



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

Adsorción de Zn(II) en goethitas de diferentes tamaños de partícula y su modelación termodinámica a través de parámetros de afinidad unificados

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

América Xitlalli Cruz Valladares

Dr. Mario Villalobos Peñalosa  
Instituto De Geología, UNAM

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., Diciembre 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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

**Adsorción de Zn(II) en goethitas de diferentes tamaños de  
partícula y su modelación termodinámica a través de parámetros  
de afinidad unificados**

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRA EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**América Xitlalli Cruz Valladares**



Ciudad de México,

2019.

## JURADO

Presidente Dr. José Luz González Chávez

Vocal Dra. María del Pilar Cañizares Macías

Vocal Dr. Francisco Martín Romero

Vocal Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña

Secretario Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz

Tutor

Dr. Mario Villalobos Peñalosa

---

Sustentante

Q. América Xitlalli Cruz Valladares

---

## LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL PROYECTO

Laboratorio de Geoquímica Ambiental Molecular, Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM), Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, México.

## AGRADECIMIENTOS

Al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, al Instituto de Geología y al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM) de la UNAM.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de posgrado otorgada bajo el número de becario 634649 y número de CVU 848716. Y por el apoyo financiero a través del proyecto CONACyT-SEP-Ciencia Básica-2016-CB 283416.

Al Dr. Mario Villalobos Peñalosa por su tiempo y apoyo durante la realización de este proyecto.

A todos los miembros del jurado por su tiempo y sus valiosas aportaciones.

A la Dra. Gladis Labrada Delgado del LINAN, IPICYT por los análisis de SEM y al Dr. Rodolfo Zanella del ICAT, UNAM por su apoyo con los análisis de ASE.

A Arturo Mendoza y Luis Peña por su apoyo técnico en el LANGEM.

A mis padres, Isabel Valladares y Leopoldo Cruz, porque sin ellos nada de esto sería posible.

A mis hermanos, Daniela, Mauricio y Alejandro, por su apoyo incondicional.

## Contenido

Resumen .....	1
Introducción.....	3
Justificación.....	5
Objetivos .....	6
Objetivo general.....	6
Objetivos particulares.....	6
Hipótesis.....	6
Antecedentes .....	7
Interfaz mineral-disolución .....	7
Adsorción.....	11
Grupos funcionales y complejos superficiales.....	12
Carga superficial y densidad de carga superficial .....	15
Puntos de carga cero .....	17
Modelos de adsorción .....	18
Modelos empíricos .....	19
Modelos semiempíricos (mecanicistas).....	20
Modelos de complejación superficial.....	21
Simulaciones con el modelo CD-MUSIC.....	26
Adsorción de zinc.....	27
Zinc.....	27
Especiación química del zinc .....	30
Goethita .....	33
Sorción de cationes en goethita .....	39
Adsorción de Zn en goethita .....	39
Métodos y técnicas de análisis instrumental .....	41
Medición del Área superficial específica BET.....	41
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	41

Polarografía diferencial de pulsos.....	42
Metodología experimental .....	44
Materiales y reactivos .....	44
Equipos.....	45
Síntesis de goethitas con diferente ASE .....	45
Determinación del ASE por el método de BET (Brunauer, Emmett y Teller).....	46
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	47
Contornos de adsorción de Zn(II) en goethita .....	47
Cálculos de especiación química con MINEQL+.....	47
Preparación de las suspensiones del sistema GOE- Zn(II).....	47
Determinación de Zn(II) adsorbido .....	48
Curvas de calibración .....	48
Sistema electroquímico.....	49
Modelaciones termodinámicas (MUSIC) y optimización de constantes de afinidad en ECOSAT.....	50
Resultados y análisis.....	52
Síntesis de goethita .....	52
Contornos de adsorción de Zn(II) en goethita en función del pH .....	56
Especiación química del Zn(II).....	56
Método de determinación del Zn(II) acuoso .....	59
Contornos de adsorción .....	61
Comparación sistemas GOE-Zn(II).....	64
Modelaciones termodinámicas.....	70
Conclusiones.....	86
Referencias .....	88

