{-1}\text{]}$,

$[Pb^{(II)}]_T= (2.2 \times 10^{-6} \text{ a } 1.8 \times 10^{-5}) \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$, y pH=5.

Se realizó una modelación con los parámetros obtenidos mostrada en la figura 43.

Al transformar el valor de $N_{M\acute{A}X}$ obtenido mediante la ecuación 40 se obtiene un valor de 0.09 sitios nm⁻². Este valor bajo puede ser producto de dos variables:

- La GOE utilizada es de alta ASE pero de baja reactividad a una concentración donde no se alcanza la cobertura total de los sitios reactivos.
- El pH de trabajo, no fue el óptimo como se puede observar en la figura 42.

Sin embargo, este estudio era necesario para poder proponer un estudio de comparación entre la goetita y el ácido húmico.

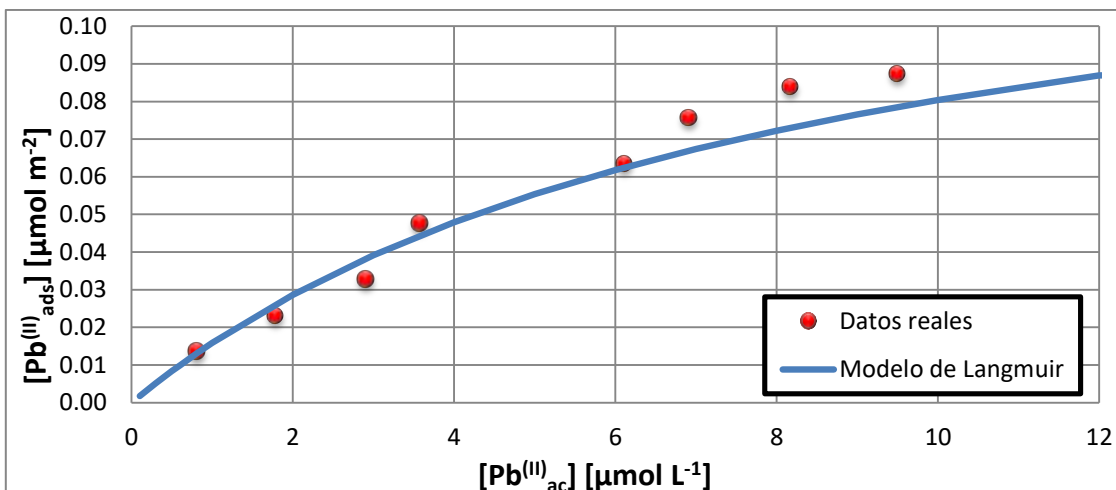


Figura 43. Isotherma de adsorción de $Pb(II)_{ac}$ en goetita (•) (Figura 4.C5), acompañada de la predicción por el modelo de Langmuir (—).

3.4.0 Sistema Ácido Húmico-Pb(III)

Se llevó a cabo una isoterma de adsorción a un pH=5 para conocer su comportamiento y calcular la cantidad máxima de plomo sorbido.

En la figura 44 se muestra la distribución esquemática de las especies superficiales cargadas de las sustancias húmicas como función del pH, donde:

- SOH_2^+ y WOH_2^+ representan sitios hipotéticos ácidos fuertes (S) y débiles (W), cargados positivamente debido a una protonación; en sistemas reales resulta imposible llegar a estas especies. Pueden encontrarse cargas positivas a partir de los grupos amino protonados; sin embargo, el aporte es despreciable.
- SOH y WOH representan los mismos sitios pero neutros eléctricamente.
- SO^- y los WO^- a los sitios ácidos S y W cargados negativamente debido a la desprotonación.

Por lo que al pH de trabajo todos los sitios de acidez fuerte o los más reactivos (i. e. COOH) están cargados negativamente mientras que los sitios de acidez débil o de reactividad moderada (i. e. -OH) están prácticamente neutros, por lo que cerca del 80 % de las especies superficiales se encuentran en su forma más reactiva hacia cationes.

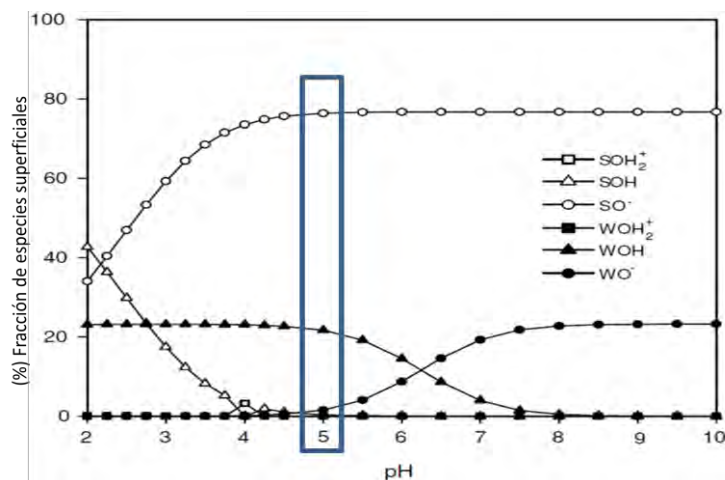


Figura 44. Diagrama de especies superficiales como función del pH. (Zhouy Baohua, 2005). Cabe recordar que trabajar con valores de pH mayores a 5, podría garantizar la totalidad de los sitios reactivos en la sustancia húmica; sin embargo, implicaría la formación de compuestos insolubles de Pb^(II). Kerndorff y Schmetze, (1980) trabajaron con un sistema de cationes múltiples y su sorción sobre el material húmico ([AH]= 2.5 g L⁻¹), encontrando que a pH= 4.7 el 97 % del Pb^(II)_{ac} había desaparecido de la disolución; mientras que a pH= 5.8 sin agregar AH, hay disminución de Pb^(II)_{ac} debido a la formación de precipitados, lo cual ratifica la elección de este valor de pH para este trabajo.

3.4.1 Isotherma de adsorción

La isoterma planteada para determinar la afinidad del Pb^(II)_{ac} por el material húmico, cumple al valor de pH=5 en el que:

- No hay precipitación,
- La mayor cantidad de sitios reactivos están disponibles,
- No hay competencia con otros metales

Los datos obtenidos se muestran en la figura 45, donde se observa que el comportamiento de la isoterma AH-Pb es del tipo H, es decir, de alta afinidad por el material adsorbente (pendiente muy pronunciada al inicio de la isoterma). Esto es de esperarse debido a que el Pb^(II) se enlaza fuertemente a los grupos carboxilos.

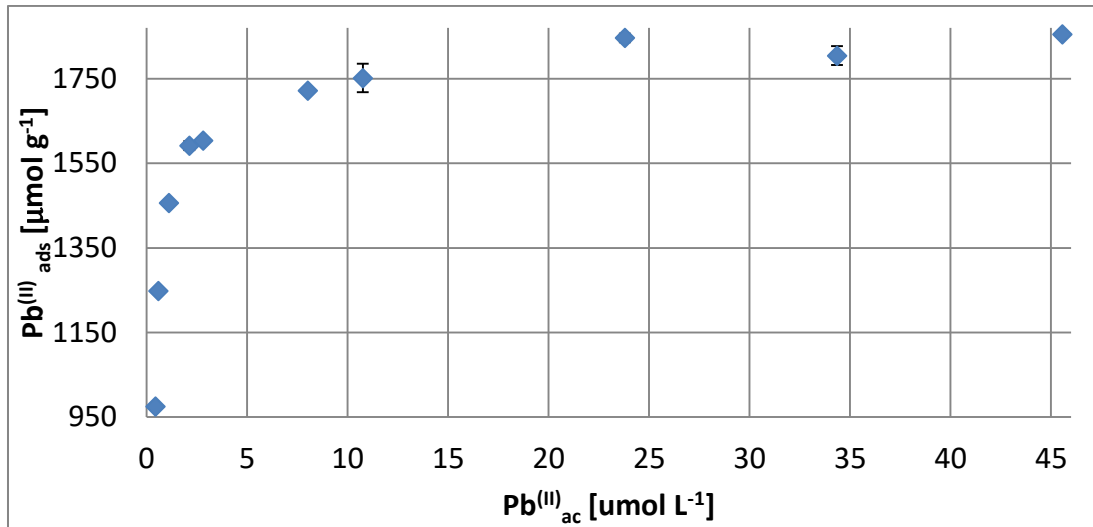


Figura 45. Isotherma de adsorción de $Pb^{(II)}$ en ácido húmico
 $[AH]= 0.4 [g L^{-1}]$, $V_T= 150 mL$, $I= 0.01 [mol L^{-1}] (NaNO_3)$,
 $[Pb^{(II)}]_T= (3.45 \times 10^{-4} \text{ a } 9.9 \times 10^{-4}) [mol L^{-1}]$, $25^\circ C$ y $pH=5$.

Los datos obtenidos en la figura 45 siguen el comportamiento de la isoterma de Langmuir y se obtuvieron sendos valores de $K_L=2.6 \times 10^{-6} L mol^{-1}$ y de $N_{M\acute{a}x}=1.8 mmol g^{-1}$, cuya modelación se presenta en la figura 46.

Los datos se asemejan a los obtenidos por Ghabbour et al., (2006), quien utilizó un ácido húmico recolectado en New Hampshire (USA), como se resume en la tabla 13.

