



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

DETERMINACIÓN DE DOS MECANISMOS GEOQUÍMICOS DE INMOVILIZACIÓN DEL PLOMO(II): PRECIPITACIÓN DE HIDROXICARBONATOS Y ADSORCIÓN EN GOETITAS

T E S I S

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA

P R E S E N T A

ARTURO MENDOZA FLORES

ASESOR: DR. MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA (Instituto de Geología, UNAM)

JURADO EXAMINADOR

Dra. Silvia Elena Castillo Blum (Facultad de Química, UNAM)
Dra. Teresa Pi Puig (Instituto de Geología, UNAM)
Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas (IPICYT)
Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz (Universidad Autónoma de San Luis Potosí)

CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Al *Posgrado en Ciencias de la Tierra*, al Instituto de Geología y al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM) de la UNAM por ser el lugar donde realicé mis estudios de doctorado.

Al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)* por la beca otorgada para la realización de esta investigación.

Al *Dr. Mario Villalobos Peñalosa* por haber sido mi asesor durante este proyecto y brindarme su apoyo y enseñanzas en todo momento.

Al *Comité Examinador* por sus valiosos aportes a este trabajo.

A la Dra. Teresa Pi por los análisis de DRX, a la Dra. Ofelia Morton por el uso del ICP-MS, a la Dra. Nadia Martínez Villegas por el préstamo del polarógrafo.

A mis amigos y colegas que formaron parte del *Laboratorio de Geoquímica Ambiental Molecular* (Mariana, Milton, Kathy, Javier, Claudio, David y Luis) por su apoyo.

A mi mamá, a mi hermana y en especial a Oscar por toda su ayuda estos años.

Y a todos los que contribuyeron de alguna forma en la realización de esta tesis.

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM), en Instituto de Geología en la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la asesoría del Dr. Mario Villalobos Peñalosa.

Parte de los resultados de este trabajo se publicaron en:

- 1) Arturo Mendoza-Flores, Mario Villalobos, Teresa Pi-Puig, and Nadia Valentina Martínez-Villegas. Revised aqueous solubility product constants and a simple laboratory synthesis of the Pb (II) hydroxycarbonates: plumbonacrite and hydrocerussite. *Geochemical Journal*, Vol. 51 (No. 4), pp. 315-328, 2017.

Este estudio fue presentado en:

- 1) **Goldschmidt Conference.** “Empirical determination of goethite surface acidity constants for individual proton-active groups” Yokohama, Japan. June 25th- July 1st, 2016. (cartel)
- 2) **Congreso Nacional de Geoquímica (INAGEQ).** “Determinación empírica de las constantes de acidez y de adsorción de Pb (II) en los sitios superficiales activos de la goetita usando el modelo CD-MUSIC”. Zacatecas, México. 15 de agosto de 2018. (oral)
- 3) **Congreso Nacional de Geoquímica (INAGEQ).** “Síntesis de plumbonacrita y su comparación con la formación de hidrocerusita”. Chihuahua, México. 7 de octubre de 2014. (oral)
- 4) **OpenLab de México: Cristalografía y Mineralogía.** “La importancia de los hidroxicarbonatos de plomo(II)”. Instituto de Geología, UNAM, Ciudad de México. 18 de noviembre de 2014. (cartel)
- 5) **Goldschmidt Conference** “Essential Aqueous Geochemistry of lead(II) solid formation”. Florence, Italy. August 23th-30th 2013. (cartel)

ÍNDICE

1	RESUMEN	4
2	ABSTRACT	5
3	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN	6
4	OBJETIVOS	7
4.1	Objetivos generales.....	7
4.2	Objetivos específicos.....	7
4.3	Hipótesis.....	8
5	ANTECEDENTES	8
5.1	Generalidades del plomo	8
5.2	Especiación acuosa del plomo y sólidos de plomo(II) a temperatura ambiente	11
5.3	Modelaciones termodinámicas con MINEQL+ 4.5 y VISUAL MINTEQ	13
5.4	Técnicas básicas de análisis instrumental	14
5.4.1	Difracción de rayos x	14
5.4.2	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	14
5.4.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	14
5.4.4	Polarografía	15
5.4.5	Análisis de área superficial específica BET	15
5.5	Estructura de la goetita	16
5.6	Estructura y reactividad superficial de la goetita: modelo de distribución de caras ..	17
5.6.1	Determinación del área superficial y sitios reactivos mediante BET y microscopía: nuevo modelo de distribución de caras.	19
5.6.2	Método de síntesis de goetita.....	21
5.7	Adsorción	22
5.7.1	Grupos funcionales superficiales y complejos superficiales	22
5.7.2	Carga superficial y densidad de carga superficial	24
5.7.3	Titulaciones potenciométricas de minerales	24
5.7.4	Punto cero de carga neta protónica (pznpc).....	26
5.7.5	Adsorción de cationes y aniones en goetita	26
5.7.6	Adsorción de Plomo(II) en goetita.....	28
5.8	Modelos de complejación superficial	29
5.8.1	Modelo de la capa difusa	29
5.8.2	Modelo de la doble capa.....	30
5.8.3	Modelo de capacitancia constante (CCM)	30

5.8.4	Modelo de Stern de 1-pk.....	31
5.8.5	Modelo de triple capa (TLM).....	32
5.8.6	Modelo CD-MUSIC (Charge Distribution MultiSite Complexation).....	33
5.8.7	Programa ECOSAT para simulaciones con CD-MUSIC.....	34
6	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	35
6.1	Materiales y reactivos	35
6.2	Experimentos preliminares de química húmeda para la obtención de los sólidos de plomo(II).....	35
6.2.1	Filtración optimizada de las suspensiones acuosas para la medición de plomo(II) soluble	36
6.3	Síntesis optimizada de los sólidos de plomo(II) y su caracterización.....	37
6.4	Síntesis de goetitas de diferente ASE.....	38
6.5	Titulaciones potenciométricas de goetitas en atmósfera inerte	39
6.6	Optimización del método instrumental	40
6.7	Optimización de las secuencias de titulación potenciométrica	42
6.7.1	Calibración del electrodo	42
6.7.2	Método de titulación potenciométrica para la goetita de baja ASE.....	43
6.7.3	Método de titulación potenciométrica para la goetita de alta ASE o goetita ideal.	44
6.8	Isotermas y contornos de adsorción de plomo(II) en goetitas	45
6.8.1	Isotermas.....	45
6.8.2	Contornos en función del pH	45
6.9	Modelaciones termodinámicas y optimización de constantes en ecosat	46
6.9.1	Optimizaciones utilizando el complemento FIT	51
7	RESULTADOS Y ANÁLISIS	53
7.1	Determinación de las constantes del producto de solubilidad de los hidroxicarbonatos de Pb ²⁺ : el caso de la plumbonacrita e hidrocerusita	53
7.1.1	Modelaciones preliminares	53
7.1.2	Identificación de fases.....	54
7.1.3	Análisis cuantitativo por DRX	56
7.1.4	Microscopía SEM	58
7.1.5	Espectroscopía ATR-FTIR.....	59
7.1.6	Estabilidad de la plumbonacrita.....	60
7.2	Determinación de las constantes de solubilidad.	61
7.2.1	Discusión sobre la solubilidad de los hidroxicarbonatos de Pb ²⁺	66
7.3	Densidad de sitios superficiales, caras cristalinas y área superficial específica (bet) de goetita. corrección por microscopía cryo-tem.....	68

7.4	Titulaciones potenciométricas de electrolitos soporte y goetitas.....	71
7.4.1	Selección del electrodo de trabajo.....	71
7.4.2	Titulaciones homogéneas de NaNO_3	72
7.4.3	Curvas de carga para la goetita de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ($43 \text{ m}^2/\text{g}$ por BET) y determinación de su pznpc	75
7.4.4	Curvas de carga para la goetita de $128 \text{ m}^2/\text{g}$ ($86 \text{ m}^2/\text{g}$ por BET) y determinación de su pznpc	77
7.5	Determinación de las constantes empíricas de protonación y de electrolitos usando el modelo cd-music.....	78
7.6	Contornos de adsorción de plomo(II) en goetitas.....	87
7.7	Determinación de los complejos superficiales de plomo(II) y sus constantes de adsorción usando el modelo cd-music.....	88
7.7.1	Comprobación de las constantes de adsorción determinadas usando el modelo CD-MUSIC.....	91
7.8	Estudios adicionales y trabajo a futuro.....	92
7.8.1	Caracterización, curvas de carga de goetitas de ASE intermedia y determinación empírica de las constantes de protonación usando el modelo CD-MUSIC.....	92
7.8.2	Otros oxihidroxidos de hierro(III): titulación de ferrihidritas de diferente tamaño de partícula.....	93
8	CONCLUSIONES.....	95
9	BIBLIOGRAFÍA.....	96
10	APÉNDICE.....	102
	Técnica de filtrado de muestras a través de membranas de diálisis.....	102

1 RESUMEN

El plomo es un elemento tóxico biológicamente no esencial y cuyo ciclo biogeoquímico se ha visto afectado considerablemente por las actividades antropogénicas. Su movilidad en ambientes acuosos está determinada por dos grandes mecanismos generales: de solubilidad/precipitación, y de adsorción/desorción. Puede precipitar y formar una gran variedad de sólidos con los aniones mayoritarios, pero también puede formar fuertes complejos sobre las superficies de distintas fases minerales como óxidos y oxihidróxidos de hierro, aluminio, manganeso, etc. Sin embargo, la geoquímica acuosa esencial del plomo tiene serias brechas de conocimiento. En particular, se ha propuesto constantemente una fase sólida dudosa de $\text{Pb}(\text{OH})_2$, pero nunca ha sido identificada, y se han reportado diversas constantes de solubilidad muy variables que se han incorporado en las bases de datos de los diferentes programas de especiación geoquímica. La primera parte de este trabajo consistió en comprobar la existencia de este hidróxido y estudiar los otros sólidos de Pb^{2+} formados en condiciones abiertas a la atmósfera, y la validez de sus constantes de solubilidad. Demostramos que no se forma ninguna fase sólida de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ a ningún valor de pH, sino que se trata de la especie $\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, y que se obtienen valores experimentales de solubilidad de $\text{Pb}(\text{II})$ en sistemas acuosos menores comparados con los predichos por varios modelos de especiación geoquímica que incluyen la constante de solubilidad para la fase $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Las mediciones de solubilidad se hicieron en sistemas acuosos de perclorato y nitrato cuidadosamente diseñados y abiertos a la atmósfera. Los sólidos formados fueron identificados mediante difracción de rayos X y otras espectroscopías y se demostró que se forman dos fases de hidroxycarbonatos estrechamente relacionadas: hidrocerusita $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ y plumbonacrita $\text{Pb}_{10}(\text{OH})_6\text{O}(\text{CO}_3)_6$. En este estudio proporcionamos métodos novedosos, sencillos para obtener estos minerales en forma pura bajo condiciones ambientales estándar, mediante la variación de la identidad de la sal inicial de Pb^{2+} disuelta en agua, equilibrados con el CO_2 atmosférico y llevados a pH cercano al neutral con NaOH . Se encontró que los aniones perclorato estabilizan a la estructura de plumbonacrita por un periodo moderado de hasta 8 días, la cual se convierte progresiva y completamente en hidrocerusita; mientras que el anión nitrato promueve directamente la formación de hidrocerusita que es la fase termodinámicamente estable bajo el CO_2 atmosférico. Las mediciones precisas de solubilidad del Pb^{2+} , mediante la exclusión rigurosa de nanopartículas, permitieron la determinación de las constantes del producto de solubilidad de ambos minerales. Estas constantes corrigen los valores previos de la literatura para la hidrocerusita a un valor de aproximadamente 5 órdenes de magnitud menor ($\log K_{ps} = -24.14$), y en más de 24 órdenes de magnitud menor para la plumbonacrita ($\log K_{ps} = -65.92$), lo cual resulta en una competencia más cercana de ambos sólidos para precipitar y ayuda a explicar la metaestabilidad relativa de la plumbonacrita en el método de síntesis propuesto aquí.

En la segunda parte de este trabajo se estudió la interacción del Pb^{2+} con el oxihidróxido de hierro(III) goetita; inicialmente se determinaron las propiedades de carga superficial de la goetita mediante titulaciones potenciométricas a distintas fuerzas iónicas y posteriormente se realizaron estudios de adsorción del plomo.

La acidez superficial es una de las características esenciales de los minerales de carga variable como la goetita e influye considerablemente en su comportamiento de adsorción de iones. La determinación teórica de los valores de pK_a de los sitios reactivos superficiales de este mineral que son reactivos a protones se ha realizado en el pasado mediante modelación molecular

computacional o modelos de complejación superficial (SCM), pero estos no han producido valores confiables que describan el comportamiento de adsorción en la interfaz mineral/agua.

En este trabajo proponemos un enfoque empírico que arroja un conjunto único de valores de pKa y de constantes de asociación de los iones del electrolito que son distintos e individuales para cada uno de los dos sitios activos superficiales de la goetita: sitios de oxígeno mono o triplemente coordinados a Fe^{3+} superficiales. Esto se logró acotando los conjuntos de valores posibles de constantes que podían describir las curvas de carga protónica superficial para dos goetitas de muy distinta área superficial específica (ASE). Estas dos preparaciones de goetita presentan una distribución de caras cristalinas muy diferentes y por tanto, una densidad de sitios activos a protones diferente. Previamente se propuso un modelo de distribución de caras cristalinas de la goetita que fue modificado usando mediciones independientes de las contribuciones de cada cara empleando imágenes TEM de alta resolución a través del trabajo con un colaborador en EE. UU. Con estas observaciones, los valores de la densidad superficial de sitios para cada tipo de sitio reactivo pudieron calcularse usando los datos cristalográficos para cada cara cristalina presente, cuyos valores se dejaron fijos para subsecuentemente optimizar las cuatro constantes de afinidad realizando simulaciones con el modelo MUSIC.

Finalmente, dichas constantes se fijaron para a su vez optimizar las constantes termodinámicas de afinidad del Pb^{2+} utilizando una serie de contornos experimentales de pH de adsorción de Pb^{2+} sobre ambas goetitas, permitiendo así proponer la formación de dos complejos superficiales de Pb^{2+} sobre la goetita y la determinación de sus constantes termodinámicas de adsorción respectivas.

2 ABSTRACT

Lead is a biologically non-essential toxic metal whose biogeochemical cycle has been affected considerably by anthropogenic activities. Its mobility in aqueous environments is determined by its ability to form soluble complexes with organic matter, adsorbed complexes on Fe, Mn and Al oxide surfaces, and most of all a great variety of solids with major anions such as O^{2-} , hydroxyl, carbonate, sulfate, and nitrate. However, the essential aqueous geochemistry of lead has serious gaps of knowledge. In particular, a dubious $\text{Pb}(\text{OH})_2$ solid phase has been proposed, but never identified, and widely variable solubility product constant values have been reported and incorporated in the databases of the different geochemical speciation codes available. The first part of this work was to test the existence of this hydroxide phase and study the other Pb^{2+} solids formed in given conditions and the validity of their solubility constants. We showed that no solid phase of $\text{Pb}(\text{OH})_2$ is formed at any pH value, and that a lower experimental Pb^{2+} solubility in pure aqueous systems is obtained as compared to various speciation model predictions based on the reported solubility constant of this hydroxide phase. Solubility measurements were determined in carefully designed perchlorate and nitrate electrolyte systems. The solids formed were identified by X-ray diffraction and other spectroscopies and show that two closely-related hydroxy-carbonate phases may form: hydrocerussite and plumbonacrite. We provide here novel and very simple synthesis methods to obtain these minerals in pure form under ambient aqueous conditions, by varying the identity of the initial Pb^{2+} salt dissolved in water, equilibrated with atmospheric CO_2 and brought to circumneutral pH with NaOH. Perchlorate anions were found to stabilize the plumbonacrite structure for a moderate period below 8 days, which progressively converted completely to hydrocerussite; whereas nitrate promoted direct

precipitation of the more stable hydrocerussite. Accurate solubility measurements, which excluded solid Pb^{2+} nanoparticles, allowed determination of the solubility product constants of both minerals. These constants corrected previous literature values by more than five orders of magnitude lower for hydrocerussite ($\log K_{sp}=-24.14$) and by more than 24 orders of magnitude lower for plumbonacrite ($\log K_{sp}=-65.92$), which yields a close competition between both solids for precipitation and helps to explain the relative metastability achieved for plumbonacrite in the synthesis method proposed here.

The new solubility constant values will be very useful in providing better geochemical speciation modeling of Pb^{2+} behavior and point to the potential need to correct solubilities of other important Pb^{2+} geochemical carbonate phases, such as cerussite (PbCO_3). Plumbonacrite is predicted to be the stable solid under lower than ambient CO_2 concentrations, as would occur in closed CO_2 -deficient environments.

In the second part of the work we studied the interaction of Pb^{2+} with an Fe^{3+} oxyhydroxide, goethite. Firstly, characterizing the surface charge properties of the mineral and then performing adsorption studies.

Surface acidity is one of the essential characteristics of variable charge minerals such as goethite, and one which influences considerably their behavior towards adsorption of ions. Theoretical determination of surface pKa values for individual proton-reactive site types, through either molecular or surface complexation modelling (SCM), so far has not produced reliable pKa values for describing thermodynamic adsorption behavior at the mineral/water interface. Therefore, the pKa values of all proton-active sites present at mineral surfaces in MUSIC (MultiSite Complexation) SCM are typically equated to the experimental value of the overall point of zero net proton charge of the mineral.

In this work we propose an empirical approach that yields a unique set of individual and distinct pKa values and electrolyte binding constants for each proton-active surface group on goethite, i.e., for singly- and triply-coordinated oxygen sites. This was accomplished by constraining the potential sets of values that can describe proton surface charge curves of any individual goethite, by using two goethite preparations with widely different crystal face distributions, and thus, with considerably different site density values of both proton-active sites. A face distribution-site density model proposed previously for goethite was modified with independent measurements of face contributions through high-resolution TEM images. With these observed contributions the corresponding surface site density values for each site type were calculated using theoretical crystallographic data for each crystal face present, and subsequently used for MUSIC SCM.

When the set of individual pKa values and electrolyte binding constants for each proton-active surface group were obtained, a series of our own experimental lead(II) pH-adsorption edges were further used to perform MUSIC SCM, enabling us to propose the formation of two Pb^{2+} surface complexes on goethite and determination of their thermodynamic binding constants.

3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

Los minerales de plomo son importantes desde un punto de vista ambiental ya que en muchos casos determinan el transporte de este elemento desde las minas hacia la biósfera. La movilidad

del plomo en ambientes acuosos a menudo está controlada por una amplia variedad de minerales secundarios formados por aniones mayoritarios, tales como: óxido, hidroxilo, carbonato, sulfato y nitrato. Los minerales como la hidrocerusita $Pb_3(CO)_3(OH)_2$ y cerusita $PbCO_3$ son las fases de carbonatos de plomo más estables y comunes, pero con el fin de comprender y calcular mejor la solubilidad del plomo(II) en sistemas acuosos en periodos cortos de tiempo, se deben considerar las fases iniciales menos estables, tales como la plumbonacrita $Pb_{10}(OH)_6O(CO_3)_6$. El problema es que se han informado diversas constantes de solubilidad muy variables para estos compuestos que se han incorporado en las bases de datos de los diferentes programas de especiación geoquímica. La razón de esta variabilidad de constantes radicó en que se usaron distintos métodos para cuantificar el plomo soluble, en que las especies sólidas no fueron correctamente identificadas y que no se distinguió correctamente entre plomo total soluble y plomo libre. Este estudio permitirá comprobar y/o corregir los valores previos de la literatura, incorporándolos a las bases de datos de los programas de modelación termodinámica.

Una vez corregidos estos valores, se estudiará el comportamiento de adsorción del Pb^{2+} en la goetita, que es uno de los principales minerales de hierro que participan en el control de las especies contaminantes en el ambiente. Para comprender este comportamiento y posteriormente lograr simular termodinámicamente el comportamiento de adsorción de Pb^{2+} mediante un software especializado, es necesario estudiar de inicio el comportamiento de carga de la superficie de la goetita, pues es en ésta donde se llevarán a cabo los procesos de adsorción con el Pb^{2+} .

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVOS GENERALES

Investigar la geoquímica acuosa fundamental del Pb^{2+} , tanto identificando la identidad y las estructuras de los sólidos formados en condiciones ambientales y sus productos de solubilidad, como estudiando sus mecanismos de adsorción en goetitas de diferente área superficial específica (ASE).

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1) Para los siguientes sistemas acuosos de Pb^{2+} , determinar en función del pH y de la concentración total de Pb^{2+} las condiciones en que aparecen precipitados, determinar su identidad y sus productos de solubilidad:

a) ClO_4^- / CO_3^{2-} (sistema CO_2 abierto)

b) NO_3^- / CO_3^{2-} (sistema CO_2 abierto)

2) Obtención de las curvas de carga protónica para goetitas de diferente ASE usando titulaciones potenciométricas ácido-base.

- 3) Determinación empírica de las constantes de adsorción de protones en los dos tipos de sitios superficiales reactivos en goetita usando el modelo CD-MUSIC (Charge Distribution MultiSite Complexation Model).
- 4) Obtener distintos contornos de adsorción de Pb^{2+} en función del pH a diferentes concentraciones del catión metálico.
- 5) Determinación de las constantes termodinámicas de adsorción de Pb^{2+} con goetita usando el modelo CD-MUSIC.

4.3 HIPÓTESIS

- 1) El producto de solubilidad termodinámico de los sólidos formados del Pb^{2+} se podrá determinar identificando su identidad estructural y cuantificando la concentración total de Pb^{2+} acuoso al equilibrio.
- 2) Al agregar otros componentes como carbonato, y nitrato o perclorato, aparecerán sólidos multicomponentes y en intervalos diferentes de pH, que pueden mostrar regiones de traslape. Las fórmulas de los posibles sólidos a formarse son: $Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$ y $Pb(NO_3)_2 \cdot 5Pb(OH)_2$ en sistemas con nitratos. En presencia de carbonato se formarán los sólidos $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ (hidrocerusita) y $PbCO_3$ (cerusita).
- 3) Una vez corregidas o determinadas las constantes de solubilidad y de adsorción de Pb^{2+} en goetita, será posible realizar modelaciones termodinámicas que simulen correctamente los sistemas acuosos usados.
- 4) Aplicando un nuevo modelo con la proporción fija de caras cristalinas de cada goetita, será posible determinar las constantes de acidez de cada tipo de sitio reactivo, las cuales serán distintas y describirán el comportamiento ácido-base de la superficie de las goetitas de distinta área superficial específica.
- 5) Usando datos experimentales de adsorción de Pb^{2+} en goetita, las constantes de protonación calculadas y modelaciones termodinámicas con CD-MUSIC, será posible determinar las constantes de adsorción de este metal para los sitios superficiales mono coordinados de la goetita.

5 ANTECEDENTES

5.1 GENERALIDADES DEL PLOMO

Los ciclos biogeoquímicos locales y globales del plomo han sido fuertemente afectados por el hombre, probablemente más que los de cualquier otro elemento tóxico; de hecho, existen pocas áreas en la Tierra libres de plomo antropogénico (Boutron and Patterson, 1983). La toxicidad del plomo ya era conocida desde la antigüedad, pero ocurrieron grandes cambios en su ciclo con la

Revolución Industrial debido a la amplia distribución de sus fuentes (Waldron and Stoffen, 1974). Su uso aumentó progresivamente con el uso del automóvil, su utilización en las tuberías y plomería, pigmentos y pinturas, aditivos de gasolina, materiales de construcción y baterías ácidas con plomo. Actualmente el uso más grande es en baterías y en mucho menor medida los demás, principalmente en países con poca regulación (WHO, 2006).

Como resultado de estas actividades antropogénicas el plomo puede entrar en el ambiente en cualquier etapa, desde su extracción minera hasta su uso final, incluyendo durante el reciclaje; siendo capaz de contaminar cultivos, suelo, agua, comida, aire, etc. Una vez que el plomo se ha introducido a alguno de estos compartimentos es persistente y hay diversas rutas por las que puede ingresar en los humanos; las principales son inhalación e ingestión.

El plomo ocurre en dos estados de oxidación, II y IV. En la mayoría de los compuestos inorgánicos se encuentra como Pb (II). Existen más de 200 minerales de plomo conocidos, pero sólo 3 son significativos, galena (PbS), cerusita (PbCO₃) y anglesita (PbSO₄), y de estos tres la galena es usada para la extracción del plomo, ésta cristaliza a partir de magma derretido en fisuras volcánicas. El plomo también se encuentra junto con el zinc en la esfalerita [(Zn,Fe)S] y con cobre en la calcopirita [CuFeS₂], así como en la sustitución isomórfica de K, Sr, Ba y Ca y a veces Na en diferentes redes cristalinas de minerales (Albert, 1974; Cohen et al., 1976; David et al., 1983).

El plomo tiene varias propiedades como resistencia a la corrosión, absorción de ruido, absorción de radiación, antifricción y bajo punto de fusión, lo que lo hace útil como metal (Cohen et al., 1976). Un uso en disminución del plomo es en pinturas debido a su toxicidad. Algunos compuestos de plomo son usados en pigmentos como el plomo rojo Pb₃O₄ y plomo blanco 2PbCO₃.Pb(OH)₂. El Pb también ha sido usado en pinturas contra la corrosión, PbCrO₄ es un pigmento amarillo usado en la pintura amarilla para las calles y Ca₂PbO₄, PbMoO₄ y PbO empleados en pinturas para hierro galvanizado. El plomo también es usado en esmaltes cerámicos, en vidrio y como estabilizador de PVC.

El plomo tiene diferentes rutas ambientales, dependiendo de su ubicación y naturaleza (Figura 1). El medio principal para el transporte del plomo es el aire, debido a las partículas finas (<1 µm), que se generan especialmente por fuentes antropogénicas a altas temperaturas, y pueden viajar grandes distancias para después asentarse mediante deposición húmeda o seca. La residencia de dichas partículas en el aire varía de horas a días. La mayoría de las partículas de plomo depositadas en el suelo son retenidas y eventualmente se mezclan con la capa superficial. De este modo, el plomo entra directamente en la cadena alimentaria mediante animales que pastan y microorganismos del suelo (Jaworski et al., 1984). El plomo llega a los cuerpos de agua mediante la escorrentía, la erosión y la deposición directa desde el aire (Everard and Denny, 1985).

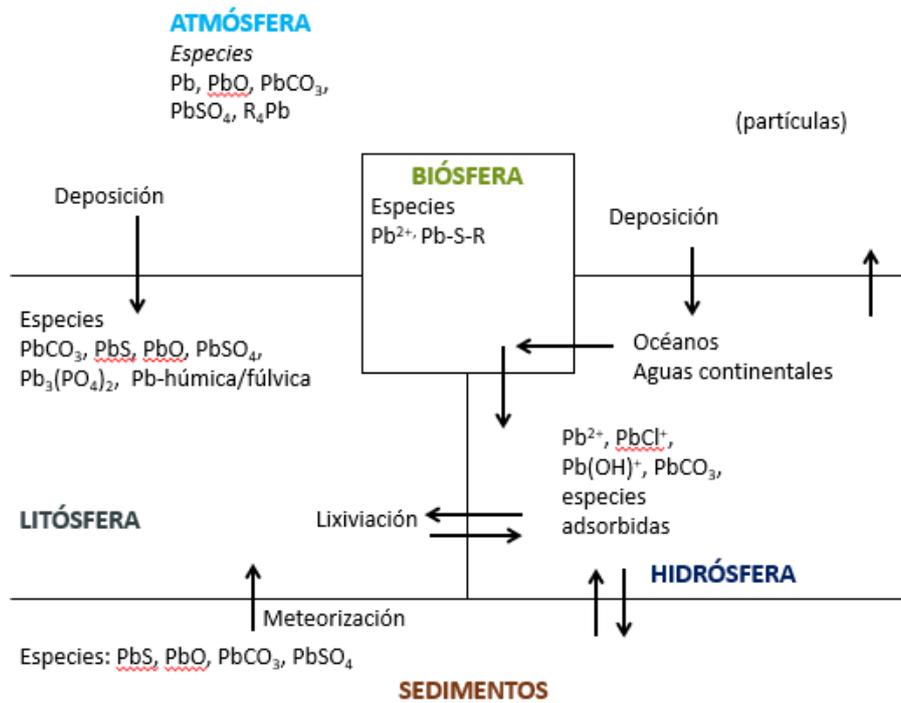


Figura 1. Ciclo biogeoquímico del plomo. (WHO, 2006; World Health Organization, 2006)

Sin embargo, no todo el plomo del suelo presenta el mismo grado de movilidad o biodisponibilidad. La distribución geoquímica del plomo depende del pH del suelo, de la mineralogía, de la textura, del contenido de materia orgánica y de la naturaleza de los compuestos de plomo, es decir de su especiación.

La geoquímica ambiental del plomo depende principalmente de tres factores: primero, la adsorción específica a varias fases sólidas, la precipitación de compuestos escasamente solubles o muy estables, y tercero, la formación de complejos estables o quelatos que resultan de la interacción con materia orgánica (Griffin and Au, 1977).

Por ejemplo, se ha encontrado que la adsorción de Pb^{2+} en óxido de manganeso sintético es hasta 40 veces mayor que en óxido de hierro y que el Pb^{2+} se adsorbe a este más fuertemente que cualquier otro metal estudiado (Co, Cu, Mn, Ni y Zn) (McKenzie, 1980) y que la adsorción del Pb en los suelos y arcillas minerales se ajusta a las isotermas de Langmuir o Freundlich a lo largo de un intervalo amplio de pH (Soldatini et al., 1977). Existen tres posibles mecanismos que contribuyen a la unión del Pb a los óxidos de manganeso: el primero es la adsorción específica fuerte: segundo, una especial afinidad a estos óxidos, así como se ha encontrado para el Co (McKenzie, 1970, 1975); y tercero, la formación de algunos minerales específicos Pb-Mn como la coronadita $[Pb(Mn^{4+}Mn^{2+})_8O_{16}]$. La presencia de materia orgánica en el suelo también tiene implicaciones importantes en la adsorción del Pb, ésta puede inmovilizar al Pb mediante reacciones específicas de adsorción, mientras que a su vez la movilidad del Pb también puede ser facilitada mediante su complejación con materia orgánica disuelta o ácidos fúlvicos (Liu and Gonzalez, 1999; Pinheiro et al., 1999). Se ha encontrado que la adsorción del Pb en el $\alpha-Al_2O_3$ se lleva a cabo mediante diferentes mecanismos. En general, la cinética de adsorción del Pb exhibe un comportamiento bifásico. Una reacción inicial rápida es seguida de una reacción lenta. Esta reacción lenta no es causada por la precipitación en la superficie de Pb, tal vez sea ocasionada

por la difusión hacia los sitios internos que tiene una velocidad de reacción lenta, también puede ser ocasionada por la formación de nuevos sitios de adsorción debido a la transformación lenta del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en una fase sólida menos reactiva. La fase inicial rápida es causada por reacciones químicas en sitios superficiales accesibles (Strawn et al., 1998). Los fosfatos de plomo han demostrado ser formas ambientales muy estables del plomo con baja solubilidad, un atributo que es muy usado en remediación de suelos contaminados con Pb.

5.2 ESPECIACIÓN ACUOSA DEL PLOMO Y SÓLIDOS DE PLOMO(II) A TEMPERATURA AMBIENTE

La especiación química de un elemento en agua es importante debido a su comportamiento químico en el ambiente. También nos da información de la movilidad y, por lo tanto, de la disponibilidad del metal para los seres vivos y su toxicidad potencial. Los factores que influyen en la especiación de los elementos pesados en agua son: la solubilidad de los compuestos de dichos elementos, el estado de oxidación de los elementos, la disponibilidad de agentes complejantes, la formación de complejos, la formación de pares iónicos, adsorción y desorción de materia particulada, las condiciones redox y de pH del ambiente y los procesos bioquímicos.

Se ha reportado previamente que las especies inorgánicas acuosas de plomo existentes en agua dulce y agua marina son: PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, PbCl^+ , PbCl_2 , PbOH^+ y $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Sólo en condiciones ácidas y baja concentración de cloruro es posible la existencia de Pb^{2+} en cantidades considerables. La mayoría de los estudios coinciden en que las especies predominantes en agua marina son los carbonatos con 40%-80%, seguido de las especies con cloruro, 25%. En agua dulce parece ser que las especies acuosas dominantes son los carbonatos, cerca del 90% (David et al., 1983). Las sales de cloruro y bromuro son ligeramente solubles en agua, sin embargo, los carbonatos e hidróxidos son casi insolubles.

El Pb^{2+} se hidroliza a valores bajos de pH y presenta muchas reacciones de hidrólisis. Arriba de pH 9, es importante la formación de la especie acuosa $\text{Pb}(\text{OH})_2$, mientras que el $\text{Pb}(\text{OH})^+$ predomina entre pH 6 y pH 10. El contenido de carbonato en los suelos desempeña un papel importante en el control del comportamiento del Pb. En suelos no calcáreos, la solubilidad del plomo está controlada por diferentes especies de hidróxidos de plomo y fosfatos, tales como: $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{PbO}(\text{PO}_4)_2$ o $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, dependiendo del pH. En suelos calcáreos, cuando se incrementa el pH, es posible la formación de ortofosfato de plomo, hidroxipiromorfita, fosfato de tetraplomo, así como PbCO_3 (Elkhatib et al., 1991). Sin embargo, la presencia y solubilidad del $\text{Pb}(\text{OH})_2$ se ha inferido a partir de datos de otros metales pesados, no directamente (Baes and Mesmer, 1976).

La presencia de óxidos de hierro y manganeso ejerce un papel predominante en la adsorción del plomo en suelos. Para entender claramente los procesos geoquímicos del Pb^{2+} , incluyendo los de adsorción del Pb^{2+} a óxidos de hierro, aluminio y manganeso, es necesario conocer la geoquímica acuosa fundamental del plomo. Sin embargo, se han encontrado inconsistencias considerables, principalmente en la identidad de las especies sólidas de plomo que aparecen al equilibrio en presencia de oxhidrilos y de oxianiones mayores, así como en sus constantes de solubilidad.

En la literatura se encuentran valores de solubilidad reportados para la especie sólida $\text{Pb}(\text{OH})_2$, pero no existe ningún reporte de la existencia de este compuesto, el cual ha sido predicho por

extrapolación del comportamiento de otros metales pesados (Baes and Mesmer, 1976), por lo que parece haber una confusión en muchas bases de datos termodinámicos que contienen este compuesto y su producto de solubilidad, pero no incluyen por ejemplo a los nitratos básicos que se conoce existen (Krivovichev, 2001).

Estas constantes para los nitratos de plomo básicos varían cuando son calculadas mediante modelos termodinámicos o experimentalmente; por ejemplo, con el modelo MINEQL+ se obtiene una solubilidad mucho menor para un sistema que contiene Pb^{2+} , NO_3^- y Na^+ que cuando proviene de datos experimentales.

La información en la literatura relacionada con las especies de plomo que se generan en disolución, como los nitratos básicos de plomo, es reducida y existe muy poco publicado acerca de los productos de solubilidad de estas fases. Se ha reportado la existencia de un gran número de nitratos de plomo básicos, cada uno con composición diferente, pero no hay acuerdo entre los pocos estudios (antiguos) realizados (Pauley and Testerman, 1954).

Un problema en deducir las especies de un elemento presentes en disolución es la disponibilidad de constantes de estabilidad confiables. Las estimaciones en la literatura de la especiación del plomo en agua difieren porque se han usado diferentes datos para su cálculo; existen estudios que han tratado de resolver este problema como Pauley and Testerman (1954) pero su trabajo cae en contradicciones con otros autores. Ellos proponen que en un sistema compuesto por NaOH 1N y $Pb(NO_3)_2$ 0.1 N las especies formadas serán $Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$ y $Pb(NO_3)_2 \cdot 5Pb(OH)_2$ y descartan completamente la presencia de $Pb(OH)_2$ aún mucho más allá del punto de equivalencia. Mientras que Burton et al. (1940), propone fórmulas empíricas diferentes y la presencia de $Pb(OH)_2$. También se han realizado estudios más recientes acerca de la especiación química del Pb^{2+} en agua (Liu and Liu, 2003) usando disoluciones de nitrato de plomo y cloruro de sodio y se trataron de construir y explicar diagramas de distribución de especies usando constantes previamente reportadas. Un problema de este estudio es, además de la discrepancia de las constantes ya reportadas, que se usaron cloruros como electrolito, ignorándose que se forman tanto complejos fuertes, como sólidos con este anión. Además, no se realizó ninguna identificación mineralógica de los sólidos formados en disolución y por lo tanto podría incluirse especies en estos diagramas de especiación que en realidad no existen.

Parte fundamental de la justificación de este proyecto de investigación es la discrepancia de las constantes de solubilidad reportadas en la literatura para la especie $Pb(OH)_2$, por lo tanto se realizó un recopilación bibliográfica y de diferentes bases de datos de distintos programas de modelación termodinámica (Tabla 1). Para el sólido $Pb(OH)_2$ se encuentra recurrentemente el valor de $\log k$ 8.15, pero algunos otros autores como Morel and Hering (1993) reportan un valor de 12.69. Esta diferencia de cuatro órdenes de magnitud en una constante puede traer consigo resultados muy diferentes cuando se realizan estudios de especiación química en disolución acuosa y predecir valores erróneos en la solubilidad del Pb^{2+} .

Fuente	log k			
	$Pb(OH)_2$	Hidrocercusita $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	Cerucita $PbCO_3$	Plumbonacrita $Pb_{10}(OH)_6O(CO_3)_6$
MINEQL 2003	8.15	-18.77	-13.13	-8.76
MINTEQ 2003	8.15	-18.76	-13.2	-8.76
HYDRAQL	12.72	No incluida	No incluida	No incluida

Lide, D. R., 1997	8.155	No incluida	No incluida	No incluida
Morel, M. 1993	12.69	No incluida	No incluida	No incluida
PHREEQC 2003	8.15	No incluida	No incluida	No incluida
WATEQ4F 2003	8.15	-17.46	-13.3	No incluida

Tabla 1. Constantes de solubilidad para diferentes sólidos de plomo a partir de diferentes fuentes bibliográficas o bases de datos.

Adicionalmente, se hizo una recopilación de las constantes de solubilidad de otros sólidos de plomo cuya formación se predice en los modelos termodinámicos, como la hidrocerusita y la cerusita. La formación de la plumbonacrita no se predice en ningún programa de especiación termodinámica bajo ninguna condición de concentración de plomo usada, fuerza iónica o pH (se discutirá este caso en los apartados siguientes y se mostrará por qué se menciona particularmente).

5.3 MODELACIONES TERMODINÁMICAS CON MINEQL+ 4.5 Y VISUAL MINTEQ

El programa computacional, llamado MINEQL+ versión 4.5, es un software generalizado de modelación del equilibrio químico, el cual incluye opciones de modelación en procesos acuosos como la disolución-precipitación de un compuesto químico, titulación a un pH fijo, titulación ácido base o una reacción de óxido reducción, así como procesos de adsorción en superficies minerales o materia orgánica, permitiendo así la predicción de la especiación de un sistema definido por las concentraciones totales de sus componentes, tanto de especies acuosas, como precipitadas y adsorbidas (Schecher and McAvoy, 1992).

El programa usa constantes de equilibrio para las reacciones relevantes, para así encontrar la solución del sistema de ecuaciones que define al sistema planteado. El programa asigna un valor a las concentraciones en solución de las especies presentes para iniciar la iteración. Durante las subsecuentes iteraciones la solución es optimizada hasta que el balance de masas para cada componente esté satisfecho. Cuando están presentes sólidos, las especies en solución deben estar en equilibrio con la fase(s) de sólido presente. En este caso, el balance de masas para todos los componentes debe estar especificado y no puede exceder los productos de solubilidad.

Visual MINTEQ (Gustaffson, 2000) es un programa informático de especiación química fue lanzado por primera vez en el año 2000 como una interfase para Windows, sustituyendo a MINTEQA2 que sólo funcionaba en MS-DOS. La versión original de este modelo (llamado MINTEQ) fue desarrollada a inicios de 1980 en el Laboratorio Battelle Pacific Northwest (Felmy et al., 1984) en cooperación con el Departamento de Energía y la Agencia de Protección al Ambiente de EUA (USEPA).

Visual MINTEQ es un programa de modelación termodinámica que nos permite, al igual que MINEQL+, plantear un sistema de especies químicas determinado y con base en sus constantes termodinámicas, obtener la especiación al equilibrio del sistema, tanto de las especies solubles, como acuosas o los sólidos formados. Además, cuenta con seis modelos de complejación superficial: el modelo básico de Stern, el modelo de triple capa y los modelos no electrostáticos.