## Resumen

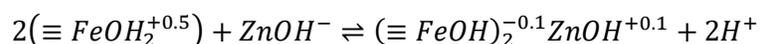
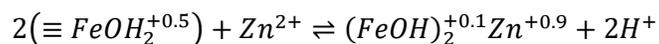
La movilidad y la biodisponibilidad de los metales traza en ecosistemas acuáticos y en el suelo son reguladas por los procesos de retención en la interfaz sólido-agua (disolución). La capacidad de sorción de un sorbente (suelo, mineral, etc.) dependerá de su estructura, su carga superficial y la afinidad química entre el sorbente y el sorbato.

Los óxidos de hierro, son un componente común y abundante de suelos, sedimentos y acuíferos, tienen altas áreas superficiales y son capaces de adsorber una cantidad significativa de metales. La goethita ( $\alpha - FeOOH$ ) es uno de los óxidos de hierro termodinámicamente más estables a temperatura ambiente, se encuentra en ambientes naturales, y participa en una variedad de reacciones que son centrales para los ciclos biogeoquímicos globales. Aunque las partículas de goethita de diversos tamaños y morfologías han sido objeto de una gran cantidad de estudios experimentales y teóricos, aún hay detalles de su reactividad superficial que no han sido explicados ni modelados totalmente. Particularmente, la goethita ha mostrado consistentemente un comportamiento anómalo al pasar de partículas nanométricas a submicrométricas, en las que su reactividad superficial tiene una relación inversa al área superficial específica (ASE).

El objeto de estudio de este trabajo es el fenómeno de adsorción de zinc (Zn) en goethitas de diferente ASE, porque este elemento desempeña un papel importante en muchos procesos biológicos y puede llegar a ser tóxico cuando rebasa ciertas concentraciones. Comprender y poder modelar este fenómeno tiene implicaciones de gran alcance para los campos de la geoquímica y la ingeniería ambiental. En las últimas décadas, se han realizado progresos en la comprensión de la formación de complejos superficiales como un tratamiento del comportamiento de algunas especies reactivas en la interfaz mineral-disolución, y en avances tecnológicos de las técnicas espectroscópicas para estudiar las estructuras moleculares de los complejos superficiales en dicha interfaz. Esta información debe ser combinada con estudios macroscópicos de adsorción.

Se realizaron contornos de adsorción de Zn(II) en función del pH en cuatro preparaciones de goethita con diferente ASE, con dos concentraciones totales de Zn(II). De manera general, se observó que la capacidad de adsorción de Zn(II) en las diferentes goethitas incrementa al disminuir el ASE de las mismas.

Posteriormente, se modelaron los datos de adsorción de Zn(II) en goethita de dos diferentes ASE (43 y 95  $m^2 \cdot g^{-1}$ ) utilizando el modelo de complejación superficial Charge Distribution MultiSite Complexation Model (CD-MUSIC), proponiendo la formación de dos complejos superficiales bidentados, respaldados con información espectroscópica. Las reacciones de adsorción propuestas son:



Con el software ECOSAT se determinó un conjunto de constantes que permiten describir gran parte de los datos experimentales de adsorción. Lo que representa un gran avance para describir de manera general el mecanismo de la adsorción de Zn(II) en goethita a partir de un modelo que se alimentó con datos experimentales de adsorción, en el que se incluyeron correcciones del ASE, y la densidad de sitios a partir de datos cristalográficos y de microscopía avanzada.

## Introducción

La movilidad y la biodisponibilidad de los metales traza, como el Zn, en ecosistemas acuáticos y en el suelo son de gran importancia para la ecología. Investigaciones anteriores han concluido que los procesos de retención en la interfaz sólido-agua (disolución) en estos ecosistemas regulan el movimiento de muchas especies químicas. Específicamente las interacciones de algunos iones metálicos con los (hidr)óxidos de Fe, Al y Mn, así como con las arcillas y la materia orgánica son importantes, ya que controlan directamente la distribución y el transporte de dichas sustancias (Trivedi, Dyer, Sparks, & Pandya, 2004).