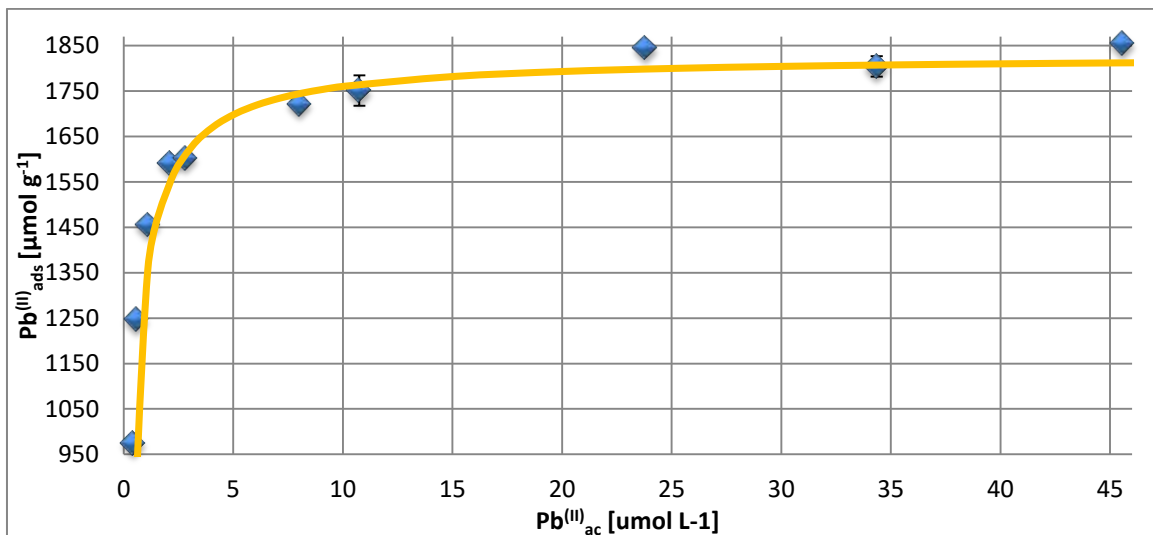


Figura 46. Isotherma de adsorción de $Pb^{(II)}_{ac}$ en ácido húmico(•) a $pH=5$, ajuste del modelo de Langmuir (---).

Tabla 13. Resumen de parámetros obtenidos y su comparación.

	K_L [$L \mu\text{mol}^{-1}$]	$N_{M\acute{A}X}$ [mmol g^{-1}]
Ghabbour et al., (2006)	3.1	1.6 (a 30 °C)
Obtenido	2.6	1.8 (a 25 °C)

Un valor común de sitios -COOH en materiales húmicos (Ghabbour et al., 2006) es de 3 mmol g⁻¹. El valor obtenido de 1.8 mmol g⁻¹ corresponde a 60 % del anterior, por lo que no se está accediendo a un 40 % de sitios adicionales, si lo reportado en la figura 44 es aplicable a este AH. Esto podría deberse a que de alguna forma, los sitios remanentes no se encuentran disponibles para reaccionar con el Pb^(II), o el AH utilizado posee una concentración menor de grupos -COOH totales.

3.5.0 Sistema Goetita40-Pb^(II)-Ácido Húmico

Se muestra en el gráfico combinado de la figura 47, las isotermas de adsorción de ambos materiales sorbentes y se aprecia una mayor afinidad del Pb^(II) por el ácido húmico que por la goetita, también se puede apreciar gráficamente la diferencia en las $N_{M\acute{A}X}$ de ambos materiales.

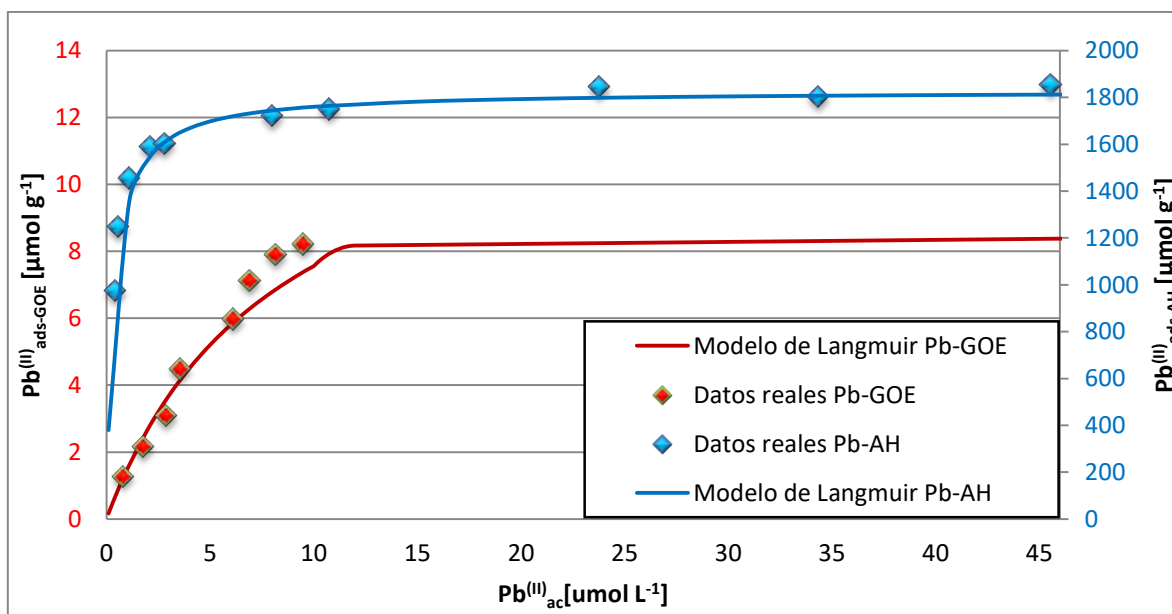


Figura 47. Isotermas de adsorción a pH=5 de Pb(II) con ambos materiales sorbentes.

En la tabla 14, se muestran los valores de las constantes obtenidas para ambos materiales donde se puede apreciar que la diferencia en la $N_{M\acute{A}x}$ es de dos órdenes de magnitud y es debido a esto que es capaz de retener más al ión $Pb^{(II)}$.

Tabla 14. Valores resumidos de las constantes obtenidas para ambos materiales sorbentes a pH=5			
Sistema	$K_L [L mol^{-1}]$	$N_{M\acute{A}x} [\mu mol m^{-2}]$	$N_{M\acute{A}x} [mmol g^{-1}]$
GOE94-Pb	1.2×10^{-5}	0.15	13.8
AH-Pb	2.6×10^{-6}	NA	1827.3.

Sin embargo, se decidió investigar experimentalmente la competencia entre el ácido húmico y la goetita por la retención de $Pb^{(II)}$. Se usó Goetita de $40 m^2 g^{-1}$ por ser más reactiva, se espera que su comportamiento se asemeje al de las goetitas naturales, y su reactividad más equiparable con la del ácido húmico. Al obtener un valor para la GOE94 de $N_{M\acute{A}x} = 0.15 \times 10^{-6} mol m^{-2}$ se espera que la GOE40 con un área de $40 m^2 g^{-1}$ tenga al menos un valor de $N_{M\acute{A}x} = 0.23 \times 10^{-6} mol m^{-2}$, como se muestra en la ecuación 41, el valor de conversión es obtenido con base en el trabajo de (Livi et al., 2017) en el que se encuentra esa relación de capacidad de adsorción.

$$\left(\frac{0.15 \mu mol}{m^2}\right) * 1.5 = 0.225 \frac{\mu mol}{m^2} \quad \text{Ec. 41}$$

Para un valor de $[Pb^{(II)}]_T = 1.4 \times 10^{-4} mol$, con base en los valores obtenidos de $N_{M\acute{A}x}$ para ambos adsorbentes, se calculó mediante la ecuación 42 la masa teórica de cada sólido necesaria para la adsorción teórica del 50 % del total del plomo en cada sólido.

$$(mol_{Pb(II)}) * \left(\frac{mol_{Pb(II)}}{g_{adsorbente}}\right) = g_{adsorbente} \quad \text{Ec. 42}$$

Obteniendo una masa de 3 g en el caso de la GOE40 y una masa de 0.02 g en el caso del AH. En la tabla 15 se muestran condensados los resultados obtenidos de este estudio.

Al analizar los resultados y normalizarlos para cada sólido, se encontró que la goetita adsorbió (**26.4 ± 4.8**) $\mu mol g^{-1}$ mientras que el ácido húmico adsorbió (**1.71 ± 0.18**) $mmol g^{-1}$.

Tabla 15. Resultados condensados del sistema ternario GOE Pb-AH

	$\left[\frac{mg_{Pb(II)}}{g_{adsorbente}}\right]$	Masa de Pb ^(II) removido [mg]	% Removido
Pb ^(II) _T	NA	35.97 ± 0.11	NA
Pb ^(II) _{ads} - GOE40	5.46 ± 0.99	16.39 ± 2.96	45.56
Pb ^(II) _{ads} - HA	353.40 ± 38.01	7.07 ± 0.76	19.65
Pb ^(II) _{ac} (residual)	NA	10.56 ± 2.16	29.36 (Residual)

La capacidad máxima del AH se ratificó toda vez que se obtuvo un valor muy cercano a 1.83 mmol g⁻¹ en la isoterma binaria. Se muestra en la tabla 16 el condensado de valores esperados y obtenidos.