5.4 TÉCNICAS BÁSICAS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL

5.4.1 Difracción de rayos x

Esta técnica es la herramienta principal para la identificación de minerales del suelo o de la estructura cristalina de cualquier compuesto químico sólido. Proporciona la ubicación de los átomos en tres dimensiones, el arreglo repetitivo de los átomos (denominado celda unitaria) y así lograr identificar cada estructura, única para cada mineral; así como cada estructura cristalina es única, cada patrón de difracción de rayos x es distinto. El principio básico de esta técnica es bombardear un alambre de un metal (comúnmente Cu) con electrones, provocando la excitación de electrones a capas más externas y posteriormente, al regresar a su órbita basal, la energía que se desprende es en forma de rayos x. Una vez que los rayos son producidos, estos se enfocan en la muestra. Algunos de estos rayos pasan a través de la muestra mientras que otros son difractados o dispersados por los átomos del mineral, cuando estos rayos inciden en la muestra hacen vibrar a los electrones, los cuales emiten radiación electromagnética en todas direcciones, la cual es captada por un detector y procesada aplicando la ley de Bragg y usando la longitud de onda específica del alambre usado para la emisión de rayos x. De esta manera se pueden calcular las distancias entre los planos.

5.4.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

FTIR significa infrarrojo por transformada de Fourier y es el método preferido para la espectroscopía de infrarrojos. Cuando la radiación de IR alcanza una muestra, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa (se transmite). Esta determinada energía provoca la vibración de los enlaces en las moléculas a través de mecanismos específicos. La señal resultante en el detector es un espectro que representa la “huella” molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopía de infrarrojos se debe a que distintas estructuras químicas producen distintas huellas espectrales. Esta técnica puede ser utilizada para identificar o cuantificar el material (Bradley, 2018). Existen distintos métodos para esta técnica: transmisión, reflectancia total atenuada (ATR), reflexión y reflectancia; cada uno puede ser usado para obtener distinta información del compuesto; por ejemplo, en la transmisión pueden identificarse los grupos funcionales presentes en una muestra, mientras que con ATR pueden identificarse especies adsorbidas en la superficie de un sólido, así como los grupos funcionales presentes.

5.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En esta técnica, los electrones de un láser muy fino son enfocados y dirigidos por toda la superficie de una muestra. Los electrones que son reflejados por la superficie y los electrones secundarios emitidos son detectados y proporcionan un mapa de la topografía de la muestra, tales como: catalizadores, minerales y polímeros. Es muy útil pues proporciona información del tamaño de partícula, morfología cristalina, dominios magnéticos y defectos superficiales. Se puede usar un rango grande de magnificaciones para alcanzar hasta cerca de 2 nm. En ocasiones las muestras necesitan ser cubiertas de oro o grafito para evitar que la superficie se cargue (Smart and Moore, 2005).

5.4.4 Polarografía

La polarografía es una subclase de la voltimetría en la cual el electrodo de trabajo es un electrodo de goteo de mercurio (DME). Debido a las propiedades de este electrodo, particularmente que su superficie se renueva al caer cada gota y su amplio potencial catódico, el método de polarografía ha sido ampliamente usado para la determinación de muchas especies reducibles. La técnica clásica fue inventada por J. Heyrovsky en 1922.

La señal de excitación que se usa en la polarografía convencional es una rampa de potencial creciente, el potencial inicial se selecciona en un punto en que la reacción no haya empezado. Luego se hace un barrido de potencial catódico mientras la corriente es medida. La corriente es proporcional a la pendiente del perfil de concentración/distancia. La reducción del analito comienza cuando el potencial es suficientemente negativo, el gradiente de concentración aumenta y la corriente rápidamente se incrementa a su valor límite (difusión controlada). Una vez alcanzada esta meseta, cualquier analito que llegue a la superficie del electrodo, inmediatamente sufre una reacción de transferencia de electrones y se alcanza la máxima velocidad de difusión, el resultado es una gráfica polarográfica, en donde la oscilación de la corriente refleja el crecimiento y caída de cada gota.

La técnica de medición específica de polarografía usada para la lectura de Pb^{2+} en este trabajo fue la voltimetría Diferencial de Pulsos (DPV), que es un tipo de técnica útil cuando se miden niveles traza de especies inorgánica y orgánicas. En este tipo de voltimetría se aplican pulsos de una magnitud definida a la rampa lineal de potencial en un momento determinado justo antes de que la gota caiga. La corriente se mide dos veces, justo antes de la aplicación del pulso y nuevamente al final del pulso (después de 40 ms cuando la corriente ha decaído). La primera corriente se sustrae de la segunda y esta diferencia se grafica contra el potencial. El resultado es un voltamperograma de picos de corriente cuya altura es proporcional a la concentración del analito. El potencial máximo puede ser usado para identificar a la especie, pues ocurre cerca de su potencial medio de onda.

Cuando la concentración de los elementos traza es muy baja (del orden de ppb) puede usarse el método de voltimetría de redisolución anódica. En este caso los metales son preconcentrados mediante electrodeposición en una pequeña gota de mercurio (gota colgante de mercurio, HDME). La preconcentración se realiza mediante una deposición catódica a un tiempo y potencial controlados. La deposición usualmente se lleva a cabo de 0.3 a 0.5 V más negativo que el potencial E° para la especie iónica metálica menos reducible a ser determinada. Los iones metálicos llegan al electrodo por difusión y convección donde son reducidos y concentrados en forma de amalgamas. Después del tiempo de deposición, la agitación se detiene y el potencial anódico es aplicado, ya sea linealmente o en pulsos definidos (Wang, 2000).

5.4.5 Análisis de área superficial específica BET

Esta técnica es fundamental y es la más usada para determinar el área superficial específica (ASE) de sólidos y se basa en la teoría desarrollada por Brunauer-Emmett-Teller (BET). El ASE de un polvo es determinada mediante la adsorción física de un gas en la superficie del sólido y calculando la cantidad adsorbida en una monocapa en la superficie. El gas usado es generalmente nitrógeno a una temperatura cercana a 77K. Esta adsorción física resulta de las

fuerzas débiles (van der Waals) entre el adsorbato (gas) y la superficie del sólido. El volumen de gas absorbido puede ser medido mediante un procedimiento volumétrico de flujo continuo.

Antes de iniciar el proceso de adsorción de nitrógeno, la muestra debe tener un tratamiento previo de desgasificación, en este se remueven todos los líquidos (agua) y gases que puedan haberse adsorbido a la superficie durante la manipulación, obtención, extracción o síntesis. Si no se logra una adecuada desgasificación, el ASE podría verse reducida o ser aparentemente variable en cada repetición, ya que parte de la superficie seguirá cubierta con otros gases. Por este motivo, las condiciones de desgasificación son críticas para obtener con precisión y exactitud el ASE. La desgasificación puede realizarse por distintos métodos: con vacío, purgando el sólido con un gas no reactivo, o realizando un proceso de desorción-adsorción cíclico. En cualquiera de los casos, es muy común aplicar temperatura alta para aumentar la velocidad de desorción de los contaminantes/interferentes que se encuentran en la superficie; se debe tener cuidado cuando se realiza la desgasificación elevando la temperatura, para evitar afectar la naturaleza o integridad de la muestra (Allen, 1997). Para muestras ambientales, esta no debe sobrepasar los 110 °C.

5.5 ESTRUCTURA DE LA GOETITA

Los óxidos de hierro son minerales de alta área superficial muy abundantes en la naturaleza, tanto en aguas naturales como en los suelos; se presentan también como capas sobre otros minerales, en fase coloidal y tienen gran capacidad para atrapar iones de metales disueltos como Pb^{2+} mediante reacciones de adsorción. Muchos estudios han sugerido que la adsorción de Pb^{2+} en los óxidos de hierro puede ser un control importante en los tiempos de residencia y la dispersión del Pb^{2+} (el estado de oxidación más estable de este metal en aguas naturales) en ambientes contaminados (Bargar et al., 1997).

La goetita es un compuesto de hierro(III) (α -FeOOH) que es muy abundante en la naturaleza y que es un componente principal de muchos minerales, sedimentos y suelos (Cornell and Schwertmann, 2003); es el oxihidróxido de hierro termodinámicamente más estable en la naturaleza en ambientes templados y húmedos, y tiene muy baja solubilidad; es una fase relativamente poco cristalina con muchos defectos en su estructura lo que le proporciona una alta reactividad superficial. Además la goetita se puede presentar en partículas nanométricas o micrométricas, ya sea naturales o sintéticas; el área superficial específica de la goetita puede variar entre 10 y 132 m^2/g dependiendo del ambiente o el medio de síntesis (Strauss et al., 1997). La goetita puede ser encontrada tanto en regiones húmedas como áridas y también aparece como subproducto de varias reacciones de intemperismo mineral de minerales que contienen hierro (Kemp, 1985). En 2003 (Cornell and Schwertmann) confirmaron la estructura de la goetita como un empaquetamiento hexagonal de aniones O^{2-} y OH^- con Fe^{3+} en el centro del octaedro. Los dos octaedros formaban cadenas dobles compartiendo los bordes paralelamente a la dirección (001) (Figura 2).

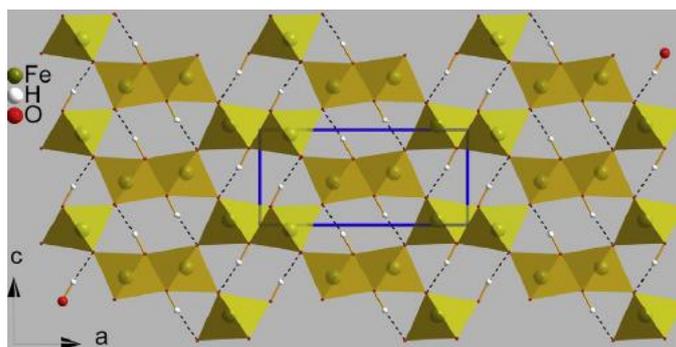
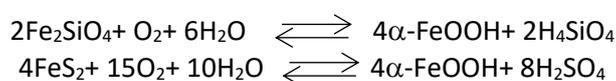


Figura 2. Representación con poliedros de la goetita por Liu et al. (2014). El cuadro azul representa la celda unitaria y las líneas punteadas puentes de hidrógeno.

La goetita puede ser encontrada en la pedósfera, hidrósfera y la biósfera como resultado del intemperismo físico, químico o biológico, en la naturaleza el mecanismo puede describirse de la siguiente manera (Schwertmann and Cornell, 2000).



5.6 ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD SUPERFICIAL DE LA GOETITA: MODELO DE DISTRIBUCIÓN DE CARAS

La estructura y reactividad de la goetita se ha investigado extensamente usando varias técnicas directas e indirectas como IR, análisis térmico, microscopía, teoría funcional de densidad (DFT) y otros modelos de adsorción (Boily et al., 2001; Villalobos et al., 2003; Ghose et al., 2010; Rustad and Boily, 2010; Boily, 2012).

La abundancia de la goetita y específicamente sus propiedades fisicoquímicas ha determinado el rol específico de este mineral en la naturaleza; se ha documentado ya extensamente que la goetita puede regular la movilidad y la transformación de varias especies en un ecosistema; por ejemplo, la absorción de nutrientes en plantas, el transporte de pesticidas y otros contaminantes del suelo a los sistemas acuáticos (Simonetti et al., 2007).

Desde 1930 muchos autores han publicado reportes sobre la estructura de la goetita; Goldshtaub resolvió la estructura cristalina en 1932 y Sampson reportó los parámetros de red cristalina de un cristal natural y uno sintético de goetita en 1969 (Goldshtaub, 1932; Sampson, 1969). En 1974 (Russell et al.) probaron que la goetita tenía tres tipos de hidroxilos superficiales, como se muestra en la figura 2 y posteriormente se presentaron más detalles de esto en la literatura. Posteriormente, Hiemstra et al. (1989) postularon que no sólo el ASE influye la capacidad de adsorción sino también el número de grupos hidroxilo o sitios efectivos de adsorción.

La densidad superficial de sitios es otro factor de adsorción que ha sido muy estudiado y nuestro grupo de trabajo ha sido pionero en estudiar este fenómeno en una serie extensa de trabajos (Villalobos et al., 2003; Villalobos and Perez-Gallegos, 2008; Villalobos et al., 2009; Salazar-Camacho and Villalobos, 2010).

De inicio, Villalobos (2003) presentó evidencia experimental de la existencia de una relación inversa entre la capacidad de sorción de protones y carbonato (normalizada por área) y el área superficial específica de tres preparaciones distintas de goetitas sintéticas cuya ASE tenía una diferencia de un factor de dos. Esto se explicó asumiendo una densidad de sitios reactivos variable en una relación directa a la capacidad de adsorción de carbonato por sitio. En este trabajo también se realizó la modelación exitosa de la adsorción de carbonato en goetita usando el modelo de la Triple Capa. Posteriormente en el 2008 (Villalobos and Perez-Gallegos) aportaron evidencia experimental y dieron una explicación unificada del comportamiento anómalo de la reactividad de la goetita y su ASE usando la capacidad de adsorción y no la afinidad de adsorción. Investigaron el comportamiento de adsorción de tres goetitas distintas cuyas ASE variaba de 50 a 94 m²/g y analizaron un set de datos grande de valores de adsorción de aniones y de carga protónica ya publicados por otros autores. Las especies elegidas fueron cromatos, cuya capacidad máxima de adsorción fue de 3.1 a 9.7 sitios/nm², inversamente al ASE de las goetitas, corroborando lo publicado en Villalobos (2003). Se encontró congruencia usando estos valores de densidad de sitios con la adsorción de oxianiones y de Pb²⁺ y se concluyó que: la adsorción de iones ocurría en los sitios monocoordinados y bicoordinados y se encontró una predominancia de las caras (210) y (010) que explicaban la alta reactividad de las goetitas de baja ASE. Estos resultados implicaban que el comportamiento macroscópico de adsorción de la goetita podría ser predicho sin necesidad de investigar a detalle la estructura de cada goetita en cuestión.

En el año 2009, Villalobos y colaboradores realizaron un modelo macroscópico que explicaba la diferente reactividad de las goetitas cuando los datos de adsorción eran normalizados por ASE (Villalobos et al., 2009). Se creó un modelo simplificado de distribución de caras cristalinas para cada una de las preparaciones de goetitas y que, en combinación con datos de adsorción máxima de cromato permitieron un análisis cristalográfico de densidad de sitios. Adicionalmente se acopló un modelo de complejación superficial al modelo anterior del 2003 (Villalobos et al.) y se pudieron calcular las constantes de afinidad para protones, cationes y aniones en los sitios superficiales sencillos, dobles y triples.

El problema de los modelos cristalográficos anteriores de la goetita radicaba en que se usaba un modelo simplificado que ignoraba la contribución de las caras de los extremos, es decir, se ignoraba la rugosidad de los cristales y de esta manera, se subestimaba la densidad de sitios reactivos en la goetita Figura 3.

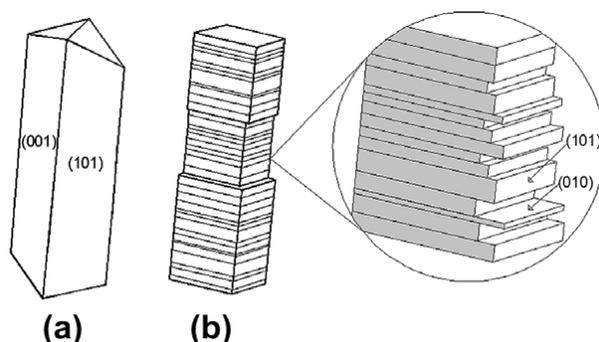


Figura 3. Ilustración del modelo simplificado de la distribución de caras para (a) una goetita ideal de ASE alta ignorando las caras de los bordes y (b) una goetita de baja ASE mostrando la rugosidad mediante una distribución variable de caras (1 0 1)/(0 1 0).

El modelo de Villalobos (2009) fue capaz de describir el comportamiento de adsorción de carbonato, cromato y Pb²⁺ en tres diferentes goetitas de ASE 50, 70 y 94 m²/g usando las mismas

constantes de afinidad. Los resultados sugirieron que la goetita de alta ASE se describía por una combinación de las caras (101) y (001) con sitios reactivos monocoordinados y tricoordinados (ya antes propuesto por Hiemstra et. al 1999); mientras que para la goetita de baja ASE se requería la adición de las caras (010) y/o (210) con sitios reactivos monocoordinados y bicoordinados.

Para complementar y probar el modelo propuesto en el 2009 (Villalobos et al.) se realizó otro estudio que describía cuantitativamente la adsorción de arseniato en distintas preparaciones de goetita en función del pH y de la fuerza iónica (Salazar-Camacho et al. 2010). Este nuevo modelo combinaba la distribución cristalográfica de caras y la distribución de sitios reactivos con principios del modelo de triple capa (TLM) y de CD-MUSIC; se encontró que era auto consistente con los datos obtenidos previamente de adsorción de protones, electrolitos y otros iones. Este modelo consideró a las goetitas mayores a 80 m²/g como ideales, compuestas de un 70% de cara (101) y 30% de cara (001), resultando en una densidad de sitios de 3.125 sitios/nm² tanto para >FeOH como para >Fe₃OH. Para las goetitas por debajo de 80 m²/g se consideró un aumento progresivo de la proporción de las caras (010)/(101), ya que la cara (010) muestra una mayor densidad de sitios del grupo >FeOH .

A pesar de todos estos modelos y estudios previos durante décadas de investigación, una de las interrogantes principales de la reactividad superficial de las goetitas seguía sin responderse. Cuando se realizan preparaciones típicas de goetitas siguiendo los métodos clásicos de Atkinson (Atkinson et al., 1967; Schwertmann and Cornell, 2000; Villacís-García et al., 2015), estos producen tanto partículas micrométricas como nanométricas; cuando se realizan experimentos de adsorción con estos sólidos, las partículas más grandes exhibían mayor adsorción que las más pequeñas al normalizarlas por el ASE (determinada por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando preparaciones secas)(Hiemstra and Van Riemsdijk, 1996, 2000; Villalobos et al., 2003; Villalobos et al., 2009). Este comportamiento anómalo ocurre a pesar de que las partículas de la goetita (reportadas como aciculares) aparentemente se mantienen inalteradas para cada tamaño de ASE y, por tanto, yendo en contra de la descripción termodinámica del comportamiento de adsorción de la goetita.

Rubasinghege et al. (2012) sugirieron una explicación cualitativa a este fenómeno, argumentando que las partículas de goetita nanométricas son más propensas a agregarse que las partículas micrométricas cuando se encuentran en suspensiones acuosas, resultando en una gran oclusión de la superficie. Partiendo de esta explicación, tampoco es claro si las partículas secas, a partir de las cuales se mide el área BET mostrarán un comportamiento de agregación incluso mayor, afectando así la capacidad de adsorción.

5.6.1 Determinación del área superficial y sitios reactivos mediante BET y microscopía: nuevo modelo de distribución de caras.

Livi et al. (2017) desarrollaron, en conjunto con nuestro grupo de trabajo, una expansión y cuantificación de los parámetros en los que se basa el modelo realizado por Salazar Camacho y Villalobos en (2010), es decir, determinaron directamente, mediante técnicas de microscopía electrónica de alta resolución, los posibles efectos de muchos parámetros (tamaño, forma, hábito cristalino, estructura superficial, gravedad específica y estado de agregación) de partículas de goetita que difieren considerablemente en tamaño cristalino, para medir las

contribuciones que estas tienen en la reactividad y de esta manera se corrigieron los valores de densidad de sitios parada cada goetita bajo condiciones acuosas (reales), lo cual aumentó la precisión de los resultados. Para esto, sintetizaron diversas goetitas de ASE BET entre 40 y 101 m²/g, de las cuales se seleccionaron los dos extremos para trabajar.

Los efectos de variar los parámetros físicos de los cristales pudieron ser estimados creando modelos cristalinos basados en observaciones de microscopía electrónica; específicamente, si se analizan cuidadosamente las caras terminales o de los bordes a una escala nanométrica o micrométrica, podría resultar en una distribución de reactividad superficial muy distinta si estas caras tienen diferente densidad de sitios reactivos. Además de esto, también se consideró una diferente proporción de caras terminales en macroescala, lo que también podía alterar la densidad de sitios. Como ya se había propuesto con anterioridad (Villalobos et al., 2009; Livi et al., 2013) en estudios de goetita y de rutilo, la rugosidad del mineral o “escalones” de las caras eran un factor fundamental a considerar, ya que estos escalones pueden contar como superficies diferentes a la principal y por lo tanto como sitios reactivos adicionales y cambiar la capacidad de adsorción. Finalmente, el otro factor que se consideró en Livi et al. (2017) fue la oclusión de las caras cristalinas debido a la agregación o agregados preferenciales durante los experimentos de adsorción en suspensión acuosa o durante mediciones de ASE BET en muestras secas, lo cual afectaría tanto la capacidad máxima de adsorción (y por lo tanto la determinación de sitios reactivos) como el ASE.

El método típico para determinar el ASE de polvos es el método BET, el cual requiere que la muestra sea secada antes de que se libere el nitrógeno gaseoso para ser adsorbido en la superficie de los cristales. En muchas muestras nanométricas de partículas el ASE efectiva se reduce al secar las muestras; incluso, diferentes métodos de secado promueven distintos tipos de agregación (por ejemplo: liofilizado, secado al aire o en horno). En el estudio de Livi et al. (2017) también se estudiaron los efectos del secado en horno en la agregación de las muestras y cómo afectaba su área BET.

Una alternativa a la medición del ASE BET es la microscopía electrónica de transmisión (TEM), que puede ser usada para medir el tamaño promedio de cristal y el hábito cristalino de las goetitas y así producir un modelo de área superficial y de densidad de sitios. La técnica de TEM también es capaz de identificar cuando ocurre agregación o agregación preferencial de los cristales después de secar para medir por BET. En su artículo, Livi y colaboradores emplearon una técnica novedosa llamada Cryo-TEM, la cual es capaz de congelar la muestra en el estado de agregación de los cristales cuando se encuentran en suspensión y así comparar los resultados con las mediciones en seco, y así a su vez saber si hay algún cambio en la orientación y agregación cristalina.

Adicionalmente a la microscopía TEM convencional se puede usar la tomografía electrónica (ET) (Weyland and Midgley, 2015) la cual produce reconstrucciones 3D de alta resolución de partículas nanométricas y micrométricas que pueden permitir la identificación de caras cristalinas y su superficie. Para la escala nanométrica, la rugosidad superficial pudo ser estimada mediante espectroscopía de transmisión electrónica de barrido (STEM) y TEM de alta resolución (HRTEM). Mediante la combinación de esas dos técnicas se puede observar la goetita a través de su dirección (001) y obtener una interpretación correcta de la orientación de los escalones en la superficie y así obtener un modelo acertado de la superficie de goetitas de distintas ASE y esclarecer las razones de su distinto comportamiento de adsorción. Es decir, obtener las proporciones específicas de las dos caras cristalinas que prevalecen, para cada preparación de goetita.

En el trabajo de Livi et al. (2017) se determinó, mediante BET y basados en experimentos de adsorción máxima de Cr(VI), que las dos muestras de goetita usadas tenían densidades de sitios muy distintas. El área superficial específica del modelo, generada a partir de observaciones TEM mostró que, basándose en la forma y tamaño, debería haber poca diferencia en sus capacidades de adsorción. Mientras que la tomografía electrónica reveló que ambas muestras cristalizaban con un hábito asimétrico (101). Las mediciones por STEM y HRTEM mostraron un incremento significativo en la rugosidad superficial de la goetita más grande en una escala atómica. Esta diferencia de rugosidad fue cuantificada basándose en mediciones de la abundancia relativa de las caras cristalinas (101) y (210) y así se calculó una densidad de sitios superficial reactiva para cada goetita. Los sitios monocoordinados en la cara (210) son 2.5 veces más densos que en la cara (101) y la goetita de mayor ASE mostró un promedio total de 36% de la cara (210) comparado con 14% en la goetita de menor ASE. Esta diferencia explica considerablemente la capacidad de adsorción mayor de la goetita más grande y pone en evidencia la necesidad de estudiar a escala microscópica la superficie del mineral antes de predecir sus procesos de adsorción.

5.6.2 Método de síntesis de goetita

El método más común para sintetizar óxidos de hierro es el de precipitación. Los minerales como goetita, magnetita y maghemita se preparan usualmente mediante la adición de una base (NaOH) a una disolución de sal de hierro (por ejemplo nitrato de hierro) y los sólidos que se precipitan se dejan añejar a determinada temperatura (Atkinson et al., 1967). El mecanismo de formación propuesto por Atkinson ha sido descrito como una desprotonación inicial e hidrólisis del Fe(III) en disolución seguida de la nucleación y cristalización (Kosmulski et al., 2004). Los cristales obtenidos varían mucho en su relación largo/grosor debido a los cambios en las condiciones de precipitación; por ejemplo, el tamaño del cristal disminuye cuando la temperatura baja de 70°C a 4°C, lo cual incrementa el ASE en un orden de magnitud (Montes-Hernandez et al., 2011). En cambio, la agitación puede promover el crecimiento de los cristales de goetita (Schwertmann and Cornell, 2000).

Por estas razones, era fácil deducir que pequeños cambios al método de Atkinson podrían arrojar distintos valores de ASE, por lo que Villacís-García et al. (2015) investigaron los efectos de la velocidad de adición de la base en el ASE de la goetita a un volumen constante, concentraciones distintas y otras condiciones sintéticas como la agitación (Tabla 2). De esta manera, lograron obtener goetitas de 40, 60, 80 y 100 m²/g mediante la adición controlada de hidróxido de sodio. La velocidad de adición del OH⁻ a la disolución de Fe(NO₃)₃ fue el paso crucial en la síntesis de las goetitas de diferente tamaño de partícula; a mayor velocidad de adición el tamaño de las partículas fue mayor (menor ASE). Mientras que la agitación promovía la desagregación de las partículas, formando así partículas de tamaño más pequeño.

Velocidad de adición NaOH	Velocidad de agitación (rpm)	ASE BET obtenida (m ² /g)
Inmediata	60	41.5 ±4
10 mL/min	200	64 ±2
5 mL/min	200	83 ±2
1 mL/min	200	101 ±5

Tabla 2. Velocidad de adición de NaOH y agitación usadas para obtener las goetitas de diferente ASE. (Tomada de Villacís et. al. 2015)

5.7 ADSORCIÓN

La adsorción es un tipo de sorción que puede ser definida como la acumulación de una sustancia o material en la interfaz entre la superficie de un sólido y la disolución. La adsorción puede incluir la remoción de un soluto de la disolución o de moléculas de un disolvente de la superficie de un sólido. La adsorción no incluye la precipitación superficial o los procesos de polimerización. El adsorbato es el material que se acumula en la interfaz; la superficie sólida en la cual el adsorbato se acumula se denomina adsorbente.

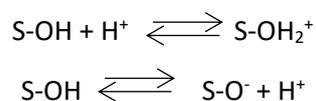
La adsorción es uno de los procesos fisicoquímicos más importantes en los suelos. Este determina la cantidad de nutrientes de las plantas, de metales, pesticidas y de otros compuestos orgánicos que se retienen en las superficies del suelo y por lo tanto es uno de los procesos principales que afecta el transporte de los nutrientes y contaminantes en los suelos. La adsorción también afecta las propiedades electrostáticas como la coagulación o sedimentación de las partículas suspendidas y coloides (Stumm, 1992).

En la adsorción están involucradas tanto fuerzas físicas como químicas; las fuerzas físicas incluyen fuerzas de Van der Waals y complejos de esfera externa (aunque en estos últimos también están involucrados puentes de hidrógeno). Las fuerzas químicas resultan de interacciones de corto alcance que incluyen complejos de esfera interna donde ocurre intercambio de ligantes, enlaces covalentes y puentes de hidrógeno.

5.7.1 Grupos funcionales superficiales y complejos superficiales

Un grupo funcional superficial es una unidad molecular químicamente reactiva que se encuentra en la superficie de la estructura de un sólido, de tal manera que los componentes reactivos de la unidad estén en contacto con la disolución (Sposito, 1989). Los grupos funcionales superficiales pueden ser orgánicos (carboxilo, fenol, carbonilo, etc.) o inorgánicos. El grupo funcional superficial inorgánico más común en suelos es el siloxano, que está asociado a los planos de átomos de oxígeno de los tetraedros de silicio de los silicatos y los grupos hidróxido de los bordes de las arcillas o de los materiales amorfos y cristalinos de óxidos y oxihidróxidos de metales.

Los grupos funcionales superficiales (S) pueden protonarse o desprotonarse mediante la adsorción de H⁺ y OH⁻, según las reacciones siguientes:



Estos sitios no sólo están presentes en óxidos metálicos como la gibbistita o la goetita, sino también en los bordes de las arcillas como la caolinita. En los bordes de una arcilla, en la hoja octaédrica hay grupos OH⁻ monocoordinados a Al³⁺ y en los bordes de la hoja tetraédrica están monocoordinados a Si⁴⁺. Los grupos coordinados a Si⁴⁺ solamente disocian protones, mientras que los coordinados a Al³⁺ disocian y unen protones.

Los análisis espectroscópicos de la estructura cristalina de diferentes óxidos y arcillas han demostrado que diferentes tipos de hidroxilo tienen distinta reactividad. La goetita (α -FeOOH) tiene tres tipos principales de hidroxilos superficiales (Figura 4) cuya reactividad está en función del ambiente de coordinación del O en el FeOH. Los grupos FeOH son A-, B-, C-, dependiendo si el oxígeno está coordinado a 1, 3 o 2 Fe(III) adyacentes (Sparks, 1995).

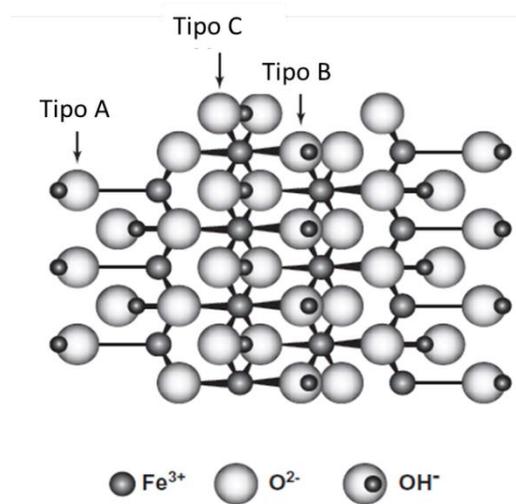


Figura 4. La goetita (FeOOH) tiene tres tipos de grupos funcionales superficiales: los tipo A son hidroxilos monocoordinados por Fe³⁺; los hidroxilos y los átomos de oxígeno tipo C están doblemente coordinados por átomos de Fe³⁺; y los hidroxilos y átomos de oxígeno tipo B que están triplemente coordinados a átomos de Fe³⁺.

Cuando la interacción de un grupo funcional superficial con un ion o molécula presente en una disolución crea una entidad molecular estable, se dice que se forma un complejo superficial y la reacción general se llama complejación superficial. Existen dos tipos de complejos que pueden formarse: complejos de esfera interna y de esfera externa. Si existe una molécula de agua presente entre el grupo funcional superficial y el ion o molécula unida a la superficie, el complejo superficial será de esfera externa; si no existe una molécula de agua intermedia, y por lo tanto existe un enlace covalente directo con el grupo funcional, será un complejo de esfera interna. Estos complejos pueden ser monodentados (el metal se une a un oxígeno solamente) y bidentados (el metal se une a dos oxígenos) y mononucleares y binucleares.

Basados en investigaciones a escala molecular, el tipo de complejos superficiales que se forman con metales y metaloides depende de muchos factores, entre ellos: pH, la concentración de la especie en disolución, fuerza iónica, tipo de sorbente y el tiempo. Se puede emplear un enfoque de poliedros con datos moleculares de EXAFS, para determinar la configuración molecular posible de los iones adsorbidos a la superficie mineral. Un ejemplo de esto puede encontrarse en el Pb²⁺ adsorbido a óxidos de aluminio o de hierro (Bargar et al., 1997).

Los complejos de esfera externa involucran interacciones electrostáticas y por lo tanto son débiles si se comparan con los de esfera interna, en los que el enlace puede ser iónico o

covalente. La formación de complejos de esfera externa es usualmente un proceso rápido y reversible que ocurre solamente en superficies de carga opuesta al adsorbato.

La complejación de esfera interna suele ser un proceso más lento y más difícilmente reversible, el cual puede incrementar, reducir o neutralizar la carga de la superficie sin importar la carga original. La adsorción de iones mediante complejación de esfera interna ocurre en la superficie sin importar la carga de esta y la del ion (por ejemplo, la adsorción de iones Pb^{2+} en la superficie de goetita cargada positivamente a pH 5). Es importante recordar que ambos tipos de complejación pueden ocurrir simultáneamente.

5.7.2 Carga superficial y densidad de carga superficial

Las partículas naturales desarrollan carga superficial debido ya sea a sustituciones isomórficas y al desorden estructural en los minerales o a disociación de protones de grupos hidroxilo (o carboxilo) en la superficie. Esto genera reacciones de adsorción con especies iónicas en disolución acuosa tanto en minerales como en materia orgánica. La carga interfacial específica que se mide en moles de carga por kilogramo que se genera a partir de los mecanismos anteriores se puede dividir en tres categorías generales: a) carga estructural, permanente o fija, denotada como σ_0 , b) carga neta protónica (σ_H) o variable con pH (se explican en la siguiente sección) y c) carga neta adsorbida que se calcula según la ecuación (1):

$$\Delta q \equiv q_+ - q_- \quad (1)$$

donde q_+ define a los cationes totales adsorbidos y q_- a la carga aniónica. La suma dada por la ecuación 1 se refiere a todos los cationes y aniones adsorbidos, excepto a los protones e hidroxilos en los complejos superficiales; estas dos especies sólo se consideran en σ_H . (Sposito, 2004)

5.7.3 Titulaciones potenciométricas de minerales

El comportamiento y los usos ambientales y toxicológicos de las partículas coloidales y nanopartículas de los minerales de carga variable (óxidos de hierro, titanio, aluminio, manganeso, etc.) dependen de su química superficial, carga y estado de agregación. Por lo tanto, es necesaria una caracterización del comportamiento de la carga superficial intrínseca de los óxidos con la mayor exactitud posible, debido a que los sistemas nanoparticulados son muy sensibles a las condiciones del experimento, por ejemplo: pH, iones específicos adsorbidos y reacciones de complejación superficial.

Las titulaciones potenciométricas ácido-base son el método más directo para caracterizar el equilibrio de la carga superficial ya que ésta se desarrolla en el proceso de protonación y desprotonación de los grupos hidroxilos superficiales, designados como SOH, los cuales tienen una identidad química distinta en medio acuoso a diferentes valores de pH dependiendo del PZC (punto de carga cero). Los experimentos de titulación ácido-base comprenden las etapas de medición de pH, titulación, cálculo de la concentración de protones en la fase acuosa de la suspensión del óxido, cálculo del consumo neto de protones y la conversión a carga superficial.

Estos métodos están en principio bien establecidos, sin embargo, cuando se trabaja con óxidos de diferentes áreas superficiales, es importante hacer esta caracterización de carga superficial para poder obtener las constantes necesarias que permitan utilizar modelos de complejación superficial adecuados.

Las titulaciones potenciométricas ácido-base han sido usadas por décadas para determinar la densidad de carga superficial en los óxidos y son de gran utilidad para entender y modelar la interfaz óxido-solución. El método tiene fundamentos teóricos y experimentales sólidos, sin embargo, los valores publicados del punto de carga cero (PZC) de óxidos químicamente idénticos difieren ampliamente. El PZC debe reflejar el comportamiento interno de la carga superficial debido únicamente a la protonación y desprotonación de los grupos en la superficie y determinado por la química del óxido.

La carga neta protónica σ_H de suspensiones acuosas de partículas naturales se determina típicamente mediante titulaciones potenciométricas en función del pH, bajo condiciones determinadas de fuerza iónica, electrolito de fondo y concentración de sólido, a temperatura y presión fijas. La manera regular de realizar las titulaciones potenciométricas es usando un electrodo de vidrio con electrodo de referencia, en una celda de vidrio para titulación. El potencial de la celda se mide a la vez que se agregan volúmenes conocidos de ácido o base fuerte a la suspensión. Los datos que se obtienen de la titulación son convertidos en concentración de protones. Los valores del exceso aparente superficial protónico, δn_H , medido en moles, se calcula con la ecuación (2):

$$\delta n_H \equiv (c_A - c_B + [OH^-] - [H^+])V \quad (2)$$

, donde c_A es la concentración del ácido fuerte añadido, c_B la de la base fuerte, $[OH^-]$ y $[H^+]$ son las concentraciones de los iones hidroxilos y protones libres y V es el volumen de la suspensión. Entonces la carga protónica neta aparente adsorbida se calcula:

$$\delta n_{H,titr} = \frac{\delta n_H}{M} \quad (3)$$

, donde M es la masa seca de las partículas en suspensión, el parámetro $\delta n_{H,titr}$ tiene unidades de moles de carga protónica por kilogramo.

La carga iónica neta adsorbida, Δq , se mide convencionalmente haciendo reaccionar al sólido adsorbente con un electrolito (Na^+ , Li^+) en disolución a un pH y fuerza iónica determinada, para así calcular la contribución de los cationes y aniones.

La aplicación de las definiciones de carga superficial para interpretar las reacciones de las partículas naturales se facilita frecuentemente usando algunas definiciones auxiliares. La suma de la carga estructural (σ_0) y de la carga neta protónica adsorbida (σ_H) se define como carga intrínseca (σ_{in}),

$$\sigma_{in} \equiv \sigma_0 + \sigma_H \quad (4)$$

Existe una condición para el balance de la carga superficial para la interfaz de un sistema acuoso de partículas naturales, este dice que cualquier carga eléctrica que las partículas puedan poseer en un sistema acuoso, será balanceada por la carga de un contraión cerca de la superficie:

$$\sigma_0 + \sigma_H + \Delta q = 0 \quad (5)$$

La ecuación 5 muestra que la electroneutralidad es necesaria en cualquier muestra de un sólido natural con una disolución acuosa de un electrolito. La carga estructural y la porción de la carga

neta de las partículas atribuible a los protones o hidroxilos debe ser balanceada con la carga neta superficial ocasionada por todas las otras especies adsorbidas y por los H^+ y OH^- en la capa difusa.

5.7.4 Punto cero de carga neta protónica (pznpc)

El punto de carga cero ha sido definido como el valor de pH para el cual la carga neta protónica adsorbida es igual a cero, a determinada temperatura, presión y composición acuosa. La mayoría de los trabajos publicados reportan los pznpc basados en el uso de titulaciones potenciométricas en donde se determina σ_H en el cruce de al menos dos curvas de $\delta\sigma_{H,trit}$ vs pH que han sido determinadas a dos fuerzas iónicas distintas.

El pznpc es el valor de pH en el cual la carga protónica superficial es igual a cero. Comparando las ecuaciones 4 y 5 se observa que se requiere cumplir la siguiente condición:

$$\sigma_{in} + \Delta q = 0 \quad (6)$$

Esto quiere decir que la carga neta iónica desaparece en el punto de carga neta cero (pznpc), por lo tanto, es una práctica común utilizar determinar el pznpc a partir de una curva de Δq vs pH. Evidentemente, el valor del pznpc dependerá de los iones usados para fijar la fuerza iónica, pero esta dependencia será muy pequeña si se usan los iones del siguiente grupo: Na^+ , K^+ , ClO_4^- y NO_3^- . Como una regla general, los pznpc para silicatos, humus, arcillas y la mayoría de los óxidos de manganeso está por debajo de pH 4, mientras que para aquellos óxidos y oxihidróxidos de aluminio y hierro y calcita está por arriba de pH 7 (Sposito, 2004).

5.7.5 Adsorción de cationes y aniones en goetita

Se conoce bien que tanto el fosfato como el arseniato tienen una alta afinidad por las superficies minerales y que se adsorben especialmente fuerte a los hidróxidos y óxidos de metales, principalmente de aluminio y de hierro. Tanto el arsénico como el fósforo son de gran importancia en la química ambiental, ya que el fósforo es esencial para el crecimiento de las plantas y es un nutriente que limita el crecimiento de las algas y la eutroficación en los cuerpos de agua. El arsénico es un elemento tóxico que puede estar en altas concentraciones en el agua subterránea (Antelo et al., 2005). La adsorción de ambos elementos en diferentes superficies minerales ha sido comparada ya en muchos artículos a lo largo del tiempo, la mayoría de estos hablan de la adsorción en goetita (α -FeOOH), que se ha convertido en el sólido modelo para estudios de adsorción ya que, como se ha mencionado antes, es una fase mineral cristalina estable y común, natural en diversos ambientes y que puede ser sintetizada con buena reproducibilidad y con tamaños de partícula y geometría controlada (Villacís-García et al., 2015).