Las superficies de las partículas del suelo son altamente reactivas y son las responsables de la retención de todo tipo de sustancias: iónicas, no iónicas, polares (hidrofílicas) y no polares (hidrofóbicas). Dichas sustancias pueden ser retenidas por precipitación y/o por otros mecanismos que generalmente se describen como procesos de sorción. Los parámetros más importantes que controlan la sorción de algunos metales en las partículas del suelo son, la especiación de los metales, la concentración de éstos, el pH, la relación de masa del sólido/disolución y el tiempo de contacto. Además, la capacidad de sorción de un sorbente (suelo, mineral, etc.) dependerá de su estructura, su carga superficial y la afinidad química entre el adsorbente y el adsorbato (Sposito, 2008).

Los óxidos de hierro, son un componente común y abundante de suelos, sedimentos y acuíferos, tienen altas áreas superficiales y son capaces de adsorber una cantidad significativa de metales. Son adsorbentes dominantes en muchos entornos debido a su capacidad de dispersarse finamente y actuar como recubrimientos sobre otras partículas (Bekényiová, Štyriaková, & Danková, 2015). La goethita ( $\alpha - FeOOH$ ) es uno de los óxidos de hierro termodinámicamente más estables a temperatura ambiente, además de poseer alta reactividad. Predominantemente se encuentra como partículas de tamaños nanométricos a submicrométricos en ambientes naturales, y participa en una variedad de reacciones que son centrales para los ciclos biogeoquímicos globales.

Sus tamaños de partícula muy pequeños le confieren a este mineral áreas superficiales específicas (ASEs) altamente reactivas (de 30 a más de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), en comparación con otras partículas inorgánicas naturales abundantes. Debido a su capacidad de adsorber iones metálicos como el cobre, el zinc y el plomo, y oxianiones inorgánicos como el arseniato y el arsenito, se han adoptado en sistemas de tratamiento de agua potable contaminada con arsénico y para tratamiento de residuos industriales. Aunque las

partículas de goethita de diversos tamaños y morfologías han sido objeto de una gran cantidad de estudios experimentales y teóricos (Boily, 2012; Felmy & Rustad, 1998; Kosmulski, Durand-Vidal, Maczka, & Rosenholm, 2004; Yue, Jiang, & Yu, 2011; Zhou, Xiu, Qiu, Xia, & Yu, 2017) aún hay detalles de su reactividad superficial que no han sido explicados ni modelados totalmente. Particularmente, la goethita ha mostrado consistentemente un comportamiento anómalo al pasar de partículas nanométricas a submicrométricas, en las que su reactividad superficial tiene una relación inversa al área superficial específica, contrario a lo que se esperaría. Hasta el momento, nuestro grupo de investigación ha demostrado que este comportamiento es causado por una distribución variable de las caras cristalinas (Livi et al., 2017; Salazar-Camacho & Villalobos, 2010).

Este fenómeno tiene amplias implicaciones para describir la reactividad de la goethita, porque los modelos actuales no pueden simular las diferencias en las concentraciones adsorbidas entre las preparaciones de goethita sin cambiar los parámetros intrínsecos de las goethitas consideradas, especialmente las constantes de afinidad, lo cual es un error conceptual significativo. El problema actual es que la contribución específica de las caras cristalinas en las diferentes goethitas sintéticas [con excepción de las de 40 y de 100  $m^2 \cdot g^{-1}$  (Livi et al., 2017)], y especialmente en función de su ASE, es desconocida.

En este trabajo se pretende describir cuantitativamente, a escala laboratorio, en un sistema relativamente simple, la sorción de Zn en la superficie reactiva de un oxihidróxido de hierro (goethita), que es un componente común y abundante en suelos, sedimentos y acuíferos. Por lo que en adelante se hace una revisión bibliográfica de los conceptos y antecedentes relacionados con el sistema específico goethita-Zn(II).