Tabla 16. Valores condensados y obtenidos para GOE40.

	Esperado	Obtenido
N _{MÁX} [μmol g ⁻¹]	13.8	26.4
N _{MÁX} [μmol m ⁻²]	0.23	0.61
N _{Sitios} [sitios nm ⁻²]	0.14	0.37

La GOE40 resultó ser más reactiva de lo que se había calculado a partir de los datos anteriores de adsorción máxima de Pb^(II).

- La masa de GOE40 añadida fue calculada para remover el 50 % del Pb^(II) y se logró remover el 46 %
- La masa de AH añadida fue calculada para remover el 50 % del Pb^(II) y se logró remover el 21 %

A un pH de 5.9, se podrían optimizar la sorción toda vez que la goetita mostraría menor carga superficial protónica positiva, el material húmico tendría disponibles sitios reactivos del tipo fenólicos y el plomo aún no se precipitaría. A partir de este experimento se puede confirmar que la sorción de plomo será una competencia entre óxidos de carga variable y ácidos húmicos, dependiendo fundamentalmente de la abundancia de éstos en los sistemas reales. Una limitante de los ácidos húmicos es que su carga superficial no podrá ser positiva aún a valores bajos de pH, como se mostró en la figura 44, donde se observa que las especies SOH₂⁺ y WOH₂⁺ no existen por encima de pH=2, por lo que la sorción de aniones no es

posible. Debido a esto los óxidos de hierro representan una ventaja, pues a pesar de tener menor número de sitios reactivos pueden ser utilizados para la remoción tanto de cationes como de aniones.

3.6.0 Sistema simple GOE-Cr^(VI), isoterma de adsorción

Se trabajó este sistema en condiciones libres de CO₂, en una atmósfera de N₂ dentro de una bolsa de guantes y con disoluciones preparadas con agua Mili Q libre de CO₂. Se realizaron Isotermas de adsorción para una Goetita de ASE= 40 m² g⁻¹ y otra de ASE= 94 m² g⁻¹, con [Cr^(VI)]_T > 8x10⁻² mol L⁻¹ a pH=4 e I=0.01 mol L⁻¹ (NaNO₃), para alcanzar la saturación de los sitios reactivos.

El sistema ha sido estudiado anteriormente bajo distintas condiciones; de donde se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Fendorf (1995) mediante la técnica de EXAFS encontró que los complejos de cromo son de esfera interna, ambos, monodentados y bidentados.
 - [GOE]= 5.5 g L⁻¹ y [Cr^(VI)]_T= 5x10⁻³ mol L⁻¹.
 - No hay precipitación de Cr^(VI).
 - Se esperaban complejos de esfera externa pero no hubo evidencia.
- Weerasrooiya y Tobschall (2000) encontró que el oxianión de Cr^(VI) es más retenido en la goetita que los aniones de carbonatos y sulfatos.
 - Se prefiere el trabajo en condiciones sin CO₂.
- Villalobos y Pérez-Gallegos (2008) propuso que las condiciones para alcanzar la saturación superficial era a pH=4 durante 10 h.
 - [Cr^(VI)]_T=4x10⁻⁴ mol L⁻¹ e I=0.1 mol L⁻¹ (NaClO₄).
- Villacís (2016) encontró que el tiempo de equilibrio debía ser ampliado a 72 h manteniendo las mismas condiciones experimentales. Posible influencia tanto de la temperatura como de la formación de agregados en la disolución.
- Livi et al., (2017) reportó valores de
 - 292 μmol g⁻¹ o 2.89 μmol m⁻² para una GOE101
 - 188 μmol g⁻¹ o 4.39 μmol m⁻² para una GOE40

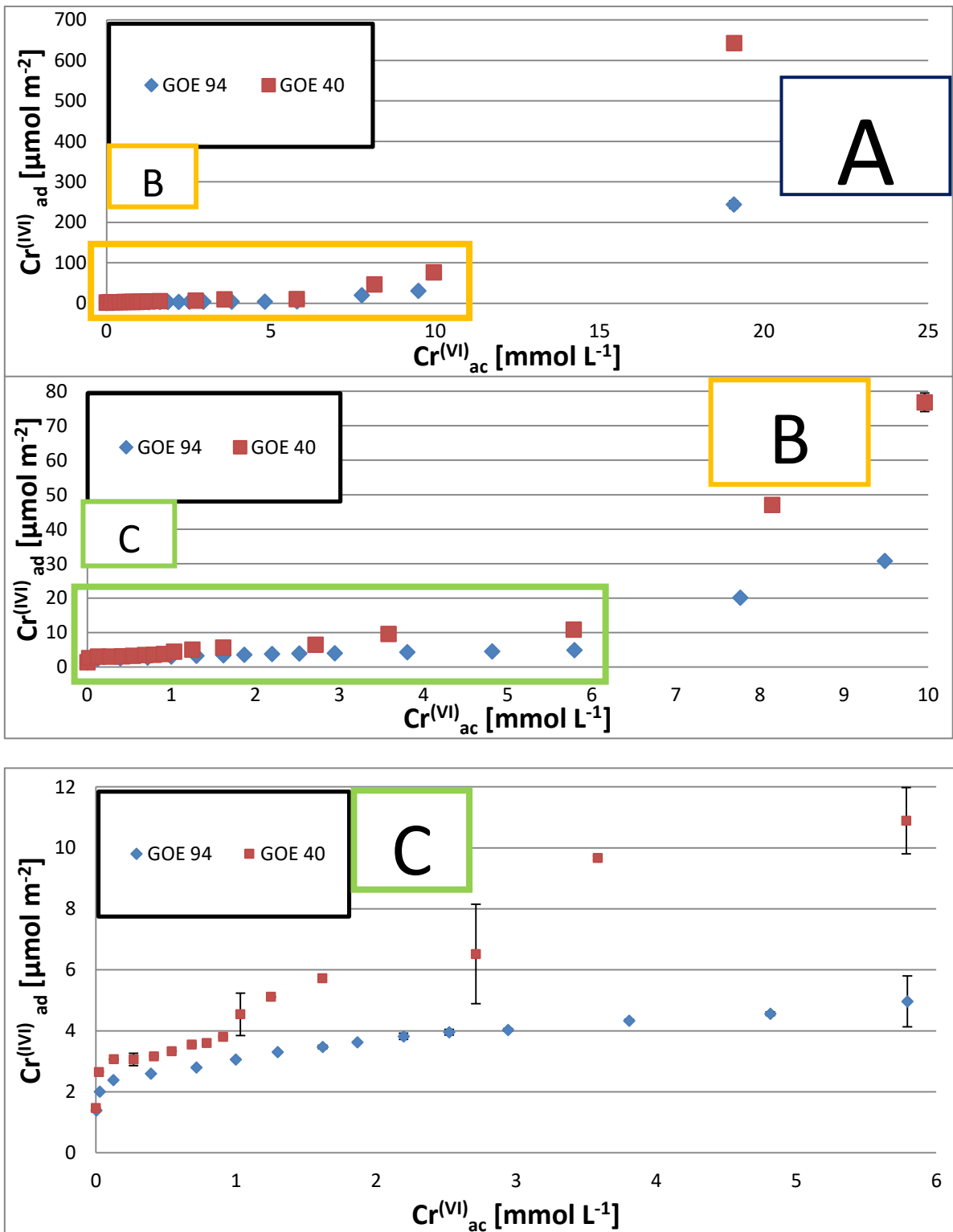


Figura 48. Isothermas de adsorci3n de Cr^(VI) para GOE40 y GOE104.
 [GOE]= 2.4 [g L⁻¹], V_T= 50 mL, I= 0.01 [mol L⁻¹] (NaNO₃),
 [Cr^(VI)]_T= (5.3 x 10⁻⁶ a 8.1 x 10⁻²) [mol L⁻¹], 25 3C y pH=4.

Se muestra a continuación en la figura 48 la gráfica de $\text{Cr}^{(\text{VI})}_{\text{ads}}$ [$\mu\text{mol m}^{-2}$] como una función del $\text{Cr}^{(\text{VI})}_{\text{ac}}$ [mmol L^{-1}]. La misma gráfica se muestra con 3 escalas distintas para poder observar con detalle las diferencias de reactividad en las dos goetitas en tres intervalos de concentración de $\text{Cr}^{(\text{VI})}_{\text{ac}}$.

La figura 48 muestra la isoterma de adsorción completa (A), con detalles a escala (B y C) para poder observar a niveles bajos de $\text{Cr}^{(\text{VI})}_{\text{ac}}$ el comportamiento de dicha isoterma. Se ratifica la reactividad de ambas goetitas, obteniendo una mayor adsorción de $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ en la goetita de ASE baja. El análisis de los resultados obtenidos se dividió en tres secciones.

3.6.1 GOE- $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ Intervalo C

A partir de la gráfica de la figura 48 se ajustaron los datos a la isoterma de Langmuir, en la tabla 17 se muestran resumidos los parámetros obtenidos.

Tabla 17. Parámetros obtenidos a partir del intervalo C de la figura 52.