En algunos artículos se ha reportado que el arseniato se adsorbe más fuertemente a la goetita que el fosfato, mientras que otros autores reportan el comportamiento opuesto. Gao and Mucci (2001) estudiaron la adsorción de fosfato y arseniato en goetita en disoluciones de NaCl 0.7M en un intervalo de pH de 3 a 10; encontraron que la adsorción disminuye conforme el pH se incrementa en ambos casos. Hiemstra y Van Riemsdijk (1996, 1999) reportaron y modelaron la adsorción de fosfato en goetita y compararon las predicciones del modelo con datos

experimentales publicados anteriormente. Sus resultados indicaron que en una disolución 0.1M de NaCl, la afinidad de la goetita por el arseniato es menor que la del fosfato; sugiriendo que el arseniato no puede interactuar más fuertemente con la superficie porque es más grande que el fosfato. Otros autores como Vaca-Escobar et al. (2012) estudiaron al arseniato en zonas de residuos minero-metalúrgicos, en donde no se encontraba siempre como especie adsorbida en óxidos de hierro, sino como arseniatos sumamente insolubles de Pb, Cu, y Ca y realizaron experimentos de química húmeda para determinar las condiciones geoquímicas fundamentales que determinaban la movilidad del arsénico en presencia de Pb. Su trabajo consistió en preparar sistemas fundamentales de goetita/As⁵⁺// Pb²⁺/carbonato dentro de un pH de 5-10, que incluyeron modelaciones termodinámicas y determinaciones experimentales para establecer los intervalos de pH y relaciones molares en las que predominaba el fenómeno de precipitación, el de adsorción o las especies disueltas de As⁵⁺.

La adsorción de cromato también ha sido altamente estudiada debido a su toxicidad en los humanos (Fendorf et al., 1997; Abdel-Samad and Watson, 1998). Estos autores identificaron mediante XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) que el cromo se adsorbe a la goetita inicialmente como Cr³⁺ mediante una reacción redox, pero que la mayoría de cromo permanece como Cr⁶⁺. También elaboraron modelos en los que mostraron cómo el cromato y el arseniato se retenían en la goetita mediante complejos monodentados en bajas concentraciones, mientras que a mediana concentración formaban complejos monodentados y bidentados y predominantemente bidentados a altas concentraciones del anión. En el caso del efecto del pH, es distinto para el arseniato y el arsenito; el arsenito se adsorbe más al aumentar el pH, en cambio el arseniato se adsorbe mejor cuando el pH es bajo. Se han realizado muchos estudios más sobre la adsorción de aniones en la goetita, como silicato, cloruro, fluoruro y sulfato, además de pruebas de competencia en mezclas de estos, lo que ha confirmado a la goetita como un adsorbente ambiental importante.

La adsorción de materia orgánica (MO) también se ha estudiado extensamente, siendo un tema más difícil por la estructura tan compleja de la materia orgánica. En general, la adsorción en goetita depende del pH de la disolución, la composición química de la MO, la fuerza iónica, la composición de la disolución, etc. Cuando el pH de la disolución es menor al punto de carga cero de la goetita, se beneficiará la adsorción de la MO.

Para cationes también existen muchos estudios que han demostrado la gran habilidad de la goetita para adsorber a estas especies pese al hecho de que la goetita está predominantemente cargada positivamente en la mayoría del intervalo de la escala de pH (debido a su pzc). Se ha propuesto que la afinidad de los cationes por la goetita es fuertemente dependiente de la temperatura del sistema y del tiempo de reacción; se propuso que el proceso involucra una rápida adsorción en la superficie externa de los cristales, seguido de una difusión lenta hacia los sitios reactivos de hidroxilos (Cornell and Schwertmann, 2003).

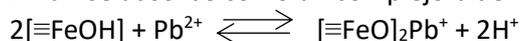
En el 2008, Swedlung et al. estudiaron la adsorción de Zn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ y Pb²⁺ en presencia de sulfato y llevaron a cabo simulaciones termodinámicas para intentar predecir el comportamiento de adsorción de estos cationes usando un modelo de Capa Difusa. Este requirió la introducción de complejos ternarios para poder predecir el efecto del sulfato en la adsorción de cationes a diferentes concentraciones.

Estudios más recientes (Otero-Fariña et al. 2017) han demostrado una correlación directa entre la adsorción de Cu^{2+} y el contenido de carbono (materia orgánica natural), y lograron describir exitosamente la reactividad de la goetita usando el modelo de distribución de carga para materia orgánica. Para llevar esto a cabo, fue necesario incluir un complejo superficial que representara la materia orgánica y sus interacciones con el cobre en la interfaz mineral/agua.

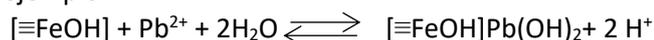
5.7.6 Adsorción de Plomo(II) en goetita

El plomo, que es el tema central en esta tesis, ha sido un elemento fuertemente estudiado como se explicó en capítulos anteriores y diversos autores han investigado los mecanismos de adsorción en goetita y han construido modelos termodinámicos que hacían posible describir el transporte del Pb^{2+} en aguas superficiales en una gran variedad de ecosistemas, pero, para que estos modelos fueran confiables y arrojen resultados confiables se han tenido que estudiar la estructura y composición de los complejos de adsorción y de los sitios activos, además de sus propiedades ácido base. En una serie de tres artículos (Bargar et al., 1996; Bargar et al., 1997; Bargar et al., 1998) emplearon la espectroscopia de absorción de rayos X de estructura fina (XAFS) para caracterizar la adsorción de Pb^{2+} en hematita y goetita, en función de la densidad de sitios, el pH y la concentración de Pb^{2+} disuelto. Esta técnica es muy útil para estudiar la sorción de metales ya que proporciona información cuantitativa y a escala molecular de los enlaces metal-oxígeno, números de coordinación e identidad química de los vecinos. Desde 1976 se encontró que cuando el Pb^{2+} se une a la superficie de la goetita, se liberan dos H^+ de la superficie y se dieron dos posibilidades para este proceso:

- a) El Pb^{2+} se adsorbe como un complejo bidentado según la reacción:



- b) ocurre una hidrólisis del Pb^{2+} durante la adsorción como complejo monocoordinado, por ejemplo:



En 1981 Barrow et al. concluyeron que el Pb^{2+} se adsorbía a la goetita sin hidrolizarse. En 1986 Hayes y Leckie y Müller y Sigg (1992) pudieron describir la adsorción de Pb^{2+} en goetita en disoluciones con diferente fuerza iónica de NaNO_3 usando un complejo monodentado no hidrolizado y uno bidentado. Gunneriusson et al. (1994) sugirió la adsorción de Pb^{2+} como dos complejos, uno no hidrolizado $[\equiv\text{FeOPb}^+]$ y otro hidrolizado $[\equiv\text{FeOHPb}^+]$; también notaron que era posible adsorber más iones de Pb^{2+} en la superficie que lo que sugeriría la densidad de sitios reactivos. Para explicar esta observación postularon la existencia de complejos superficiales multinucleares de Pb^{2+} . Como puede notarse, todas estas conclusiones entran en conflicto ya que no son homogéneas o únicas, por lo que la adsorción de Pb^{2+} (y en general la adsorción) no puede explicarse únicamente con datos macroscópicos de experimentos en disolución.

5.8 MODELOS DE COMPLEJACIÓN SUPERFICIAL

En general, un sistema natural simple que contenga dos fases: una sólida y una acuosa, por ejemplo goetita y una disolución acuosa de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ con un electrolito de fondo como NaNO_3 que establezca la fuerza iónica, podría ser fácil de describir en términos de las cantidades totales precipitadas, adsorbidas o en disolución y se podrán construir isotermas de adsorción para describir el Pb adsorbido en función del Pb al equilibrio. Entonces, podría parecer que tenemos completo entendimiento de un sistema natural simple, en cuanto a la química acuosa, la solubilidad de los minerales y la adsorción; sin embargo, existen aún brechas en el conocimiento para tener una descripción completa de los sistemas sobre todo en lo referente a la fase adsorbida. Por ejemplo, la isoterma no identificaría el tipo de mecanismo de retención o si el proceso fue realmente adsorción y no una precipitación, o formación de complejos multinucleares. Una evaluación de esta magnitud requerirá que tengamos en claro los mecanismos de adsorción, correctamente descritos y cuantificados y asociados a constantes de equilibrio.

Los modelos de complejación superficial (SCM) son una herramienta usada para identificar indirectamente las reacciones químicas y sus constantes de equilibrio responsables de la adsorción de un compuesto. Además, si el mecanismo se conoce (mediante alguna técnica espectroscópica, por ejemplo), los SCM pueden calcular las constantes de equilibrio específicas, fijando la estequiometría de los complejos formados. Sin embargo, la utilidad principal de un SCM está asociada con la habilidad para predecir la distribución de una sustancia entre la fase adsorbida y la acuosa; asumiendo que el mecanismo propuesto para su adsorción es válido y que las constantes de equilibrio son correctas. Existen muchos SCM que describen la complejación superficial, estos varían según cómo conceptualizan la distribución de la carga y los potenciales electrostáticos, así como la ubicación de las especies adsorbidas en la interfaz sólido-disolución. A pesar de esto, existen suposiciones similares que comparten todos los modelos, la primera: todas las superficies minerales contienen grupos funcionales reactivos que contienen propiedades de coordinación bien definidas. En segundo lugar, para cada tipo de sitio superficial puede ser definida una densidad de sitios. La última suposición es que cada reacción de adsorción tiene asociada una energía libre ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$).

5.8.1 Modelo de la capa difusa

Cuando la superficie de las partículas tiene una carga neta distinta de cero se supone la existencia de iones adsorbidos que no están unidos a la superficie como complejos; estos iones constituyen la llamada Capa Difusa. Los iones en la capa difusa tienen relativamente libertad para moverse en la disolución que está en contacto con las partículas, aunque se espera que respondan a los cambios en la carga superficial y que se distribuyan de manera que apantallen la carga superficial efectivamente, ya sea acumulándose cerca del adsorbente como contraiones o disminuyendo su concentración en la región interfacial (co-iones). Este apantallamiento de carga también sirve de mediador en la interacción de las partículas en las suspensiones coloidales. El desarrollo de un modelo molecular que permita describir la capa difusa siempre

ha sido un paso importante en las simulaciones de la química superficial de las partículas naturales.

Debido a la ausencia de enlace químico con la superficie del adsorbente, las principales características de la capa difusa deben ser explicadas en términos de carga y tamaño, por lo tanto, la cuestión fundamental es describir cuántos iones se distribuyen según estas características cerca de la superficie de una partícula según lo que la ley de Coulomb indica. Esto puede resolverse mediante un modelo físico, suponiendo un ion y su nube eléctrica que está inmerso en un medio dieléctrico continuo; esta teoría es llamada Teoría de Gouy-Chapman modificada, la cual permite aplicarla a un software para desarrollar un modelo computacional que sea aplicado rutinariamente a las partículas naturales.

5.8.2 Modelo de la doble capa

Cuando se aplica a la superficie de un óxido (mineral de carga variable, i.e., $\sigma_0 = 0$), el modelo de la interfaz sólido-disolución define la localización de las especies adsorbidas y la naturaleza de la densidad de la carga superficial. Este modelo es una combinación de muchos modelos previos más simples; sin embargo, todos los modelos adoptan una serie de suposiciones comunes. Primero, el protón y el hidroxilo son iones determinantes ya que son responsables de la generación de la carga superficial. La adsorción de protones produce carga superficial positiva mediante la formación de $\equiv SOH_2^+$. Por el contrario, la adsorción de hidroxilos, que es equivalente a la disociación de un protón, produce carga negativa, $\equiv SO^-$. Como la superficie está cargada y atrae iones de carga opuesta, se desarrolla un potencial eléctrico en la interfaz sólido-disolución calculado por la ecuación siguiente:

$$\psi_0 = \frac{RT \ln 10}{F} (pH_{zpc} - pH) \quad (7)$$

Donde ψ_0 es el potencial superficial a 25°C con unidades de volts, pH_{zpc} es el pH de la disolución al cual la superficie tiene una carga neta de 0 y pH es el pH de la disolución en la cual se encuentra la partícula. La primera capa está formada por la carga superficial creada por la adsorción de los iones determinantes; la segunda está en la disolución, formada por la carga de los contraiones que balancean la carga de la superficie. El modelo más simple de la doble capa (DL) es el modelo de Helmholtz, en el cual la interfaz sólido-disolución consiste en dos capas de carga, una en la superficie y otra en la disolución. Se asume que la carga negativa superficial está distribuida uniformemente y que la contra carga en la capa de la disolución está concentrada en un plano que es paralelo a la superficie a una distancia x . El potencial superficial está en función de la distancia, teniendo un máximo en la superficie y disminuyendo linealmente al alejarse de la superficie. Si los contraiones de la disolución de la doble capa son balanceados entre las fuerzas electrostáticas y de difusión, lo que se obtiene es la teoría de Gouy-Chapman de la doble capa (como se mencionó anteriormente).

5.8.3 Modelo de capacitancia constante (CCM)

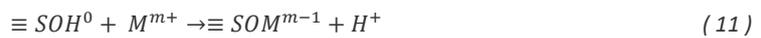
En este modelo se asume que la adsorción ocurre en un solo plano superficial que es una combinación del plano s (donde se adsorben protones e hidroxilos) y el plano i (donde se

adsorben metales y ligantes) por lo tanto, los grupos funcionales hidroxilo de la superficie están limitados a formar únicamente complejos de esfera interna con las especies adsorbidas; los complejos de esfera externa no son considerados en el CCM. La densidad superficial de carga de la partícula está dada por $\sigma_0 = \sigma_H + \sigma_{is}$, por lo que tanto el protón como las especies adsorbidas contribuyen a la densidad de carga. El CCM tampoco requiere del balance de carga superficial, es decir, no se balancea la carga superficial con los contraiones del plano d (capa difusa) (Essington, 2005). En el CCM, la densidad de carga superficial es proporcional al potencial en la superficie de la partícula según la ecuación:

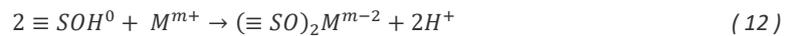
$$\sigma_p = C\psi_{(o)} \quad (8)$$

Donde σ_p está expresado en C/m^2 , C es la capacitancia en F/m^2 y ψ_0 el potencial superficial en volts.

En general, las reacciones químicas que describen la complejación superficial de un protón, hidroxilo y un metal, son:



La formación de un complejo bidentado también puede ocurrir, principalmente para los oxianiones o los elementos potencialmente tóxicos (EPT) como Pb^{2+} y Cu^{2+} :



5.8.4 Modelo de Stern de 1-pk

Este modelo fue propuesto por Bolt y van Riemsdijk en 1982 y formulado durante los años siguientes hasta 1991. El grupo funcional superficial es un átomo de oxígeno monocoordinado que tiene uno o dos H^+ , resultando en los sitios superficiales SOH o $(SOH)_2$ respectivamente. Es similar al modelo de Stern y asume que los H^+ y OH^- forman complejos de esfera interna y que están en el plano o y que los cationes y aniones mayores, metales y ligantes forman sólo complejos de esfera externa en el plano d (Figura 5).

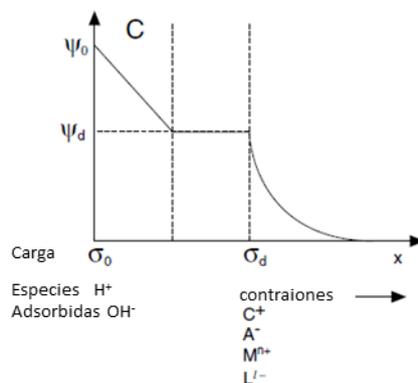


Figura 5. Ubicación de los iones, potenciales, cargas y capacitancias en el modelo de 1-pk de Stern. Imagen tomada de (Sparks, 1995)

La carga superficial para el modelo de 1-pk es:

$$\sigma = \sigma_H \quad (13)$$

5.8.5 Modelo de triple capa (TLM)

El TLM fue desarrollado por Davis y Leckie entre 1978 y 1980. Consiste en dos capas de capacitancia y una capa difusa. La suposición del TLM es que todos los metales y ligantes son retenidos como complejos de esfera externa. Sólo los H⁺ y OH⁻ son adsorbidos como complejos de esfera interna (Sposito, 2004). El balance de la carga superficial para el TLM está dado por la ecuación:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{OS} \quad (14)$$

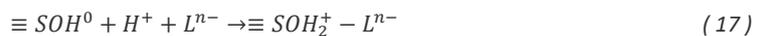
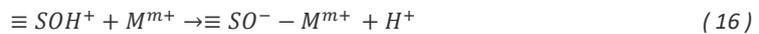
Donde σ_H es la carga protónica de la superficie y σ_{OS} la carga de los complejos de esfera externa.

El TLM tiene dos características que no están incluidas en otros modelos de complejación superficial: 1) las constantes químicas son aplicables en un amplio intervalo de fuerzas iónicas y 2) permite la estimación del potencial electrocinético.

Posteriormente en 1986-1987, Hayes y Leckie desarrollaron una modificación al TLM en donde permiten a los metales y ligantes adsorberse como complejos de esfera interna. Bajo estas condiciones el balance de carga queda de la siguiente manera:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{OS} + \sigma_{is} \quad (15)$$

En adición a las reacciones consideradas por el CCM (ecuaciones 9-12), el TLM modificado considera las siguientes reacciones de formación de complejos de esfera externa (Essington, 2005):



Donde C⁺ y A⁻ son el catión y el anión de un electrolito de fondo.

En adición a la capa de capacitancia interna C₁ definida en el CCM, se agrega una capa de capacitancia externa C₂.

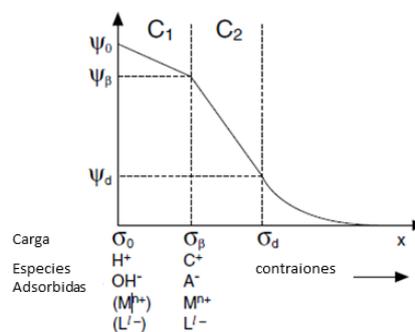


Figura 6. Ubicación de los iones, potenciales, cargas y capacitancias en el modelo de la Triple Capa. Los paréntesis representan los cambios agregados en el modelo de la Triple Capa modificado. Imagen tomada de (Sparks, 1995)

5.8.6 Modelo CD-MUSIC (Charge Distribution MultiSite Complexation)

En la interfaz sólido-disolución de un hidróxido u óxido metálico existen diversos tipos de grupos superficiales, como se ha mostrado desde hace muchos años mediante diversas técnicas, simples como infrarrojo o más avanzadas como absorción de rayos X. La presencia de diferentes tipos de sitios superficiales (mono, doble y triplemente coordinados al metal) ha sido identificada y sin embargo se ignoró durante mucho tiempo en los modelos de adsorción.

Una de las principales razones del diferente comportamiento en los oxígenos e hidroxilos superficiales es el número de átomos metálicos coordinados a los oxígenos. Además, los grupos superficiales pueden asociarse a uno o dos protones y formar diferentes especies superficiales.

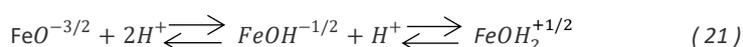
En general, los modelos de adsorción de protones están basados en la combinación de un modelo que explique la unión en los sitios y un modelo electrostático que relacione la concentración de los equilibrios en la disolución. En los modelos clásicos (iniciales) de adsorción de protones, este fenómeno se describía considerando sólo un tipo de sitio superficial de oxígeno que adsorbía dos protones en dos pasos consecutivos, teniendo cada uno una constante asociada (modelo de 2-pk)(Hiemstra et al., 1989), es decir, se consideraba homogeneidad superficial de los cristales.

La descripción de la carga superficial por más de un tipo de sitio reactivo superficial implicaba el uso de un juego de constantes K para las reacciones de protonación de los diversos grupos involucrados. Hiemstra, Van Riemsdijk y colaboradores (Hiemstra et al., 1989; Hiemstra and Van Riemsdijk, 1996, 1999; Boily et al., 2001) crearon por primera vez un modelo con estas características haciendo uso de una combinación de estudios cristalográficos y consideraciones fisicoquímicas. Este modelo fue llamado MUSIC: Multisite complexation, que esencialmente también es un modelo de 3 planos. Posteriormente, en 1995 (Hiemstra and Van Riemsdijk) agregaron al modelo el concepto de distribución de carga de Pauling (CD por las siglas en inglés) el cuál se aplicó tanto a la adsorción de protones como a la adsorción de otras especies, creándose así el modelo CD-MUSIC.

A lo largo de los años, en la literatura se han usado dos tipos de enfoques en los modelos de 3 planos en cuanto a la carga que presentan los oxígenos de los hidróxidos y óxidos de metales; el más común inicialmente fue el modelo de 2-pK (TLM) que considera cargas enteras en los grupos superficiales, según la reacción sucesiva de protonación (ecuación 20):



Y por otra parte el modelo de 1-pk propuesto por Van Riemsdijk en 1979 en el que se considera una distribución fraccionaria de la carga en todos los enlaces y por lo tanto en los átomos según las reglas de Pauling. Tomando como ejemplo un oxihidróxido de hierro, se generarían los grupos superficiales siguientes:



5.8.7 Programa ECOSAT para simulaciones con CD-MUSIC

ECOSAT (Equilibrium Calculation of Speciation and Transport) es un programa computacional que puede ser usado para calcular la composición química al equilibrio de los sistemas suelo-agua, dependiendo de la especiación y el transporte. La especiación se refiere a que se puede obtener la distribución de las cantidades totales de los componentes en el sistema en todas las fases posibles, incluyendo complejos, gases, minerales, orgánicos o componentes adsorbidos. Además, el programa ECOSAT incluye el modelo CD-MUSIC (charge distribution multisite complexation model) que permitirá realizar las simulaciones termodinámicas considerando la distribución de cargas en los sitios de complejación superficial. También incluye un subprograma llamado FIT, que permite optimizar los valores de las diversas constantes de acidez o complejación, así como la densidad de sitios activos en superficies sólidas.

6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6.1 MATERIALES Y REACTIVOS

A continuación, se enlistan y describen los reactivos usados a lo largo de los experimentos realizados en el presente estudio.

Tabla 3. Materiales y reactivos empleados durante el proceso experimental.

Reactivo	Marca	Características
Hidróxido de sodio	J. T. Baker	≥98.80%
Hidróxido de sodio	J. T. Baker	Bajo en CO ₂
Ácido nítrico	J. T. Baker	64.70%
Ácido perclórico	J. T. Baker	70%, 99.999% metales traza
Nitrato de sodio	Sigma Aldrich	≥97%
Nitrato de plomo	J. T. Baker	≥99.30%
Perclorato de plomo	Sigma Aldrich	98%
Perclorato de sodio	Sigma Aldrich	≥98%
Estándar Pb ²⁺ al 2% en HNO ₃	High Purity Standards	1000 mg/L
Solución amortiguadora pH4	J. T. Baker	Biftalato de potasio
Solución amortiguadora pH7	J. T. Baker	Fosfato de sodio y potasio
Solución amortiguadora pH10	J. T. Baker	Borato de Potasio
Agua de alta pureza	Milli-Q	Conductividad: 18.2 MΩcm
Goetitas de diferente ASE	Síntesis propia	ASE BET: 43 y 86 m ² /g

6.2 EXPERIMENTOS PRELIMINARES DE QUÍMICA HÚMEDA PARA LA OBTENCIÓN DE LOS SÓLIDOS DE PLOMO(II).

Con el fin de identificar y determinar el producto de solubilidad de los sólidos de plomo formados a diferentes valores de pH de trabajo, es necesario determinar primero su identidad. La metodología experimental para la síntesis de los precipitados se describe en este apartado.

Se eligieron dos sistemas sencillos de Pb²⁺ abiertos a la atmósfera:

- Sistema abierto con [Pb²⁺]= 1x10⁻²M, [NO₃⁻]= 2x10⁻² M, PCO₃²⁻=10^{-3.5} atm
- Sistema abierto con [Pb²⁺]= 1x10⁻²M, [ClO₄⁻]= 2x10⁻² M, PCO₃²⁻=10^{-3.5} atm

La elección de las sales de plomo usadas se basó en que fueran solubles en agua y cuyo anión fuera lábil, no formando precipitados al aumentar el pH de trabajo (como lo haría el cloruro o el fosfato). Además si la especie principal cuya identidad se buscaba confirmar era el Pb(OH)₂, se necesitaban excluir otras especies que podrían formarse.

A continuación, se explicará brevemente la síntesis preliminar de los sólidos, pues las condiciones de síntesis y procesamiento de las muestras se tuvieron que optimizar a lo largo del

trabajo y posteriormente se dará el método exacto obtenido como una de las principales aportaciones de este trabajo.

La síntesis preliminar se realizó colocando en un recipiente de plástico, cuidadosamente lavado (cualquier tipo de impureza puede contribuir con errores grandes a las mediciones), las cantidades necesarias de nitrato de plomo o perclorato de plomo para tener una concentración de $[Pb^{2+}] = 1 \times 10^{-2} M$. Se agrega agua nanopura hasta completar 250 g de disolución final. El carbonato fue provisto al sistema al abrirlo a la atmósfera. Es importante realizar todo el procedimiento gravimétricamente para tener una exactitud y precisión mayor y así disminuir la incertidumbre experimental.

Posteriormente, se ajustó a pH 7 la disolución usando NaOH o el ácido correspondiente ($HClO_4$ o HNO_3), y se dejó en agitación constante hasta un máximo de 3 meses a temperatura ambiente, a esta disolución la llamaremos disolución madre. Era importante ajustar diariamente el pH de la disolución a 7, y su invariabilidad era el parámetro que indirectamente nos indicaba que el sistema había llegado al equilibrio.

De la disolución madre, se tomaron alícuotas diarias para monitorear la concentración en solución de plomo total mediante polarografía o ICP-MS. Estas alícuotas eran previamente filtradas a través de una membrana de celulosa de $0.05 \mu m$ y preservadas con ácido perclórico o nítrico al 0.6% hasta su análisis.

Como uno de los objetivos de este estudio fue determinar los productos de solubilidad para el o los sólidos de plomo formados, era importante eliminar cualquier tipo de interferencias. Un problema que se encontró al realizar la cuantificación fue que en las disoluciones filtradas por membranas de celulosa de $0.05 \mu m$ existía aún una cantidad considerable de sólidos de plomo, es decir de nanopartículas que atravesaban la membrana de $0.05 \mu m$ y que por lo tanto contribuían a cuantificar una concentración mayor e incorrecta del plomo total en disolución.

Con la finalidad de eliminar las posibles nanopartículas presentes, se decidió filtrar a través de una membrana de diálisis (Spectra/Pore 7 Dialysis Membrane) con un poro de un tamaño aproximado de 2 nm. El procedimiento se describe en el apéndice.

6.2.1 Filtración optimizada de las suspensiones acuosas para la medición de plomo(II) soluble

El pH y la concentración total de Pb^{2+} disuelto se midió en función del tiempo durante la síntesis de los sólidos descritos, con la finalidad de utilizarlos como indicadores del equilibrio químico. A continuación, se presentan los pasos detallados para obtener y procesar las alícuotas antes de su cuantificación.

Se extrajeron diariamente alícuotas de entre 10 y 20 mL de los frascos de reacción usando una jeringa de 50 mL, una de las alícuotas se filtraba a través de una membrana de nitrocelulosa Millipore de poro de $0.05 \mu m$, y la otra se filtraba mediante ultracentrifugación a través de una membrana de diálisis de 3 kDa. Ambos filtrados se acidificaron (con $120 \mu L$ de $HClO_4$ o HNO_3 concentrado) para preservarse y se almacenaron en frascos Nalgene para su análisis posterior. Los experimentos preliminares mostraron diferencias significativas grandes entre ambos filtrados, lo cual sugería la formación de partículas de hidroxicarbonatos de Pb^{2+} menores a 50 nm (que se discute en el siguiente capítulo).

6.3 SÍNTESIS OPTIMIZADA DE LOS SÓLIDOS DE PLOMO(II) Y SU CARACTERIZACIÓN

Con el fin de hacer un poco más entendible los métodos de síntesis de los sólidos y evitar ambigüedades, en este apartado se adelantan brevemente los resultados de su identificación y se indica en la muestra correspondiente el mineral(es) que se ha(n) identificado.

Para la síntesis de la plumbonacrita (muestra 1) se colocaron 1.0359 g de perclorato de plomo (II) hidratado [$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de Sigma Aldrich] en un recipiente plástico de 250 mL Nalgene y se añadió agua nanopura (18.2 M Ω cm) hasta completar 250 g de disolución, resultando en una concentración de *ca.* 10^{-2} M de Pb^{2+} . El recipiente se dejó abierto a la atmósfera (suspendiendo la tapa propia del frasco y colocando a los lados una membrana permeable al aire para permitir el paso de este pero no de polvo) para permitir la entrada de CO_2 y el pH de la disolución se ajustó a 7 usando NaOH (J.T. Baker 98.8%). El sistema se dejó con agitación constante y a temperatura ambiente (23°C) y se tomaron dos muestras a los 5 y 8 días. Fue indispensable monitorear y mantener el pH en 7 debido a que tiende a disminuir por la formación de los hidroxicarbonatos.

La hidrocerusita (muestra 2) se obtuvo siguiendo un procedimiento similar al anterior, pero usando 0.8338 g de nitrato de Pb^{2+} [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ J.T. Baker 99.3%] y manteniendo en agitación durante 8 días.

Según Haacke y Williams (1980) la plumbonacrita no es una fase estable cuando se sintetiza de acuerdo al método de Olby (1966) que parte de litargirio; por lo que se investigó la estabilidad de la plumbonacrita pura obtenida con nuestro método a los 5 días de reacción, en el cual se agitó la suspensión de perclorato de plomo a un pH constante de 7 y se caracterizaba el sólido formado a los 8, 30 y 90 días.

El estado de equilibrio de las reacciones fue monitoreado midiendo los cambios en el pH y la concentración total acuosa de Pb^{2+} , reajustando el pH a 7 continuamente. Todas las alícuotas que se tomaban se dividían en 2, una se filtraba por una membrana Millipore de nitrocelulosa de poro 0.05 μm y la segunda se filtró usando tubos Amicon Ultracel-3 (3 kD) para ultrafiltración en centrífuga a 2655 G.

Las concentraciones acuosas de Pb^{2+} total se cuantificaron en ambos casos por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), usando un equipo Thermo Scientific iCAP Q; o mediante una técnica voltamperométrica usando un equipo Computrace Metrohm 797 VA, en el cual se usó el método de diferencial de pulsos con un electrodo de goteo de mercurio. El pH se determinó con un instrumento Denver UB-10 pH/mV y electrodo de la misma marca. Antes de ser identificados, los sólidos obtenidos se secaron a 60°C durante 24 horas para evitar futuras transformaciones químicas.

La identificación de los minerales formados y su análisis estructural se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX). Las muestras fueron molidas, se tamizaron por una malla 75 y se colocaron en un portamuestras de aluminio. Los análisis de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro Shimadzu 6000 calibrado con silicio policristalino y se seleccionaron 40 KV y 30 mA como parámetros para el tubo de Cu. Las muestras se escanearon en el intervalo de 4° a 70° 2 θ con radiación Cu K α , con un detector de centelleo y un cristal monocromador de grafito. Para el análisis se usó una divergencia de 2 mm (1°), una rejilla antidispersión y una rejilla receptora de 0.15 mm con un espaciado de 0.02° y un tiempo de integración de 4s por paso. La identificación de fases se llevó a cabo usando el software Shimadzu y una base de datos PDF-2.

Para el análisis cuantitativo basado en el método de refinamiento de Rietveld se usó el software TOPAS (Total Pattern Analysis Solution) versión académica 4.1 (<http://www.topas-academic.net>) (Cheary and Coelho, 1992, 1998a, 1998b).

Para el refinamiento de Rietveld se ajustaron los siguientes parámetros dependientes de la especie: error cero, error de desplazamiento, ajuste polinomial de Chebyshev con 6 coeficientes, parámetros de celda y tamaño de cristal. El mejor ajuste de mínimos cuadrados entre el patrón calculado y el observado fue indicado por “Rwp” y la bondad del ajuste (Gof), que indica la calidad del procedimiento de ajuste (Young, 1993). Las orientaciones preferenciales fueron corregidas usando armónicos esféricos.

Las muestras también se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio Auiga Zeiss con un ETH= 10 kV y WD= 8.9 mm para observar la posible presencia de distintas fases cristalinas. Las imágenes fueron recolectadas en varias secciones de la muestra y con diferentes magnificaciones, de 5 KX a 50 KX.

También se realizó la caracterización de las muestras mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con un accesorio de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) para identificar los modos vibracionales de los diferentes sólidos obtenidos. Los espectros de infrarrojo fueron colectados usando un equipo Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR acoplado a un detector DTGS y usando un accesorio GladiATR que contiene un cristal de diamante de rebote sencillo (45°) en el intervalo espectral de 400 a 4000 cm^{-1} . Se colocó en el cristal una pequeña cantidad de muestra para cubrirlo y se compactó con una prensa que permite depositar firmemente el sólido al cristal del ATR; el espectro de IR se obtuvo como el promedio de 32 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} y restando un blanco medido con el cristal descubierto. Durante la recolección de espectros se mantuvo un flujo continuo de nitrógeno para garantizar una atmósfera baja en humedad y CO_2 que pudiera interferir con el análisis. Todos los espectros fueron corregidos ajustando la línea base antes de su interpretación y el máximo de adsorción de cada banda fue determinado usando el software Omnic versión 9. Para asegurar la reproducibilidad, todos los experimentos se realizaron por triplicado.

6.4 SÍNTESIS DE GOETITAS DE DIFERENTE ASE.

La síntesis de goetitas se llevó a cabo siguiendo el método de Villacís-García (2015), del cual simplemente se ajustaron las cantidades para obtener 10 g aproximadamente de cada una de ellas. Se sintetizaron 2 goetitas, una de baja ASE ($\approx 40 \text{ m}^2/\text{g}$) y una de alta ASE ($\approx 90 \text{ m}^2/\text{g}$). El método de síntesis se describe de manera general en la sección de antecedentes y en detalle a continuación.

Para la síntesis de la goetita de baja ASE se utilizó un recipiente Nalgene de 4L previamente lavado bajo estrictas condiciones, en el que se colocaron 150 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en 2475 g de agua. Posteriormente se realizó la adición en un solo paso de una disolución 2.5M de NaOH (60 g de NaOH en 600 mL de agua); cuando la adición de NaOH se realiza debe colocarse un flujo intenso de nitrógeno en la boca de los recipientes para evitar que el CO_2 del ambiente sea adsorbido en las partículas del mineral que se va formando. El agua con la que se preparara la disolución de NaOH debe estar libre de CO_2 disuelto por lo que previamente debe ser hervida y burbujeada con nitrógeno durante el proceso de enfriamiento. Cuando se completa la adición de NaOH a la

disolución de nitrato férrico, el recipiente se tapa y se coloca en el horno a una temperatura de 60°C en donde se añeja durante 24 horas.

Transcurrido este tiempo la suspensión de goetita debe ser lavada para retirar el exceso de sales. En este proceso de lavado, se realizó una modificación a lo propuesto por Villacís-García (2015). Se encontró que un mejor método para evitar grandes pérdidas de sólido era limpiar la suspensión de goetita mediante diálisis; se colocaron segmentos de una membrana de diálisis tubular en los que en el interior se vertía suspensión de goetita, estos eran cerrados por ambos lados y colocados en tinas que contenían agua grado Milli-Q (MQ). El agua MQ del exterior era cambiada diariamente y se monitoreaba su conductividad diariamente hasta que esta fuera menor a 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, en ese momento la suspensión de goetita se consideraba limpia de sales. Previamente se ha demostrado que la goetita no modifica su ASE al encontrarse en suspensión, por lo que estos procedimientos de lavado no afectan su estructura una vez sintetizada. Posteriormente, la suspensión de goetita de las membranas de diálisis se traspasó a frascos Nalgene limpios que fueron colocados en el horno para su secado.

La goetita de alta ASE fue sintetizada usando las mismas cantidades de reactivos que la goetita de baja ASE pero la adición de la disolución de la base no es inmediata y se siguen las indicaciones publicadas por Villacís-García et al. (2015) (cf. Antecedentes).

El ASE de las goetitas fue determinada en seco mediante la técnica de BET y el área superficial en suspensión acuosa a través de la técnica cryo-TEM en colaboración con el Dr. Kenneth Livi de la Universidad Johns Hopkins en Baltimore, USA. El valor del ASE en seco (BET) se ajustó posteriormente según los resultados de las mediciones de TEM.

6.5 TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS DE GOETITAS EN ATMÓSFERA INERTE

La obtención de las curvas de carga protónica de los óxidos y la determinación de su PZC requiere de estrictas condiciones y un protocolo consistente, tal y como cuando se determina la constante de equilibrio de una reacción química. Por tal motivo, la limpieza y selección del material y la calidad de los reactivos a utilizar debe ser estricta y cuidadosa para evitar contaminación de cualquier tipo.

Las goetitas fueron previamente sintetizadas y caracterizadas y su área superficial fue determinada como se describió en capítulos anteriores.

Se prepararon disoluciones 0.1 M de ácido nítrico y perclórico y fueron valoradas con una disolución de carbonato de sodio 0.1 M, todas las disoluciones son preparadas gravimétricamente para tener el menor error posible y se valoran por quintuplicado.

La disolución de NaOH 0.1 M se preparó a partir de una ampolleta de NaOH con contenido bajo de carbonatos en atmósfera de nitrógeno y se valoró posteriormente con una disolución de biftalato de potasio 0.1 M por quintuplicado.

Se prepararon suspensiones acuosas de entre 4 y 10 g/L de goetita de tal manera que el área superficial en la suspensión fuera de aproximadamente 400 m^2/L y se fijó la fuerza iónica a 0.01 M, 0.03 M o 0.1 M con un electrolito adecuado (NaNO_3 o NaClO_4). Posteriormente se fijó el pH de la suspensión a 4.0 y se dejó por 8 horas con burbujeo intenso de nitrógeno para eliminar todo el CO_2 presente para eliminar su interferencia en las mediciones.

Utilizando un titulador automático Metrohm 916 Ti Touch, se creó una secuencia de titulación, en la que se realizan adiciones de NaOH 0.1 M de 0.02 mL, con una deriva de pH (drift) de 1 mV/min y un tiempo máximo de espera de 300 segundos (en caso de que la deriva no se alcance), hasta que se alcanza pH 10 y el proceso se detiene. La deriva es la mínima variación de potencial en un minuto que no debe superarse para que el sistema se considere en equilibrio y pueda realizarse la siguiente adición de titulante. Posteriormente se realiza el proceso inverso, añadiendo ácido perclórico 0.1 M hasta llegar a pH 4.0. Ambos procesos se realizan con un flujo continuo de nitrógeno en la superficie de la suspensión para evitar la entrada de CO₂ al reactor de reacción.



Figura 7. Equipo Metrohm 916 Ti Touch acoplado a una línea de nitrógeno para realizar titulaciones de goetitas de diferentes ASE.

6.6 OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO INSTRUMENTAL

Para poder descartar todos los factores posibles que estaban ocasionando errores en las titulaciones potenciométricas de las goetitas, se decidió comprar una cámara de atmósfera inerte de Sigma-Aldrich para asegurar una atmósfera de nitrógeno y evitar la degradación del hidróxido de sodio libre de carbonatos, así como la contaminación de las suspensiones de goetita con dióxido de carbono.

De igual manera se diseñó un recipiente grande de vidrio donde el agua es desgasificada, al hervirse y burbujearse con nitrógeno previo a la preparación de cualquier solución. Este sistema además permitió la transferencia de agua a los recipientes mediante un sistema de presión con nitrógeno, evitando así que el agua se expusiera al aire.

Se colocaron también dos trampas de gases por las cuales pasa el nitrógeno antes de entrar a la bolsa; la primera con una solución de hidróxido de sodio concentrada para retener cualquier traza de CO₂ presente en el gas y la segunda con agua únicamente para que el gas entre húmedo a la cámara y no promueva la evaporación de las suspensiones a titular.

Los dispensadores de ácido y de base para llevar a cabo las titulaciones también fueron colocados en el interior de la cámara, así las disoluciones presentarían un grado menor de

desnaturalización al no estar expuestas al aire. Los estándares para la calibración del electrodo se colocan también al interior de la cámara desde que se inicia el burbujeo de 8 horas de la suspensión de goetita, esto con el fin de no abrir la cámara durante todo el proceso de titulación y evitar así la entrada de aire.