La estructura de varios complejos de superficie tras la adsorción se ha descrito para varios sistemas simples de laboratorio, así como para partículas naturales; a través de diversas técnicas espectroscópicas, tales descripciones proporcionan una apreciación química estructural e información que puede deducirse a nivel atómico, lo cual nutre los supuestos considerados en los modelos termodinámicos, y cuando se combinan con los estudios químicos macroscópicos pueden proporcionar una nueva visión de los mecanismos de retención.

Este trabajo pretende modelar los datos de adsorción de Zn en goethita utilizando el modelo de complejación superficial Charge Distribution MultiSite Complexation Model (CD-MUSIC) para encontrar parámetros unificadores de afinidad termodinámica, basándose en

suposiciones exactas de cómo los parámetros de modelado relevantes (contribución de las caras, densidad de sitios superficiales activos, etc.) varían con la superficie específica, siempre usando las mismas constantes de afinidad, pero definidas por grupo superficial. Comprender y poder modelar este fenómeno tiene implicaciones de gran alcance para los campos de la geoquímica y la ingeniería ambiental, ya que permitiría la unificación de los modelos de adsorción para todas las goethitas, cuyos parámetros de adsorción podrían ser muy bien predichos y manipulados en sistemas de ingeniería para esquemas de retención o movilización de Zn(II).

## **Justificación**

La química del suelo es fundamental para predecir el destino y el comportamiento de las sustancias en suelos y ecosistemas acuáticos, ya sea que implique la liberación controlada de nutrientes necesarios para la producción sostenible de cultivos o la fuerte unión e inmovilización de elementos potencialmente tóxicos para proteger la calidad del agua, salud humana y medio ambiente. Para comprender los procesos fundamentales que regulan la transferencia del Zn(II) entre las fases sólida y acuosa, en sistemas naturales, es necesario estudiar y elucidar los mecanismos del fenómeno, así como estimar los parámetros termodinámicos en sistemas relativamente simples. Para posteriormente agregar variables, hasta que sea posible describir y modelar sistemas reales.

## **Objetivos**

### **Objetivo general**

Estudiar y describir el mecanismo de sorción de un metal traza común en ambientes contaminados, el Zn(II), en goethitas sintéticas con diferente área superficial específica (ASE).

### **Objetivos particulares**

1. Realizar experimentos macroscópicos para determinar el comportamiento de adsorción del Zn(II) en la goethita, en función del pH y de su concentración total.
2. Determinar las constantes termodinámicas de la adsorción de Zn(II) en goethita usando el modelo CD-MUSIC (por sus siglas en inglés, Charge Distribution MultiSite Complexation Model).

## **Hipótesis**

Las goethitas con diferente área superficial específica serán capaces de adsorber Zn(II) en forma catiónica, por la afinidad química que tiene la goethita con los cationes. Al incrementar el valor de pH la adsorción de Zn(II) en goethita será favorecida, debido a que la carga superficial de la goethita es variable y disminuye con el pH.

Al normalizar los datos de adsorción por ASE de las diferentes goethitas, aquellas con mayor área superficial mostrarán menor capacidad de adsorción de Zn(II), por la contribución de las caras cristalográficas en las diferentes goethitas y la densidad de sitios de cada una de ellas.

Utilizando datos espectroscópicos y cristalográficos para las goethitas con diferente ASE, y empleando el modelo de complejación superficial CD-MUSIC, será posible modelar los datos experimentales de los contornos de adsorción en función del pH, utilizando constantes de afinidad unificadas por tipo de grupo superficial.

## **Antecedentes**

### **Interfaz mineral-disolución**

Los suelos son medios porosos creados en la superficie terrestre a través de procesos de intemperización mediados por fenómenos biológicos, geológicos e hidrológicos. Desde el punto de vista de la química, los suelos son sistemas biogeoquímicos abiertos, multicomponentes, que contienen sólidos, líquidos y gases. El hecho de que sean sistemas abiertos significa que los suelos intercambian materia y energía con la atmósfera, la biosfera y la hidrosfera circundantes (Sposito, 2008).