GOE	Isoterma	R^2	K_L [L mol^{-1}]	$N_{\text{MÁX}}$ [$\mu\text{mol m}^{-2}$]	$N_{\text{MÁX}}$ [sitios nm^{-2}]
94	L	0.971	$1.79 \cdot 10^6$	4.8	5.8
40	H	0.896	$4.61 \cdot 10^5$	13.8	13.9

3.6.1.1 GOE94

Para la GOE94 se puede observar una meseta en $[\text{Cr}^{(\text{VI})}]_{\text{ac}} < 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$, valores que se ajustan al modelo de Langmuir y de donde se calcularon los siguientes parámetros $K_L = 5.18 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1}$ y un $N_{\text{MÁX}} = 2.5 \mu\text{mol m}^{-2}$, estos valores se pueden contrastar con los valores obtenidos por:

- Deng et al., (1996) GOE= $89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con $K_L = 1.9 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ y un $N_{\text{MÁX}} = 3.7 \mu\text{mol m}^{-2}$ (pH=5), las diferencias encontradas pueden deberse a:
 - La fuerza iónica utilizada fue de $I = 0.5 \text{ M}$ (NaClO_4).
 - La metodología utilizada con flujo de la disolución sobre una película de goetita montada en un tubo, podría no haber llegado a condiciones de equilibrio.

- Villacís (2016) para una goetita de $90.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, quien informó una $N_{MÁX} = 2.56 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$

Después de esa meseta, los valores la adsorción continúan ocurriendo y también se ajustan al modelo de Langmuir, una consecuencia de seguir este comportamiento es que no existe la formación de complejos polinucleares o de precipitación en la superficie del material adsorbente. A partir de los parámetros obtenidos para la GOE94 se graficaron las líneas predichas por los modelos de Langmuir en la figura 49, donde se muestran ambas contribuciones de los modelos.

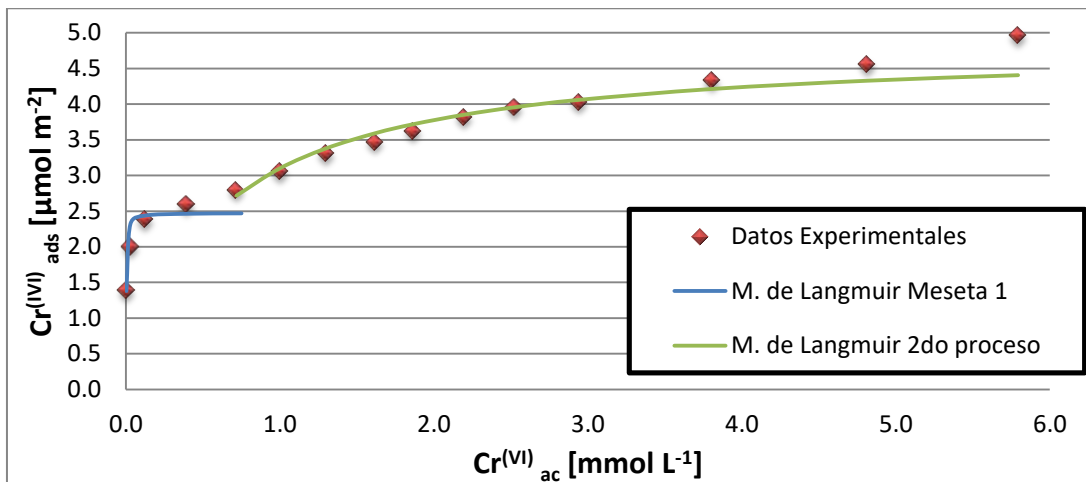


Figura 49. Isotherma de adsorción de $Cr^{(VI)}_{ac}$ en goetita 94 (•) (Figura 50 intervalo C), acompañada de la predicción por el modelo de Langmuir.

3.6.1.2 GOE40

Para el caso de GOE40 también se puede apreciar una meseta bien definida en $[Cr^{(VI)}]_{ac} < 1 \text{ mmol L}^{-1}$ que sigue el comportamiento de Langmuir y cuyos parámetros son $K_L = 5.9 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1}$ y un $N_{MÁX} = 4.4 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ o $5.3 \text{ sitios nm}^{-2}$ implicando un fenómeno de adsorción solamente, después se observa un nuevo incremento cuyos valores fueron utilizados para el cálculo de los parámetros mostrados en la tabla 17, ambos valores obtenidos se comparan con:

- Livi et al. (2017) $N_{MÁX} = 4.39 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ o $5.28 \text{ sitios nm}^{-2}$.
- Villalobos y Pérez-Gallegos (2008) $N_{MÁX} = 8.1 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ o $N_{MÁX} = 9.7 \text{ sitios nm}^{-2}$.

A partir de los parámetros obtenidos para la GOE40 se llevó a cabo una modelación mostrada en la figura 50, después se muestran de forma gráfica la comparación de los resultados obtenidos con los valores informados por los autores citados.

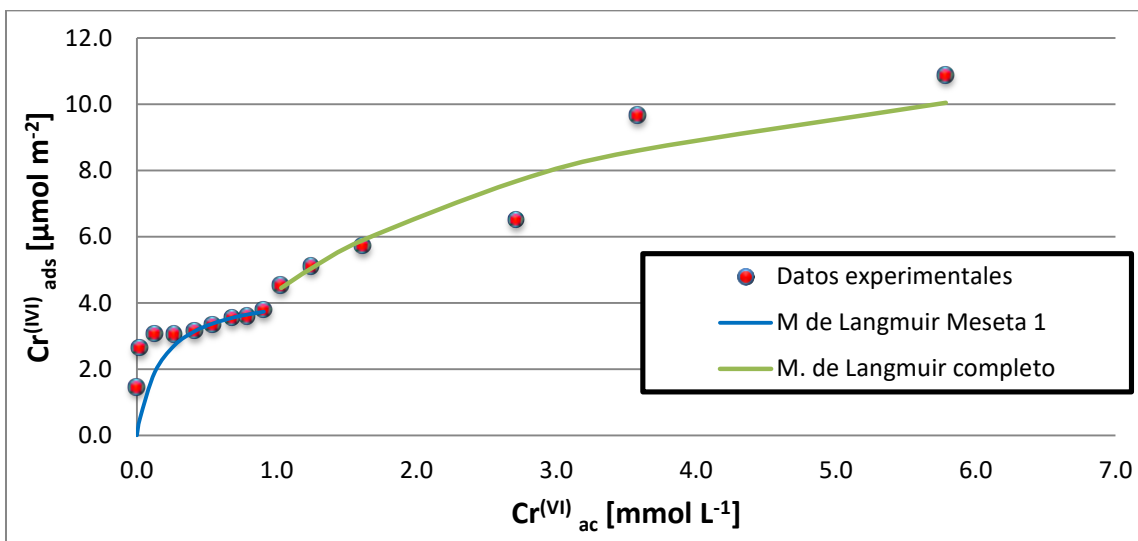


Figura 50. Isoterma de adsorción de $Cr^{(VI)}_{ac}$ en goetita 40 (•) (Figura 50 intervalo C), acompañada de la predicción por el modelo de Langmuir.

A partir de los valores encontrados, se muestra en la figura 51 la comparación con respecto a los valores previamente reportados.

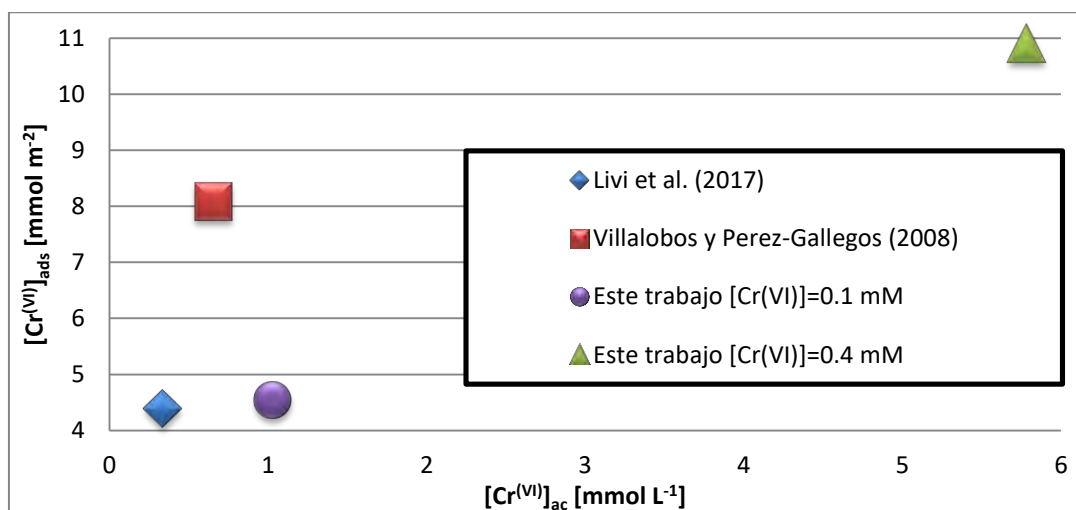


Figura 51. Valores de los máximos de adsorción relativos encontrados para goetitas de ASE ≈ 40 en este trabajo y los valores reportados por otros autores.

3.6.2 GOE-Cr^(VI) Intervalo A

No existen reportes de trabajos en los que se haya llegado hasta el nivel de concentración adsorbida como se muestra en la figura 48 intervalo A.