También se realizó una selección cuidadosa de los recipientes en los que se llevarían a cabo las titulaciones potenciométricas, descartando de inmediato los contenedores de vidrio por su alta capacidad para adsorber iones, que habrían interferido en las determinaciones. Se eligieron recipientes de un plástico tipo “teflón” que aseguraban poca interacción de los iones con el recipiente.

Las suspensiones de las goetitas de diferentes ASE fueron preparadas de la misma manera descrita antes, asegurándose de pesar bien todos los componentes adicionados para poder determinar correctamente el volumen final de la suspensión y cuantificar la cantidad de agua evaporada durante las horas de burbujeo con nitrógeno y la titulación.



Figura 8. Cámara de atmósfera inerte optimizada para titulaciones potenciométricas de minerales.

El procedimiento esencial que también se modificó fue la programación del titulador automático Metrohm 916 Ti-Touch, en el cual se establecieron secuencias de adiciones de ácido o base específicas para cada goetita a titular, así como criterios distintos para registrar una determinación según el valor de potencial/pH alcanzado, la cantidad de volumen adicionado, el tiempo de espera y la deriva de potencial (drift) en mV/min.

Se determinó que, para minimizar también cualquier interferencia o problema del electrodo, éste debería lavarse con HCl concentrado por periodos cortos de 20 segundos, después con agua y posteriormente dejarse acondicionar una noche en solución de KCl 3 M, esto promovería que la membrana del electrodo no fuera bloqueada con partículas de goetita dando mediciones incorrectas de potencial.

La respuesta de los electrodos también fue probada siguiendo el procedimiento de Szekeres y Tombácz (2012), en el que se propone graficar $C_{H^+} - C_{OH^-}$ (la concentración total de ácido fuerte

añadido menos la de base fuerte añadida) vs $10^{-\text{pH}}$ y $10^{-\text{pOH}}$ y a partir de las pendientes de las rectas obtenidas podríamos determinar si la respuesta de nuestro electrodo era correcta o no.

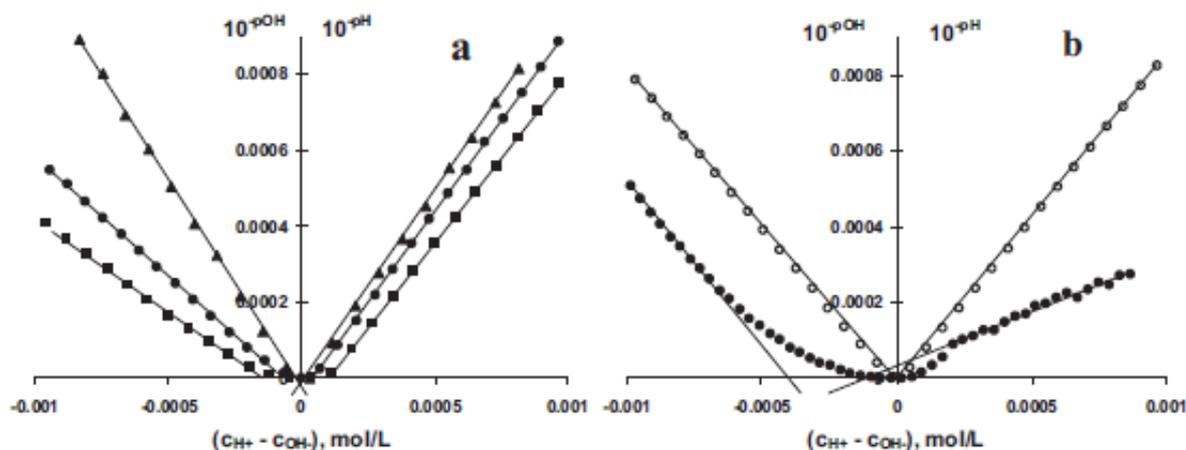


Figura 9. (Szekeres y Tombácz, 2012) Cambio gradual en la forma de las gráficas de calibración de concentración de protones en NaCl 0.1 M después de trabajar con suspensiones coloidales por un periodo prolongado de tiempo: (a) Δ electrodo recién activado; \bullet después de 2 meses; \blacksquare 3 meses. (b) \circ electrodo disfuncional, o electrodo funcional.

Otro parámetro sumamente importante que fue modificado fue la optimización del tiempo de titulación; si la titulación es demasiado lenta la solución salina que sale del electrodo puede incrementar la fuerza iónica inicial deseada en la disolución de goetita, además de hacerlo con un electrolito diferente (KCl). Para cuantificar este efecto, se probó una serie de electrodos con los que se contaba en el laboratorio para determinar cuál de ellos daba una respuesta suficientemente rápida, pero sin modificar considerablemente la FI en la disolución.

Se probaron 6 electrodos de vidrio con solución interna de KCl 3 M. El i-Ecotrodo plus de Metrohm, dos electrodos Hannah HI 1131, dos electrodos Denver pH/ATC modelo 300729 y un electrodo Ross Ultra Thermo Scientific. Cada electrodo limpio se colocó en 50 mL de agua MQ con la misma agitación que se usaría en una titulación potenciométrica de goetita, también se colocó el sensor de conductividad y este valor fue registrado de 0 hasta 125 minutos. Usando la ecuación inversa de Marion-Babcock se transformó el valor de conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$) en la disolución a concentración molar.

6.7 OPTIMIZACIÓN DE LAS SECUENCIAS DE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA

6.7.1 Calibración del electrodo

Como se justificará en el capítulo de resultados, el electrodo elegido para llevar a cabo las titulaciones potenciométricas fue el i-Ecotrodo plus de Metrohm que fue calibrado con los patrones propios de la marca de pH 4, 7 y 9. El programa de calibración usado es propio del equipo de autotitulación y está diseñado para el electrodo en cuestión. Sin embargo, se disminuyó el valor de la deriva (drift) para hacerlo más estricto y que coincidiera con el usado en cada método de titulación de las diferentes goetitas y así el criterio de equilibrio químico fuera consistente.

Para cada estándar de pH se registró el valor correspondiente en mV; sin embargo, no se usó la ecuación de la recta de calibración de 3 puntos, sino que se eligió la ecuación para la recta entre pH 4 y 7 como “ecuación de la parte ácida” y la recta entre pH 7 y 9 como “ecuación de la parte

básica". De esta manera, todos los valores de potencial en la zona ácida fueron transformados a pH usando la ecuación de la parte ácida y los valores de potencial de la zona básica se usaron para calcular el pH correspondiente usando la ecuación de la parte básica, de esta manera se obtuvieron valores de pH más exactos.

6.7.2 Método de titulación potenciométrica para la goetita de baja ASE.

Utilizando el titulador automático Metrohm se creó una secuencia de titulación específica para la titulación potenciométrica de una suspensión de goetita de 50 m²/g a cada fuerza iónica seleccionada. Inicialmente se probaron dos electrolitos soporte, NaNO₃ y NaClO₄, pero se decidió únicamente trabajar con NaNO₃, ya que la sal de plomo (II) empleada era Pb(NO₃)₂, entonces no se involucraría un anión diferente al nitrato en el sistema.

Los parámetros para ajustarse en cada secuencia de titulación y su función son los siguientes:

- a) Volumen de adiciones. Indica el volumen en mililitros de titulante que se agregan.
- b) Volumen máximo de adiciones. Establece el valor límite de volumen que puede dosificarse en una adición individual.
- c) Tiempo de espera mínimo y máximo. Indica el tiempo en segundos que el equipo espera para realizar la siguiente adición.
- d) Drift (deriva). Indica la mínima variación de potencial en el tiempo (mV/min) que no debe rebasarse para considerarse que el sistema está en equilibrio y realizar la siguiente adición de titulante.
- e) Potencial. Establece los criterios de potencial en mV que indican al equipo si adicionar titulante, detenerse, hacer un registro o cambiar a una secuencia distinta de titulación.

La suspensión de goetita de baja ASE a titular se prepara añadiendo 0.8 g de goetita y 0.07 g de NaNO₃ en 81 g de agua. Esto resulta en una suspensión que contiene aproximadamente un área superficial de 400 m²/L de goetita a una fuerza iónica de 0.01 M.

El acondicionamiento inicial de las suspensiones de goetita antes de llevar a cabo el proceso de titulación es esencial y asegura la obtención de una curva de carga correcta sin interferencias. Para acondicionar cada suspensión de sólido es indispensable llevar el pH de esta a 4 (el valor inicial de las suspensiones de goetita era comúnmente de 6.5), registrando cuidadosamente la cantidad de ácido ya que, este valor será necesario para los cálculos de protones e hidroxilos al calcular la carga protónica superficial. La razón de llevar la suspensión a pH 4 es promover la desorción de CO₂ de la superficie de la goetita, el cuál consume base y bloquea sitios reactivos, interfiriendo con el cálculo de la carga superficial. El pH no debe llevarse más abajo de 4 ya que la goetita comienza a disolverse.

El siguiente paso de acondicionamiento es dejar burbujeando la suspensión con N₂ de alta pureza durante 8 horas, para lograr eliminar el CO₂ presente en la suspensión. Todas las disoluciones y suspensiones se prepararon previamente con agua hervida y burbujeada con nitrógeno para minimizar la cantidad de dióxido de carbono disuelto.

Para la titulación potenciométrica de la goetita de baja ASE a una fuerza iónica de 0.01 M con NaNO₃ se realizaron adiciones de NaOH 0.1 M de 0.09 mL hasta un potencial de 23 mV (pH ≈ 6.65) y un tiempo de espera de adición de mínimo 30 segundos y máximo 90 segundos, con una deriva de 0.6 mV/min; el sistema adicionará titulante siempre después de 30 segundos mientras la deriva no se rebase, si el tiempo de 90 segundos es alcanzado, la adición se realiza sin importar

el valor de la deriva. Entre -7 mV y -153 mV ($\text{pH} \approx 7.1-9.7$) las adiciones de base se disminuyen a 0.06 mL y la deriva se fija en 0.4 mV/min. A partir de -153 y hasta -185 mV ($\text{pH} \approx 9.8-10.2$) las adiciones de base fueron de 0.09 mL y una deriva de 0.6 mV/min.

Para preparar la suspensión de goetita para la fuerza iónica intermedia de 0.03 M, se mezclaron 0.8 g de goetita y 0.2 g de NaNO_3 en 81 g de agua. Para la titulación se realizaron adiciones de NaOH 0.1 M de 0.09 mL hasta un potencial de -24 mV ($\text{pH} \approx 7.4$) y un tiempo de espera de adición de mínimo 30 segundos y máximo 90 segundos, con una deriva de 0.6 mV/min. Entre -57 mV y -155 mV ($\text{pH} \approx 8-9.7$) las adiciones de base se disminuyen a 0.06 mL y la deriva se fijó en 0.4 mV/min. A partir de -155 y hasta -185 mV ($\text{pH} \approx 9.9-10.2$) las adiciones de base fueron de 0.09 mL y una deriva de 0.6 mV/min.

La tercera suspensión de goetita se preparó mezclando 0.8 g de goetita y 0.69 g de NaNO_3 en 81 g de agua, para tener así una fuerza iónica de 0.1 M. La titulación con NaOH 0.1 M se realizó con adiciones de 0.9 mL en el intervalo de potencial de 157 a -27 mV. Las adiciones se redujeron a 0.6 mL entre -27 y -152 mV, y a partir de -152 mV adiciones de 0.9 mL nuevamente. La deriva se fijó en 0.2 mV/min en todo el intervalo de pH, excepto entre pH 7.5 y 9.5 que se redujo a 0.1 mV/min.

Posteriormente se realiza el proceso de titulación inverso para cada una de las diferentes fuerzas iónicas, añadiendo ácido nítrico 0.1 M hasta llegar a pH 4.0. Las condiciones de volumen añadido y deriva se establecen igual que al añadir base dentro de los mismos intervalos.

6.7.3 Método de titulación potenciométrica para la goetita de alta ASE o goetita ideal.

Al igual que para la goetita de baja ASE, cada suspensión que se va a titular debe ser acondicionada previamente, es decir, llevarla a pH 4 y burbujear nitrógeno de alta pureza durante 8 horas para promover la remoción de dióxido de carbono.

La suspensión de goetita para la fuerza iónica 0.01 M se preparó mezclando 0.31 g de goetita y 0.07 g de NaNO_3 en 81 g de agua para tener un área superficial en solución de aproximadamente 400 m^2/L y la fuerza iónica correspondiente y así los resultados fueran comparables entre todas las preparaciones de goetita. La secuencia de titulación con base consistió en adiciones de 0.09 mL en el intervalo de potencial, desde 170 hasta -12 mV. De -12 mV hasta -180 mV se redujo a adiciones de 0.06 mL. Se usó una deriva de 0.6 mV/min para todo el intervalo de pH.

Para la titulación a la fuerza iónica intermedia, la suspensión se preparó añadiendo 0.31 g de goetita, y 0.21 g de NaNO_3 en 81 g de agua, resultando en una FI de 0.03 M y un área superficial en disolución de 400 m^2/L . La secuencia de titulación básica consistió en adiciones de 0.07 mL de 170 mV a -35 mV, a partir de -35 y hasta -154 mV las adiciones se redujeron a 0.05 mL; de -154 y hasta -180 mV las adiciones fueron de 0.07 mL nuevamente. La deriva establecida fue de 0.6 mV/min en todo el intervalo de pH excepto entre 7.5 y 9.5 que se fijó en 0.5 mV/min.

La suspensión a la fuerza iónica de 0.1 M se preparó con 0.31 g de goetita y 0.70 g de NaNO_3 en 81 g de agua. La titulación con NaOH se realizó con adiciones de 0.07 mL de 180 a -30 mV, adiciones de 0.05 mL de -30 a -151 mV y adiciones de 0.07 mL hasta -181 mV. La deriva establecida fue de 0.7 mV/min en todo el intervalo de pH excepto entre 7.5 y 9.5 que se fijó en 0.6 mV/min.

Al igual que con la goetita de baja ASE, al finalizar cada secuencia de titulación con base, se realizó la titulación inversa con ácido nítrico 0.1 M hasta un pH 4.0 manteniendo las mismas condiciones de volumen añadido y deriva.

6.8 ISOTERMAS Y CONTORNOS DE ADSORCIÓN DE PLOMO(II) EN GOETITAS

6.8.1 Isotermas

Para llevar a cabo las isotermas de adsorción de Pb^{2+} se seleccionaron ambas goetitas, cuyas constantes de adsorción de protones fueron determinadas, una de baja y otra de alta ASE.

Se prepararon distintos reactores con 50 g de suspensión cada uno, con una concentración de sólido de 1 g/L de goetita, cada uno corresponderá a un punto en la isoterma, todas las preparaciones se realizaron por duplicado. A partir de una disolución estándar de plomo (II) de 1000 ppm se agregaron masas diferentes a cada uno de los reactores, correspondiendo por lo tanto a una concentración de plomo soluble distinta dentro de un intervalo de 0.1 a 3 ppm, en todos ellos se fijó el pH a un valor de 5 usando disoluciones de NaOH. Este pH fue elegido ya que se ubica cerca del máximo de Pb^{2+} libre y antes del pH de precipitación. La fuerza iónica de las suspensiones fue fijada en 0.01 M con $NaNO_3$.

Los reactores se colocaron en agitación orbital para que se alcanzara el equilibrio químico y se reajustó el pH a 5 cada 8 horas, cuando éste se mantuvo constante (3 días), se tomaron alícuotas de cada una de las suspensiones y se filtraron a través de membranas de celulosa Millipore de 0.05 μm . Los filtrados se analizaron mediante polarografía para determinar la concentración total de Pb^{2+} acuoso y así, indirectamente determinar también la concentración de Pb^{2+} adsorbida. Cada determinación polarográfica se realizó por triplicado.

6.8.2 Contornos en función del pH

Al igual que para las isotermas de adsorción, se utilizaron ambas goetitas (baja y alta ASE). Los contornos de pH se prepararon en frascos Nalgene de 60 mL para tener 50 g de suspensión. Las suspensiones tenían una concentración de goetita de 1 g/L. Cada punto del contorno de adsorción se preparó por duplicado para asegurar la reproducibilidad.

Se realizaron 2 contornos de pH para cada una de las goetitas, correspondiendo a dos concentraciones de Pb^{2+} total: $1 \times 10^{-4} M$ y $6 \times 10^{-4} M$. El Pb^{2+} fue añadido a los reactores a partir de un estándar de Pb^{2+} de 1000 ppm de nitrato de plomo, del que se prepararon las diluciones pertinentes para poder agregar a cada reactor del contorno la cantidad necesaria. La fuerza iónica de las suspensiones fue fijada en 0.01 M con $NaNO_3$.

El intervalo de pH de trabajo seleccionado fue entre 3.7 y 6.2; este intervalo no puede extenderse más ya que a valores de pH menor la goetita comienza a disolverse y a mayor pH (a las concentraciones de Pb^{2+} usadas) ocurre la precipitación de hidroxicarbonatos de plomo. El pH de los reactores fue ajustado con NaOH cada 8 horas hasta el tercer día, momento en el que el equilibrio químico se había alcanzado. Los reactores se mantuvieron en agitación orbital constante para asegurar la interacción de todos los componentes.

Cuando el pH se mantuvo constante en todas las suspensiones, se tomaron alícuotas de cada una y se filtraron a través de membranas de celulosa Millipore de 0.05 μm . Los filtrados se analizaron mediante polarografía para determinar la concentración total de Pb^{2+} acuoso y así determinar también la concentración de Pb^{2+} adsorbida. Cada determinación polarográfica se realizó por triplicado.

6.9 MODELACIONES TERMODINÁMICAS Y OPTIMIZACIÓN DE CONSTANTES EN ECOSAT

Para realizar las modelaciones termodinámicas de las curvas de carga de las goetitas se utilizan parámetros y constantes previamente reportadas o determinadas, simplemente como punto de inicio, pues el programa ECOSAT (MUSIC) necesita de datos de entrada. Estos se ajustarán posteriormente mediante un proceso iterativo hasta obtener el conjunto de constantes que simulen correctamente los datos experimentales. En la Tabla 4 y Tabla 5 se muestran los valores de inicio de las constantes termodinámicas que se usaron:

Tabla 4. Resumen de constantes logarítmicas de enlace de electrolitos en ferrihidrita y goetita para el modelo MUSIC en los sitios superficiales mono coordinados $>\text{FeOH}^{0.5}$.

Mineral	Log K (NO_3^- , ClO_4^-) (intrínseca)	Log K (Na^+)	C_1
Ferrihidrita	8.1 ± 0.15 (-0.58)	- 0.51 ± 0.17	0.66 ± 0.05
Goetita	8.41 ± 0.05 (-0.27)	- 0.25 ± 0.05	0.78-1.28

Notas: El valor de la capacitancia 2 (C_2) se fijó en 0.75 F/m^2 . Estos valores fueron obtenidos de Antelo et al. (2005) y Hiemstra et al. (2009).

Tabla 5. Resumen de constantes logarítmicas de enlace de electrolitos en goetita para el modelo MUSIC en los sitios superficiales tri coordinados $> \text{Fe}_3\text{O}^{0.5}$.

Mineral	K (NO_3^- , ClO_4^-) (intrínseca)	K (Na^+)	C_1
Goetita	9.46 ± 0.1 (-0.41)	- 0.68 ± 0.05	0.78-1.28

Notas: El valor de log K_a fue fijado en 9.87. El valor de C_2 se fijó en 0.75 F/m^2

El primer paso para realizar una modelación termodinámica consiste en crear un archivo con extensión .ECO dentro del programa ECOSAT. Este será el archivo general que contendrá todos los parámetros y constantes que se alimenten. Es recomendable que para una misma modelación, el archivo .ECO y los demás archivos para entrada de datos lleven el mismo nombre.

El segundo paso es definir el sistema de trabajo; los componentes, especies, fases sólidas, complejos en superficie, constantes, etc.

Para definir los *Componentes* del sistema se debe ingresar a esa opción desde el menú *Editar* en el programa y seleccionar de la base de datos aquellos que forman parte del sistema a estudiar (automáticamente al seleccionar una especie el programa agrega su carga). También debe establecerse el formato de entrada de datos (concentración total, actividad, etc.), el valor de la concentración inicial y un estimado de la concentración en disolución, así como el pH y ΔH (éste también aparece directamente si se encuentra precargado en la base de datos). Cuando se utiliza concentración o actividad, como es el caso este trabajo, en la columna de "Total amount" debe seleccionarse la opción de "calculated". Si en el archivo de datos de entrada que se carga

al programa, ya se han definido previamente los valores de alguno de estos componentes, el programa automáticamente lo lee desde el archivo e ignora lo que se haya escrito en la pantalla de ECOSAT.

Por ejemplo, para el sistema de adsorción de protones en goetita los componentes seleccionados serían H^+ , OH^- y los electrolitos Na^+ , NO_3^- .

Name comp.	Charge comp.	Constant Calc. Data type	Total amount (mol/l)	(Estimated) log(Conc./Act.)	Molar mass (g/mol)
H	1	Activity	-> Calculated	-5.000000	1.0000
OH	-1	H2O -> Total	0.000000E+00	0.000000	17.0000
NO3	-1	Total amount	1.000000E-01	-1.000000	62.0000
Na	1	Total amount	1.000000E-01	-1.000000	23.0000

Figura 10. Ejemplo de la entrada de datos en la sección de Componentes para la simulación de la carga protónica de goetita.

Todos los componentes seleccionados se encuentran en los archivos de entrada por lo que esos valores son los que se utilizarán, sin embargo, hay que definirlos en el sistema y asignar una cantidad estimada.

El siguiente paso consiste en acceder nuevamente al menú *Editar* e ingresar al apartado de “*Species*”. En esta sección ya encontraremos las especies que el sistema sabe que se pueden formar según los componentes que previamente seleccionamos. Aquellas que sabemos que no se pueden formar o son minoritarias se pueden eliminar si así se desea.

Name species	log(Ka) (298.15 K)	delta H kJ/mol	Molar mass *****	Reference comment	Coeff.
Na	0.0000	0.0000	23.0000		1.0000
H	0.0000	0.0000	1.0000		1.0000
NO3	0.0000	0.0000	62.0000		1.0000
OH	0.0000	0.0000	17.0000		1.0000
NaOH	-0.2000	0.0000	40.0000	Lindsay 79	1.0000

Figura 11. Menú de “Species” en el programa de Ecosat.

Después en el menú de *Editar* → *Environment* se seleccionan los valores de fuerza iónica y temperatura (por defecto aparecerá 25°C). La fuerza iónica se puede indicar como variable o constante. Sin embargo, si en el archivo de datos de entrada con extensión .PRN ya se

encuentran los datos de concentración del electrolito se usarán estos y se ignorarán los indicados en el programa.

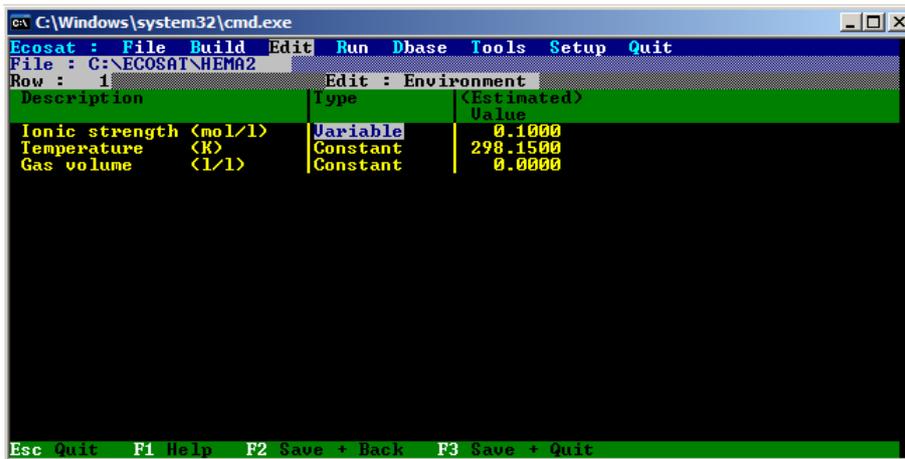


Figura 12. Menú de Environment en el programa ECOSAT.

El paso siguiente es definir el proceso de adsorción, *Edit* → *Adsorption*. Aquí se selecciona la superficie mineral, las especies superficiales que se forman, el modelo utilizado, los parámetros de la superficie, etc. Por lo que es una de las secciones más importantes en el proceso de modelado.

- *Adsorption* → *Particle surfaces*: En este apartado se selecciona el sólido de la base de datos, en nuestro caso, goetita. Es necesario especificar si se trata de un sólido, suspensión o biota. Se debe expresar la concentración del sólido en kg/L. Adicionalmente se selecciona el modelo de adsorción, carga variable o no variable. Como en este trabajo se utiliza el modelo CD-MUSIC, aquí debe seleccionarse carga variable, Langmuir Normal, Plane y Triple Layer.

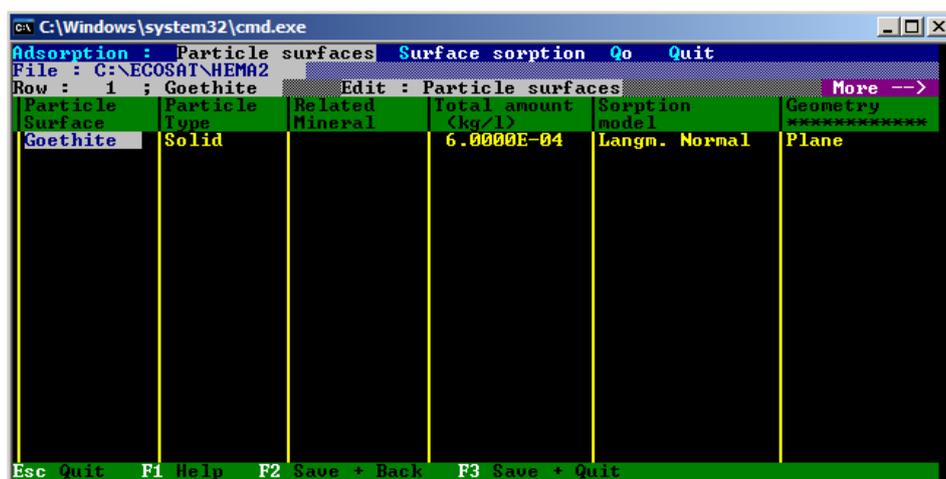


Figura 13. Selección de la Goetita en el menú de Partículas superficiales. Aquí pueden seleccionarse modelos distintos de adsorción como: capa difusa, doble capa, Stern básico, capacitancia constante, etc.

- *Surface sorption*: aquí se definen los grupos que se forman en la superficie, las especies superficiales y los parámetros del modelo (ASE y capacitancias).

- *Surface components*: Aquí se definen los grupos superficiales del mineral. Para el caso de la goetita, los grupos triples y monocoordinados: $\equiv\text{Fe}_3\text{O}$ y $\equiv\text{FeOH}$

Surf. Comp.	Charge	Site Density sites/cm ²	Estimated Concentration (%)
Fe3O	-0.5000	1.9200E+00	50
FeOH	-0.5000	4.6800E+00	50

Figura 14. Menú de Componentes superficiales en ECOSAT.

- *Surface species*: Se definen las distintas especies superficiales, tanto de protonación, de interacción con electrolitos, así como la formación de complejos superficiales con metales (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , etc.) o aniones (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , etc.). Es necesario ingresar los valores de las constantes de adsorción, los coeficientes de los grupos superficiales, la distribución de carga en los 3 planos (ΔZ_0 , ΔZ_1 , ΔZ_2) y coeficientes de los distintos componentes (H^+ , OH^- , Na^+ , NO_3^- o Pb^{2+}).
- *Model parameters*: Aquí se establece el área superficial específica del mineral en m^2/kg y los valores de las capacitancias C1 y C2. También se debe ingresar un valor estimado de los potenciales eléctricos, aunque posteriormente el sistema los calcula.

Model	Parameters	Value
Surface Area	(m ² /kg)	5.0340E+04
Estimated	Psi-0 (mvolt)	10.0000
Estimated	Psi-1 (mvolt)	5.0000
Capacity-1	(F/m ²)	1.0100E+00
Estimated	Psi-2 (mvolt)	1.0000
Capacity-2	(F/m ²)	7.5000E-01

Figura 15. Parámetros del modelo. La figura superior ejemplifica una simulación de carga protónica del mineral y la figura inferior incluye la adsorción de la especie Pb^{2+} .

- *Multiple Run (Edit → Multiple Run)*: Este menu permite variar el pH, la FI, concentración total de una especie, etc. Se puede lograr definiendo los datos y cuántas veces se varía, o bien utilizando un fichero de datos, es decir, un archivo con extensión .PRN, que al ingresarse al programa debe transformarse en .MRF.

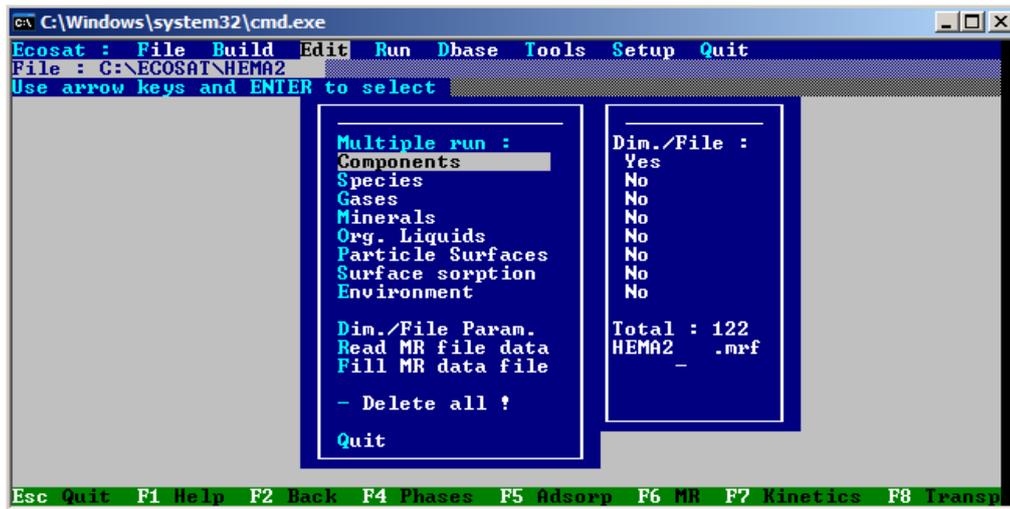


Figura 16. Menú de Environment en el programa ECOSAT.

- Sin fichero de datos: se seleccionan los componentes o especies que se quieren variar a lo largo del cálculo como, por ejemplo, el pH, la FI o alguna concentración. Es necesario definir si es una actividad (pH) o una cantidad total que suele ser lo que normalmente se selecciona. En la casilla de “Dimension o File” se pone el número de orden en que se quiere variar el parámetro.
- Con fichero de datos: Esta fue la modalidad usada en este estudio pues la finalidad es obtener ajustes satisfactorios de simulaciones termodinámicas a partir de datos reales.

Se necesita ingresar un archivo de datos con extensión .PRN, el cual se puede crear en Excel. En este archivo se introducen por columnas (sin encabezados) los distintos datos que queremos alimentar al programa, por ejemplo: pH, FI, [Pb2]total. Al trabajar con estos ficheros no será necesario definir los intervalos de pH o FI porque estos ya están establecidos en el archivo de texto.

El programa ECOSAT transforma estos archivos de extensión .PRN en archivos con extensión .MRF. Para ellos hay que cargar el archivo de texto en la sección “Read MR file data” y seleccionar el archivo respectivo. A continuación en la sección de “Column order” se define cada una de las columnas que contiene el archivo .PRN. Este paso es esencial porque de lo contrario el programa no sabrá qué es cada una de las columnas del archivo. Cuando están definidas se lee el archivo. Automáticamente aparece el número de datos que contiene el archivo.

- Ejecutar el programa (*Run*): Cuando todos los pasos anteriores fueron seguidos, y damos click en ejecutar el programa, aparecerá una ventana en donde se tiene que definir el archivo de salida. El archivo de salida siempre se llamará “OUTMAN.DAT” así que, debemos tener cuidado en exportar los resultados de este archivo a una hoja de datos al finalizar cada ejecución o de lo contrario el archivo se sustituirá cada vez con los nuevos resultados.

En este archivo de salida podemos seleccionar que se genere casi cualquier dato: pH, concentración de una especie superficial en distintas unidades, cargas, potenciales, coeficientes, etc.

6.9.1 Optimizaciones utilizando el complemento FIT

El programa ECOSAT incluye otro programa complementario para optimizar las constantes que se usan para modelar y así ajustar el modelo a los datos. Para iniciar es necesario que el programa FIT se encuentre en la misma carpeta que ECOSAT.



Figura 17. Ambiente de trabajo del programa FIT. Menú de edición.

Es necesario crear un archivo de datos con extensión .DAT, el cual contendrá dos columnas normalmente, una de ellas será común a una de las columnas del archivo .PRN (por ejemplo el pH); mientras que la otra serán los datos experimentales contra los que se relaciona el pH, por ejemplo, la carga superficial o la concentración adsorbida de una especie.

Un ejemplo de los dos archivos de entrada de datos usados para las modelaciones de adsorción de plomo (II) es el siguiente:

- Archivo de datos para ECOSAT con extensión .PRN

1ª columna	pH	mol/L	Activity
2ª columna	[NO ₃ ⁻]	mol/L	Total amount
3ª columna	[Na ⁺]	mol/L	Total amount
4ª columna	[Pb ²⁺] _{total}	mol/L	Total amount

Tabla 6. Ejemplo de entrada de datos en un archivo .PRN

- Archivo de datos para FIT con extensión .DAT

1ª columna	pH	mol/L	Activity
2ª columna	[Pb ²⁺] _{ads}	mol/L	Total amount

Tabla 7. Ejemplo de entrada de datos en un archivo .DAT

La segunda columna del archivo .DAT es la que se utilizará para el ajuste y tiene que estar definida en el archivo de salida de ECOSAT (OUTMAN.DAT), siendo necesario indicar en ECOSAT

cuál es su posición en dicho archivo. Para realizar este tipo de ajustes es necesario establecer determinados parámetros de concordancia tanto en ECOSAT como en FIT.

En ECOSAT se debe ingresar a la sección *Edit* → *FIT* y seleccionar en primer lugar los parámetros ajustables en la opción de *“Parameter choice”*, es decir, si el ajuste que haremos será de constantes y capacitancias, estas opciones deben estar seleccionadas en ECOSAT para que sean ajustables posteriormente en FIT. Es importante anotar el orden de los parámetros a ajustar porque es necesario declararlos en ese mismo orden en FIT. En ECOSAT podemos ver el archivo de salida OUTMAN.DAT para así seleccionar la posición del dato de ajuste que se indica como *“Dependent Y variable”*.

Es necesario que antes de iniciar el ajuste en FIT se corra el ajuste con ECOSAT para generar el archivo OUTMAN.DAT con los parámetros de ajuste. Si no se definieron estos parámetros la posición de la variable Y en el archivo OUTMAN.DAT cambiará.

A continuación, se definen los pasos propios para llevar a cabo un ajuste en FIT considerando que los criterios de ECOSAT han sido cubiertos.

Paso 1. En el programa FIT se crea de inicio un archivo con extensión .DEF para trabajar, de lo contrario al abrir y cerrar el programa podría haber variaciones en los últimos datos ingresados.

Paso 2. En la lista de modelos de FIT se selecciona *“62 ECOSAT OPTIMIZATION”*

Paso 3. En el menú de *“Problem definition”* se fija la posición de la variable *“Y”* y el número de parámetros que hay en el archivo de entrada.

Paso 4. En el menú de *“Model parameters”* se introducen los valores de los parámetros de ajuste. Se debe seguir el orden en el que se ingresaron en ECOSAT.

Paso 5. En el menú de *“Input/Output files”* se selecciona el archivo de entrada de datos .DAT; también se le da un nombre al archivo de salida de datos .RES que contendrá los distintos pasos del ajuste y parámetros estadístico de error, también se nombra al archivo .TAB que contendrá también salida de datos pero que se podrá abrir en una hoja de datos tipo EXCEL. Es indispensable que los tres archivos (.DAT, .RES y .TAB) tengan el mismo nombre y a su vez ese mismo sea el usado en ECOSAT. En general, será el archivo .TAB del que extraeremos los datos del ajuste.

Paso 6. En la sección de *“Optimization parameters”* se define el número de iteraciones y los criterios del ajuste, por ejemplo, el número o magnitud de los incrementos o criterios de error.

Paso 7. La opción *“Equate parameters”* permite establecer al programa que un parámetro, por ejemplo, una constante, debe ser igual a otra.

Paso 8. Por último, con la opción de *“Run”* se empezará la secuencia de ajuste con todo lo definido anteriormente. De existir algún error, se mostrará en la pantalla de FIT, indicando la línea del error, aunque usualmente no es evidente, por lo que debe revisarse la entrada de datos en FIT y los archivos OUTMAN.DAT y la declaración de variables en ambos programas.

7 RESULTADOS Y ANÁLISIS

7.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DE LOS HIDROXICARBONATOS DE Pb^{2+} : EL CASO DE LA PLUMBONACRITA E HIDROCERUSITA

7.1.1 Modelaciones preliminares

Como se mencionó en el capítulo de antecedentes, existe gran discrepancia en la especiación del Pb^{2+} en sistemas químicamente simples, y distintos autores proponen diferentes precipitados al equilibrio, por lo que para dos sistemas abiertos a la atmósfera: 1) $Pb^{2+}/OH^-/H^+/ClO_4^-/CO_3^{2-}$ y 2) $Pb^{2+}/OH^-/H^+/NO_3^-/CO_3^{2-}$ el primer paso lógico era realizar nuestras propias simulaciones termodinámicas para observar qué predecían los modelos con las constantes que tienen en sus bases de datos.

La modelación química bajo estas condiciones predice la saturación ($SI=0$) de dos sólidos Figura 18: hidróxido de plomo e hidrocerusita (encontrándose muy cerca de la saturación la cerusita) ambos en el intervalo de pH de 6.5 a 10.5. Es sumamente importante resaltar que todos los demás sólidos se encuentran muy lejos de saturarse, por ejemplo, la plumbonacrita o $[Pb_{10}(OH)_6O(CO_3)_6]$ tiene un índice de saturación tan bajo que se encuentra fuera de la escala mostrada en la Figura 18.

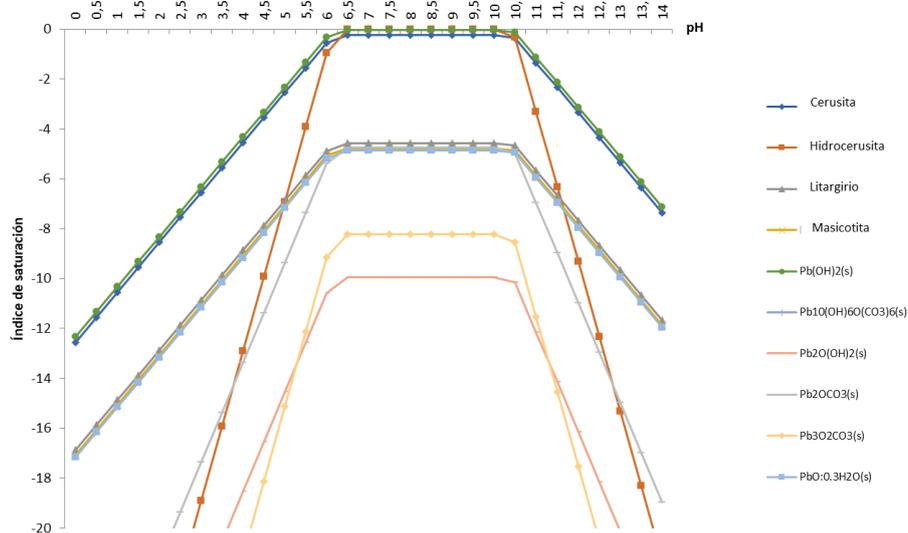


Figura 18. Sistema abierto $[Pb^{2+}] = 1 \times 10^{-4} M$, $[Na^+] = 1 \times 10^{-2} M$, $[ClO_4^-] = 1.02 \times 10^{-2} M$, $PCO_3^2 = 10^{-3.5} atm$

Si se realiza la modelación termodinámica para un sistema similar, pero que contiene nitrato de plomo en una concentración de $10^{-4} M$, a una fuerza iónica de $10^{-2} M$ con nitrato de sodio que se encuentra abierto a la atmósfera (Figura 19), se predice (al igual que en el sistema con ClO_4^-) la precipitación de $Pb(OH)_2$, hidrocerusita y muy cercano a un $SI=0$ la cerusita. La plumbonacrita tampoco aparece entre los productos saturados o cercanos a la saturación,

encontrándose en un valor de IS -45 (en la escala de la gráfica) y para fines visuales, se ha omitido de esta gráfica para evitar la compresión de las series que representan a las otras especies.