Aproximadamente, dos terceras partes del volumen del suelo están compuestas de materia sólida, la cual puede dividirse en compuestos inorgánicos (minerales), materia orgánica (humus) y organismos vivos. Las sustancias orgánicas e inorgánicas de partículas pequeñas (como los óxidos metálicos) tienen superficies que son inherentemente reactivas. Estas superficies tienen grupos funcionales que son ionizables, es decir, que se pueden cargar. Algunos de los fenómenos que generan carga superficial son sustitución isomórfica y la carga variable dependiente del pH debida a procesos de hidrólisis del aluminio y otros metales, que generan protonación y desprotonación de grupos funcionales o sitios activos.

En el suelo, además de las fases sólida, líquida y gaseosa, existe una zona límite entre las fases conocida como interfaz. La interfaz entre la fase sólida y la fase líquida (disolución del suelo), es de especial interés para comprender los procesos fundamentales que regulan la transferencia de sustancias entre varias fases en el suelo. En este trabajo, la fase sólida de interés son los minerales, por lo que en adelante se pondrá particular atención a la interfaz mineral-disolución.

La interfaz es una zona de transición que no es mineral, ni es el seno de la disolución. Esta zona existe porque los minerales del suelo tienen carga electrónica y capacidad de complejación. La composición de la interfaz puede consistir en protones, ligantes, iones y moléculas de agua de solvatación, y está directamente influenciada por las características estructurales, químicas y electroquímicas de los minerales y las características químicas del seno de la disolución (Essington, 2005).

La Figura 1 es una representación de la interfaz mineral-disolución. La compleja topografía del mineral es generada por los procesos de disolución y precipitación. Estos procesos van acompañados de adsorción y desorción de moléculas, nanopartículas y coloides. Los procesos de difusión llevan la materia disuelta o en partículas que reside en la disolución hacia la superficie del mineral y los sitios específicos de la superficie (Fischer, Kurganskaya, Schäfer, & Lüttge, 2014). La composición de la disolución del suelo se controla mediante procesos superficiales o cercanos a la superficie.



Figura 1. Interfaz mineral-disolución del suelo (Fischer et al., 2014).

Para comprender las interacciones y la reactividad de la interfaz mineral-disolución han sido utilizados diferentes modelos. Al considerar la interfaz mineral-disolución como un electrodo, es decir una superficie cargada en contacto con una disolución (electrolito), puede ser idealizada como una doble capa eléctrica (DCE). En 1879, Helmholtz conceptualizó la idea de que las partículas coloidales en contacto con el agua desarrollan una carga superficial. Esta idea fue complementada por Gouy (1910) y Chapman (1913), quienes sugirieron que los contra-iones, en la disolución acuosa, que rodean a la partícula sólida contrarrestan la carga superficial, la cual crea una zona de alta densidad de carga que disminuye con la distancia. Este fenómeno puede modelarse considerando diferente número de capas eléctricas, siendo el más común el de la doble capa eléctrica (Figura 2) en la que los iones con carga opuesta a la de la superficie (contra-iones) y los iones con carga del mismo signo que la superficie (co-iones) se distribuyen difusamente (capa difusa). En esta doble capa, la concentración de los contra-iones aumenta hacia la superficie sólida y la concentración de los co-iones aumenta lejos de la superficie sólida, hasta que se alcanza una concentración de estado estacionario a una distancia de 10-20 nm desde la interfaz (es decir, el seno de la disolución) (G. Brown & Calas, 2012).

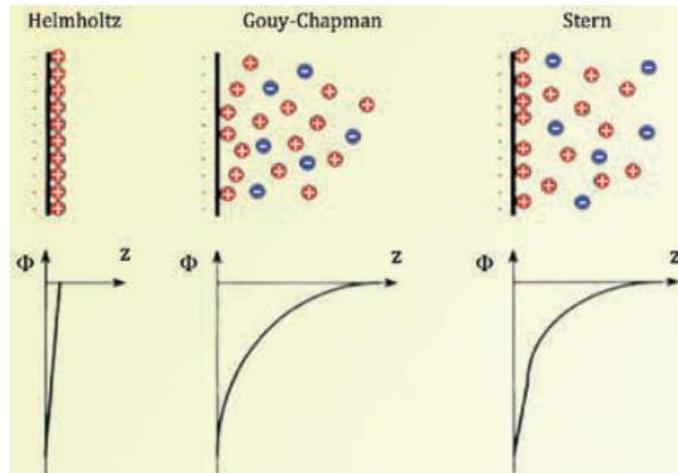


Figura 2. Evolución del modelo de la doble capa eléctrica. Debajo de cada modelo se muestra la dependencia del potencial electrostático ( $\Phi$ ) con la distancia ( $z$ ) (G. Brown & Calas, 2012).