Para este trabajo se decidió aumentar la concentración que previamente se había alcanzado (Villacís, 2016) de Cr^(VI)_{ac} esperando observar un comportamiento más controlado, es decir, una segunda "isoterma" para concentraciones más altas; sin embargo, los resultados obtenidos revelan que la sorción de Cr^(VI) continúa aumentando progresivamente sin alcanzar un máximo evidente, lo que sugiere que puede deberse a una suma de contribuciones por complejos de esfera interna, de esfera externa y por precipitación o complejos polinucleares. En la tabla 18 se muestran condensados los valores de los parámetros obtenidos a partir de la gráfica de la figura 48 intervalo A, toda vez que el intervalo B no cuenta con los suficientes puntos como para establecer un valor de N_{MÁX} en alguna meseta definida.

Tabla 18. Parámetros obtenidos a partir de los intervalos A de la figura 52.

GOE	N [$\mu\text{mol m}^{-2}$]	N [sitios nm^{-2}]
94 A	244.0	293.9
40 A	642.8	774.3

Como se puede apreciar en los valores obtenidos en el último punto experimental investigado, el número de sitios calculado no es físicamente posible, por lo que se puede concluir sin lugar a dudas que se están formando complejos polinucleares, y más probablemente precipitados de cromatos de Fe^(III) como el cromato de hierro (Fe₂(CrO₄)₃), el cual podría formarse debido al exceso de CrO₄²⁻ en el seno de la disolución y a pesar de que la solubilidad de la goetita es despreciable, por el principio de Le Chatelier, causando que se vea favorecida su desintegración por la formación de este compuesto insoluble (Lide, 1998).

3.6.3 Comparación de la reactividad

La diferencia en la capacidad de adsorción en GOE40 y GOE94 ratifica que existe una distribución distinta de caras cristalinas entre ambas partículas, como se pudo observar en el sistema GOE-Pb. Para la GOE 40 existen un mayor número de

sitios del tipo $\equiv\text{FeOH}$ (Livi et al., 2017). En estos sitios, y en ambas goetitas se esperan dos tipos de complejos de esfera interna cuando el fenómeno es puramente de adsorción, estos complejos se muestran en la figura 52 y son los más ampliamente utilizados en modelos de complejación superficial por Villalobos et al., (2001), Villalobos y Pérez-Gallegos (2008), Salazar-Camacho y Villalobos (2010) y Bompti (2017).

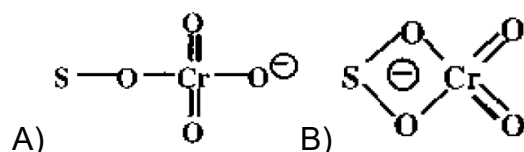


Figura 52. Complejos de esfera interna en sitios monocoordinados de la goetita. A) mononuclear monodentado y B) mononuclear bidentado.

Aunque también es probable que se formen los complejos de esfera externa mostrados en la figura 53, a mayores concentraciones de $\text{Cr}^{(\text{VI})}$, se comenzarían a formar complejos binucleares (como los de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), polinucleares, y luego probablemente, al pH impuesto de 4, suficiente Fe puede solubilizarse para formar precipitados de cromatos de $\text{Fe}^{(\text{III})}$.

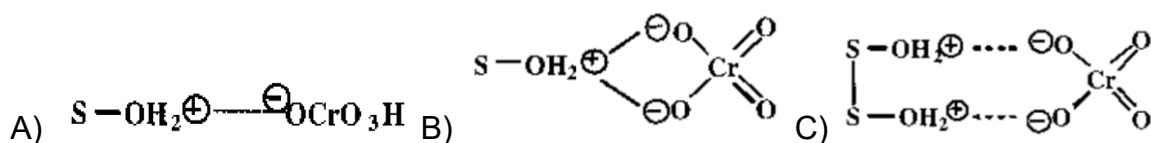


Figura 53. Complejos de esfera externa. A) mononuclear de esfera interna, B) mononuclear de esfera interna y C) binuclear de esfera externa.

Conclusiones

4.0 Adsorción de plomo en goetita de ASE=94 m² g⁻¹

Se encontró que a pH=5.8 se logra adsorber una concentración de Pb^(II) en GOE94 de 0.81 μmol m⁻², cuando se agrega una concentración total de Pb^(II) de 0.85 μmol/m², donde se alcanza una N = 0.49 sitios nm⁻², muy probablemente a través de la formación de complejos de esfera interna monodentados. Para una isoterma a un valor de pH ligeramente menor (pH=5) se encontró que tenía un comportamiento tipo Langmuir, lo que implica que no existe precipitación superficial, pero se calculó una N_{MÁX} considerablemente menor que la N a pH 5.8, de 0.15 μmol m⁻², probablemente debido al papel competitivo que juegan los protones y una K_L=1.21x10⁻⁵ L mol⁻¹ congruentes con lo informado en la literatura.

Estos resultados pueden ser utilizados por un modelo de complejación superficial, toda vez que no existen interferencias debidas a disolución del adsorbente ni precipitación del adsorbato.

4.1 Adsorción de plomo en ácido húmico

Se obtuvieron los siguientes parámetros a pH=5, toda vez que los datos tuvieron un comportamiento de isoterma de Langmuir, N_{MÁX}= 1.8 mmol g⁻¹ y una K_L=2.6x10⁶ L mol⁻¹. Este valor de N_{MÁX} es mayor en dos órdenes de magnitud al obtenido para la goetita, de 14.1 μmol g⁻¹, y el valor de la constante de afinidad es más de 11 órdenes de magnitud mayor que para la goetita (2.6 vs. 1.21x10⁻¹¹ μM⁻¹). Se concluye una gran afinidad del Pb^(II) por los sitios de acidez fuerte, como los grupos carboxilo; sin embargo, en función del total de sitios reportados para ácidos húmicos, se presume que existen sitios reactivos que se encuentran inaccesibles, quizá dentro de la estructura. Si esto fuera así, se puede especular que no hubo absorción de Pb^(II) en el ácido húmico y solamente se debe a un fenómeno de adsorción.

4.2 Competencia de adsorción de plomo en goetita y ácido húmico

A partir de la competencia entre ambos sólidos por el plomo se concluye que:

- La GOE40 es mucho más reactiva que la GOE94, toda vez que se obtuvo una $N_{MÁX}= 0.15 \mu\text{mol m}^{-2}$ para la última, y una $N_{MÁX}= 0.61 \mu\text{mol m}^{-2}$ para la primera.
- Una vez alcanzada la saturación de los sitios reactivos superficiales del ácido húmico no es posible acceder a los sitios posiblemente internos de la estructura.
- Si bien la afinidad del ácido húmico por el plomo es considerablemente mayor que la de la goetita, la distribución natural de los óxidos de hierro como la GOE40 puede representar una competencia por el destino de los metales divalentes como el plomo, en condiciones de concentraciones de materia orgánica bajas (e.g., a horizontes profundos de un suelo).

4.3 Determinación de cromo por cromatografía iónica

Se diseñó un método de determinación selectivo a $\text{Cr}^{(VI)}$ toda vez que con el ion interferente NO_3^- se obtuvo un valor de $\alpha > 1$ (3.67), sensible a incrementos pequeños del analito. Con un intervalo lineal desde 0.125 hasta 200 ppm. Con $\text{LDD}= 18.7 \mu\text{g L}^{-1}$ y un $\text{LDC}= 62.2 \mu\text{g L}^{-1}$. Por lo que resulta ser un método que bien podría utilizarse para la detección de cromo en muestras reales, debido a su gran facilidad, que permitiría un análisis rutinario.

4.4 Adsorción de cromo en goetitas de $\text{ASE}=94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $\text{ASE}=40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

Para las isotermas a $\text{pH}=4$ se encontró que ambas muestran un comportamiento tipo Langmuir para los valores más bajos de $[\text{Cr}^{(VI)}]_T$, lo que implica que no existe precipitación superficial, se calcularon $N_{MÁX}= 2.5 \mu\text{mol m}^{-2}$ y una $K_L=5.18 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1}$ para la GOE 94 y $N_{MÁX}= 4.4 \mu\text{mol m}^{-2}$ y una $K_L=5.3 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ para la GOE 40, congruentes con lo reportado en la literatura. A pesar de la cercanía de ambos valores de afinidad, en la gráfica se puede apreciar cómo la afinidad de la GOE40

es mucho mayor ya que se necesitan valores de $[\text{Cr}^{(\text{VI})}]_{\text{ac}} < 1 \text{ mmol L}^{-1}$ para alcanzar la $N_{\text{MÁX}}$ mientras que para la GOE 94 es necesaria una $[\text{Cr}^{(\text{VI})}]_{\text{ac}} > 4 \text{ mmol L}^{-1}$.

Después de estas mesetas de máximos de adsorción, la sorción de $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ sucediéndose incrementa progresivamente en ambas goetitas, lo que sugiere un mecanismo progresivo de complejos polinucleares, seguidos por precipitación superficial, para formar cromato de $\text{Fe}^{(\text{III})}$ sólido.

Bibliografía

Abdel-Samad, H., Watson, P. R., 1998, "An XPS study of the adsorption of lead on goethite (α -FeOOH)", *Applied Surface Science*, 136, 46-54.

Atkinson, Posner, A. M., Quirk, J. P., 1967, "Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface" *The Journal of Physical Chemistry*, 71, 550-559.

Baeza, J. A., 2004, "Documento de apoyo- Principios de electroquímica analítica", Documento en línea, <http://mx.geocites.com/electroquimika>.