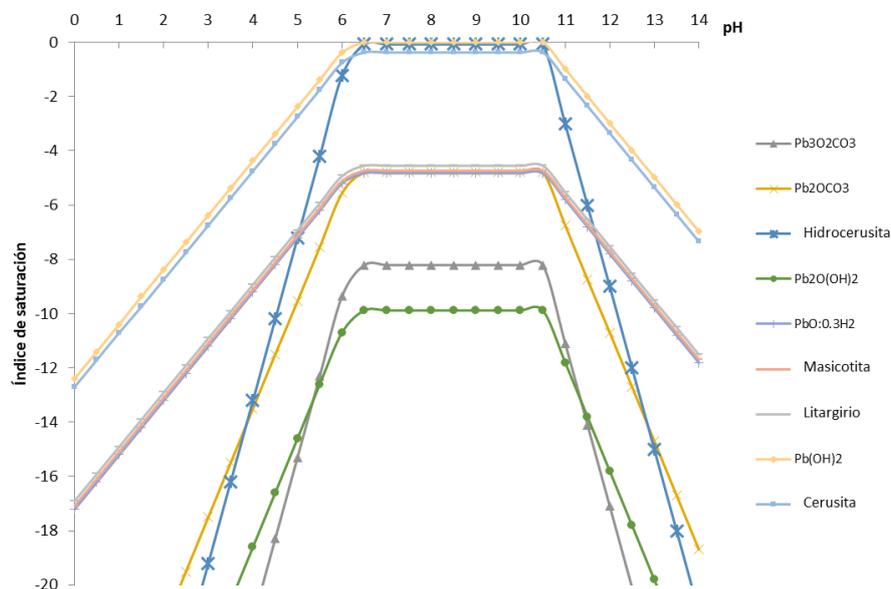


Figura 19. Sistema abierto $[Pb^{2+}] = 1 \times 10^{-4} M$, $[Na^+] = 1 \times 10^{-2} M$, $[NO_3^-] = 1.02 \times 10^{-2} M$, $PCO_3^2 = 10^{-3.5} atm$

7.1.2 Identificación de fases

Los patrones de DRX de las muestras colectadas de ambos sistemas, uno que partió de $Pb(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (muestra 1 de 5 días) y el otro a partir de $Pb(NO_3)_2$ (muestra 2 de 8 días), diferían claramente uno del otro (Figura 20), lo cual indicaba la presencia de al menos 2 fases diferentes.

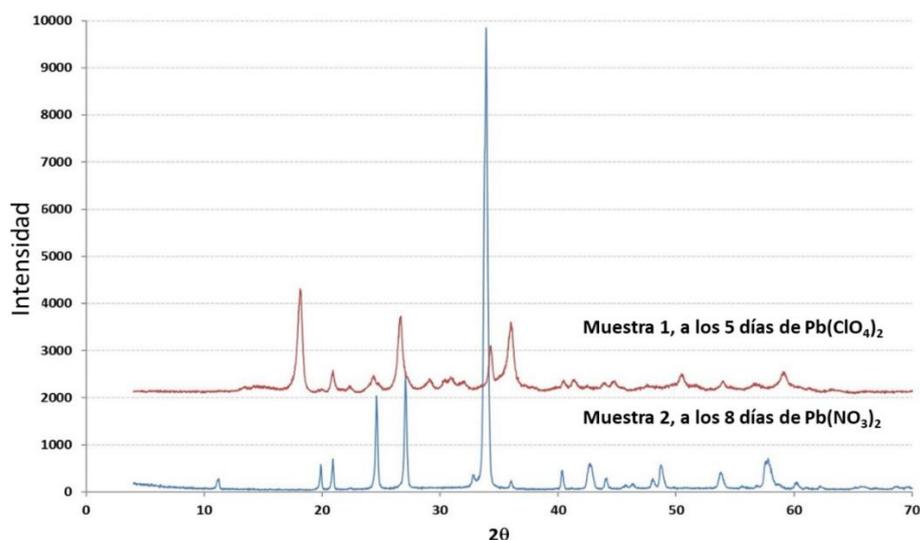


Figura 20. Comparación de los patrones de DRX de la muestra 1 de 5 días (a partir de perclorato de plomo) y la muestra 2 de 8 días (de nitrato de plomo).

Los picos exclusivos de la muestra 1 se pueden observar en 18.14, 20.96, 26.64, 34.30 y 36.04 grados 2θ y aquellos para la muestra 2 en 33.86, 42.78, 48.76 y 57.88 grados 2θ . Al elucidar los patrones usando las referencias cristalográficas de las bases de datos, se encontró que el sólido producido a partir del perclorato de Pb^{2+} (muestra 1) era plumbonacrita pura, mientras que el obtenido a partir de nitrato de Pb^{2+} fue hidrocerusita únicamente.

Ambos sólidos difieren tanto en composición (la plumbonacrita tiene menos carbonato y OH^- por Pb y un oxígeno libre) como en su estructura cristalina. La plumbonacrita presenta una simetría hexagonal ($P6_3cm$) (Figura 21a), mientras que la hidrocerusita es trigonal ($R-3m$) (Figura 21b). Para cada mineral, sus parámetros de celda a y b son iguales, los ángulos α y β son de 90° y γ es 120° . La hidrocerusita tiene un eje de simetría ternario y la plumbonacrita un eje senario que es coincidente con el eje c (Krivovichev and Burns, 2000; Martinetto et al., 2002). La plumbonacrita (Figura 21a) está definida como una estructura desordenada y sólo se encuentra un archivo cif en la literatura para su refinamiento Rietveld (Krivovichev and Burns, 2000).

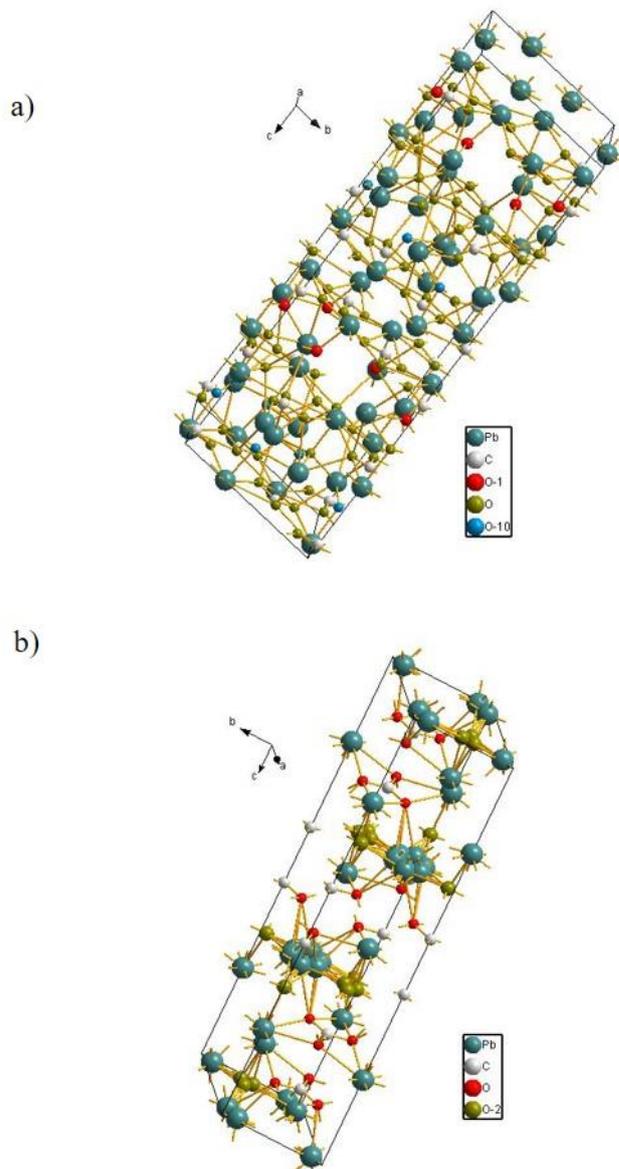


Figura 21. Celda unitaria de (a) plumbonacrita y (b) hidrocerusita creada con Diamond 3.2i a partir de la base de datos AMS.

7.1.3 Análisis cuantitativo por DRX

La muestra 1 de 5 días a partir de un medio de perclorato fue analizada por el método de Rietveld, pero la pequeña cantidad con que se contaba y su hábito cristalino plano (láminas aperladas) no permitieron que el sólido fuera molido. Esto generó fuertes orientaciones preferenciales que hicieron muy difícil el ajuste. Este efecto puede ser apreciado en el aumento considerable de intensidad en el valor de 18 grados 2θ (Figura 20 y Figura 22), lo que indica una orientación preferente del plano (0,1,4) de la plumbonacrita. Por esta razón debió emplearse un método de ajuste Rietveld para confirmar que la composición de esta muestra era 100% plumbonacrita (Figura 22).

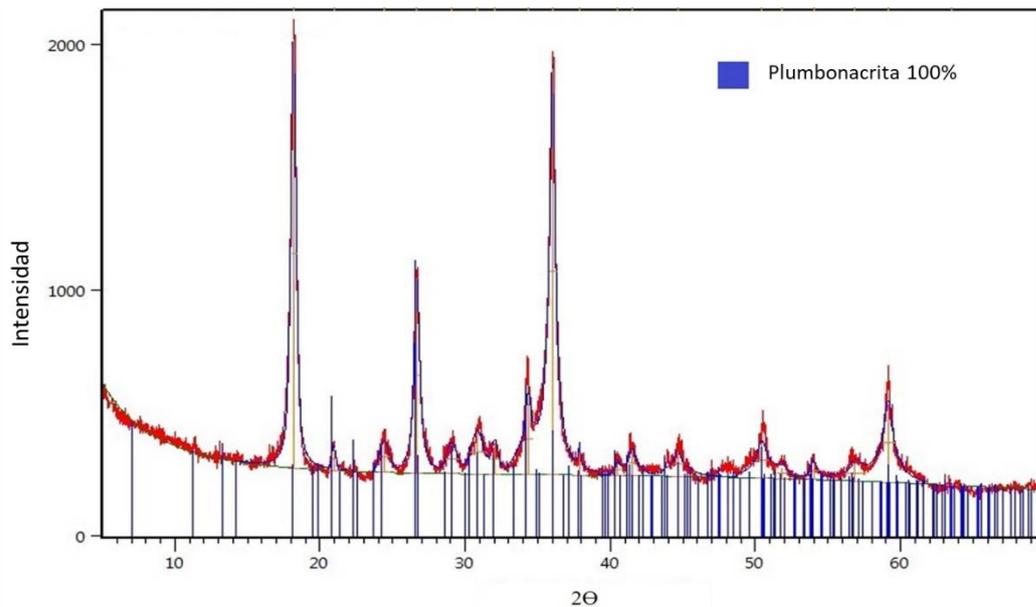
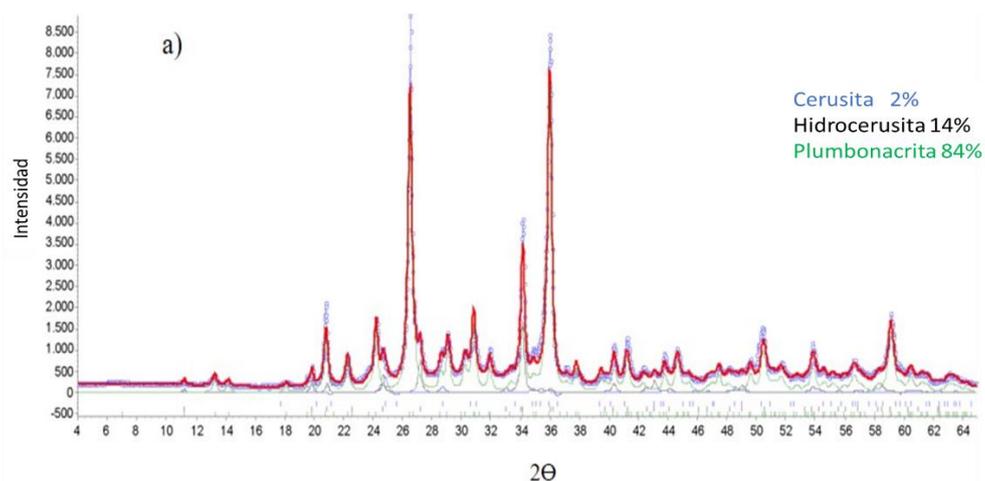


Figura 22. Análisis semicuantitativo de DRX de la muestra 1 de 5 días (a partir de perclorato de plomo).

Se observó que tan pronto como la plumbonacrita entra en contacto con otras fases, la orientación preferente comentada anteriormente desaparece (Figura 23a). Este fue el caso de la muestra 1 de ocho días, en la cual al cuantificar por el método de Rietveld se obtuvo una composición (en masa) de fases: 83.7% plumbonacrita, 13.8% hidrocerusita y 2.4% cerusita (Tabla 8 y Figura 23a).



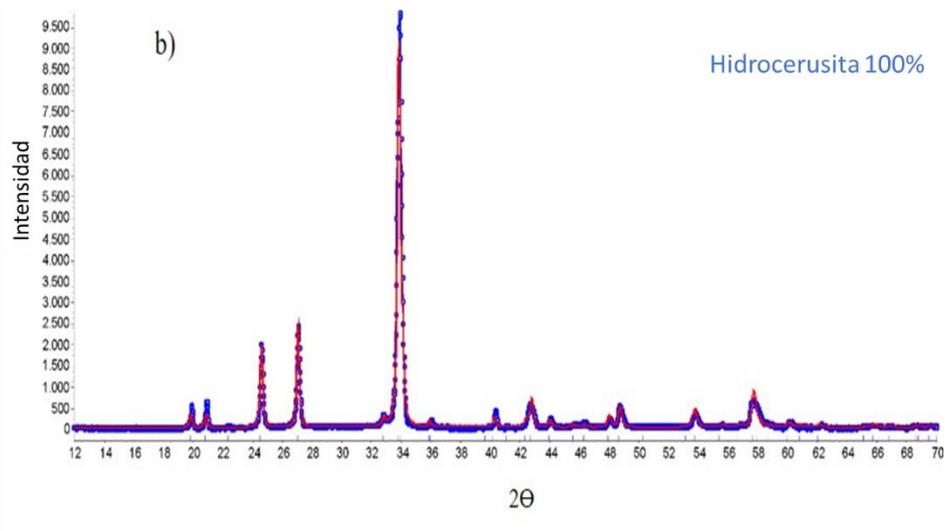


Figura 23. Refinamiento Rietveld de los patrones de DRX de (a) Muestra 1 de 8 días (a partir de perclorato de plomo) y (b) Muestra 2 de 8 días (a partir de nitrato de plomo).

Los parámetros calculados para la plumbonacrita se ajustan muy bien con aquellos reportados previamente para este mineral (Krivovichev and Burns, 2000).

Tabla 8. Parámetros de celda, volumen de celda y densidad calculada obtenidos mediante refinamiento Rietveld a partir de los patrones de difracción de rayos-X de la muestra uno de 8 días a 20°C. Para una descripción detallada de los criterios de ajuste por favor referirse a Young (1993). El error se muestra entre paréntesis.

Plumbonacrita	Parámetros de celda
a(Å)	9.087(2)
c(Å)	24.962 (1)
Volumen de celda(Å ³)	1785.26 (1)
Densidad (g/cm ³)	7.05(2)
Tamaño de cristalito CS (nm)	35
Criterios de ajuste	
r-wp	11.71
Gof	3.19

Los valores obtenidos para la muestra 2 de 8 días, para los parámetros de celda y la densidad calculada se muestran en la Tabla 9. El patrón de difracción de rayos X (Figura 23a) muestra que la fase es únicamente hidrocerusita [Pb₃(CO₃)₂(OH)₂], observándose un ajuste muy bueno con el patrón de referencia 013-131 PDF-2 (Martinetto et al., 2002).

Tabla 9. Parámetros de celda, volumen de celda y densidad calculada obtenidos mediante refinamiento Rietveld a partir de los patrones de difracción de rayos-X de la muestra dos de 8 días a 20°C. Para una descripción detallada de los criterios de ajuste por favor referirse a Young (1993). El error se muestra entre paréntesis.

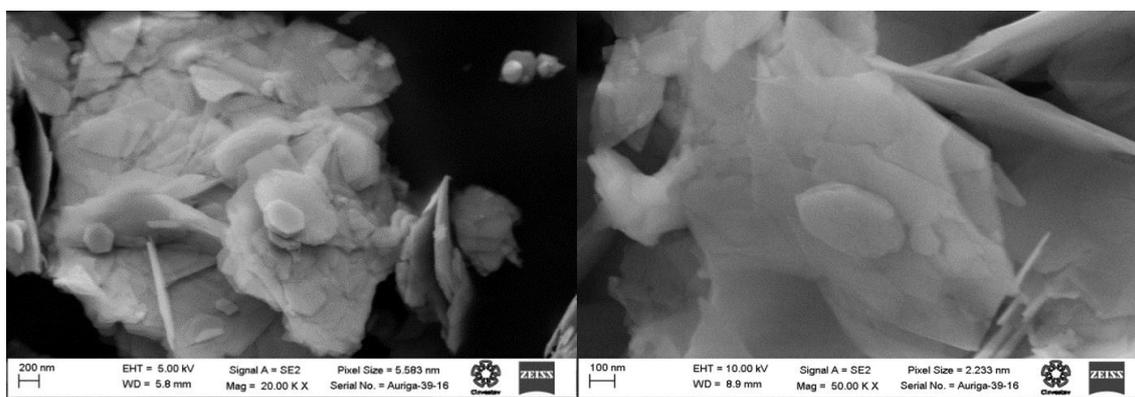
Hydrocerusita	Parámetros de celda
a(Å)	5.255(1)
c(Å)	23.634(6)
Volumen de celda(Å ³)	565.3986(1)

Densidad(g/cm ³)	6.826(4)
Tamaño de cristalito CS (nm)	36 (4)
Criterios de ajuste	
r-wp	12.33
Gof	2 .95

7.1.4 Microscopía SEM

En el análisis por SEM se obtuvieron imágenes muy claras de las muestras. En la muestra 1 de 8 días (Figura 24) pueden identificarse al menos 2 fases: una minoritaria, que corresponde a hidrocerusita; y una fase mayoritaria que corresponde a la plumbonacrita, que es una matriz más agregada y formada por agregados de cristales desordenados.

a)



b)

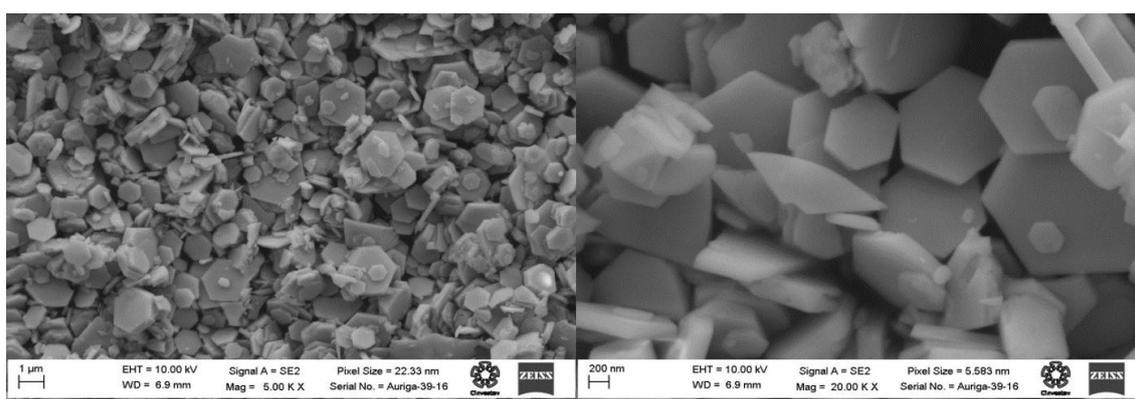


Figura 24. Imágenes SEM de (a) Muestra 1 de 8 días, identificada como 84% plumbonacrita (izquierda 20 KX y derecha 50 KX); y (b) Muestra 2 de 8 días, identificada como hidrocerusita pura (izquierda 20 KX y derecha 50 KX).

En la muestra 2 de 8 días (Figura 24b) se puede identificar una fase única muy bien cristalizada en donde se observan caras basales hexagonales de la estructura cristalina trigonal de la hidrocerusita. El tamaño del cristalito (CS= 36 nm, Tabla 9) fue calculado usando el ajuste

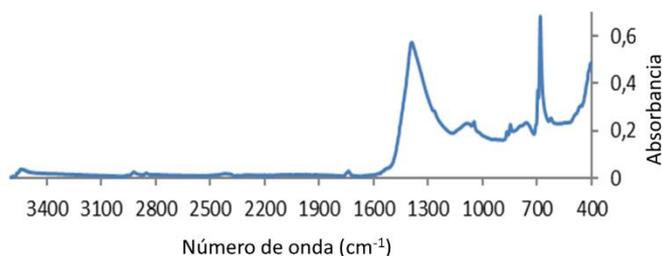
Rietveld y se refiere al dominio difractivo, que es un volumen para el cual las propiedades de difracción son regulares y continuas. Las partículas de hidrocerusita consistían en diversos agregados de cristalitos con un tamaño promedio aproximado de 1076 nm, que como se esperaba era mucho mayor al tamaño del cristalito.

7.1.5 Espectroscopía ATR-FTIR

La espectroscopía ATR-FTIR se usó para complementar la caracterización de los carbonatos de plomo. Estos espectros se colectaron para las muestras y se comparan en la Figura 25. Todas las bandas pueden ser asignadas claramente a los modos vibracionales (Tabla 10) de ambos minerales analizados por DRX, basándose en un estudio previo (Murray et al., 1983). La muestra 1 de 5 días, que se identificó como plumbonacrita presenta algunas bandas más que la muestra 2 de 8 días (hidrocerusita), debido principalmente al modo ν_4 del CO_3^{2-} de 680 cm^{-1} a 697 cm^{-1} y una banda muy débil pero indicativa del estiramiento Pb-O en 466 cm^{-1} .

Para la muestra 2 se pueden identificar los modos vibracionales ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 , $\nu_1 + \nu_4$ del CO_3^{2-} de la hidrocerusita y probablemente se observa el ν_2 para la forma isotópica $^{13}\text{CO}_3^{2-}$ (asignados a partir de Murray *et al.*, (1983)) (Tabla 10). Para el estiramiento del enlace Pb-OH puede asignarse la banda en 781 cm^{-1} .

Muestra 1



Muestra 2

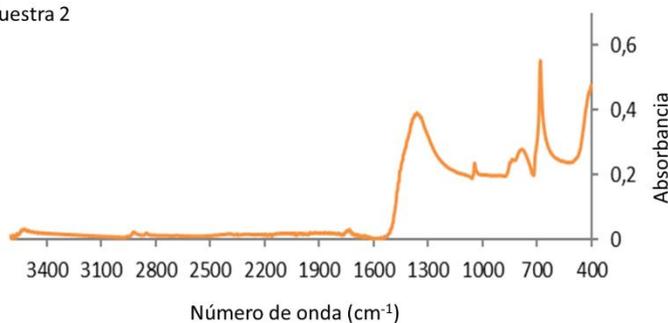


Figura 25. Espectro ATR-FTIR de la muestra 1 de 5 días (a partir de perclorato de plomo), y la muestra 2 de 8 días (a partir de nitrato de plomo).

Tabla 10. Bandas de los modos vibracionales identificados del espectro de la Figura 25, asignados a la plumbonacrita e hidrocerusita de acuerdo a Murray (1983).

Plumbonacrita (Muestra 1 de 5 días)		Hidrocerusita (Muestra 2 de 8 días)	
$\nu = \text{cm}^{-1}$	Asignaciones	$\nu = \text{cm}^{-1}$	Asignaciones
3452 w	$\nu \text{ OH}$	3521 w	$\nu \text{ OH}$
1742 w	$\nu_1 + \nu_4 \text{ CO}_3^{2-}$	1732 w	$\nu_1 + \nu_4 \text{ CO}_3^{2-}$
1390 vs	$\nu_3 \text{ CO}_3^{2-}$	1360 sh	$\nu_3 \text{ CO}_3^{2-}$
1046 vw	$\nu_1 \text{ CO}_3^{2-}$	1042 m	$\nu_1 \text{ CO}_3^{2-}$
856 vw	$\nu_2 \text{ CO}_3^{2-}$	835 br	$\nu_2 (^{13}\text{CO}_3^{2-})$
845 w	$\nu_2 (^{13}\text{CO}_3^{2-})$	781 br	δ_{PbOH}
755 w, br	δ_{PbOH}	680 s	$\nu_4 \text{ CO}_3^{2-}$
697 w	$\nu_4 \text{ CO}_3^{2-}$		
694 m			
680 s			
466 vw	$\nu \text{ PbO}$		

* s, m, w, v, sh, br abreviaciones provenientes del inglés para strong (fuerte), médium (media), weak (débil), very (muy), shoulder (hombro) y broad (ancha), respectivamente.

7.1.6 Estabilidad de la plumbonacrita

Como se mencionó antes, la plumbonacrita no es una fase termodinámicamente estable cuando se sintetiza a temperatura ambiente a partir de litargirio (PbO) (Olby, 1966). En el presente estudio se encontró un nuevo método para obtener plumbonacrita a partir de perclorato de plomo (II) hidratado a pH 7 y evitando el uso de métodos hidrotermales, altas temperaturas (730°C) y litargirio (Krivovichev and Burns, 2000); o el crecimiento hidrotermal de cristales (370-440 °C) desarrollado por Katz y Lefker (1957). Sin embargo, realizando un proceso de seguimiento mediante DRX de los patrones de difracción de las muestras a 5 días, 8 días, 1 mes y 3 meses, confirmamos que la plumbonacrita proveniente de una disolución de perclorato de plomo en equilibrio con la atmósfera, también es una fase metaestable. El sólido identificado después de 5 días de agitación fue plumbonacrita pura (Figura 26), después de 8 días esta fase disminuyó a 83.7% y luego de 3 meses se había convertido en su totalidad a hidrocerusita.

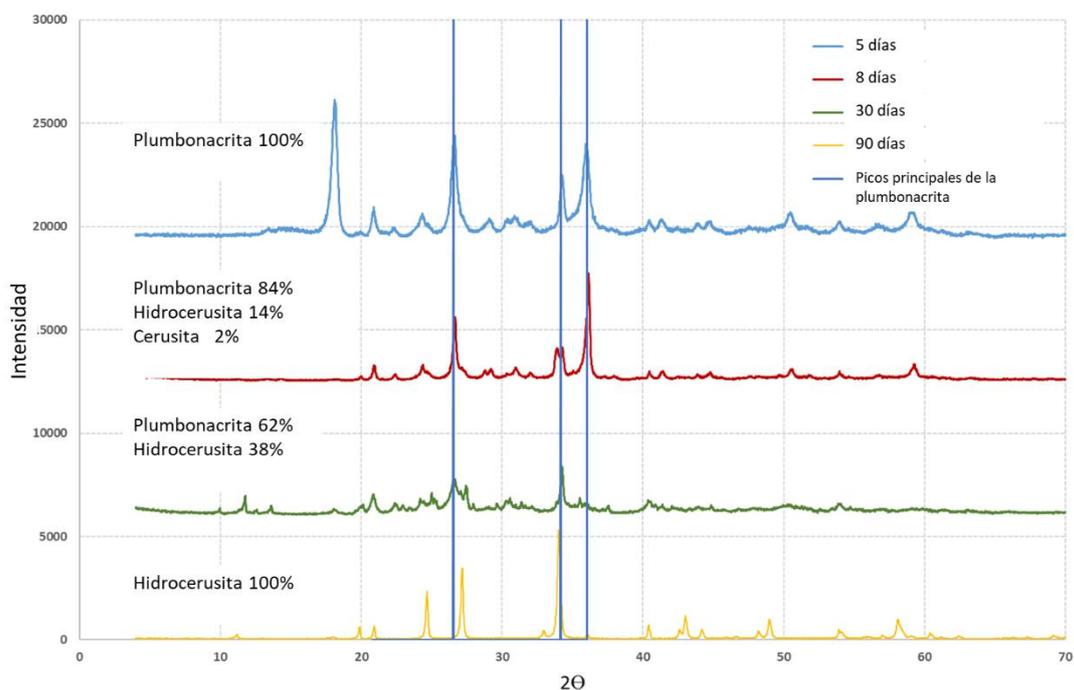


Figura 26. Progresión en DRX a lo largo del tiempo de los sólidos obtenidos de una disolución de perclorato de plomo (II) hidratado $Pb(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ a lo largo de 3 meses, en donde se muestra una transición gradual de fases de plumbonacrita. Las líneas verticales azules denotan los picos más intensos para la referencia de plumbonacrita, de los cuales sólo uno coincide con la hidrocerusita.

Para las muestras de 30 días y 90 días sólo se realizó un análisis semicuantitativo de DRX ya que, la presencia predominante de los picos de la hidrocerusita y la desaparición de aquellos de la plumbonacrita fueron muy evidentes en los difractogramas (Figura 26). La hidrocerusita se mantuvo como la fase predominante y estable hasta los 90 días (cuando se detuvo el seguimiento), tal y como ocurrió cuando se llevó a cabo la síntesis a partir de una disolución nitrato de plomo (II).

7.2 DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE SOLUBILIDAD.

La Figura 27 muestra la variación en el tiempo de la concentración total acuosa de Pb^{2+} en los dos sistemas investigados y se observa una clara diferencia entre las muestras filtradas por $0.05 \mu m$ (Figura 27 superior) y las dializadas (Figura 27 inferior). En los sistemas filtrados se tardó más en llegar a condiciones no variantes de equilibrio (más de 8 días) que en los dializados (más de 3 días), posiblemente porque en los sistemas filtrados existían más nanopartículas libres que pasaron por los poros, en cambio en la diálisis, los poros de la membrana son mucho menores. Además, las concentraciones invariantes relativas para ambos tipos de filtración fueron considerablemente distintas. En los sistemas filtrados se encontraron en el intervalo de $10^{-7} M$ a $3 \times 10^{-6} M$ (Figura 27 ampliación), mientras que en los sistemas dializados la concentración de Pb^{2+} varió de $4.7 \times 10^{-8} M$ a $5.3 \times 10^{-8} M$ (Figura 27 inferior). Esto significa que la contribución de las nanopartículas a la concentración total “acuosa” de plomo aumentó las concentraciones

medidas de las especies puramente disueltas en casi dos órdenes de magnitud. Este hallazgo es muy importante y podría ayudar a entender la sobreestimación de la solubilidad de los hidroxicarbonatos de plomo (II), especialmente si las separaciones previas acuosas se realizaban a través de filtros con tamaño de poro aún mayor.

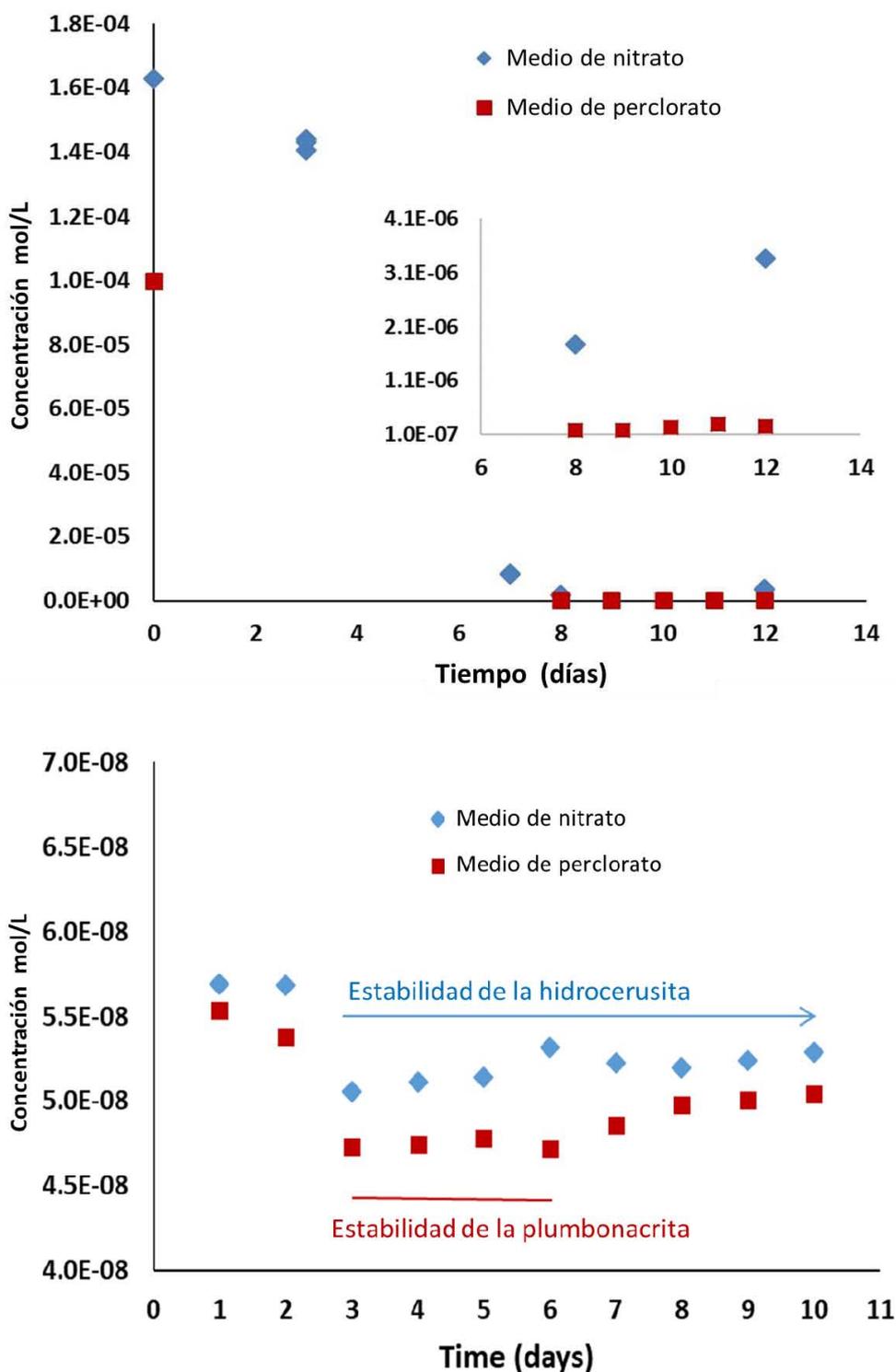
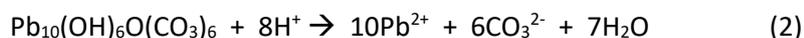
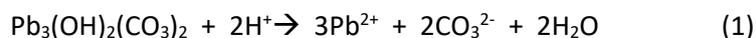


Figura 27. Concentraciones de plomo(II) total disuelto vs. tiempo durante la formación de hidroxicarbonatos provenientes de alícuotas filtradas por $0.05 \mu\text{m}$ (superior), y de alícuotas ultracentrifugadas (inferior) (las barras de error de las mediciones por triplicado son menores que los marcadores de datos).

Las constantes del producto de solubilidad (K_{ps}) para la hidrocerusita y la plumbonacrita fueron calculadas usando únicamente los valores de Pb^{2+} acuoso de los sistemas dializados (ultrafiltrados), basándonos en las estequiometrías correspondientes de las reacciones de disolución (ecuaciones 1 y 2 respectivamente).



Las actividades del Pb^{2+} y CO_3^{2-} requeridas para la determinación de las K_{ps} fueron calculadas usando los programas MINEQL+ versión 4.5 (Schecher and McAvoy, 1992) o MINTEQA2 (Allison et al., 1991) (Tabla 11), ya que ambos utilizan la misma base de datos para las especies acuosas de Pb^{2+} (Tabla 12). El sistema de percloratos tuvo que ser modelado con MINTEQA2 debido a que sólo este contiene la especie ClO_4^- (no se ha reportado la formación de una especie $PbClO_4^+$). Para estos cálculos se emplearon el pH, los valores total de concentración acuosa de Pb^{2+} medidos, así como la presión parcial ambiental de CO_2 de $10^{-3.4}$ atm (correspondiente a 400 ppm). La fuerza iónica que se usó en el programa para calcular la actividad de las especies fue de 0.02M, que resulta de la reacción de las sales de Pb^{2+} (perclorato o nitrato) 0.01M, con el NaOH usado para ajustar el pH, lo que produce las sales respectivas de sodio. Los valores resultantes de K_{ps} se muestran en la Tabla 11. Los valores de Pb^{2+} acuoso que se usaron para los cálculos de plumbonacrita fueron los de los días 3 a 6 (Figura 27 inferior), ya que como se mostró en la sección anterior, la plumbonacrita está presente antes de los 8 días. Para el cálculo de la K_{ps} de la hidrocerusita se usaron los datos de los días 3 al 10, en donde se había alcanzado el equilibrio en la concentración de Pb^{2+} (Figura 27 inferior) y donde ya era la única fase sólida detectada.

Tabla 11. Constantes del producto de solubilidad (K_{sp}) calculadas para la plumbonacrita e hidrocerusita a pH 7, 25° C, $I=0.02$ M y $(CO_3^{2-}) = 2.82 \times 10^{-8}$ M. Logaritmo de los coeficientes de actividad usados: Pb^{2+} 0.6645, CO_3^{2-} 1.5047, OH^- 1.1108. Nota: (a) a partir de los programas de especiación geoquímica MINEQL+ y MINTEQA2, basados en Haacke y Williams (1980) para la plumbonacrita, y en Randall y Spencer (1928) para hidrocerusita; (b) calculada de Taylor y Lopata (1984); (c) calculada de Mercy et al. (1998).

Sal inicial	Sólido obtenido	Día de muestreo	$[Pb^{2+}]_{aq}$	$[Pb^{2+}]$	(Pb^{2+})	Media (Pb^{2+})	K_{sp} calculada	log K_{sp}	log K_{sp} calculada
Pb(ClO ₄) ₂	Plumbonacrita	3	4.730E-08	3.773E-08	2.167E-08	2.174E-8 ± 1E-10	1.192E-66 ± 6E-69	-65.924 ± 3E-03	-8.76 (a), -41.7 (b)
		4	4.750E-08	3.789E-08	2.177E-08				
		5	4.781E-08	3.814E-08	2.191E-08				
		6	4.718E-08	3.764E-08	2.162E-08				
Pb(NO ₃) ₂	Hidrocerusita	3	5.054E-08	3.541E-08	2.035E-08	2.092E-08 ± 1E-10	7.296E-25 ± 7E-27	-24.137 ± 4E-03	-18.76(a), -17.8(b), -16.9 (c)
		4	5.114E-08	3.583E-08	2.059E-08				
		5	5.139E-08	3.601E-08	2.069E-08				
		6	5.317E-08	3.726E-08	2.141E-08				
		7	5.226E-08	3.662E-08	2.104E-08				
		8	5.199E-08	3.643E-08	2.093E-08				
		9	5.241E-08	3.672E-08	2.110E-08				
		10	5.288E-08	3.705E-08	2.129E-08				

Las concentraciones promedio de Pb^{2+} acuoso fueron similares en ambos sistemas, aunque un poco mayores para el sistema de nitrato: 5.20×10^{-8} M vs. 4.75×10^{-8} M para el sistema de perclorato (Tabla 11), pero estadísticamente son significativamente diferentes (la comparación incluye las desviaciones estándar). A pesar de esto, la actividad del Pb^{2+} libre fue casi 4% menor para el sistema de nitrato, debido a la contribución de la formación de las especies $PbNO_3^+$ (cf. Tabla 12). La menor actividad de la especie Pb^{2+} predice que la hidrocerusita es la fase termodinámicamente más estable, sin embargo, debido a la proximidad de los valores para ambos sistemas se sugiere que la plumbonacrita no puede ser un sólido despreciado y que, bajo ciertas condiciones favorables, como menor concentración de carbonato, podría ser el sólido favorecido frente a la hidrocerusita.

El valor de K_{ps} calculado para la hidrocerusita a partir de la reacción [1] ($\log K_{ps} = -24.137$) es más de cinco órdenes de magnitud menor a los reportados en la literatura (Tabla 11) y más drásticamente, el valor obtenido para la plumbonacrita ($\log K_{ps} = -65.924$) es más de 24 órdenes de magnitud menor al reportado en la literatura de -41.7 (calculado por Taylor y Lopata, (1984)). Y si comparamos con el valor reportado en 1980 (Haacke and Williams) de -8.76, el valor de K_{ps} de la plumbonacrita sería 57 órdenes de magnitud menor. Este último valor de -8.76 se ha mantenido inalterado en las bases de datos de los programas de especiación geoquímica (Tabla 1).