En 1924, Stern agregó la idea de que la carga en la DCE está separada de la carga superficial debido al tamaño finito de los contraiones, lo que limita su acercamiento a la superficie. Esto es la llamada "capa de Stern", la cual se representa en la Figura 2 en la región adyacente a la superficie sólida. En el modelo de Stern, un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la capa de Stern, conocido como la potencial zeta.

Stern y más tarde Grahame (1947) agregaron el concepto de que los iones acuosos pueden adsorberse específicamente en el plano de Stern. Un ion adsorbido específicamente pierde su solvatación, acercándose más a la superficie sólida (Endo, Takeda, Kim, Koshiba, & Ishii, 2001). La carga superficial del sólido influye en todas las especies cargadas y polares en disolución. Los iones de carga opuesta (contra-iones) son atraídos hacia la superficie, donde algunos pueden acercarse lo suficiente como para "tocar" la superficie. Sin embargo, a menos que se forme un enlace químico, estos iones son indiferentes a la superficie, permanecen completamente hidratados y se acumulan o adsorben en una capa difusa. Son atraídos a la superficie por su potencial eléctrico, pero son aleatorizados por energía cinética térmica, por lo que su concentración es probablemente más alta a una distancia aproximadamente igual al radio iónico del contra-ion completamente solvatado, y decae exponencialmente con la distancia en la disolución hasta que sea igual a la concentración del seno de la disolución. De manera similar, los iones indiferentes de carga similar (co-iones) son repelidos desde la superficie (G. Brown & Calas, 2012).

Existen modelos más detalladas de la DCE, como la que se muestra en la Figura 3, en la que se incluyen elementos de los modelos anteriores. Una diferencia significativa entre los modelos mencionados anteriormente y el mostrado en la Figura 3 (modelo de Bockris-Devanathan-Müller), es que los primeros no dan cuenta de la posible influencia del disolvente en la ordenación de la interfase. En este modelo sugirieron que las moléculas del disolvente, tales como agua, tendrían una alineación fija a la superficie cargada. Esta primera capa de moléculas de disolvente muestra una fuerte orientación al campo eléctrico en función de la carga. El agua muy cerca de las superficies minerales se ve afectada por las interacciones electrostáticas y de puentes de H, lo que resulta en una diferencia de orden de magnitud en la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) del agua interfacial ( $\sim 6$ ) en relación con la del agua a granel ( $\sim 78$ ) (Bockris & Reddy, 1973).