Bard, A. J. y Faulkner, L. R., 2001, "Electrochemical Methods, Fundamentals and applications", 2nd Edition, John Wiley & Sons, INC.

Barnhart Joel, 1997, "Ocurrences, Uses, and Properties of Chromium", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 26, S3-S7.

Becerra-Torres, S. L., Soria-Fregozo, C., Jaramillo-Juárez, F., Moreno, Hernández, J. L., 2014, "Trastornos a la salud por cromo y el uso de antioxidantes en su prevención o tratamiento" *Journal of Pharmacy and Pharmacognosy Reserch*, 2 (2), 19-30.

Bompti, N. M., 2017, "Modeling Iron Oxide Reactivity in the Environment", Tesis de doctorado, University of Connecticut, U. S. A.

Centro Nacional de Metrología, 2005, "Métodos Analíticos Adecuados a su Propósito. Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados", Segunda Edición, Publicación técnica CNM-MRD-PT-030, <http://www.cenam.mx/publicaciones/gratuitas/descarga/default.aspx?arch=/Eurachem-Guia-Validacion-CNM-MRD-030-2da-Ed.pdf>.

Chang, D., Chen, T., Liu, H., Xi, Y., Chengsong, Q., Xie, Q., 2014, "A new approach to prepare ZVI and its application in removal of Cr(VI) from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, 224, 264-272.

Christensen, J. B., Tipping, E., Kinniburgh, D. G., Gron, C., Christensen, T. H., 1998, "Proton Binding by Groundwater Fulvic Acids of Different Age, Origins, and Structure Modeled with the Model V and NiCa-Donan Model", *Environ. Schi. Technol.*, 32, 3346-3355.

Christian, G. D., Dasgupta, P. K., Schug, K. A., 2014, "Analytical Chemistry", 7th Edition, John Wiley & Sons, INC.

Ciesielski T., Weuve J., Bellinger D. C., 2012, "Cadmium exposure and

neurodevelopmental outcomes in U. S. children" *Environ Health Perspect* 120, 758-763.

Cornell, R. M. and Schwertmann, U., 2006, *"The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Willey-VCH, 2nd Ed.*

Deng, Y., Stjernström, M., Banwart, S., 1996, "Accumulation and remobilization of aqueous chromium (VI) at iron oxide surfaces: Application of a thin film continuous flow-through reactor", *J. of Contaminant Hydrology*, 21, 141-151.

Eiθ, C. Kolb, M., Rumi, C. A., Seubert, A., Viehweger, H., 2007, *"Practical Ion Chromatography. An introduction", Metrohm Monograph, 2007, Producto 8.792.5013.*

Essington, M. E., 2005, *"Soil and Water Chemistry. An Integrative Approach", 1st Ed., CRC Press.*

Ettre, L. S. 1993, *"Nomenclature for Chromatography" Pure & Appl. Chem., 65, 819-872.*

Everett, D. H., 1971, *"Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units", Pure & App. Chem. 31, 578-638.*

Fang, T. Liu, G., Zhou, C., Sun, R., Chen, J., Wu, D., 2014, *"Lead in Chinese coals: distribution, modes of occurrence and environmental effects", Environ. Geochem. Health, 36, 563-581.*

Feleafel, M. N., Mirdad, Z. M., 2013, *"Hazard and effects of pollution by lead on vegetable crops", J. Agric. Environ. Ethics., 26, 547-567.*

Fendorf, S. E., 1995, *"Surface reactions of chromium in soils and waters", Geoderma, 67, 55-71.*

Furukawa, K., and Takahashi, Y., 2008, "Effect of complexation with humic substances on diffusion of metal ions in water", *Chemosphere*, 73, 1272-1278.

García Mendoza, Arturo de Jesús, 2011, *" Estudio electroanalítico de ferroceno y p-benzoquinona bajo la influencia del nivel de acidez en cinco líquidos iónicos" Tesis de maestría, UNAM, México, D.F.*

Ghabbour, E. A., Shaker, M., El-Toukhy, A., Abid, I. M., Davies, G., 2006, "Thermodynamics of metal cation binding by a solid soil-derived humic acid: Binding of Fe(III), Pb(II), and Cu(II)" *Chemosphere*, 63, 447-483.

Haavik, C., Stolen, S., Fjellvåg, H., Hanfland, M., Häusermann, D., 2000, *"Equation of the state of magnetite and its high-pressure modification: Thermodynamics of the Fe-O*

system at high pressure", *Am. Mineralogist*, 85, 514-523.

Haddad, P. R. & Jackson, P. E., 1990, "Ion Chromatography – Principles and Applications", *J. Chromatogr. Library* 1st ed., Vol. 46, Elsevier Verlag, Amsterdam

Henze, G., 2003 "Introduction to Polarography and Voltammetry (Monograph)" Metrohm, Documento digital 8.027.5003.

Hering, J.G. and Kraemer, S., 1998, "Environmental Chemistry of Trace Metals", in *Perspectives in Environmental Chemistry*, ed. D. Macalady, Oxford Univ. Press, 57-74.

Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W. H., 2009, "A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 4423-4436.

Hizal, J. and Apak, R., 2006, "Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid", *Journal of Colloid and Interface Science*, 295, 1-13.

IUPAC, 2006, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

Jaiswal, A., Banerjee, S., Mani, R., Chattopadhyaya, M. C., 2013, "Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 281-289.

James N. Miller, Jane C. Miller, 2010, "Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry", Ed. Pearson, 6th Edition.

Kerndorff, H., and Schnitzer, M., 1980, "Sorption of metals on humic acid" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1701-1708.

Kinniburgh, D. G., Van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K., Borkovec, M., Benedetti, M. F., Avena, M. J., 1999, "Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 15, 147-166.

Lamb, T. D., Ming, H., Megharaj, M., Naidu, R. 2009, "Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) partitioning and bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils", *J. of Hazardous Materials*, 171, 1150-1158.

Lide, D. R., 1998, *Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, Florida: CRC Press. 87 ed., 4–63.

Lippold, H. et Lippmann-Pipke, J., 2009, "Effect of humic matter on metal adsorption onto clay materials: Testing the linear additive model" *Journal of Contaminant Hydrology*, 109, 40-48.

Liu, H., Chen, T., Frost, R. L., 2014, " An overview of the role of goethite surfaces in the environment", *Chemosphere*, 103, 1-11.

Livi, K. J. T., Villalobos, M., Leary, R., Varela, M., Barnard, J., Villacís-García, M., Zanella, R., Goodridge, A., Midgley, P., 2017, "Crystal Face Distributions and Surface Site Densities of two synthetic Goethites: Implications for Adsorption Capacities as a Function of Particle Size", *Langmuir*, 33, 8924-8932.

Mao, L. Bailey, E. H., Chester, J., Dean, J., Ander, E. L., Chenery, S R., Young, S. D., 2014, "Lability of Pb in soil effects of soil properties and contaminant source", *Environ. Chem.*, 11, 690-701.

Mendoza-Flores, A., Villalobos, M., Pi-Puig, T., Martínez-Villegas, N. V., 2017, "Revised aqueous solubility product constants and a simple laboratory synthesis of the Pb(II) hydroxycarbonates: Plumbonacrite and hydrocerusite" *Geochemical Journal*, 51, 315-328.

Mohamed, R., Heba, H. E., Riad, ., Mikhail, S., 2017, "Environmental friendly FeOOH adsorbent materials preparation, characterization and mathematical kinetics adsorption data" *Journal of Water Process Engineering*, 16, 212-222.

Mohamed, A., Yong, R., Tan, B., Farkas, A., and Curtis, L., 1994, "Geo-Environmental Assessment of a Micaceous Soil for Its Potential Use as an Engineered Clay Barrier," *Geotechnical Testing Journal*, 17[3], 291-304.

Nagai, T., Kagi, H., Yamanaka, T., 2003, "Variation of hydrogen bonded O-O distances in goethite at high pressure", *Am. Mineralogist*, 88 [10], 1423-1427.

Ni, C., Liu, S., Wang, H., Liu, H., 2017, "Studies on adsorption Characteristics of Al-Free and Al-Substituted goethite for heavy metal ion Cr(VI), *Water Air Soil Pollution*, 228, 40-50.

Ostergren, J. D., Brown, G. E. Jr., Parks, G. A., 2000, "Inorganic Ligand Effects on Pb(II) Sorption to Goethite (α -FeOOH) II. Sulfate", *J. of Colloid and Interface Science*, 225, 483-493.

Pandey, A. H., Pandey, S. D., Misra, V., Viswanathan, P. N., 1999b, " Formation of Soluble Complexes of Metals with Humic Acid and Its Environmental Significance" *J.*

Chemistry and Ecology, 16, 269-282.

Pandey, A. K., Pandey, S. D., V. Misra, 2000, "Stability Constants of Metal-Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 47, 195-200.

Pas, M., Milacic, R., Drasar, K., Pollak, N., Raspor, P., 2004, " Uptake of chromium (II) and chromium (VI) compounds in the yeast cell structure" *BioMetals*, 17, 25-33.

Pei-Hui, Y., Hong-Yang, G., Jiye Cai, Jen-Fu, C., Hongzhe, S., Qing-Yu, H., 2005, "The stepwise process of chromium-induced DNA breakage: characterization by electrochemistry, atomic force microscopy, and DNA electrophoresis", *Chemical Research Toxicology*, 18, 1563-1566.