Tabla 12. Estequiometría de reacción y constantes de equilibrio de formación para los complejos acuosos de plomo(II) posibles, como se definen en las bases de datos de MINTEQA2 y MINEQL+.

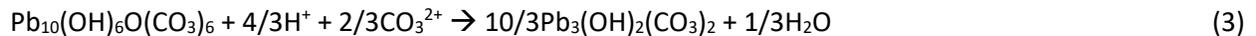
Complejos acuosos	Estequiometría					log K	
	Pb^{+2}	CO_3^{2-}	NO_3^-	H^+	H_2O	MINTEQ	MINEQL
$Pb(CO_3)_2^{-2}$	1	2	0	0	0	9.94	9.94
$Pb(NO_3)_2$ (aq)	1	0	2	0	0	1.40	1.40
$Pb(OH)_2$ (aq)	1	0	0	-2	2	-17.09	-17.09
$Pb(OH)_3^-$	1	0	0	-3	3	-28.09	-28.09
Pb_2OH^{+3}	2	0	0	-1	1	-6.40	-6.40
$Pb_3(OH)_4^{+2}$	3	0	0	-4	4	-23.89	-23.89
$Pb_4(OH)_4^{+4}$	4	0	0	-4	4	-20.89	-19.89
$PbCO_3$ (aq)	1	1	0	0	0	6.53	6.48
$PbHCO_3^+$	1	1	0	1	0	13.23	13.20
$PbNO_3^+$	1	0	1	0	0	1.17	1.17
$PbOH^+$	1	0	0	-1	1	-7.60	-7.60
$PbO \cdot xH_2O$ (sólido)	1	0	0	-2	2	8.15	8.15
$PbCO_3$ (sólido)	1	1	0	0	0	-13.2	-13.2

7.2.1 Discusión sobre la solubilidad de los hidroxicarbonatos de Pb²⁺

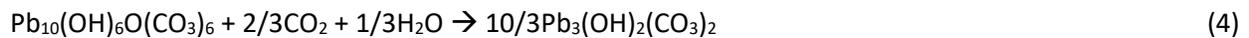
En vista de los resultados obtenidos, debe hacerse una corrección urgente de ambos valores de Kps en las bases de datos termodinámicos usadas por los geoquímicos, para obtener modelaciones precisas de la especiación de Pb²⁺ en sistemas ambientales. La diferencia de los valores obtenidos ahora y los previos son altamente significativas y pueden reflejar mediciones de Pb²⁺ erróneas debido a cantidades de partículas sólidas que no fueron separadas exitosamente de la fase acuosa.

Se ha discutido en el pasado que realizar experimentos de solubilidad de hidroxicarbonatos de Pb²⁺ es sumamente difícil debido a que los resultados son altamente sensibles al modelo de especiación elegido para interpretar los datos (Mercy et al., 1998). Sin embargo, en nuestros experimentos al ignorar la especiación acuosa del Pb²⁺ y usar directamente los datos experimentales de Pb²⁺ soluble total e igualándolo a la actividad del Pb²⁺, es decir, sin involucrar ningún modelo de especiación ni correcciones de los coeficientes de actividad, los valores de log Kps que se obtienen son aún mucho menores que los reportados previamente: -62.924 para plumbonacrita y -24.137 para hidrocerusita. Obviamente, a pH 7 se espera que no todo el Pb²⁺ acuoso sea plomo libre Pb²⁺ (especiación acuosa en Figura 28) ya que parte estará precipitado, por lo que el último valor sería sólo el límite máximo posible de plomo libre. De hecho, cuando usamos el valor bruto de Pb²⁺ acuoso total obtenido de la filtración por membrana de 0.05 µm (Figura 27) que contenía contribución de las partículas del mineral <50 nm que pasaron por el filtro y que se disolvieron con la acidificación del filtrado antes del análisis de ICP, se obtuvo un valor de log Kps de -18.2 para la hidrocerusita, es decir, cercano a los valores reportados (Tabla 11); sin embargo, nosotros obtuvimos un valor aún menor para la plumbonacrita (-46.4), calculado excluyendo las partículas <50 nm. Por lo tanto, las correcciones en los productos de solubilidad son muy necesarias, sobre todo para la plumbonacrita, para la cual el alto valor de solubilidad de -8.76 (Tabla 11) es el que se usa en los programas de especiación geoquímica más comunes.

Podemos combinar las reacciones (1) y (2) para expresar el equilibrio de la transformación de plumbonacrita a hidrocerusita al normalizarlas por el contenido de Pb²⁺, lo que nos da la reacción (3) con un log K= 14.533.



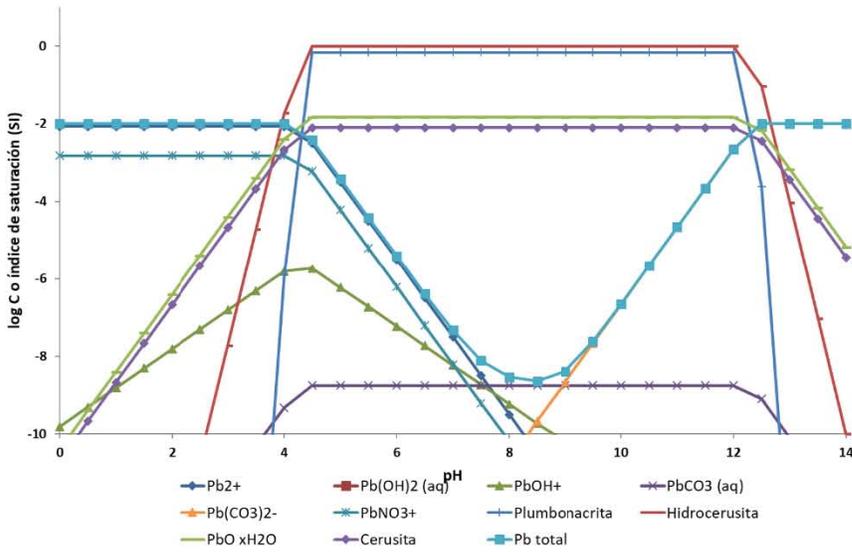
La reacción 3 muestra que cuando el pH disminuye y el carbonato aumenta, se promueve la formación de hidrocerusita. Sin embargo, en un sistema abierto al CO₂ (g), la reacción (4) sería un mejor enfoque:



La reacción (4) (log K= 2.422) muestra claramente que el CO₂ (g) promueve la formación de hidrocerusita, por lo tanto, una disminución en su presión parcial podría estabilizar la formación de la plumbonacrita. La figura Figura 28 muestra los sólidos que se predicen y la especiación acuosa de Pb²⁺ en un sistema de nitrato usando los nuevos valores de Kps. En un sistema abierto al CO₂ atmosférico, la hidrocerusita es el único sólido del que se predice su formación (alcanzando un valor de Índice de saturación (SI) de cero) en un intervalo de pH de 5 a 12 (Figura 28a), pero el SI de la plumbonacrita da un valor cercano a cero, lo

cual podría explicar su formación metaestable en determinadas condiciones, por ejemplo, en un medio de percloratos.

a)



b)

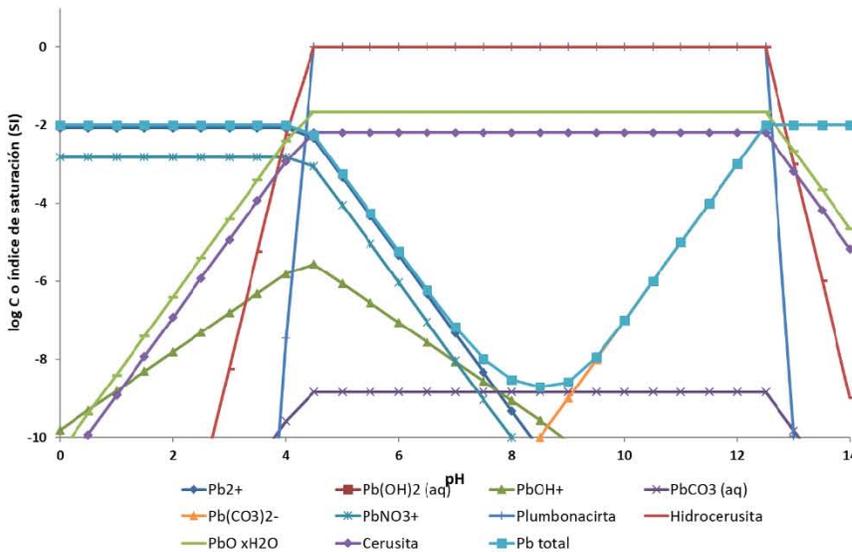


Figura 28. Diagramas de especiación química de Pb²⁺ en función del pH en 0.02 M NaNO₃ a 25 °C, mostrando las concentraciones molares acuosas de las especies de Pb²⁺ y los índices de saturación (SI) para los sólidos, a una presión parcial de CO₂ de (a) 10^{-3.4} atm, y (b) 10^{-3.63} atm. Concentración inicial de Pb(II) de 10⁻² M.

A partir del valor de $\log K$ de la reacción 4, se puede calcular que el valor de presión parcial de CO_2 a la que ambos sólidos estarían en equilibrio es $10^{-3.63}$ atm, lo cual es casi la mitad de su presión parcial atmosférica. Esto también se demuestra en el diagrama de especiación a esta presión parcial (Figura 28b) en donde se predice la precipitación de ambos sólidos. Por lo tanto, un valor menor a este de presión parcial favorecería la formación de plumbonacrita, mientras que la hidrocerusita se favorecería a valores mayores. Este hecho se apoya también en la evidencia de que la relación $\text{Pb}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ es mayor en la plumbonacrita (1.66, ecuación 2) que en la hidrocerusita (1.5, ecuación 1).

Si analizamos la especiación acuosa de Pb^{2+} , observamos que a pH cercano a neutro la contribución mayor es de la especie Pb^{2+} , seguida de PbNO_3^+ y PbOH^+ . Conforme el pH aumenta, las especies carbonatadas se vuelven dominantes (Figura 28).

Aunque va más allá del propósito de este trabajo, podemos especular acerca de la solubilidad de otros carbonatos de Pb^{2+} comunes, como la cerusita (PbCO_3). Nuestro resultado de K_{ps} sugiere que los valores actuales de $\log K_{ps}$ para la cerusita, reportados en las bases de datos termodinámicos como -13.1 a -13.3, podrían estar también sobre estimados. Usando este valor y las nuevas constantes encontradas para los hidroxicarbonatos de Pb^{2+} , la formación de cerusita no se predice incluso a presiones parciales de CO_2 tan altas como 1 atm, lo cual está en clara contradicción con la realidad pues sabemos que éste es el carbonato de Pb^{2+} más común en la naturaleza. Por lo tanto, el valor de solubilidad de la cerusita es registrado probablemente muy alto y necesitaría corregirse.

7.3 DENSIDAD DE SITIOS SUPERFICIALES, CARAS CRISTALINAS Y ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET) DE GOETITA. CORRECCIÓN POR MICROSCOPIA CRYO-TEM

Anteriormente se propuso un modelo de distribución de densidad de sitios para la goetita (Salazar-Camacho and Villalobos, 2010) el cuál fue modificado con mediciones independientes de las contribuciones de caras cristalinas de la goetita mediante imágenes TEM de alta resolución (Livi et al., 2017). Con estas contribuciones observadas se calcularon los valores de las densidades de sitios correspondientes para cada tipo de sitio, usando datos teóricos cristalográficos para cada cara cristalina presente y se usaron subsecuentemente para simulaciones de complejación superficial MUSIC.

Además, se observó que la goetita (y otros minerales) ocluye parte de su superficie al secarse y agregarse, por lo que su ASE determinada por BET disminuye. Al colocarse en suspensión acuosa, las partículas de sólido se disgregan y estas caras nuevamente están disponibles para llevar a cabo procesos superficiales. Para medir el ASE efectiva en suspensión, se llevaron a cabo mediciones de cryo-TEM, en las cuales las suspensiones de goetita se congelaron a temperatura de nitrógeno líquido y así mediante microscopía electrónica fue posible determinar la proporción de las caras cristalinas, de sitios reactivos y por consiguiente el ASE real en suspensión.

En la Tabla 13 se muestra el número de sitios sencillos, dobles y triples, en cada una de las dos caras principales de las goetitas que se usaron. A partir de esos valores y usando las densidades de sitios individuales de la Tabla 14, para los diferentes oxígenos terminales en las caras predominantes de la goetita, determinados por Villalobos and Perez-Gallegos (2008) se calcularon las densidades totales de

sitios para la goetita 86; sencillos= 3.68, dobles= 0.53 y triples 2.60 sitios/nm². Para la goetita 43; sencillos 4.68, dobles= 1.37 y triples= 1.92 sitios/nm².

Tabla 13. Número de sitios por cara cristalina en la Goetita de 86 m²/g y 43 m²/g de ASE BET en seco. Adaptada de Livi et al. (2017).

Goetita 86			
Cara	No. sitios sencillos (x10 ⁴)	No. sitios dobles (x10 ⁴)	No. sitios triples (x10 ⁴)
(210)	0.593 ± 0.11	0.297 ± 0.06	0
(101)	1.47 ± 0.16	0	1.47 ± 0.16
Goetita 43			
(210)	41.1 ± 8.4	20.6 ± 4.2	0
(101)	29.2 ± 5.3	0	29.2 ± 5.3

Tabla 14. Densidades de sitio predichas (sitios/nm²) para los diferentes oxígenos terminales reactivos en las caras cristalinas predominantes de la goetita.

	Cara (101)	Cara (210)
Sencillo	3.03	7.5
Doble	0	3.75
Triple	3.03	0

La goetita de ASE 86 m²/g en seco mostró un aumento de 49%, resultando en un ASE en suspensión de 128 m²/g. Las mediciones individuales de cada una de las caras indican una predominancia de la cara (101) con un 86%, mientras que la cara (210) contribuye con un 14% como puede apreciarse en la Tabla 15.

En el caso de la goetita de ASE en seco de 43 m²/g, al estar formada de partículas más grandes, se agregan menos, y por tanto el aumento ocurre en menor proporción, con 17%, resultando en un ASE en suspensión de 50 m²/g. Las caras cristalinas con mayor contribución son las mismas que para la goetita anterior: (101) y (210), pero con 63% y 36% respectivamente, es decir, una proporción considerablemente mayor de la cara (210).

Tabla 15. Correcciones de ASE BET debidas a agregación por secado para BET a partir de mediciones microscópicas, distribución de caras y cálculos de densidad de sitios para dos goetitas distintas.

ASE BET (m²/g)	% aumento	ASE real (m²/g)	Cara cristalina	%
86	49	128	(210)	14 ± 2
			(101)	86 ± 5

ASE BET (m²/g)	% aumento	ASE real (m²/g)	Cara cristalina	%
----------------------------------	------------------	-----------------------------------	------------------------	----------

43	17	50	(210)	36 ± 2
			(101)	63 ± 2
			(010)	0.4 ± 0.2

Puede observarse en la Tabla 14 que para la goetita 86, la densidad de sitios monocoordinados en la cara (210) es 2.5 veces mayor que en la cara (101), es decir, 1.47 vs 0.593 ($\times 10^4$ sitios) y que esta goetita de mayor ASE tiene un promedio de 36% de la cara (210) comparado con 14% de la goetita de 43 m^2/g (Tabla 15). Esta diferencia explica la capacidad de adsorción considerablemente mayor de la goetita de mayor tamaño sobre la goetita más pequeña y hace evidente la necesidad de conocer a escala microscópica la superficie de los minerales para poder predecir su comportamiento en los procesos de adsorción.

Tabla 16. Densidad total de sitios para la Goetita de ASE real 128 m^2/g calculada mediante microscopía y datos teóricos cristalinos. Los sitios sombreados corresponden a los grupos reactivos que participan en las reacciones de adsorción de protones, por lo que los bicoordinados no se consideran para los cálculos.

Goetita 128 m^2/g	
Densidad total de sitios (sitios/nm^2)	
>FeOH ^{1/2-}	3.68
>Fe ₂ OH ⁰	0.51
>Fe ₃ OH ^{1/2+}	2.60

Tabla 17. Densidad total de sitios para la Goetita de ASE real 50 m^2/g calculada mediante microscopía y datos teóricos cristalinos. Los sitios bicoordinados no son especies reactivas y no se consideran en las simulaciones.

Goetita 50 m^2/g	
Densidad total de sitios (sitios/nm^2)	
>FeOH ^{1/2-}	4.68
>Fe ₂ OH ⁰	1.26
>Fe ₃ OH ^{1/2+}	1.92

Sin embargo, tener que estudiar microscópicamente la superficie de una goetita antes de realizar estudios de adsorción con ella, sería una actividad sumamente compleja y laboriosa, además costosa, por lo que en este trabajo se propone un modelo empírico robusto que engloba información proveniente de los estudios de microscopía electrónica, BET, curvas de carga protónica y de adsorción de plomo (II); en el que se lograron determinar las constantes de protonación individuales para cada uno de los sitios reactivos de una goetita ideal y otra de baja ASE, así como las constantes de adsorción de plomo (II) (Ver

secc. 7.5) De esa manera el modelo permitirá predecir el comportamiento de adsorción de una goetita con tan sólo conocer su ASE BET, sin necesidad de realizar estudios microscópicos previos.

7.4 TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS DE ELECTROLITOS SOPORTE Y GOETITAS

7.4.1 Selección del electrodo de trabajo

Para poder obtener curvas de carga protónica correctas, las titulaciones potenciométricas de minerales requieren llevarse a cabo en condiciones estrictamente controladas de fuerza iónica y de adición de ácido y de base rigurosamente valoradas. Los puntos de cruce de curvas de carga protónica son muy sensibles a estas condiciones. Para esto, se realizó un estudio previo de los electrodos disponibles en el laboratorio con el fin de seleccionar el electrodo ideal con el que se harían las mediciones. Este debía reunir dos características esenciales: 1) respuesta rápida; 2) no liberar un exceso de KCl del interior del electrodo a la disolución de trabajo. Si el electrodo libera un exceso de iones en un corto tiempo, la suspensión de goetitas que se desea titular cambiaría muy rápido su fuerza iónica y por tanto la determinación de los pzc sería incorrecta.

En la Figura 29 se muestra la comparación de 6 electrodos de vidrio con disolución interna de KCl 3M de distintas marcas. El cambio en la conductividad del medio externo del electrodo se transformó en concentración molar y de esta manera poder comprender mejor el efecto del aumento de los iones en disolución. Se observa que el electrodo Denver 1 libera rápidamente KCl aumentando la fuerza iónica del medio hasta dos órdenes de magnitud en 2 horas (tiempo máximo que tarda la realización de una titulación potenciométrica de una goetita) alcanzando un valor de 0.05 M. De haberse elegido este electrodo para trabajar se habrá incurrido en un error muy grave, ya que las fuerzas iónicas con las que se trabaja en las titulaciones potenciométricas son de 0.01, 0.03 y 0.1 M y la cantidad de iones provenientes del electrodo habría, incluso superado, a aquella que se pretendiera fijar en la suspensión.

Denver 2 al cabo de 2 horas aumentó la fuerza iónica a 0.004 M valor que sería despreciable para la fuerza iónica mayor usada en las titulaciones, pero tal vez no para la menor. Los electrodos Ross y Hannah2 presentan un comportamiento opuesto, al liberar tan poca disolución interna al medio que ocasiona una respuesta muy lenta, provocando que las titulaciones potenciométricas se extendieran hasta 8 horas.

Por lo tanto, los electrodos ideales según este criterio son Metrohm y Hannah 1 que contribuyen a un máximo de aumento de la concentración de iones en disolución de 0.001 M al cabo de 120 minutos.

Finalmente, el electrodo de trabajo elegido fue Metrohm ya que, a lo largo de varias series de trabajo con goetita, la membrana porosa de intercambio iónico del electrodo Hannah1 se veía ocluida por las micropartículas del mineral, ocasionando una disminución en su respuesta; este fenómeno era más lento en el electrodo Metrohm, por lo que la limpieza de este con ácido clorhídrico no tenía que ser tan intensiva.

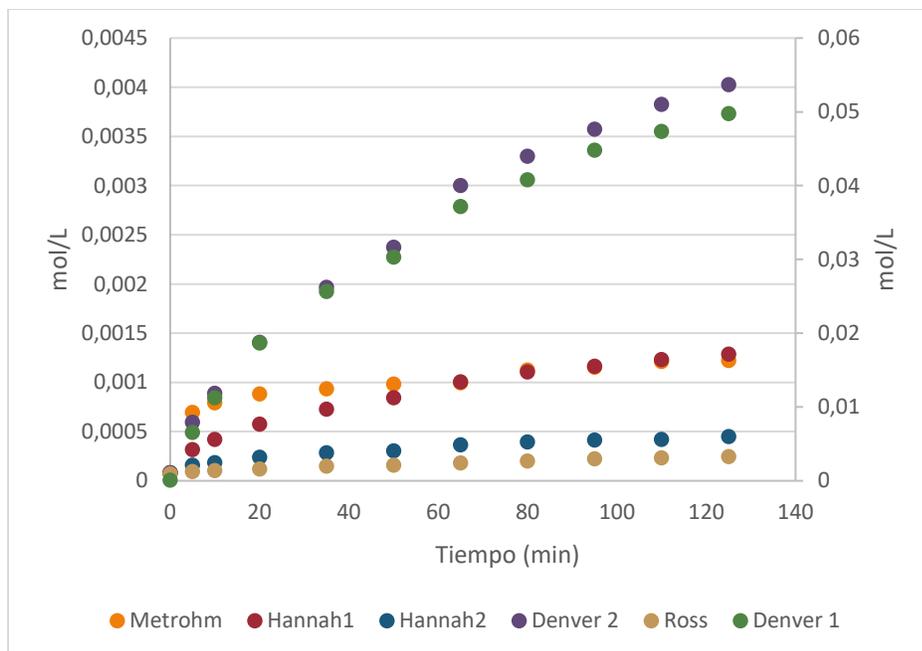


Figura 29. Experimentos de conductividad vs t en los distintos electrodos. El valor de conductividad se transformó en concentración molar y se graficó. Denver 1 está graficado con el eje Y de la derecha porque tiene valores mucho más grandes y no se apreciaban bien las series correspondientes a los otros electrodos.

7.4.2 Titulaciones homogéneas de NaNO_3

Un componente esencial para el cálculo de la carga protónica de un mineral es la contribución a la carga de los iones presentes en la disolución provenientes del electrolito que fija la fuerza iónica de las suspensiones. Para poder obtener este valor, es necesario realizar las titulaciones potenciométricas de las disoluciones del electrolito (NaNO_3) para cada una de las concentraciones que se usarán en las suspensiones de goetita, dentro del mismo intervalo de pH, para así, punto a punto poder restar la contribución de la carga del electrolito de fondo.

La Figura 30 muestra dos repeticiones de la titulación de la fuerza iónica más alta de 0.1 M. A partir de una de las curvas se generó un ajuste polinómico para con él poder obtener el valor de carga para cualquier valor de pH y así poder considerarlo en las curvas de carga protónica de las goetitas. Se observan valores muy cercanos a cero, como se esperaba, dado que el sistema únicamente con electrolito no debe adsorber protones. Sin embargo, en valores de pH arriba de 9.5 comienza una adsorción negativa (desorción) aparente. Esto es un artefacto experimental debido al error de sodio o error alcalino que los electrolitos de vidrio presentan; ocurre cuando la concentración de iones sodio es relativamente alta provocando que algunos iones H^+ del gel de la membrana del electrodo sean reemplazados por iones Na^+ . El electrodo eventualmente podría responder a los iones sodio en vez de a los protones, dando así, mediciones falsas de pH menor al real. Usualmente este error ocurre a partir de pH 12 (dependiendo del electrodo).

El mismo procedimiento se realizó para las fuerzas iónicas restantes de 0.03 y 0.01 M, obteniendo curvas similares y el respectivo ajuste polinómico para obtener el pH en un punto determinado.

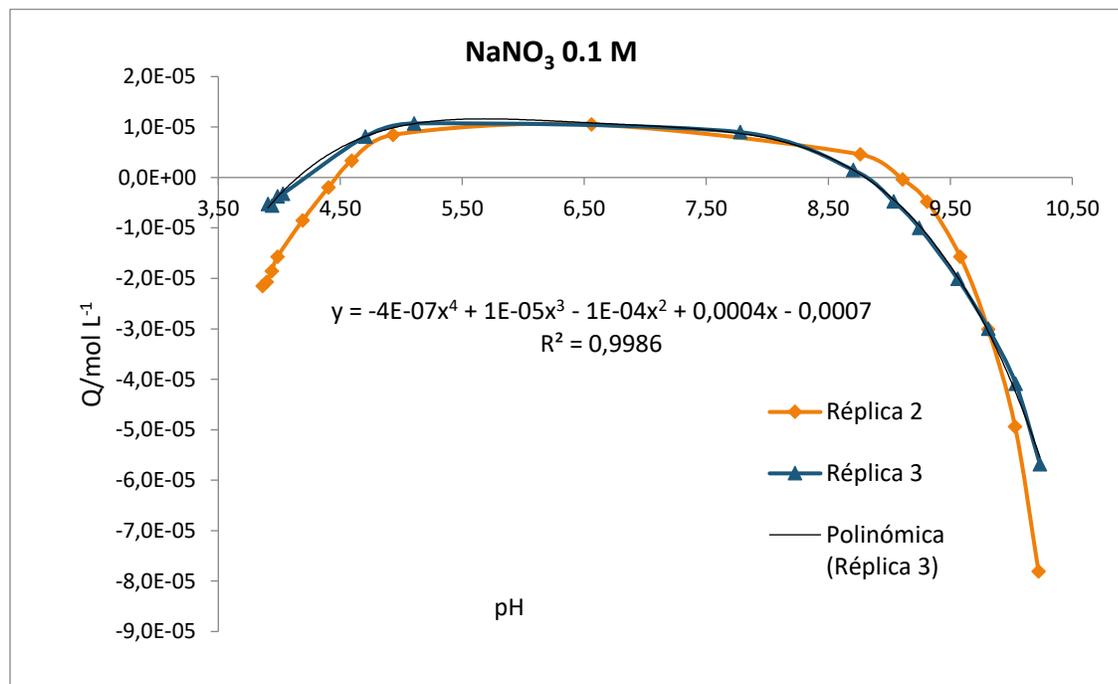


Figura 30. Titulación potenciométrica con NaOH 0.1M del electrolito soporte NaNO₃ a una concentración de 0.1 M.

7.4.2.1 Gráficas de Szekeres y Tombácz

Como se mencionó en la sección de metodología, este tipo de gráficas se obtienen usando los mismos datos que las titulaciones potenciométricas homogéneas y nos brindan información más precisa sobre el desempeño de los electrodos.

La funcionalidad de un electrodo puede ser disminuida si estos se sumergen durante periodos largos en suspensiones de minerales. Las micropartículas o nanopartículas de sólidos bloquean la membrana porosa que permite el intercambio iónico del electrodo con la disolución, dando así una medición incorrecta del pH o potencial. Cuando este problema ocurre es necesario activar el electrodo, sumergiéndolo en una disolución de ácido concentrado (usualmente clorhídrico) por unos segundos, posteriormente en agua desionizada y luego dejándolo equilibrar en la disolución de KCl 3 M (de ser esta la solución interna).

Es aconsejable realizar este tipo de pruebas frecuentemente si se trabaja con este tipo de sólidos. Sin embargo, si se realiza con demasiada frecuencia, la membrana del electrodo se desgasta más rápido y poco a poco perderá su eficacia, generando así un nuevo problema en las mediciones.

En la Figura 31, para un electrodo sin acondicionar, se observa cómo los puntos de la zona básica (izquierda) y la zona ácida (derecha) son completamente asimétricas y forman curvas, lo que nos indica problemas en el funcionamiento del electrodo. En la Figura 32 se observa el comportamiento del electrodo cuando ya ha sido acondicionado, la forma de los puntos es una recta y estas son casi simétricas, indicando que el electrodo realiza mediciones correctas tanto en la zona ácida como la básica de la escala de pH.

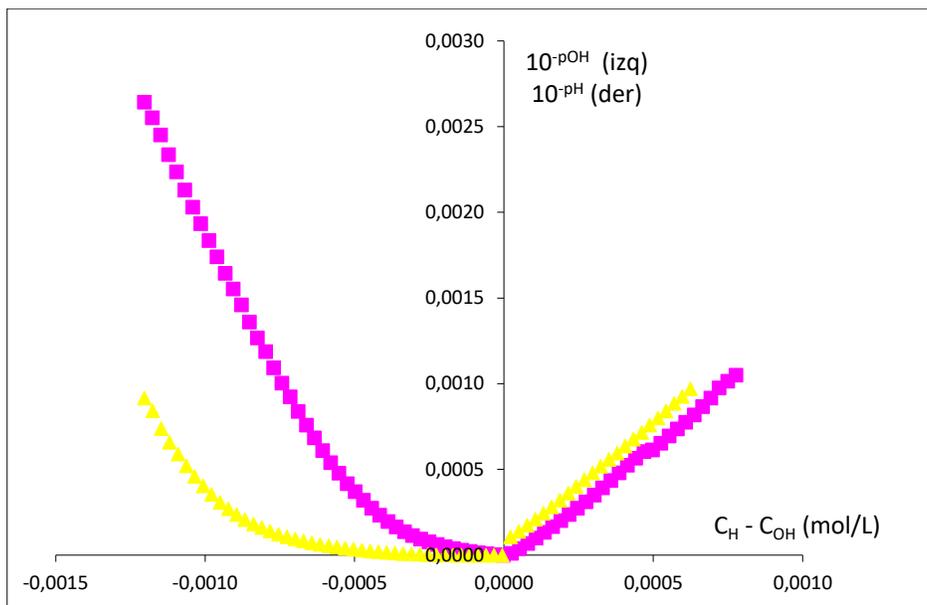


Figura 31. Gráfica de calibración de la titulación homogénea de NaNO_3 del electrodo Metrohm, a una concentración de 0.03 M, antes de ser acondicionado. Ambas series corresponden a réplicas para las mismas condiciones.

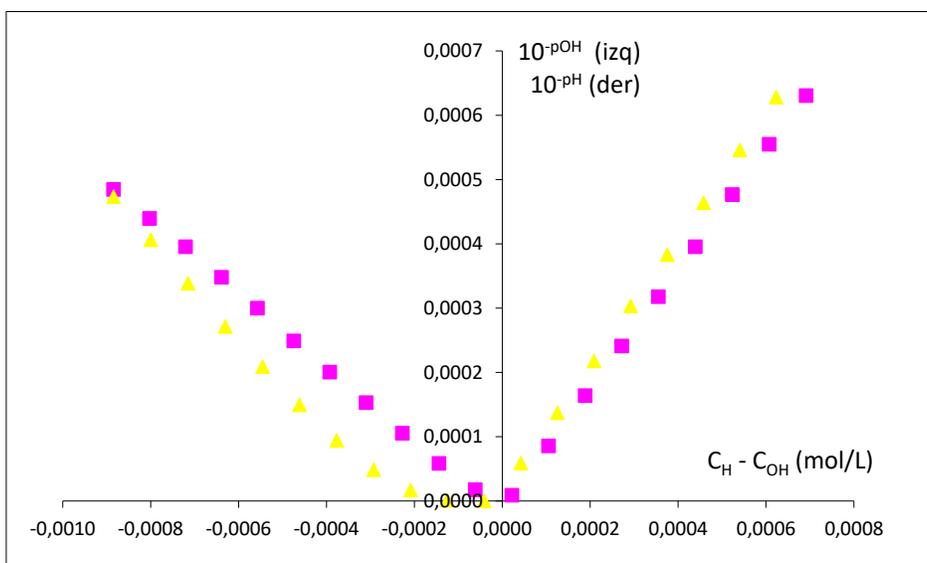


Figura 32. Gráfica de calibración de la titulación homogénea de NaNO_3 del electrodo Metrohm, a una concentración de 0.03 M, después de ser acondicionado. Ambas series corresponden a réplicas para las mismas condiciones.

7.4.3 Curvas de carga para la goetita de 50 m²/g (43 m²/g por BET) y determinación de su pznpc

El objetivo principal de la realización de las titulaciones potenciométricas de los minerales es conocer el comportamiento de su carga protónica superficial en función del pH. Adicionalmente puede obtenerse el punto de carga cero protónica. En este trabajo las curvas de carga obtenidas sientan la base para poder realizar las simulaciones termodinámicas y así determinar empíricamente las constantes de protonación individuales de los sitios reactivos a protones de las goetitas.

Para las goetitas que se describieron en el apartado 7.3 se realizaron diversos intentos para obtener las curvas de carga a 3 fuerzas iónicas distintas, 0.1, 0.03 y 0.01 M de NaNO₃. El proceso de optimización del método requirió varios meses pues había diversos factores involucrados: el recipiente, el electrodo, la atmósfera inerte y, específicos de cada goetita, los parámetros de titulación.

En cuanto al recipiente, se descartaron de inmediato aquellos de vidrio pues se sabe que este material adsorbe iones en su superficie causando problemas de medición y/o contaminación. Se eligió un recipiente de plástico de polipropileno de media o alta densidad de 60 mL de forma cilíndrica y de boca ancha, en cuya tapa se hicieron perforaciones para poder introducir el electrodo de mediciones, la manguera para flujo de nitrógeno y los dosificadores de ácido nítrico 0.1 M o hidróxido de sodio 0.1 M.

El problema más difícil de resolver fue conseguir una atmósfera inerte de nitrógeno, el dióxido de carbono debe ser excluido del medio ya que se adsorbe a la superficie de la goetita, causando mediciones incorrectas del comportamiento de la carga superficial, por lo que el trabajar en una cámara de guantes y un burbujeo intenso y exhaustivo de 8 horas, previo a la titulación potenciométrica son la clave para obtener mediciones correctas.

Una vez resueltos los problemas del dispositivo experimental se realizó la programación de las secuencias de titulación. Inicialmente el equipo de titulación automática se colocó en modo “dinámico”, es decir, mediante algoritmos internos que analizan los cambios en el potencial a lo largo del tiempo, se agregan alícuotas de ácido o base de distinto volumen. Sin embargo, se descubrió que, para las titulaciones de los sólidos, la detección de los puntos de equivalencia es una situación delicada, pues puede llegar a detectarse equilibrios metaestables. Por otro lado, las reacciones ácido-base sobre sólidos son algo más lentas que en las disoluciones homogéneas, porque involucran un equilibrio heterogéneo, en el que los protones deben atravesar la interfaz, la cual puede tener potenciales de diversos valores haciendo más o menos difícil el equilibrio. Por este motivo, si la detección y registro de cada punto en la titulación es muy rápido (bajo una evaluación potenciométrica muy laxa), el equilibrio químico en cada punto nunca se alcanzará realmente, resultando en datos erróneos.

Además, sabemos que, para cada fuerza iónica usada, los fenómenos eléctricos en la disolución son distintos, por lo que los parámetros potenciométricos de titulación (volumen de adición, deriva y tiempo de espera) cambian en cada caso. Desafortunadamente, esta es una situación compuesta por diversos factores y no puede cuantificarse y arrojar un valor único e inequívoco para cada parámetro, por lo que fue necesario realizar muchos ensayos hasta obtener reproducibilidad y datos correctos para cada fuerza iónica y cada goetita.

Como ya se explicó antes, los principales parámetros para una titulación exitosa son la deriva (mV/s), el volumen de titulante adicionado y el tiempo de espera máximo entre cada adición.

La goetita de 50 m²/g, como ya se ha demostrado en diversas publicaciones anteriores, exhibe un comportamiento anómalo al tener una capacidad de adsorción mayor al ser normalizada por el ASE, pese a que sus partículas son más grandes que las de una goetita de mayor ASE. Esta situación provoca que, al ser una goetita más reactiva, las reacciones de adsorción superficial ocurrirán más rápido, permitiendo así que, en una titulación potenciométrica las adiciones de titulante sean de volúmenes mayores. Es por este motivo, que para la titulación de las tres fuerzas iónicas las adiciones usadas fueron de entre 0.09 y 0.06 mL; la mayor reactividad de la goetita50 permite que los H⁺ y OH⁻ que se adicionan reaccionen más rápidamente con los grupos superficiales y el equilibrio químico sea alcanzado en menor tiempo. Esta cualidad de reactividad permite establecer un criterio de deriva más estricto para la goetita50, es decir, la mínima variación de potencial por minuto que no debe superarse antes de realizar la siguiente adición de titulante puede disminuirse, ya que al ser la reacción ácido base superficial más rápida, este criterio de deriva será alcanzado en un tiempo óptimo; por eso la selección de la deriva para esta goetita fue de entre 0.4 y 0.6 mV/min.

El último criterio esencial es el tiempo de espera máximo (que se definió en el capítulo anterior) que se fijó en 30 segundos como mínimo y 90 segundos máximo para ambas goetitas. Es importante que este valor no sea muy pequeño, pues este criterio tiene la capacidad de anular a la deriva, entonces, si el equilibrio no se ha alcanzado, pero se alcanza el tiempo de espera máximo, la adición del titulante se realizará y ese punto se registrará como parte de la titulación.

En la Figura 33 se muestran los resultados optimizados de los procesos de titulación para la goetita de 50 m²/g a las tres fuerzas iónicas de trabajo. Como era de esperarse, la preparación de goetita a la fuerza iónica mayor de 0.1 M presenta mayor carga protónica en todo el intervalo de pH hasta antes del punto de carga cero; después de éste, el comportamiento se invierte. El escenario inverso ocurre para la fuerza iónica menor de 0.01 M. Pero en todo momento, el valor absoluto de la carga protónica es directamente proporcional a la fuerza iónica, como dicta la teoría.

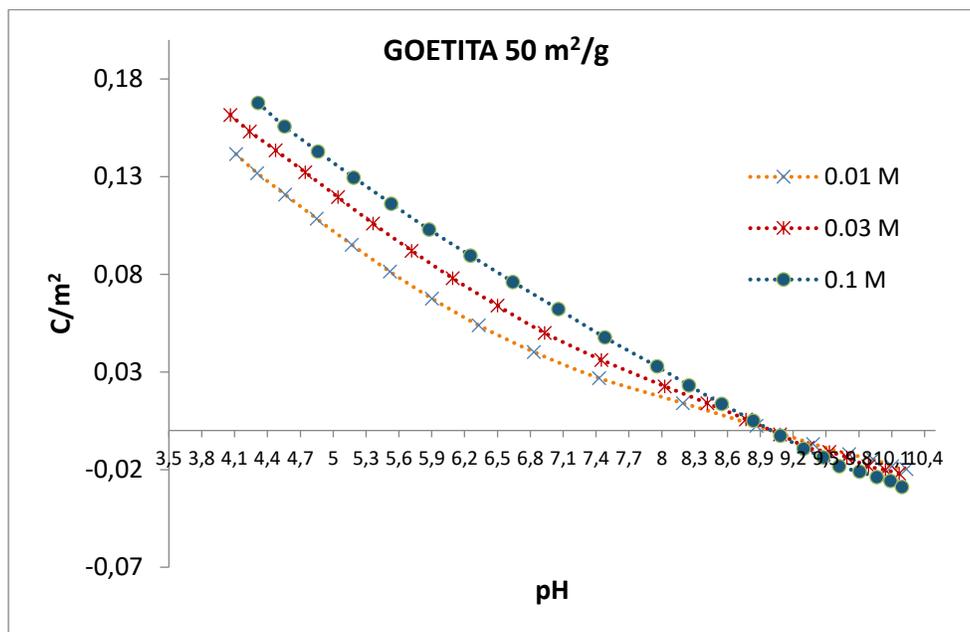


Figura 33. Comportamiento de carga protónica de la goetita de 50 m²/g a I = 0.1, 0.03 y 0.01 M NaNO₃ en función del pH.

El punto de carga cero protónica, que corresponde al punto de cruce en el eje de pH de las tres curvas de carga, se observó en 9.1 para ambas goetitas. Para determinar este valor y posteriormente realizar las modelaciones termodinámicas en MUSIC, se utilizaron sólo las curvas de la valoración con NaOH, ya que, a pesar de que el electrodo de trabajo elegido era el que presentaba menor bloqueo de la membrana porosa debido a micro y nanopartículas del mineral, a lo largo de un periodo extendido no estaba exento del problema; por lo que, en la curva inversa de titulación con ácido, siempre se presentaba histéresis.

7.4.4 Curvas de carga para la goetita de 128 m²/g (86 m²/g por BET) y determinación de su pznpc

Para la goetita de alta ASE, de 128 m²/g se realizaron las titulaciones potenciométricas bajo las mismas tres condiciones de fuerza iónica, el comportamiento de las curvas de carga general es igual al de la goetita de 50 m²/g, pero al comparar ambas goetitas entre sí y normalizada por el ASE, la capacidad de adsorción de protones de la goetita50 es mayor a la de la goetita128, confirmando este comportamiento de adsorción anómalo (Figura 33 y Figura 34).