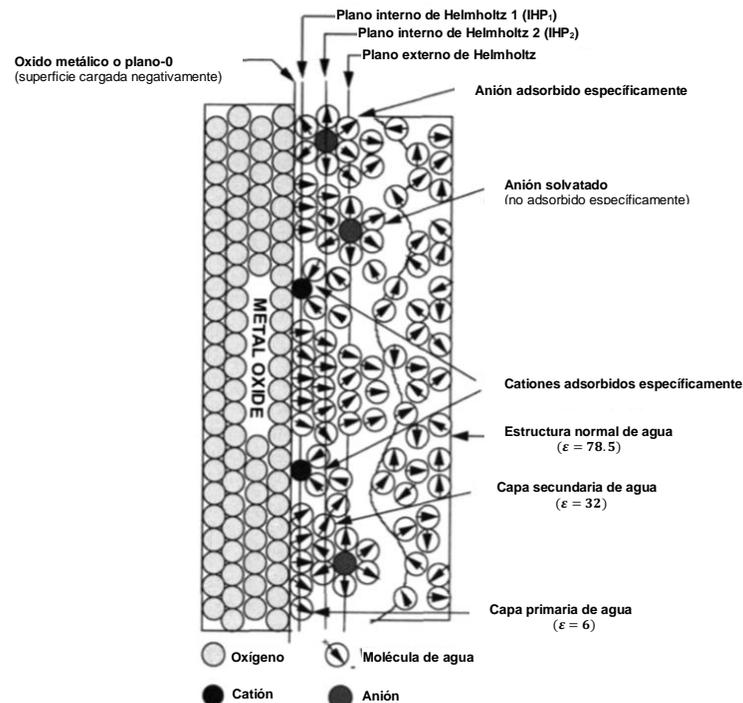


Figura 3. Esquema de la DCE en una interfaz mineral-disolución (Adaptado de G. E. Brown & Parks, 2001).

## Adsorción

La capacidad de los suelos para retener iones metálicos de una disolución acuosa es de especial interés y tiene consecuencias tanto para cuestiones agrícolas, e.g., la fertilidad del suelo, como para cuestiones medioambientales y la remediación de suelos contaminados.

A menudo se desconoce el mecanismo de retención de iones metálicos en las superficies del suelo, por lo que se utiliza el término sorción, que en general implica la pérdida de un ion metálico de una fase acuosa a una fase sólida contigua y consta de uno de cuatro procesos importantes: adsorción, absorción o incorporación interna, precipitación superficial y fijación (Essington, 2005; Sposito, 2008).

La adsorción se puede definir como un proceso superficial que resulta en la acumulación de una sustancia disuelta (adsorbato) en la interfaz de un sólido (adsorbente) y una disolución. En la Figura 4, se esquematiza la adsorción de cationes metálicos hidratados, donde el adsorbente es la superficie de un mineral, el adsorbato los cationes hidratados. Todos los procesos de adsorción son procesos de intercambio y ocurren en ubicaciones específicas en la interfaz de disolución sólida.

A diferencia de la adsorción, el proceso de absorción no es superficial estrictamente porque en éste una sustancia difunde dentro la estructura tridimensional del sorbente; este proceso se ve frecuentemente en iones en contacto con minerales que contienen sitios vacantes estructurales (e.g., birnesitas), o cuyos sitios cargados se presentan al interior de su estructura (e.g., arcillas), y entre compuestos orgánicos retenidos por la materia orgánica del suelo.

En la precipitación, la estructura cristalina de un mineral aumenta de volumen como resultado del crecimiento tridimensional de la estructura. Pero no necesariamente lo hace con iones de la misma naturaleza del sorbente, sino que el mismo sorbato en suficiente cantidad puede formar un nuevo sólido en la superficie del sólido original.

Las superficies de partículas del suelo son altamente reactivas y son las responsables de la retención de todo tipo de sustancias: iónicas, no iónicas, polares (hidrofílicas) y no polares (hidrofóbicas). La reactividad del suelo se limita principalmente a las partículas del tamaño de las arcillas y menores, y es el resultado de la influencia combinada de grupos funcionales superficiales reactivos y de un área superficial específica grande. Los parámetros más

importantes que controlan la adsorción de metales y su distribución entre el suelo y la disolución del suelo son el tipo de suelo, la especiación de metales, la concentración de metales, el pH del suelo, la relación de masa del sólido/disolución y el tiempo de contacto (Essington, 2005).

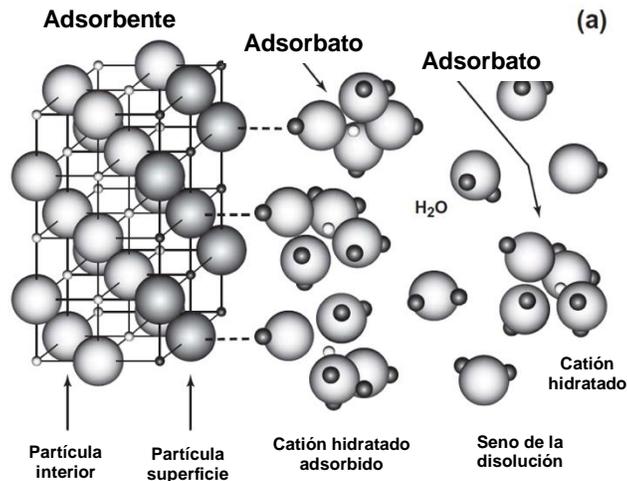


Figura 4. Proceso de adsorción de cationes hidratados (Adaptado de Essington, 2005).