Rahnemaie, R., Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W. H., 2006, "Inner and outer sphere complexation of ions at the goethite-solution interface", *J. of Colloid and Interface Science*, 297, 379-388.

Rana S. V., 2008, "Metals and apoptosis: recent developments" *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 22, 4, 262-284.

Drabek, M. y Rieder, M., 2005, "Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge", Springer, 111-113.

Rojo-Callejas F. "Formulario de Estadística Aplicada a la Medición Química" AMYD. 2012.

Thermo-Scientific, 2012, Documento en línea. http://www.chromacademy.com/ion_chromatography.html. Visitado el 13 de diciembre del 2017.

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

Shanker, A. K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H., Avudainayagam, S., 2005, "Chromium toxicity in plants", *Environmental International*, 31, 739-753.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., 2014, "Fundamentals of Analytical Chemistry", 9th Edition, Brooks/Cole CENGAGE Learning.

Sposito, G. , 2008, "The Chemistry of Soils" Oxford University Press, 2nd Ed.

Stumm, W., 1997, "Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition", *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120, 143-166.

Sutton, R. and Sposito, G., 2005, "Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View", American Chemical Society, 39 [23], 9009-9015.

Vasallo, D. V., Simoes, M. R., Furieri, L. B., Fioresi, M., Fiorim, J., Almeida, E. A., Angeli, J. K., Wiggers, G. A., Pecanha, F. M., Salaices, M., 2011, "Toxic effects of mercury, lead and gadolinium on vascular reactivity", *Braz. J Med Biol Res.*, 44 [9], 939-946.

Villacís García, M. H., 2016, "Mecanismos de inmovilización de Cr(VI) por procesos superficiales en óxidos de hierro sintéticos y naturales", Tesis de doctorado, UNAM, México, D.F.

Villacís-García, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R., Martínez_Villegas, N., 2015, "Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes", *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 67 [3], 433-446.

Villalobos, M., Pérez-Gallegos, A., 2008, "Goethite surface reactivity: A macroscopic investigation unifying proton, chromate, carbonate, and lead(II) adsorption" *Journal of Colloid and Interface Science*, 326, 307-323.

Villalobos, M., Trotz, M. A. and Leckie, J. O., 2001, "Surface Complexation Modeling of Carbonate Effects on the Adsorption of Cr(VI), Pb(II), and U(VI) on Goethite", *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3849-3856.

Villalobos, M., Trotz, M., and Leckie, J., 2003, " Variability in goethite surface site density: evidence from proton and carbonate sorption" *Journal of Colloid Interface Science*, 268, 273-287.

Weckhuysen, B. M, Wachs, I. E., Schoonheydt, R. A., 1996, "Surface Chemistry and Spectroscopy of Chromium in Inorganic Oxides", *Chem. Rev.*, 96, 3327-3349.

Weerasooriya, R. and Tobschall, H. J., 2000, "Mechanistic modeling of chromate adsorption onto goethite", *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, 162, 167-175.

WHO, documento en línea http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/chromium/en/ consultado el 29 de enero del 2018a.

WHO, documento en línea, http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/lead/en/ consultado el 29 de enero del 2018b.

WHO, "Exposure to Lead: A major public health concern", Documento en línea, 2010, <http://www.who.int/ipcs/features/lead..pdf?ua=1>.

Xie, J. Gu, X., Tong, F., Zhao, Y., Tan, Y., 2015, "Surface complexation modeling of Cr(VI) adsorption at the goethite-water interface", *Journal of Colloid and Interface Science*, 445, 55-62.

Yann, D., Schwedt, G., *Fresenius Z.*, 1985, "Multi Element Analysis by Ion-Chromatography" *Anal. Chem.*, 320, 325-329.

Zhou, P. Yan, H., Baohua, G., 2005, "Competitive complexation of metal ions with humic substances", *Chemosphere*, 58, 1327-1337.

Anexos

Estadística

A.1 Análisis químico

El análisis químico requiere de la combinación de un método, es decir, una secuencia de pasos específicos para llevar a cabo la medición de una propiedad en la muestra que será analizada y una técnica de medición que requiere de un instrumento de medición específico [Miller y Miller, 2013]. Para este trabajo se utilizó el método de curva de calibración y se utilizaron las técnicas de polarografía diferencial de pulsos y cromatografía iónica.

A.2 Curvas de calibración

Este método consiste en utilizar analitos de concentraciones conocidas a los que se llaman patrones para medir la intensidad de la respuesta en un instrumento, i. e. la absorción de luz, la conductividad, la intensidad de corriente, etc. Estos patrones deben de tener un tratamiento similar al de las muestras que son de nuestro interés, es decir, la misma matriz. Una vez asociado un valor de intensidad de respuesta a cada concentración del analito en una gráfica, se consigue una curva de calibración, figura A.1, a partir de esta gráfica la concentración del analito presente en las muestras se determina por interpolación.

Es esencial que la respuesta de una muestra se encuentre en el intervalo de respuestas de los patrones, de otra forma, la determinación es por extrapolación, y podría no ser válida. También, es indispensable la adquisición del valor de intensidad de respuesta de un blanco, es decir, de un punto en la curva que no contenga al analito pero que haya sido sometido a la misma secuencia del método empleado, i. e. adición de reactivos, disolventes, etc

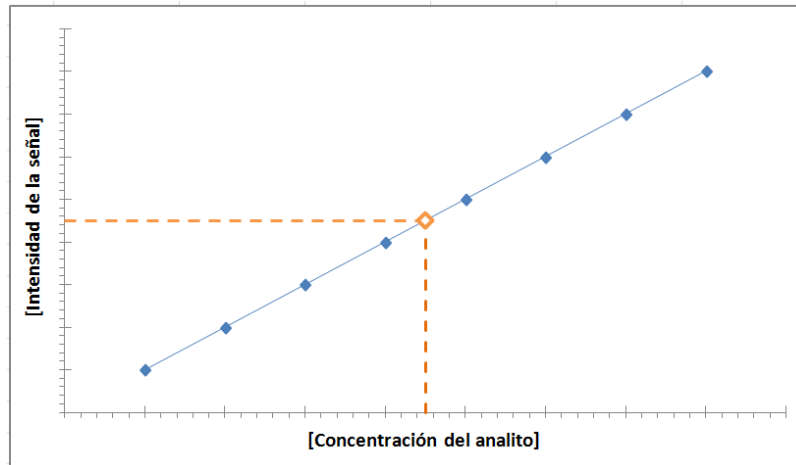


Figura A.1. Curva de calibración. (•)-Intensidad de respuesta asociada a cada patrón.
(◦)-Intensidad de respuesta asociada a una muestra.

A partir de la curva de calibración obtenida se calcula una ecuación que la describa y se obtiene la ecuación A.1.

$$y = mx + b \qquad \text{Ec. A.1}$$

Donde

y	Variable dependiente	m	Pendiente
x	Variable independiente	b	Ordenada al origen

Resulta conveniente presentar las variables que se utilizarán en los cálculos posteriores.

x_n	Cualquier valor de x en la recta	y_n	Cualquier valor de y en la recta
\bar{x}	Valor promedio de x	\bar{y}	Valor promedio de y
\hat{x}	Valor calculado de x mediante la regresión lineal	\hat{y}	Valor calculado de y mediante la regresión lineal
x_0	Valor experimental de x	y_0	Valor experimental de y
r	Coefficiente de correlación lineal	n	Número de datos
$S_{y/x}$	Parámetro estadístico de los errores aleatorios en y	S_{x_0}	Desviación estándar de x_0
S_m	Desviación estándar de la pendiente	S_b	Desviación estándar de la ordenada al origen

El número de puntos de calibración que debe utilizarse depende fundamentalmente de la incertidumbre con que se desea trabajar, como se muestra en la figura A.2 existe un efecto del número de puntos (x,y). Para niveles de confianza del 95 %, es decir, valores de $\alpha=0.05$, basta con 7 puntos para obtener una recta aceptable, aunque resulta preferible utilizar hasta 10 puntos, ya que más puntos sólo contribuirán mínimamente y gastará tiempo y reactivos (Rojo, 2012).

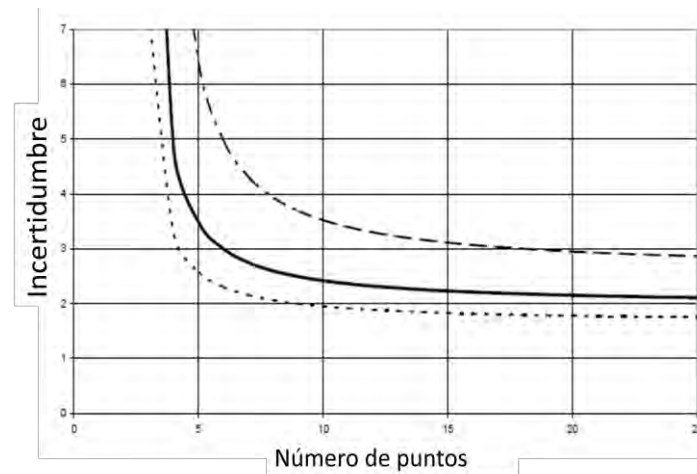


Figura A.2. Incertidumbre en una regresión lineal como función del número de puntos en la curva. Con línea periódica (---) $\alpha=0.01$, con línea sólida (—) $\alpha=0.05$ y con línea puntuada (---) $\alpha=0.108$ (Rojo, 2012)

A.3 Coeficiente de correlación lineal

Un método para determinar si la recta que se obtuvo se ajusta a un modelo lineal es el coeficiente de correlación lineal o "r", que está descrito por la ecuación A.2,

$$r = \frac{\sum_i^n [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\{\sum_i^n [(x_i - \bar{x})^2] [\sum_i^n (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}} \quad \text{Ec. A.2}$$

En esta ecuación la covarianza de x y y es dividida por el producto de sus desviaciones estándar de modo que cuando r es cercano a cero implica que no hay correlación entre x y y. Por otra parte, cuando r es cercano a 1 ó -1 indica una correlación. En el trabajo experimental valores de $|r| \geq 0.999$ son considerados como aceptables. Es importante señalar que se debe analizar visualmente la curva obtenida para garantizar que se trata de un comportamiento lineal y no

exponencial, logarítmico, cuadrático, etc. En caso de obtener un comportamiento de este tipo se puede optar por linealizar la ecuación de la curva.