La curva de carga a la menor fuerza iónica presenta el mayor reto experimental ya que, a 0.01 M de NaNO₃ hay muy pocos iones en la disolución, lo cual provoca que la estabilización del pH sea más difícil, por este motivo el criterio de deriva tuvo que aumentarse hasta 0.7 mV/min, de no ser así, el criterio de equilibrio que predominaría sería siempre el tiempo máximo. También para esta fuerza iónica el volumen de las adiciones se disminuyó hasta 0.05 mL ya que al ser menos reactiva le toma más tiempo alcanzar el equilibrio, en comparación con la goetita50 cuyas adiciones alcanzaban los 0.9 mL para todas las fuerzas iónicas. El valor del punto de carga cero protónica para la goetita128 es también de 9.1, valor que se observa al cruce de las tres curvas de carga a diferentes fuerzas iónicas.

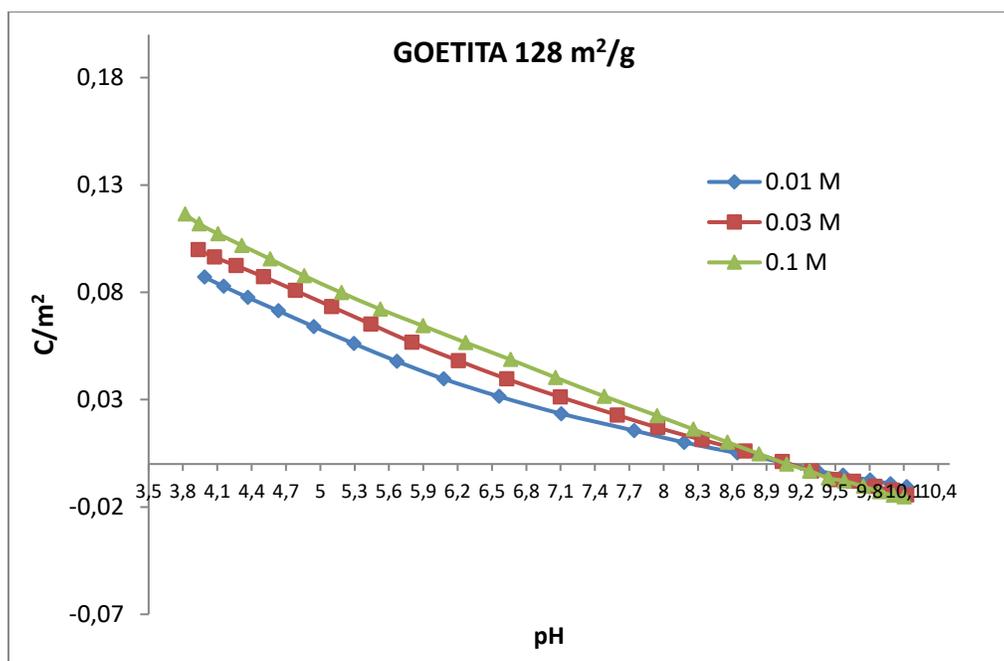


Figura 34. Comportamiento de carga protónica de la goetita de 128 m²/g a I= 0.1, 0.03 y 0.01 M NaNO₃ en función del pH.

El punto de carga cero representaba un dato fundamental en la descripción del comportamiento de adsorción de protones y iones en todos los estudios previos, ya que éste se usaba por defecto como la constante de protonación para todos los grupos reactivos superficiales de protones. Es decir, se incurría en un error desde el inicio de las simulaciones termodinámicas de las curvas de carga protónica al dar por hecho que la magnitud de la K de los distintos sitios reactivos, sean monocoordinados, bicoordinados o tricoordinados a (Fe(III)), era el valor del punto de carga cero.

Es evidente que esta suposición implicaba un error desde el inicio de la creación de los modelos termodinámicos que describirían el comportamiento de adsorción de los oxihidróxidos de hierro ante los protones y subsecuentemente otros iones, ya que químicamente no es entendible que grupos superficiales de tan diferente ambiente químico tenga la misma constante de acidez.

Además, en ninguno de los estudios previos se habían realizado análisis microscópicos tan detallados como aquellos en los que se apoya este trabajo (Salazar-Camacho and Villalobos, 2010; Livi et al., 2017), en el que muestras de nuestras propias goetitas fueran extensivamente estudiadas a escalas nanométricas, de tal manera que, el modelo termodinámico CD-MUSIC en el que se basa la determinación empírica de las constantes de protonación y de adsorción de plomo(II) de los sitios reactivos se ha alimentado de datos experimentales de densidad de sitios reactivos, considerando la abundancia de estos en las diferentes caras cristalinas de la goetita; así como de una corrección fundamental en el área superficial específica en seco BET, que ahora considera la superficie real en suspensión acuosa.

7.5 DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES EMPÍRICAS DE PROTONACIÓN Y DE ELECTROLITOS USANDO EL MODELO CD-MUSIC

El procedimiento para determinar las constantes de protonación y de asociación de electrolitos en los sitios reactivos de la goetita se describió detalladamente en el capítulo anterior, por lo que aquí simplemente se discuten los resultados obtenidos durante cada etapa de las simulaciones y las implicaciones que estos tienen, así como los criterios de decisión para llevar a cabo cada paso.

El conjunto de datos experimentales de las curvas de carga de ambas goetitas a todas las fuerzas iónicas (Figura 35) se introdujo como información de partida para el modelo, junto con todos los parámetros de entrada que requería (véase capítulo de Metodología).

Puede observarse en la Figura 35 que la goetita50 tiene una mayor reactividad hacia la adsorción de protones, pues las curvas de carga se encuentran por encima de las de la goetita 128, al comparar cada fuerza iónica.

Otra consideración importante antes de realizar las simulaciones termodinámicas fue el descartar a los grupos superficiales bidentados Fe_2OH^0 , ya que estos están sin carga en todo el intervalo de pH, por lo que su presencia en la superficie no afecta el comportamiento de carga de la goetita.

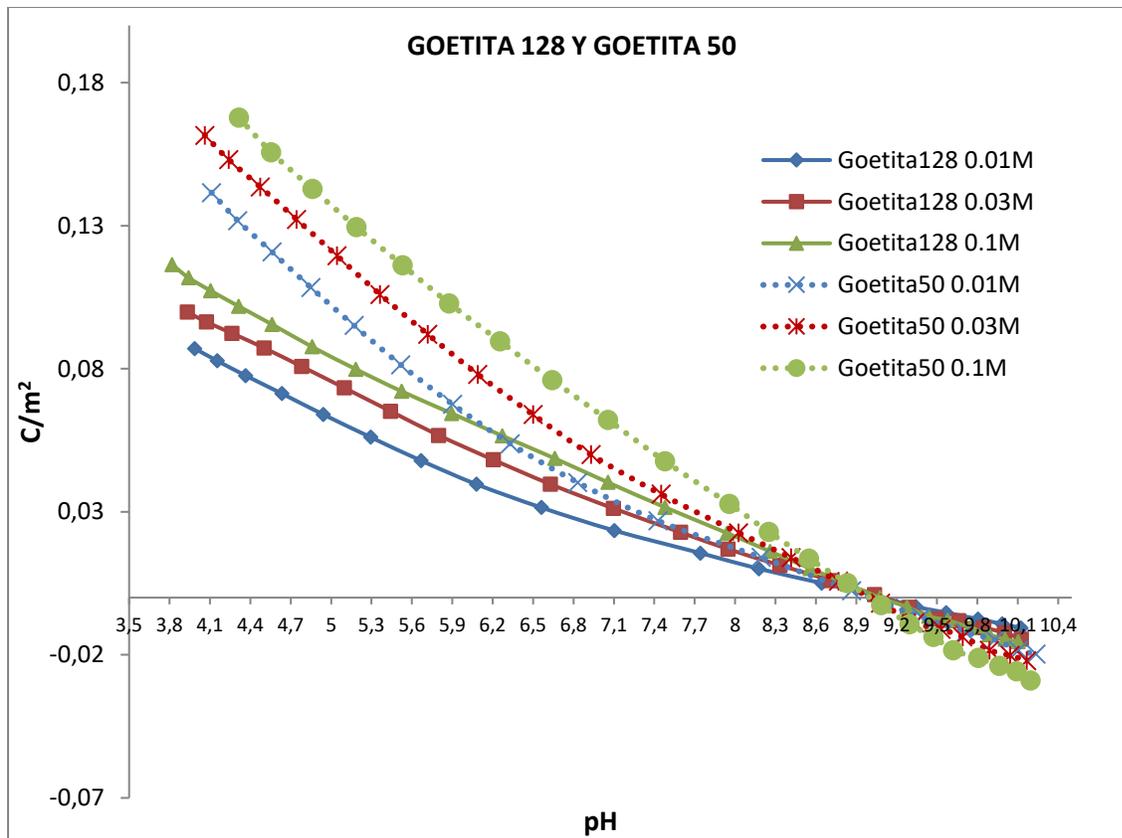


Figura 35. Curvas de carga experimentales para una goetita ideal de 128 m²/g y otra de 50 m²/g para tres fuerzas iónicas con NaNO₃.

Las simulaciones termodinámicas se comenzaron con la goetita128 o “goetita ideal”, no hubo un criterio específico para esta elección. Adicionalmente se realizó a manera de comprobación, el mismo proceso de modelación, pero de manera inversa, usando primero la goetita50 y luego la goetita128 con el fin de descartar la posibilidad de un efecto debido al orden de la modelación.

El proceso para lograr la optimización de las constantes de protonación y de asociación de electrolitos que simularon exitosamente las curvas de carga experimentales, consistió en decenas de pruebas en las que se cumplieran los criterios básicos: el modelo debía ajustarse a los datos experimentales, pero las constantes obtenidas debían ser coherentes y auto consistentes.

Los pasos para modelar exitosamente los datos experimentales para la **Goetita de 128 m²/g** fueron los siguientes:

- 1) Usando como valores iniciales aquellos reportados por Salazar-Camacho and Villalobos (2010), se optimizaron al mismo tiempo los parámetros de Capacitancia 1 y constante de asociación de nitrato de los sitios tricoordinados K (Fe₃O-HNO₃), que se muestran en la Tabla 18.

La decisión de como primer paso ajustar la C1 y y la constante de nitratos en los sitios triples radicó en que la capacitancia mueve en conjunto todas las curvas de una manera vertical y se observaba que el

punto de carga cero estaba de inicio desplazado en las curvas de carga modeladas. La capacitancia 2 (C2) se fija siempre en un valor de 0.75 F/m² como se estableció en el Modelo Extendido de la Capa de Stern, propuesto por Hiemstra et al. (2010) que es muy similar al propuesto por Sverjensky (2005).

Además, la zona de las curvas a pH menor a 8 no presentaba buen ajuste y al ser esta zona más fuertemente influenciada por una especie ácida “HNO₃”, lo lógico era ajustar la constante de los nitratos y no la de sodio.

Tabla 18. Parámetros de modelación para la goetita128 tomados de Salazar Camacho y Villalobos (2010). Las constantes de asociación de sodio se establecieron manualmente en -0.41 para que fueran simétricas con aquellas para nitrato. Sólo los valores en recuadro amarillo se optimizaron. Entre paréntesis se muestran las constantes intrínsecas. SD= site density.

	Valor ajustado (K)	Valor inicial (K)
SD triple	2.63	2.63
SD mono	3.63	3.63
Fe ₃ O-HNO ₃	9.09 (*-0.78)	9.45 (*-0.41)
Fe ₃ O-Na	-0.41	-0.41
FeOH-HNO ₃	8.27	8.27 (*-0.41)
FeOH-Na	-0.41	-0.41
Fe ₃ O-H	9.87	9.87
FeOH-H	8.68	8.68
Capacitancia 1	0.55	0.78
Capacitancia 2	0.75	0.75

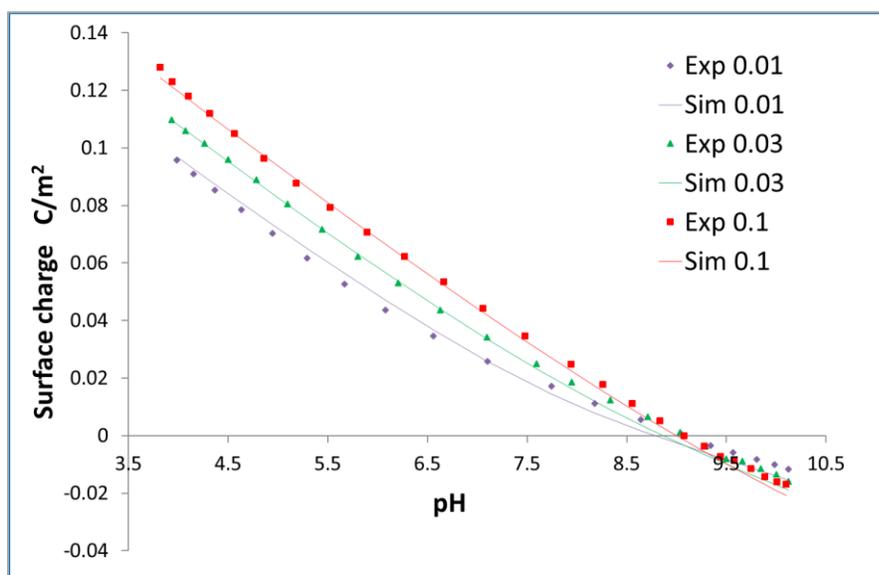


Figura 36. Simulación de la carga superficial para la goetita de 128 m²/g con los parámetros ajustados en la Tabla 18. Sim= simulación y Exp= datos experimentales. 0.1, 0.03 y 0.01 corresponde a la fuerza iónica usada en molaridad.

Pese al ajuste de la constante de nitratos en los sitios triples y la capacitancia 1, podemos observar en la Figura 36 que el pznpc continúa desubicado, alrededor de 9.4, y sabemos de nuestros datos experimentales que el pznpc experimental es de 9.1. Por este motivo, se requería continuar con la optimización de las constantes.

- 2) Las constantes de nitratos y las constantes de acidez se optimizaron conjuntamente para los sitios tricoordinados ($\text{Fe}_3\text{O-H}$ y $\text{Fe}_3\text{O-HNO}_3$).

Cuando la capacitancia no logró ajustar el pznpc se infirió que las constantes de acidez usadas para las simulaciones termodinámicas aún requerían de optimización, por lo que se realizó la acción descrita en el paso 2. Se observó en intentos previos de optimizaciones que el cambio en los valores de los sitios reactivos triples provocaba un cambio más intenso en la localización del punto de carga cero, probablemente debido a la abundancia de estos sitios en la cara (101) y a la mayor proporción de esta cara frente a la (210) en la goetita de $128 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabla 19. Parámetros optimizados para la modelación termodinámica de la Goetita $128 \text{ m}^2/\text{g}$ al realizar el paso 2. Se resaltan en amarillo las constantes optimizadas. Entre paréntesis se muestran las constantes intrínsecas. SD= site density.

	Valor ajustado (K)	Valor inicial (K)
SD triple	263	2.63
SD mono	3.63	3.63
$\text{Fe}_3\text{O-HNO}_3$	8.95 (*-0.46)	9.09 (*-0.78)
$\text{Fe}_3\text{O-Na}$	-0.41	-0.41
FeOH-HNO_3	8.27	8.27 (*-0.41)
FeOH-Na	-0.41	-0.41
$\text{Fe}_3\text{O-H}$	9.41	9.87
FeOH-H	8.68	8.68
Capacitancia 1	0.55	0.55
Capacitancia 2	0.75	0.75

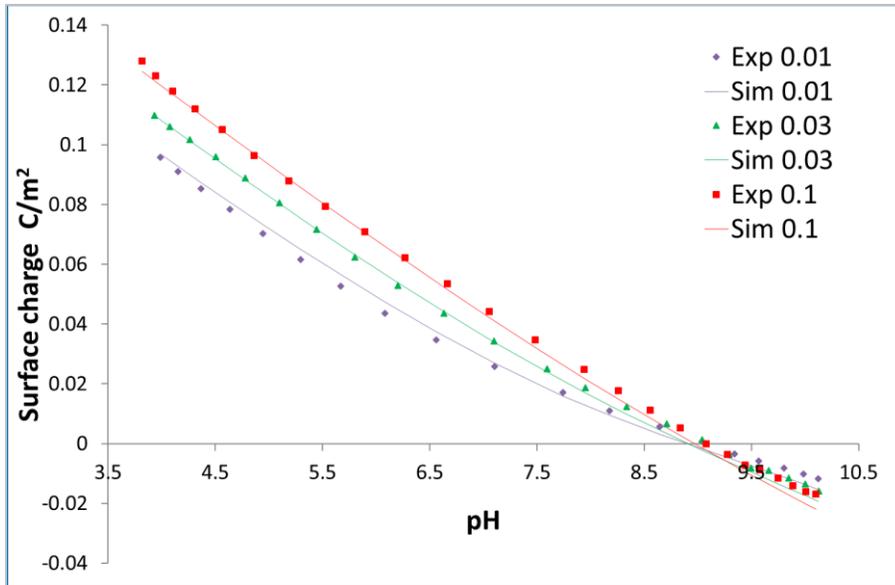


Figura 37. Simulación de la carga superficial para la goetita de 128 m²/g con los parámetros ajustados en la Tabla 19. Sim= simulación y Exp= datos experimentales. 0.1, 0.03 y 0.01 corresponde a la fuerza iónica usada en molaridad.

En la Figura 37 se observa que el punto de carga cero ya se ha desplazado a su posición correcta en 9.1, pero que aún se encuentra desplazado verticalmente debajo de la escala.

- 3) A partir de los parámetros ajustados en el paso 2, se optimiza nuevamente la capacitancia 1. Los resultados de la optimización de la C1 se muestran en la Figura 38.

Tabla 20. Parámetros optimizados para la modelación termodinámica de la Goetita 128 m²/g al realizar la optimización de la capacitancia 1. Se resaltan en amarillo los parámetros optimizados. Entre paréntesis se muestran las constantes intrínsecas. SD= site density.

	Valor Ajustado (K)	Valor inicial (K)
SD triple	2.63	2.63
SD mono	3.63	3.63
Fe ₃ O-HNO ₃	8.95	8.95 (*-0.46)
Fe ₃ O-Na	-0.41	-0.41
FeOH-HNO ₃	8.27	8.27 (* 0.41)
FeOH-Na	-0.41	-0.41
Fe ₃ O-H	9.41	9.41
FeOH-H	8.68	8.68
Capacitancia 1	0.51	0.55
Capacitancia 2	0.75	0.75

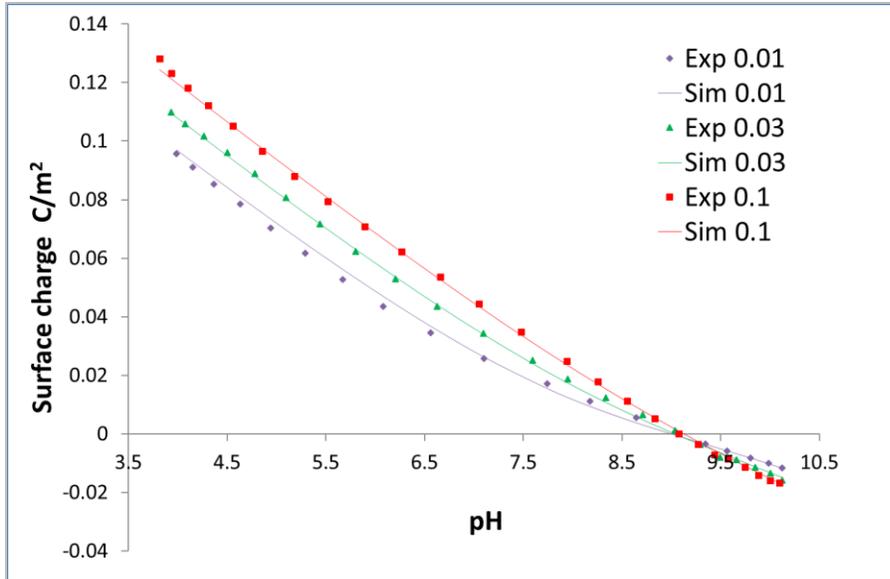


Figura 38. Simulación de la carga superficial para la goetita de 128 m²/g con los parámetros ajustados en la Tabla 20. Sim= simulación y Exp= datos experimentales. 0.1, 0.03 y 0.01 corresponde a la fuerza iónica usada en molaridad.

- 4) Finalmente, se realizó un nuevo ajuste de todos los parámetros a la vez, para obtener así los valores óptimos de las constantes de acidez, de asociación de electrolitos y las capacitancias, que modelan satisfactoriamente las curvas de carga de la Goetita 128 m²/g.

Tabla 21. Parámetros optimizados para la modelación termodinámica de la Goetita 128 m²/g al realizar la optimización de todos los parámetros simultáneamente. Se resaltan en amarillo los parámetros optimizados. Entre paréntesis se muestran las constantes intrínsecas. SD= site density.

	Valor ajustado (K)	Valor inicial (K)
SD triple	2.63	2.63
SD mono	3.63	3.63
Fe ₃ O-HNO ₃	8.80 (-0.9)	8.95 (*-0.46)
Fe ₃ O-Na	-0.12	-0.41
FeOH-HNO ₃	7.98 (* -0.99)	8.27 (*-0.41)
FeOH-Na	0.09	-0.41
Fe ₃ O-H	9.70	9.41
FeOH-H	8.97	8.68
Capacitancia 1	0.54	0.51
Capacitancia 2	0.75	0.75

Se puede observar en la Figura 39 que todos los elementos de las curvas de carga de la goetita128 se ajustan correctamente. El punto cero de carga protónica se encuentra en 9.1 tanto en las curvas simuladas como las experimentales. La zona antes del pznpc se ajusta adecuadamente en todo el intervalo de pH las curvas de carga, únicamente para la fuerza iónica menor se observa una pequeña sobreestimación de la simulación; teniendo en cuenta que esta fuerza iónica es la más difícil de llevar a cabo y que se trata de la goetita menos reactiva, esta es una muy buena modelación.

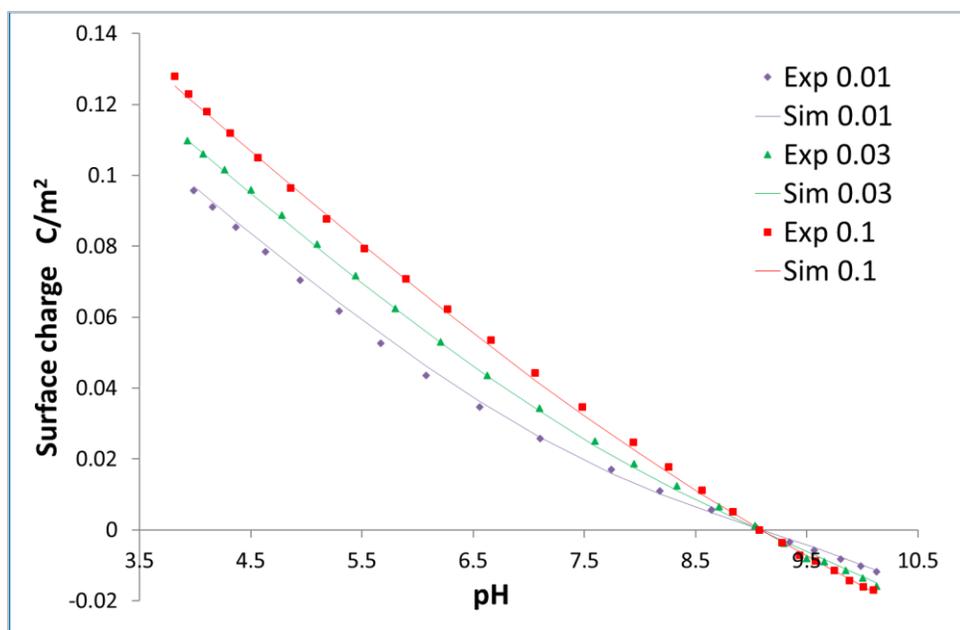


Figura 39. Simulación de la carga superficial para la goetita de 128 m²/g con los parámetros ajustados. Esta es la simulación termodinámica con los **parámetros óptimos**. Sim= simulación y Exp= datos experimentales. 0.1, 0.03 y 0.01 corresponde a la fuerza iónica usada en molaridad.

Para comprobar que la secuencia de optimización de las constantes y capacitancias de la goetita128 eran inequívocos, se usaron estos valores óptimos para modelar la **Goetita 50 m²/g**. Sorprendentemente, desde la simulación inicial se obtuvieron resultados sobresalientes, sólo se observaba un pequeño desplazamiento de las curvas simuladas por debajo de las experimentales.

Siguiendo los criterios de modelación adquiridos, se realizó una optimización de la Capacitancia 1 con el fin de corregir el pequeño desplazamiento vertical de las curvas de carga simuladas. Efectivamente, esta optimización arrojó un nuevo valor de C1 que permitió una simulación correcta del pznpc.

Tabla 22. Parámetros optimizados para la modelación termodinámica de la Goetita 50 m²/g al realizar la optimización de la Capacitancia 1. Se resaltan los parámetros optimizados. Entre paréntesis se muestran las constantes intrínsecas. SD= site density.

	Valor ajustado (K)	Valor inicial (K)
SD triple	2.00	2.00
SD mono	4.56	4.56
Fe ₃ O-HNO ₃	8.80	8.80 (*-0.9)
Fe ₃ O-Na	-0.12	-0.12
FeOH-HNO ₃	7.98	7.98 (*-0.99)
FeOH-Na	0.09	0.09
Fe ₃ O-H	9.70	9.70
FeOH-H	8.97	8.97
Capacitancia 1	1.01	0.94
Capacitancia 2	0.75	0.75

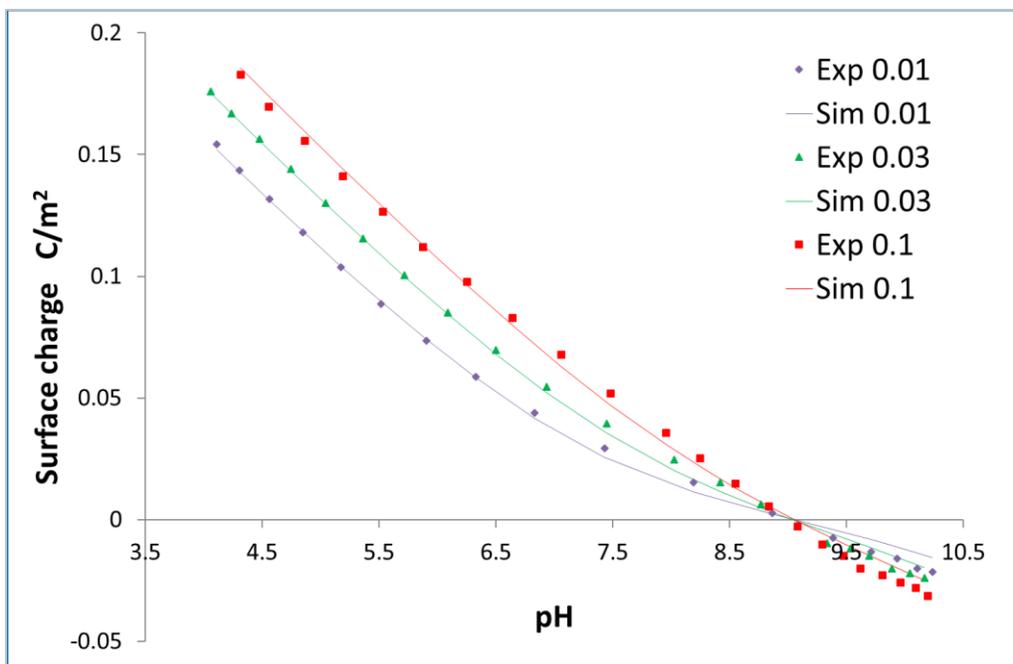


Figura 40 . Simulación de la carga superficial para la goetita de 50 m²/g con los datos de la Tabla 22. Sim= simulación y Exp= datos experimentales. 0.1, 0.03 y 0.01 corresponde a la fuerza iónica usada en molaridad.

A lo largo de todas las simulaciones y optimizaciones, la zona de pH mayor al pznpc presentó el mayor reto de simular. Se ha observado en trabajos anteriores que el sodio causa cierta distorsión en el ajuste de las curvas de carga a estos valores de pH. Por lo que, como último paso, se decidió realizar una optimización más únicamente de las constantes de sodio para intentar obtener un mejor ajuste de esta zona de las curvas de carga. La optimización de las constantes es automática, pero manualmente se debe indicar en el programa qué valor inicial debe usarse y qué constantes se optimizarán.

Tabla 23. Parámetros optimizados para la modelación termodinámica de la Goetita 50 m²/g al realizar la optimización de las constantes de sodio. Se resaltan los parámetros optimizados. Entre paréntesis se muestran las constantes intrínsecas. SD= site density.

	Valor ajustado (K)	Valor inicial (K)
SD triple	2.00	2.00
SD mono	4.56	4.56
Fe ₃ O-HNO ₃	8.80	8.80 (* -0.9)
Fe ₃ O-Na	0.05	-0.12
FeOH-HNO ₃	7.98	7.98 (*-0.99)
FeOH-Na	0.24	0.09
Fe ₃ O-H	9.70	9.70
FeOH-H	8.97	8.97
Capacitancia 1	1.01	1.01
Capacitancia 2	0.75	0.75

En la Figura 41 se observa como con una optimización de las constantes de sodio conlleva a una modelación adecuada de las curvas de carga de la Goetita de 50 m²/g.

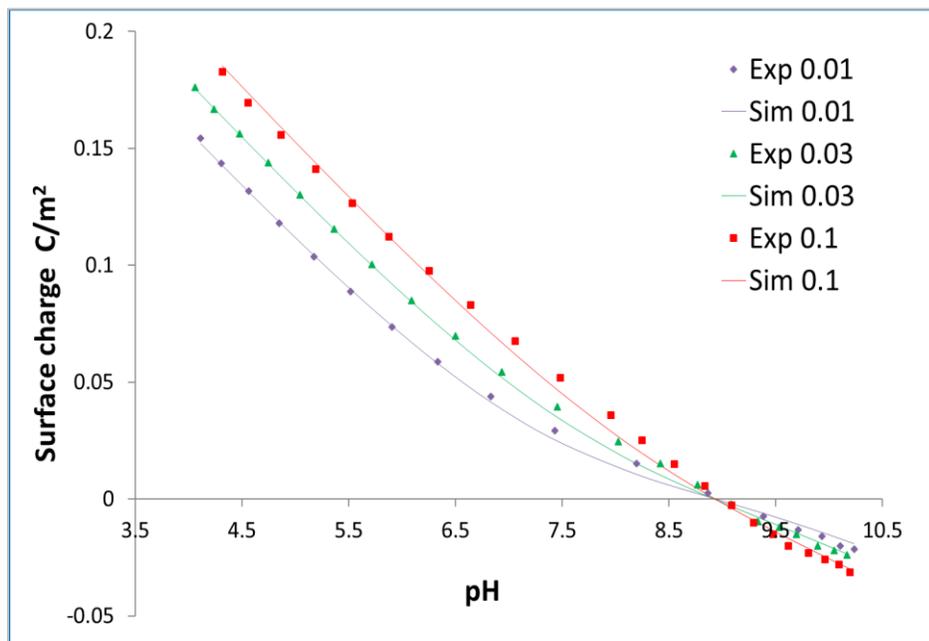


Figura 41. Modelación y parámetros óptimos para la Goetita 50. Sim= simulación y Exp= datos experimentales. 0.1, 0.03 y 0.01 corresponde a la fuerza iónica usada en molaridad.

Mientras este estudio se realizaba, nuestro colaborador en la Universidad Johns Hopkins, Ken Livi, estudió aún más a fondo la rugosidad (o bordes) en las distintas caras cristalinas de las goetitas de 128 m²/g y 50 m²/g para tener una descripción microscópica aún más detallada. El resultado de este estudio continuo derivó en una corrección de las densidades de sitios usadas inicialmente para las simulaciones termodinámicas. Estos valores cambiaron de 2.63 sitios/nm² a 2.60 sitios/nm² para los sitios tricoordinados y de 3.63 sitios/nm² a 3.68 sitios/nm² monocoordinados para la goetita de 128 m²/g. Para la goetita de 50 m²/g estos valores cambiaron de 2 sitios/nm² a 1.92 sitios/nm² para los sitios tricoordinados y de 4.56 sitios/nm² a 4.68 sitios/nm² para los sitios monocoordinados.

Afortunadamente estos cambios no fueron difíciles de incluir en las simulaciones termodinámicas, ya que el parámetro de densidad de sitios (SD) es un valor experimental y por lo tanto se fija (no se optimiza). Entonces usando las constantes previamente optimizadas que describían ya correctamente las curvas de carga de ambas goetitas, se sustituyeron los nuevos valores de densidad de sitios y se hizo una optimización conjunta de todos los parámetros. Esto derivó simplemente en un ligero cambio en la constante de acidez de los sitios triples de 9.70 a 9.78, en la constante de nitrato de los sitios triples de 8.80 a 8.74 y en la capacitancia 1 de 0.54 F/m² a 0.50 F/m².

Tabla 24. Tabla de constantes y parámetros finales que simulan satisfactoriamente ambas goetitas.

Goetita 128	Valor inicial (K)	Valor óptimo final (K)	Goetita 50	Valor inicial (K)	Valor óptimo final (K)
SD triple	2.60	2.60	SD triple	1.92	1.92
SD mono	3.68	3.68	SD mono	4.68	4.68
Fe ₃ O-HNO ₃	8.80	8.74	Fe ₃ O-HNO ₃	8.74	8.74
Fe ₃ O-Na	-0.12	-0.12	Fe ₃ O-Na	-0.12	-0.12
FeOH-HNO ₃	7.98	7.98	FeOH-HNO ₃	7.98	7.98
FeOH-Na	0.09	0.09	FeOH-Na	0.09	0.09
Fe ₃ O-H	9.70	9.78	Fe ₃ O-H	9.78	9.78
FeOH-H	8.97	8.97	FeOH-H	8.97	8.97
Capacitancia 1	0.54	0.50	Capacitancia 1	0.50	0.92
Capacitancia 2	0.75	0.75	Capacitancia 2	0.75	0.75

Estas mismas constantes optimizadas para la Goetita128 modelaron directamente a la Goetita50 sólo con el ajuste de la C1; obteniendo así un conjunto único de constantes, cuyos valores son distintos para cada tipo de sitio superficial reactivo, provenientes de un modelo que se alimentó casi en su totalidad de datos experimentales de adsorción y cristalográficos independientes.

7.6 CONTORNOS DE ADSORCIÓN DE PLOMO(II) EN GOETITAS

Una vez que se determinaron exitosamente las constantes de protonación de los distintos sitios reactivos de las goetitas y de los electrolitos, se decidió extender el alcance del modelo a un ion muy importante por ser una especie de mucha relevancia ambiental.

Se realizó una serie de contornos de adsorción de Pb²⁺ en función del pH para ambas goetitas, de 128 m²/g y 50 m²/g, para dos concentraciones de plomo total disuelto. Los contornos obtenidos servirían para llevar a cabo simulaciones termodinámicas usando el modelo CD-MUSIC y calcular las constantes de adsorción de plomo en los sitios reactivos de la goetita, y conjuntamente determinar el tipo de complejo superficial formado.

En la Figura 42 se observan los puntos experimentales de los contornos de adsorción de Pb²⁺ en ambas goetitas (marcadores) y a manera de líneas continuas, las curvas óptimas de la simulación CD-MUSIC (leer más abajo). Observamos que el comportamiento de adsorción de la goetita50 es descrito más eficazmente que el de la goetita128, aun así, los modelos describen adecuadamente el comportamiento general de la adsorción de Pb²⁺ en los sitios reactivos superficiales.

El pH de trabajo para estos contornos es limitado, de 3.7 a 6.3 ya que con las concentraciones de Pb²⁺ empleadas si el pH sobrepasa 6.3 comenzaría la precipitación de los hidroxicarbonatos de plomo hidrocerusita y plumbonacrita; mientras que a un pH mucho menor de 4 la goetita comienza a disolverse y puede formar otras fases minerales.

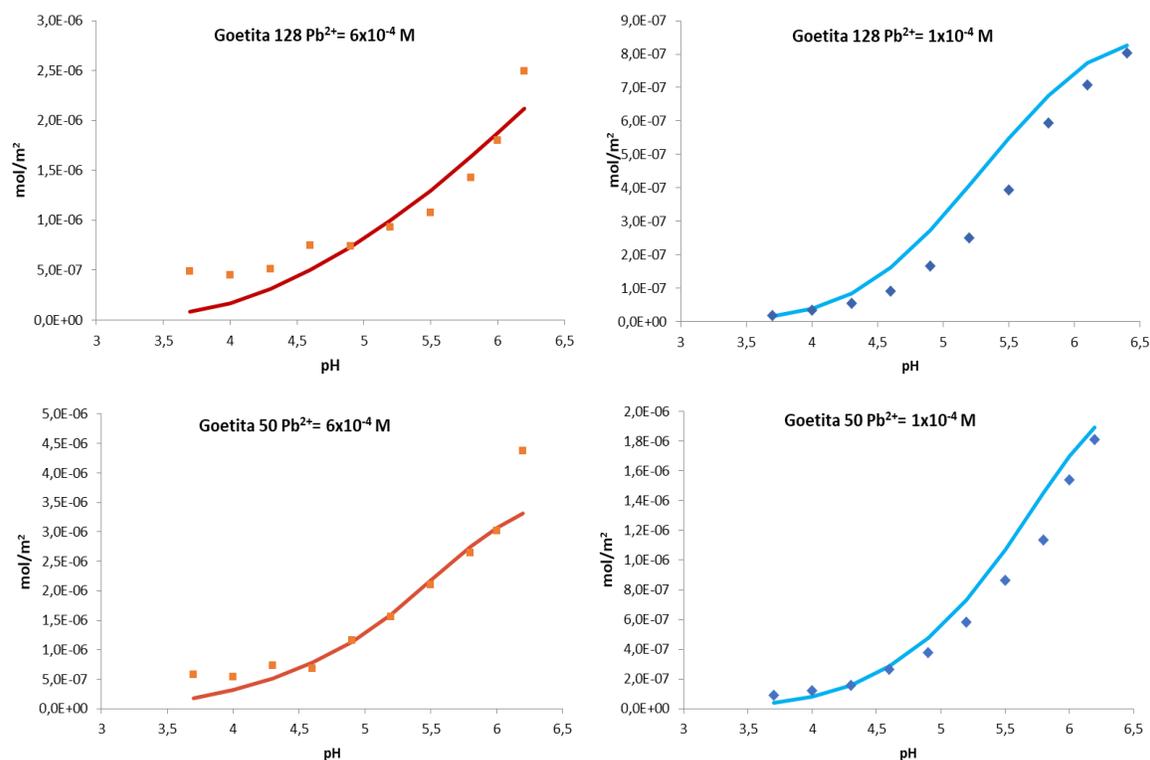


Figura 42. Contornos de pH de adsorción de Pb^{2+} en una goetita ideal de $128 m^2/g$ y otra de $50 m^2/g$. Los marcadores corresponden a los datos experimentales y las líneas al mejor ajuste obtenido.

7.7 DETERMINACIÓN DE LOS COMPLEJOS SUPERFICIALES DE PLOMO(II) Y SUS CONSTANTES DE ADSORCIÓN USANDO EL MODELO CD-MUSIC

A diferencia de la determinación de las constantes de protonación, cuyos parámetros de modelación fueron determinados experimentalmente casi en su totalidad, para el cálculo de las constantes de adsorción de plomo y su posterior optimización, tuvimos que partir de proponer complejos de plomo cuya configuración ya había sido determinada por otros autores en la literatura a partir de datos espectroscópicos para intentar obtener los valores óptimos que describieran a nuestros contornos de adsorción en función del pH.

Dadas las características del Pb^{2+} en disolución acuosa y de los sitios reactivos de la goetita, el plomo se puede adsorber a la superficie de distintas maneras, puede enlazarse a los sitios sencillos mediante un enlace o dos o hacerlo en los sitios triples; además puede adsorberse como especie libre Pb^{2+} o hidrolizada $PbOH^+$ o $PbOH_2^0$ (Bargar et al., 1997; Bargar et al., 1998; Usiyama, 2016). En la Figura 43 se muestra un diagrama de la adsorción de dos iones de plomo libres a sitios sencillos de la goetita, formando un complejo monodentado y en otro caso uno bidentado.