Para garantizar que las curvas de calibración obtenidas tienen un comportamiento lineal se puede hacer una prueba estadística para comprobar que el coeficiente de correlación es significativo teniendo en cuenta el número de puntos utilizados en la curva (n). Se calcula un valor de t utilizando la ecuación A.3.

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad \text{Ec. A.3}$$

El valor experimental obtenido es comparado con el valor de t tabulado al nivel de significancia deseado y con n-2 grados de libertad. Se plantean las siguientes hipótesis:

H ₀	No existe correlación entre x y y	t _{calculada} ≤ t _{tabulada}
H ₁	Existe correlación entre x y y	t _{calculada} > t _{tabulada}

A.4 Regresión lineal

Una vez comprobada la linealidad de la curva de calibración, es común utilizar el método de mínimos cuadrados para llevar a cabo una regresión lineal de y en x. Esta regresión pasará por los puntos donde la diferencia entre los valores de y_{obtenidos} y los valores de y_{calculados}, sean las menores posibles, arrojando los valores de la pendiente y la ordenada al origen, ambos valores se obtienen de la ecuación A.4 y A.5 respectivamente.

$$m = \frac{\sum_i^n [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Ec. A.4}$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \quad \text{Ec. A.5}$$

A.5 Errores asociados a la pendiente y ordenada al origen de la regresión lineal

La regresión lineal está diseñada para el cálculo por interpolación de las concentraciones de analito en muestras, es necesario conocer los errores asociados a la pendiente y la ordenada al origen. Para esto, es necesario

determinar primero y mediante la ecuación A.6 el parámetro estadístico $s_{y/x}$ que contempla los errores aleatorios en las ordenadas (y).

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad \text{Ec. A.6}$$

Donde \hat{y} es cualquier valor calculado a partir de la regresión lineal para cualquier valor de x experimental. A la expresión que se encuentra en el numerador ($y_i - \hat{y}$) se le conoce como residual.

A partir del valor de $s_{y/x}$ se puede calcular los valores de las desviaciones estándar asociadas a la pendiente y la ordenada al origen, dichos cálculos corresponden a la ecuación A.7 y A.8, respectivamente.

$$s_m = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ec. A.7}$$

$$s_b = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i^n x_i^2}{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ec. A.8}$$

Una vez obtenidos estos valores se pueden determinar los límites de confianza para ambas magnitudes resultando en $m \pm t_{(n-2)}s_m$ y $b \pm t_{(n-2)}s_b$, para ambos casos el valor de t es utilizado al nivel de confianza requerido y con (n-2) grados de libertad.

A.6 Cálculo de la concentración y su error aleatorio

Una vez calculados estos parámetros es posible calcular la concentración de la muestra problema mediante la interpolación de la señal que registre; sin embargo, es necesario asociar un error a dicha determinación, ya que al despejar x de la ecuación A.1 implica el uso de m y b, cuyas magnitudes están sujetas a un error respectivo. Es común encontrar la expresión mostrada en la ecuación A.9 para la determinación de los errores en las concentraciones de las muestras problema:

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{m} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{m^2 \sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ec. A.9}$$

Donde y_0 se refiere al valor experimental de la señal generada por la muestra. x_0 es la concentración de analito calculada para la muestra. Sin embargo, cuando se cuenta con más de una medición de la señal asociada a la muestra (k) se puede utilizar la ecuación A.10.

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{m} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{m^2 \sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ec. A.10}$$

El límite de confianza puede ser calculado de la siguiente forma $x_0 \pm t_{(n-2)}s_{x_0}$, con t tabulada para el nivel de confianza requerido y $(n-2)$ grados de libertad.

A partir de esta ecuación se puede advertir que; a medida que y_0 se acerca al valor \bar{y} , s_{x_0} será menor, por lo que es muy conveniente que la curva de calibración esté diseñada de tal suerte que los valores de intensidad de señal de las muestras estén en el centro de la curva, minimizando así el error asociado a la determinación de x_0 . Otro punto que cabe remarcar es que una mayor cantidad de puntos en la curva de calibración generará una menor desviación de x_0 y, aunque esto ocurre igualmente en el número de registro de la señal de una muestra (k) donde se usa el valor \bar{y}_0 para el cálculo de x_0 , adquirir más mediciones no es siempre posible y en algunos casos es más caro, por lo que normalmente se descarta esta posibilidad.

A.7 Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección o LOD está definido por la IUPAC como "la señal de intensidad de respuesta mínima detectable por un equipo, con razonable certeza, para un método analítico específico" (IUPAC, 2006) y a pesar de que aún no es una definición completamente homogénea en la comunidad científica, es suficiente para los fines de este trabajo expresarlo según la ecuación A.11. (CNM, 2005)

$$LOD = y_B + 3s_B \quad \text{Ec. A.11}$$

Donde y_B es la intensidad de respuesta leída para el blanco y s_B es la desviación estándar del mismo blanco.

Por otra parte, el límite de cuantificación o LOQ (por sus siglas en inglés "limit of quantitation") que se puede definir como la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión, repetibilidad y veracidad, está descrito comúnmente por la ecuación A.12 (CNM, 2005).

$$LOQ = y_B + 10s_B \quad \text{Ec. A.12}$$

Sin embargo, pueden hacerse un par de ajustes debido a que la metodología utilizada es una curva de calibración, para esto, es necesario recordar que cada punto en la curva sigue una distribución normal en la variación de sus valores en y con una desviación estándar estimada en la ecuación 36 y definida como $s_{y/x}$, dicho parámetro también sigue una distribución normal en el eje y , por lo que es apropiado usar $s_{y/x}$ en lugar de s_B para la estimación del límite de detección. Un buen argumento experimental para seguir este criterio es que para cada curva se debería de medir el blanco 10 veces, lo cual consume tiempo, mientras que $s_{y/x}$ es asignado a la par que se lleva a cabo la lectura de la curva. Por otra parte el valor de y_B puede ser remplazado por la ordenada al origen, b , calculada por la ecuación A.5, debido a que resulta ser un estimado más preciso cuando el blanco es leído una sola vez. Una vez hechas estas acotaciones, se ajustan la ecuación A.11 y A.12, obteniendo la ecuación A.13 y A.14, respectivamente.

$$LOD = b + 3s_{x/y} \quad \text{Ec. A.13}$$

$$LOQ = b + 10s_{x/y} \quad \text{Ec. A.14}$$

A.8 Limite de linealidad e intervalo de trabajo

El límite de linealidad (LOL) es la zona en la cual la proporcionalidad entre la respuesta medida y el incremento de la concentración se pierde o cambia.

El intervalo de trabajo, puede expresarse como la capacidad de un método analítico para ser aplicado, es decir, el intervalo en el cual se pueden obtener respuestas con un instrumento, que guardan una proporcionalidad a la concentración de un analito con un nivel satisfactorio de repetibilidad en las respuestas.

A.9 Datos anómalos en la regresión

El propósito de una curva de calibración es que a una serie de valores de concentraciones (x_i) distintas entre sí, se asignen valores distintos de y_i , es decir, que los valores y_i sean independientes unos de otros. El método de mínimos cuadrados minimiza la suma de los cuadrados de los residuos en y , dichos residuos están descritos por la ecuación A.15 como la diferencia entre los valores experimentales en y_i para un valor de x_i y el valor calculado \hat{y}_i a ese mismo valor de x_i .

$$y_{residual} = y_i - \hat{y}_i \quad \text{Ec. A.15}$$

En este método, aquellos puntos en la curva que tengan un valor de y residual muy grande, tendrán un efecto muy significativo sobre la ordenada al origen y la pendiente calculados y finalmente sobre las concentraciones calculadas para las muestras problema. Estos valores residuales no son independientes unos de otros, ya que la suma de todos debe ser igual a cero. Estos residuales pueden graficarse versus el tiempo o y_i ; sin embargo, a pesar de que visualmente pueden ofrecer información como una dependencia con el tiempo o con el incremento de y_i , no arrojan un criterio que permita aceptar o rechazar que existen datos anómalos (CNM, 2005). Algunos criterios sencillos implican la normalización de los residuales dividiéndolos entre el valor de $s_{x/y}$ y aquellos para cuyo valor sea mayor la desviación estándar del 98.5 % de los datos (± 1.5), son eliminados.