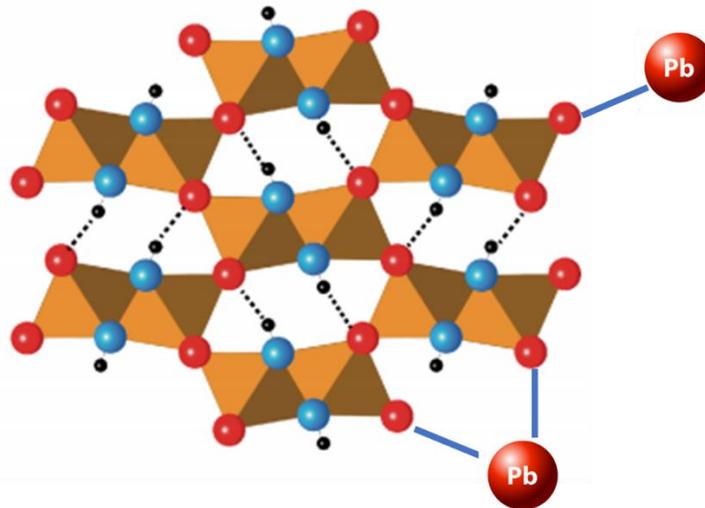


Figura 43. Ejemplo de la adsorción en Goetita (α -FeOOH) de Pb^{2+} como dos complejos superficiales distintos. Arriba: un complejo monodentado. Abajo: complejo bidentado con Pb^{2+} . Código de átomos: Fe=café; O=rojo; O(H)=azul; H=negro; enlace de hidrógeno=línea negra punteado

La combinación de complejos superficiales que lograron describir con éxito el comportamiento de adsorción de Pb^{2+} a la vez que arrojaron resultados congruentes y consistentes fue el empleo de sitios monocoordinados de hierro únicamente y la adsorción de a) un complejo de plomo libre y b) un complejo de plomo hidroxilado, tanto para la goetita de alta ASE como la de baja.

Si se observa la Figura 28, la especie acuosa predominante en el intervalo de pH experimental en los contornos de adsorción es el Pb^{2+} , seguido del $PbNO_3^+$ y el $PbOH^+$. Esto hacía muy probable la existencia de un complejo adsorbido con el plomo libre. Sin embargo, al intentar modelar con un complejo del tipo $(FeO)_2-PbNO_3$, los resultados obtenidos no eran nada satisfactorios y los ajustes de las modelaciones con los datos experimentales se alejaban mucho. Una posible explicación de este hecho es que, según la definición del modelo CD-MUSIC, los contraiones como NO_3^- y Na^+ se ubican en un plano electrostático más externo que las especies H^+ y OH^- , por tal motivo es probable que un complejo $(FeO)_2-PbOH$ sea más fuerte que uno del tipo $(FeO)_2-PbNO_3$ y por tal motivo sea el que describa parte de la adsorción del plomo a la superficie de la goetita.

Por lo tanto, se propuso usar para cada goetita un complejo de plomo libre y otro de plomo hidroxilado. Esta combinación de complejos, junto con la optimización de las constantes y una adecuada distribución de carga en los diversos planos electrostáticos brindaron resultados adecuados.

En la Tabla 25 se muestran los complejos superficiales óptimos para la modelación CD-MUSIC. El log K obtenido para el complejo $(FeO)_2-Pb$ fue de 10.30 y 10.21, para las goetitas 128 y 50 m^2/g respectivamente. Aunque se esperaba que estos valores fueran idénticos por tratarse del mismo sitio reactivo y mismo adsorbato, hay que tener en cuenta que la diferencia es únicamente de 0.09 unidades logarítmicas (factor de 1.23).

Para los complejos $(\text{FeO})_2\text{-PbOH}$ las constantes obtenidas ($\log K$) fueron 1.56 y 2.14 para las goetitas de 128 y 50 m^2/g respectivamente. Aquí la diferencia es un poco mayor, de 0.58 unidades logarítmicas, es decir, un factor de 4.

Cabe hacer notar que las modelaciones mismas no ajustan todos los datos de manera satisfactoria, sobre todo para la goetita 128, lo cual sugiere que algún mecanismo adicional se estaba ignorando, como, por ejemplo, un complejo específico o el acceso del Pb^{2+} a sitios además de sólo los monocoordinados. Sin embargo, en términos generales, gran parte del comportamiento está bien descrito y es un logro inmenso haberlo hecho utilizando constantes de afinidad bastante similares en ambas goetitas.

Parte del éxito del modelo CD-MUSIC es el concepto de distribución de carga, que implica separar la carga de las especies involucradas en el complejo de adsorción, ya sea un complejo de adsorción de esfera interna o externa. Los complejos usados para este modelo se consideran complejos de adsorción interna y sus cargas se distribuyen únicamente en los planos 0 y 1, como se explicó en el capítulo de antecedentes, estos planos son zonas ubicadas a distinta distancia de la superficie con implicaciones electrostáticas diferentes. De haberse seleccionado un complejo de esfera externa, por ejemplo, $(\text{FeOH})_2\text{-PbNO}_3$, la carga involucrada en la especie nitrato habría tenido que distribuirse entre los planos 1 y 2.

Para el caso de nuestros complejos $(\text{FeOH})_2\text{-PbOH}$ y $(\text{FeOH})_2\text{-Pb}$, no se considera, al introducir los datos al software ECOSAT, la carga de la superficie como se haría si se usara directamente el enfoque de Pauling, sino que se introduce sólo la diferencia de carga de la especie superficial, es decir para la especie adsorbida $\text{Pb}^{2+}\text{OH}^{-1}$, la carga que se distribuye en los planos 0 y 1 es de +1, mientras que para $(\text{FeOH})_2\text{-Pb}^{2+}$ se distribuye una carga de +2 pues el plomo no está hidrolizado.

Cuando se realiza la optimización de las constantes de adsorción de una especie iónica es recomendable hacer primero un buen ajuste de las K y al final realizar la optimización de la distribución de carga.

Tabla 25. Resumen de los complejos superficiales de Pb^{2+} elegidos y sus constantes optimizadas. Así como la distribución de carga ajustada en los distintos planos superficiales.

GOE128					
$(\text{FeOH})_2\text{-PbOH}$			$(\text{FeOH})_2\text{-Pb}$		
Plano-0	Plano-1	Log K	Plano-0	Plano-1	Log K
0.8	0.2	1.56	1.2	0.8	10.30
GOE50					
$(\text{FeOH})_2\text{-PbOH}$			$(\text{FeOH})_2\text{-Pb}$		
Plano-0	Plano-1	Log K	Plano-0	Plano-1	Log K
0.8	0.2	2.14	1.2	0.8	10.21

7.7.1 Comprobación de las constantes de adsorción determinadas usando el modelo CD-MUSIC

Si bien las constantes de protonación, de electrolitos y de adsorción de plomo que se determinaron en este estudio son adecuadas para simular datos experimentales de adsorción de Pb^{2+} como se ha observado en las figuras anteriores; para llevar a cabo una comprobación más exhaustiva se muestra a continuación una simulación termodinámica usando las constantes determinadas en este trabajo comparándola con los datos experimentales de adsorción de Pb^{2+} obtenidos por Peña-Cruz (2018).

Se observa en la Figura 44, para dos experimentos distintos bajo las mismas condiciones con fines de reproducibilidad, que la simulación termodinámica describe el comportamiento general del contorno de adsorción de Pb^{2+} en función del pH, a valores de pH mayores a 5 la adsorción se describe muy bien aunque a valores bajos subestima los datos experimentales. Una de las posibles razones por las que el modelo no sea del todo exacto, podría deberse a que en dicho estudio se empleó una goetita de ASE BET de $94 \text{ m}^2/\text{g}$ y una concentración de sólido de 5 g/L (que es cinco veces mayor a la usada cuando se calcularon las constantes de adsorción en este estudio) y que al usar el factor de aumento del ASE en suspensión como se describe en Livi et al. (2017), el ASE de esta goetita se estimó en $140 \text{ m}^2/\text{g}$. Este factor de aumento del ASE en suspensión podría no ser exactamente el mismo para una goetita de un ASE mayor y además durante la realización experimental de estos contornos de adsorción, habría sido mucho más difícil dispersar adecuadamente las partículas de goetita a una concentración de 5 g/L que a 1 g/L , pudiendo dejar aún ocluida parte de la superficie de las partículas.

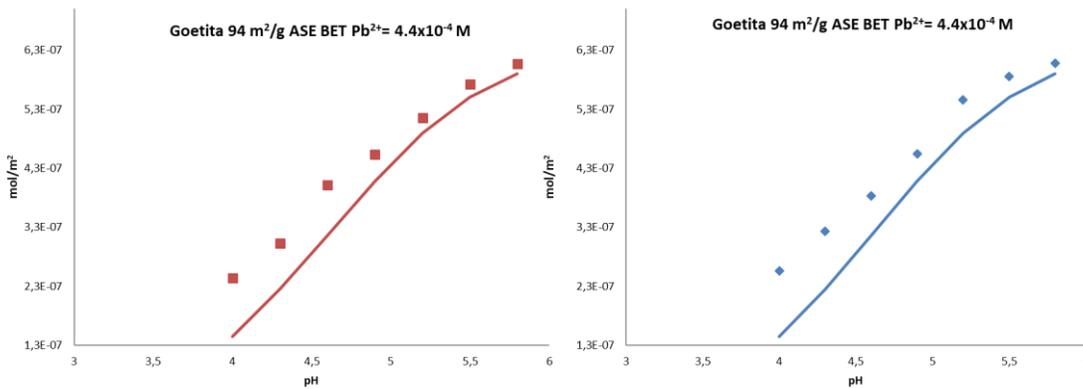


Figura 44. Contornos de pH de adsorción de Pb^{2+} en una goetita de $140 \text{ m}^2/\text{g}$ ASE corregida en suspensión, $FI= 0.01 \text{ M NaNO}_3$, a partir de los datos de (Peña-Cruz, 2018). Las líneas punteadas corresponden a los datos experimentales y las líneas sólidas a la simulación termodinámica usando las constantes obtenidas mediante el modelo CD-MUSIC en el presente estudio.

7.8 ESTUDIOS ADICIONALES Y TRABAJO A FUTURO

7.8.1 Caracterización, curvas de carga de goetitas de ASE intermedia y determinación empírica de las constantes de protonación usando el modelo CD-MUSIC.

La obtención y optimización de un conjunto único de constantes distintas que describieran el comportamiento de carga de la superficie de las goetitas de 128 m²/g y de 50 m²/g ha sentado un avance grande en la predicción de este parámetro, ya que idealmente, cualquier goetita de esta ASE podrá ser descrita usando este modelo.

Para hacer aún más robusto el modelo podría realizarse el mismo procedimiento de caracterización microscópica, titulación potenciométrica para obtención de curvas de carga y posterior modelación termodinámica de otras dos goetitas, pero de un ASE intermedia, por ejemplo, de 55 m²/g (área BET) y de 75 m²/g (área BET). Idealmente, al ya contar con un set de constantes que describen de manera auto consistente las curvas de carga de las goetitas de 128 m²/g y 50 m²/g, estos valores de K deberían describir de manera muy acertada el comportamiento de la carga superficial de cualquier goetita, sabiendo su ASE BET y aplicando una corrección por el aumento de ASE en suspensión acuosa.

Se sintetizó una goetita de ASE intermedia y en la Figura 45 se muestran las curvas de carga protónica obtenidas a partir de la titulación potenciométrica de tres suspensiones de goetita de 58 m²/g ASE BET, a tres fuerzas iónicas distintas. Las curvas describen de manera adecuada este fenómeno y se observa el pznpc en 9 aproximadamente. Este es el primer paso para la determinación empírica de las constantes de protonación, sin embargo, es necesario para poder confirmar nuevamente el set de K's obtenido para las goetitas 128 y 50, contar antes con la caracterización microscópica intensiva de la goetita 58 m²/g ASE BET, para poder realizar la corrección del ASE en suspensión y obtener experimentalmente la densidad de sitios reactivos a partir de conocer los porcentajes de caras cristalinas.

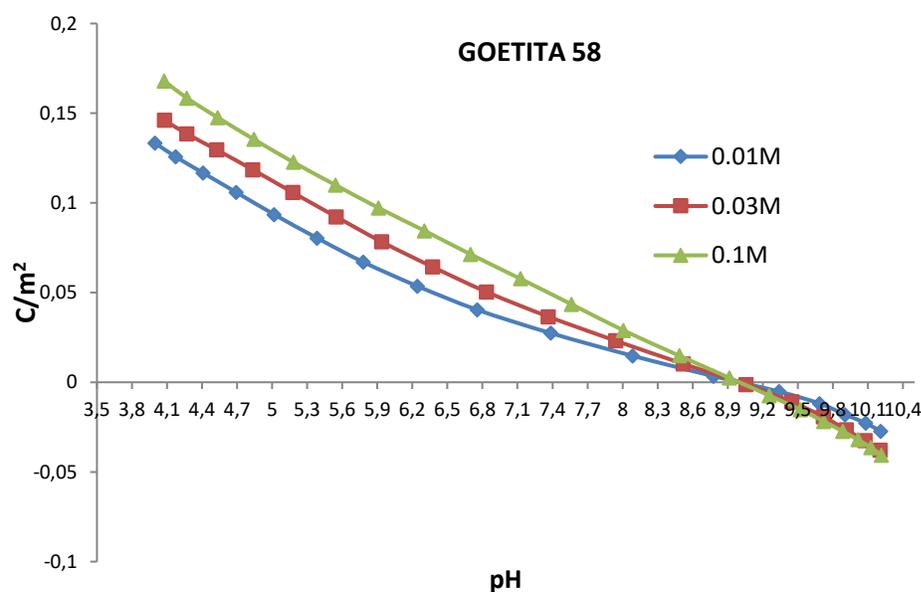


Figura 45. Comportamiento de carga protónica de una goetita de 58 m²/g ASE BET a I= 0.1, 0.03 y 0.01 M NaNO₃ en función del pH.

En la Figura 46 se comparan todas las curvas de carga de las tres goetitas usadas en este estudio (43, 50 y 86 m²/g). Esta comparación se realizó usando el ASE BET en seco, pues para la goetita de ASE intermedia no se tienen aún los datos de microscopía para corregir su ASE en suspensión. Como se esperaba y normalizando todos los datos por el área superficial específica, la goetita de menor área presenta una mayor adsorción de protones, comparando entre fuerzas iónicas iguales.

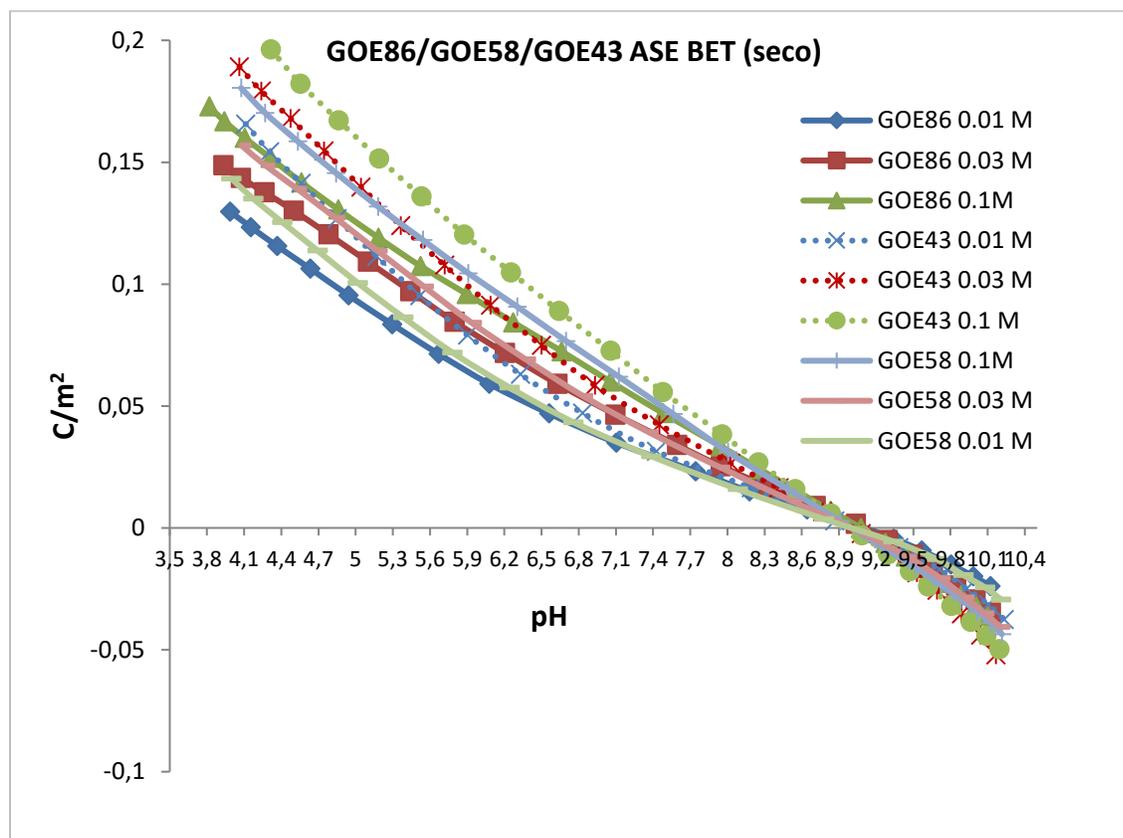


Figura 46. Comparación del comportamiento de carga protónica de las goetitas de 86, 58 y 43 m²/g ASE BET a I= 0.1, 0.03 y 0.01 M NaNO₃ en función del pH.

7.8.2 Otros oxihidroxidos de hierro(III): titulación de ferrihidritas de diferente tamaño de partícula.

Las ferrihidritas fueron proporcionadas por una estudiante del grupo de trabajo y cuya caracterización puede ser encontrada en su trabajo de maestría (Ugalde-Arzate, 2016). Para llevar a cabo la titulación se siguió el mismo procedimiento optimizado en la titulación de las goetitas.

Se prepararon suspensiones acuosas de aproximadamente 1 g/L de ferrihidrita de tal manera que el área superficial en la suspensión fuera de aproximadamente 410 m²/L y se fijó la fuerza iónica a 0.01 M, 0.03 M y 0.1 M con un electrolito adecuado NaNO₃. Las disoluciones de HNO₃ y NaOH que se utilizaron para llevar a cabo la titulación se prepararon con las mismas características que las disoluciones para titular las goetitas.

En la Figura 47 se muestran las curvas de carga de dos ferrihidritas, una fresca y otra añeja, el pznpz que se observa para cada una es de 8.0 y 8.5 respectivamente. La ferrihidrita fresca al ser una fase más amorfa presenta mayor ASE y mayor capacidad de adsorción.

En un trabajo, que probablemente represente un reto instrumental mayor, podría hacerse un estudio microscópico similar por TEM, STEM, cryo-TEM como con la goetita y estudiar la superficie de la ferrihidrita para poder realizar las modelaciones termodinámicas que nos permitan determinar las constantes de acidez de los grupos reactivos superficiales de este mineral. Al lograr esto, podría generarse un modelo unificado goetita-ferrihidrita que describa el comportamiento de carga y de adsorción de iones (plomo, cadmio, arsénico, etc.) que ayude a predecir de manera rápida este fenómeno.

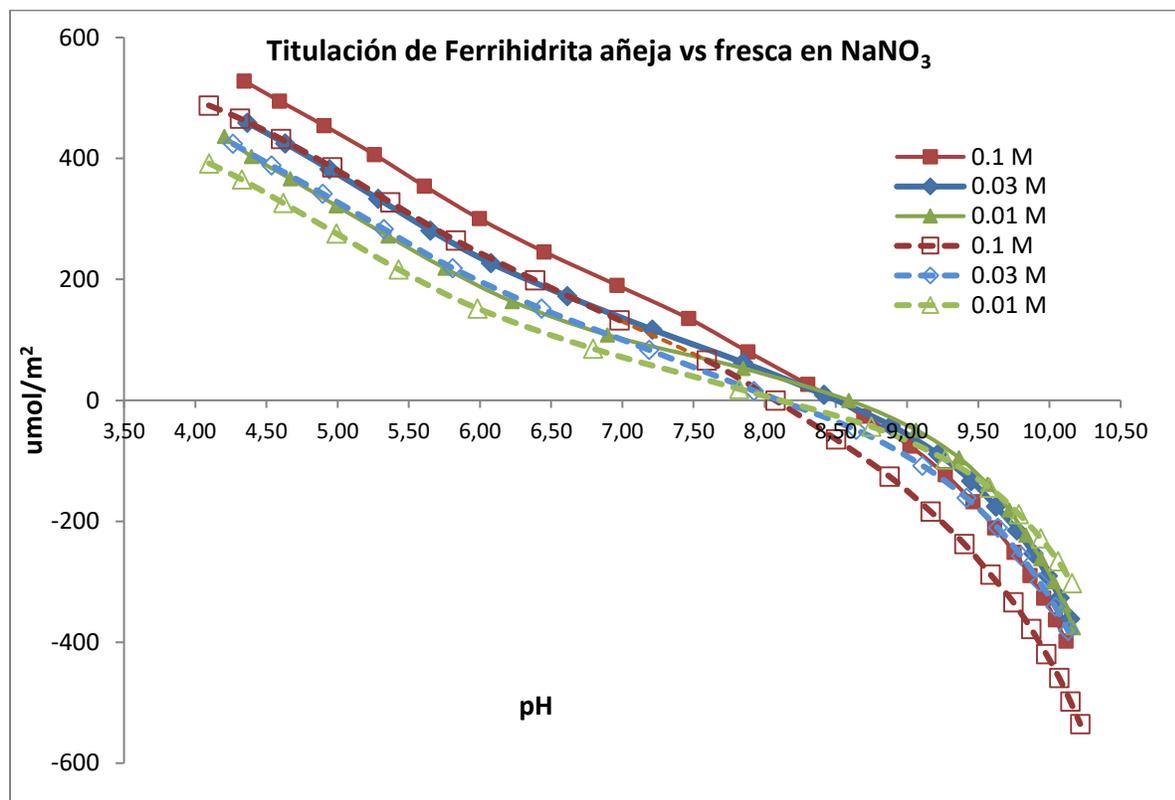


Figura 47. Comportamiento de carga protónica de dos ferrihidritas. Líneas continuas: ferrihidrita fresca y líneas punteadas: ferrihidrita añeja a $I = 0.1, 0.03$ y 0.01 M NaNO_3 en función del pH.

8 CONCLUSIONES

Los minerales secundarios de plomo (II) determinan la solubilidad de este metal en ambientes acuosos de bajas temperaturas, donde pueden formarse dos hidroxicarbonatos estrechamente relacionados: hidrocerusita [$\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$] y plumbonacrita [$\text{Pb}_{10}(\text{OH})_6\text{O}(\text{CO}_3)_6$]. Se reportan dos métodos de síntesis nuevos y simples para obtener estos minerales en forma pura bajo condiciones ambientales, únicamente variando la cantidad inicial de Pb^{2+} disuelta en agua, equilibrando el sistema con el CO_2 ambiental y llevando la solución a pH cercano a neutro con NaOH. Se encontró que los aniones perclorato ayudan a estabilizar la estructura de la plumbonacrita por un periodo moderado menor a 8 días, que progresivamente se transforma completamente en hidrocerusita; mientras que el nitrato promueve la precipitación directa de la fase más estable, la hidrocerusita. Las mediciones de solubilidad precisas que excluyeron las nanopartículas de sólidos de Pb^{2+} permitieron la determinación de las constantes de los productos de solubilidad de ambos minerales. Estas constantes resultaron menores que las reportadas previamente en la literatura, más de cinco órdenes de magnitud para la hidrocerusita ($\log K_{ps} = -24.14$) y veinticuatro órdenes de magnitud para la plumbonacrita ($\log K_{ps} = -65.92$). Esto provoca una competencia cercana entre ambos sólidos para precipitar y explica la meta estabilidad relativa que presenta la plumbonacrita en el método propuesto aquí. El nuevo método de síntesis que se propone simplificará las investigaciones futuras sobre la estructura, formación y comportamiento geoquímico de hidroxicarbonatos de Pb^{2+} , particularmente la plumbonacrita, escasamente estudiada.

Se predijo que la plumbonacrita es una fase más estable en condiciones de presión parcial de CO_2 de menos de la mitad que la concentración ambiental, similar a lo que ocurriría en un ambiente cerrado deficiente de CO_2 . Los nuevos valores de las constantes de solubilidad serán muy útiles para realizar mejores simulaciones de la especiación del Pb^{2+} y para enfatizar la necesidad de revisar las solubilidades de otras fases de carbonato de Pb^{2+} , como la cerusita PbCO_3 . Además, estos nuevos valores de solubilidad del plomo, permiten estudiar más verazmente los fenómenos de adsorción del plomo (II) en distintas fases minerales, como la goetita, que se analizó a fondo en este estudio como un mineral de gran relevancia ambiental capaz de retener al Pb (II) formando complejos superficiales. El fenómeno de adsorción de Pb^{2+} en goetita sería más eficaz en condiciones de baja concentración del metal y pH menor a 6.2, pues las fases hidrocerusita y plumbonacrita comienzan a precipitar en este valor de pH.

En este trabajo también determinamos, a través de modelaciones termodinámicas alimentadas de datos cristalográficos sumamente detallados, un conjunto único de valores individuales (y distintos) para cada uno de los dos sitios activos a protones de la goetita, así como las constantes de asociación de los electrolitos. Esto se logró modificando un modelo de distribución de caras y sitios anteriormente propuesto para la goetita, a través de mediciones independientes de las contribuciones de cada cara mediante imágenes TEM de alta resolución, acotando los posibles valores que eran capaces de describir cualquier curva individual de carga protónica para cualquier goetita, usando dos preparaciones de goetita con una distribución de caras cristalinas muy distintas y, por lo tanto, con una densidad de sitios activos considerablemente diferente. Las constantes de protonación de los sitios reactivos de la goetita calculadas permitieron la determinación de las constantes de adsorción de Pb^{2+} a este mineral, que fueron capaces

de describir distintos contornos de adsorción de Pb^{2+} en goetita a distintas fuerzas iónicas y concentración del mineral.

9 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.

Albert, R.E., Shore, R. E., Sayers, A. J., Strehlow, C., Kneip, T. J., Pasternack, B. S., Friedhoff, A. J., Covan, F. and Cimino, J. A. , 1974. Follow up of children over-exposed to lead. . *Environmental Health Perspectives* 7.

Allen, T., 1997. Particle size measurement surface area and pore size determination, 5 ed. Chapman & Hall, London.

Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., Arce, F., 2005. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface. *Journal of colloid and interface science* 285, 476-486.

Atkinson, R.J., Posner, A.M., Quirk, J.P., , 1967. Adsorption of Potential-Determining Ions at Ferric Oxide-Aqueous Electrolyte Interface. *J. Phys. Chem.* 71, 550.

Australian Academy of Science., 1981. Health and environmental lead in Australia. *Aust. Acad.* , Canberra.

Baes, C.F., Mesmer, R.E., 1976. The hydrolysis of cations. Wiley.

Bargar, J.R., Brown, G.E., Parks, G.A., 1997. Surface complexation of Pb (II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2639-2652.

Bargar, J.R., Brown Jr, G.E., Parks, G.A., 1998. Surface Complexation of Pb^{2+} at Oxide-Water Interfaces: III. XAFS Determination of Pb^{2+} and Pb(II)-Chloro Adsorption Complexes on Goethite and Alumina. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 193-207.

Bargar, J.R., Towle, S.N., Brown, G.E., 1996. *Geoch. Cosmochim. Acta* 60, 3547.

Barrow, N.J., Bowden, J.W., Posner, A.M., Quirk, J.P., , 1981. Describing the adsorption of copper, zinc, and lead on a variable charge mineral surface. *Australian J. Soil Res.* 19, 309-321.

Basta, N.T., Taba, M.A., 1992. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. *Soil Science* 153, 195-204.

Boily, J.-F., 2012. Water structure and hydrogen bonding at goethite/water interfaces: implications for proton affinities. *J. Phys. Chem. C* 116, 4714–4724.

Boily, J.-F., Lützenkirchen, J., Balmès, O., Beattie, J., Sjöberg, S., 2001. Modeling proton binding at the goethite (α -FeOOH)–water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 179, 11-27.

Boutron, C.F., Patterson, C.C., 1983. The occurrence of lead in Antarctic recent snow firn deposited over the last two centuries and prehistoric ice. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1355-1368.

Bradley, M., 2018. Conceptos básicos de FTIR. in: Scientific, T.F. (Ed.). Thermo Fisher Scientific, México.

Burton, M., Ricci, J.E., Davis, T.W., 1940. Organolead compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 265.

Cohen, D.J., Johnson, W.T., Caparulo, B.K., 1976. Pica and elevated blood lead level in autistic and atypical children. *American journal of diseases of children* (1960) 130, 47-48.

Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Second ed. WILEY-VCH GmbH&Co. KGaA.

David, O.J., Hoffman, S.P., Clark, J., Grad, G., Sverd, J., 1983. Penicillamine in the treatment of hyperactive children with moderately elevated lead levels. *Lead versus Health*. Wiley, pp. 297-317.

Elkhatib, E.A., Elshebiny, G.M., Balba, A.M., 1991. Lead sorption in calcareous soils. *Environmental Pollution* 69, 269-276.

Essington, M., 2005. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC Press, Boca Raton, Florida.

Everard, M., Denny, P., 1985. Particulates and the cycling of lead in Ullswater, Cumbria. *Freshwater Biology* 15, 215-226.

Felmy, A.R., Girvin, D., Jenne, E.A., 1984. MINTEQ: A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. in: REPORT, E. (Ed.). Environmental Protection Agency, Washington DC.

Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P., Sparks, D.L., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.* 3, 315–320.

Gao, Y., Mucci, A., 2001. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and ... adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 2361-2378.

Ghose, S.K., Waychunas, G.A., Trainor, T.P., Eng, P.J., 2010. Hydrated goethite (α -FeOOH) (100) interface structure: ordered water and surface functional groups. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1943–1953.

Goldsztäub, S., 1932. Structure cristalline de la goethite. *Compt. Rend. Acad. Sci.* 195.

Griffin, R.A., Au, A.K., 1977. Lead Adsorption by Montmorillonite Using A Competitive Langmuir Equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41.

Gunneriusson, L., Lövgren, L., Sjöberg, S., 1994. Complexation of Pb^{2+} at the goethite (α -FeOOH)/water interface: The influence of chloride. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 4973-4983.

Gustafsson, J.P., 2010. Visual MINTEQ. Ver. 3.0. A free equilibrium speciation model software. VISUAL MINTEQ VER 3.

Hayes, K.F., Leckie, J.O., 1986. Geochemical Processes at Mineral Surfaces.

Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., 1996. A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. *Journal of colloid and interface science* 179, 488-508.

Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., 1999. Surface Structural Ion Adsorption Modeling of Competitive Binding of Oxyanions by Metal (Hydr)oxides. *Journal of colloid and interface science* 210, 182-193.

Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., 2000. Fluoride adsorption on goethite in relation to different types of surface sites. *J. Colloid Interface Sci.* 225, 94-104.

Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., Bolt, G.H., 1989. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *Journal of colloid and interface science* 133, 91-104.

Jaworski, J.F., Baldi, F., Bernhard, M., Brinckman, F.E., Hecht, H.P., Kloke, A., 1984. Routes of exposure to humans and bioavailability. *Changing Metal Cycles and Human Health*. Springer-Verlag, pp. 375-388.

Kemp, R.A., 1985. The cause of redness in some buried and non-buried soils in eastern England. *J. Soil Sci.* 36, 329-334.

Kosmulski, M., Durand-Vidal, S., Mączka, E., Rosenholm, J.B., 2004. Morphology of synthetic goethite particles. *Journal of colloid and interface science* 271, 261-269.

Krivovichev, S. V., et al. (2001). "Crystal Chemistry of Lead Oxide Hydroxide Nitrates." *Journal of Solid State Chemistry* 158(1): 78-81.

Liu, A., Gonzalez, R.D., 1999. Adsorption/Desorption in a System Consisting of Humic Acid, Heavy Metals, and Clay Minerals. *Journal of colloid and interface science* 218, 225-232.

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

Liu, Q., Liu, Y., 2003. Distribution of Pb²⁺ species in aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science* 268, 266-269.

Livi, K.J.T., Schaffer, B., Azzolini, D., Sverjensky, D., Hazen, R., Brydson, R., 2013. Atomic-scale surface roughness of rutile and implications for organic molecule adsorption. *Langmuir* 29, 6876-6883

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.

McKenzie, R., 1970. The reaction of cobalt with manganese dioxide minerals. *Soil Research* 8, 97-106.

McKenzie, R., 1975. An electron microprobe study of the relationships between heavy metals and manganese and iron in soils and ocean floor nodules. *Soil Research* 13, 177-188.

McKenzie, R., 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Soil Research* 18, 61-73.

Montes-Hernandez, G., Beck, P., Renard, F., Quirico, E., Lanson, B., Chiriac, R., Findling, N., 2011. Fast precipitation of acicular goethite from ferric hydroxide gel under moderate temperature (30 and 70 C degrees). *Crystal Growth & Design* 11, 2264-2272.

Morel, F.M.M., Hering, J.G., 1993. Principles and applications of aquatic chemistry. Wiley Inter-science: New York, New York.

Müller, B., Sigg, L., 1992. Adsorption of lead(B) on the goethite: Voltametric evaluation of surface complexation parameters. *Coil. Interface Sci.* 148, 17-53.

Pauley, J.L., Testerman, M.K., 1954. Basic salts of lead nitrate formed in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.* 76.

Peña-Cruz, L. 2018. Tesis de maestría: Comportamiento de adsorción del plomo(II) y cromo(VI) en dos adsorbentes mayoritarios en suelos.

Pinheiro, J.P., Mota, A.M., Benedetti, M.F., 1999. Lead and Calcium Binding to Fulvic Acids: Salt Effect and Competition. *Environmental Science & Technology* 33, 3398-3404.

Rubasinghege, G., Kyei, P.K., Scherer, M.M., Grassian, V.H., 2012. Proton-promoted dissolution of α -FeOOH nanorods and microrods: Size dependence, anion effects (carbonate and phosphate), aggregation and surface adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 385, 15-23.

Russell, J.D., Parfitt, R.L., Fraser, A.R., Farmer, V.C., 1974. Surface structures of gibbsite goethite and phosphated goethite. *Nature* 248, 220–221.

Rustad, J.R., Boily, J.-F., 2010. Density functional calculation of the infrared spectrum of surface hydroxyl groups on goethite (α -FeOOH). *Am. Mineral.* 95, 414–417.

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

Sampson, C.F., 1969. Lattice parameters of natural single crystal and synthetically produced goethite (α -FeOOH). *Int. Un. Crystall.*

Sauvé, S., McBride, M.B., Hendershot, W.H., 1997. Speciation of Lead in Contaminated Soils. *Environmental Pollution* 98, 149-155.

Schecher, W.D., McAvoy, D.C., 1992. MINEQL+—A software environment for chemical-equilibrium modeling. *Comput. Environ. Urban Syst.* 16, 65–76.

Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000. *Iron Oxides in the Laboratory*, Second ed, Weinheim.

- Simonetti, S., Damiani, D., Juan, A., Brizuela, G., 2007. The adsorption and bonding of H₂S on the α -FeOOH(110) surface. *Surf. Rev. Lett.* 14, 209–217.
- Smart, L.E., Moore, E.A., 2005. *Solid State Chemistry*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL.
- Soldatini, G.F., Riffaldi, R., Levi-Minz, R., 1977. *Water Air Soil Pollution* 6.
- Sparks, D.L., 1995. *Environmental Soil Chemistry*.
- Sposito, G., 1989. *The Chemistry of Soils*.
- Sposito, G., 2004. *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press.
- Strauss, R., Brümmer, G.W., Barrow, N.J., 101–114, 1997. Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 101–114.
- Strawn, D.G., Scheidegger, A.M., Sparks, D.L., 1998. Kinetics and Mechanisms of Pb²⁺ Sorption and Desorption at the Aluminum Oxide–Water Interface. *Environmental Science & Technology* 32, 2596-2601.
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the Solid–Water Interface*. Wiley, New York.
- Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Cenicerós-Gómez, A.E., 2012. Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: III. Adsorption versus precipitation in clean As(V)/goethite/Pb(II)/carbonate systems. *Applied Geochemistry* 27, 2251-2259.
- 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.
- Villalobos, M., Cheney, M.A., Alcaraz-Cienfuegos, J., 2009. Goethite surface reactivity: II. A microscopic site-density model that describes its surface area-normalized variability. *Journal of colloid and interface science* 336, 412-422.
- Villalobos, M., Perez-Gallegos, A., 2008. Goethite surface reactivity: a macroscopic investigation unifying proton, chromate, carbonate, and lead(II) adsorption. *Journal of colloid and interface science* 326, 307-323.
- Villalobos, M., Trotz, M.A., Leckie, J.O., 2003. Variability in goethite surface site density: evidence from proton and carbonate sorption. *Journal of colloid and interface science* 268, 273-287.
- Waldron, H.A., Stoffen, D., 1974. *Sub-clinical lead poisoning*. Academic Press Inc. , New York.
- Wang, J., 2000. *Analytical Electrochemistry*, Second ed. Wiley-VCH.
- Weyland, M., Midgley, P.A., 2015. Electron tomography. *RSC Nanoscience and Nanotechnology* 37, 211–299.

WHO, 2006. Inorganic and Organic Lead Compounds. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 87.

World Health Organization, W., 2006. Inorganic and organic lead compounds. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 86, 16.

10 APÉNDICE

Técnica de filtrado de muestras a través de membranas de diálisis.

El paso inicial para usar la membrana consiste en el acondicionamiento. La membrana de diálisis se almacena en una disolución de azida de sodio, por lo que debe lavarse previamente y sumergirse en agua desionizada durante algunas horas antes de su utilización.

Una vez que la membrana está acondicionada, se toman alícuotas de 5 mL a partir de la disolución madre y se colocan en una sección de membrana de 12 cm, la cual se sella por ambos lados y se pesa para conocer la masa exacta de la alícuota tomada. Esta membrana con alícuota en el interior se coloca en un recipiente de plástico Nalgene de 250 mL y se completa con agua (cuya fuerza iónica y pH han sido previamente ajustados) hasta una masa final de la disolución sea de 250 g.

La nueva disolución, que contiene en su interior el tubo de diálisis, se ajusta nuevamente al pH de trabajo deseado y se coloca en agitación constante durante 8 días. Es importante monitorear el pH y mantenerlo en el valor adecuado durante el tiempo de agitación para que se alcance realmente el equilibrio en ese punto.

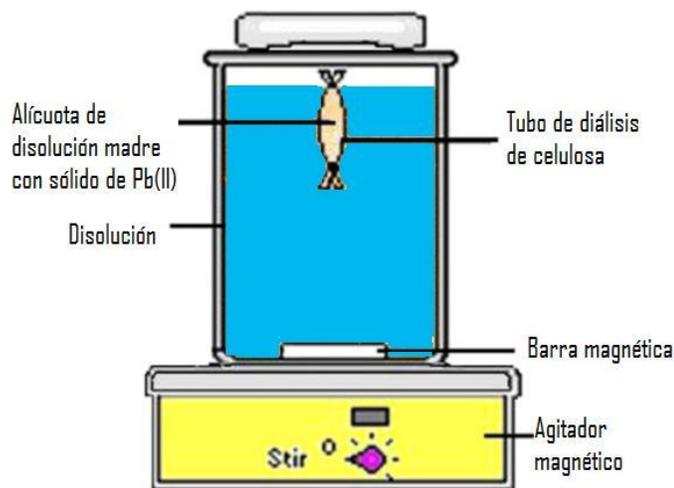


Figura 48. Sistema de filtrado por membrana de diálisis.

Este procedimiento de diálisis debe realizarse al menos por quintuplicado para cada electrolito (nitrato o perclorato) y las muestras dializadas se analizan para determinar la concentración total de plomo en disolución.

La técnica de diálisis demostró ser muy efectiva para remover las nanopartículas de plomo que pasaban por las membranas de celulosa, pero fue desechada posteriormente pues involucraba mucha manipulación de la membrana, lo cual podía incurrir en una ruptura de esta y más importante aún, que, al usar esta técnica, se requería un reequilibramiento ya que implicaba la dilución de la alícuota tomada de la disolución madre al colocarla en la membrana de diálisis y colocarla en un volumen distinto de agua, generando así una variable experimental más.

Mediante extensiva investigación bibliográfica, se encontró una técnica ampliamente usada en bioquímica para separar partículas coloidales y nanométricas, que consistía en membranas con un tamaño de poro aproximado de 1 nm que son colocadas dentro de tubos tipo Falcon de 50 mL, los cuales se someten a ultracentrifugación y así se separan los sólidos de la disolución.