### Grupos funcionales y complejos superficiales

Los grupos funcionales superficiales pueden estar cargados (positivos o negativos) o neutros, su reactividad está determinada por el tipo específico de mineral al que pertenecen y en el caso de materiales orgánicos, por el tipo de grupo funcional orgánico y grupo R al que están unidos. Un grupo funcional superficial se define como una unidad molecular químicamente reactiva unida a la estructura de una fase sólida en su periferia, de tal manera que los componentes reactivos de esta unidad están en contacto con la disolución (Sposito, 2008). La naturaleza de los grupos funcionales de la superficie influye en las propiedades eléctricas de la interfaz y la capacidad de adsorción es función de su densidad superficial.

El suelo contiene una variedad de minerales que poseen grupos superficiales hidroxilo ( $\equiv S-OH$  se utiliza para representar a estos grupos funcionales), cuyos protones pueden donarse a la disolución circundante y pueden absorber iones metálicos a cambio. Por lo tanto, la adsorción de iones metálicos en estos sitios es una función del pH. Estos grupos pueden protonarse en exceso y por lo tanto adquirir carga positiva, donar agua a la disolución y adsorber aniones, también dependiente del pH. Otro grupo importante de minerales en los suelos son los aluminosilicatos (minerales arcillosos, micas, zeolitas y la mayoría de los óxidos de Mn), que se caracterizan por una carga estructural permanente,

aunque también presentan en menor cuantía carga variable. Estos minerales poseen sitios de intercambio iónico en la superficie, además de protones superficiales. Las superficies del suelo muestran una variedad de grupos hidroxilo que tienen diferentes reactividades. Por ejemplo, la goethita posee tres tipos principales de hidroxilos superficiales, cuyas reactividades dependen del entorno de coordinación del átomo de oxígeno en el grupo  $\equiv Fe-OH$  (Figura 5); y los aluminosilicatos muestran grupos superficiales  $\equiv Al-OH$  y  $\equiv Si-OH$ , en sus bordes estructurales. Los diferentes tipos de grupos hidroxilo se pueden distinguir por medio de análisis espectroscópicos. Las densidades típicas de los grupos funcionales superficiales en minerales de tipo óxido e hidróxido están en el intervalo entre  $2-12 \text{ sitios} \cdot \text{nm}^{-2}$  (Bradl, 2004).

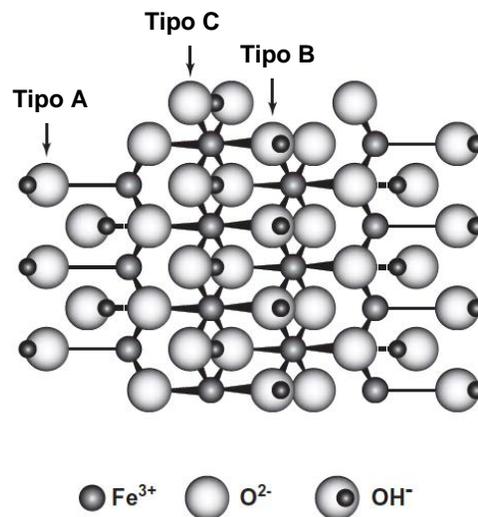


Figura 5. Tres tipos de grupos funcionales superficiales presentes en la goethita: el tipo A son hidroxilos monocoordinados por  $Fe^{3+}$ ; los hidroxilos y los átomos de oxígeno tipo C están doblemente coordinados por átomos de  $Fe^{3+}$ ; y los hidroxilos y átomos de oxígeno tipo B que están triplemente coordinados a átomos de  $Fe^{3+}$  (Adaptado de Essington, 2005).

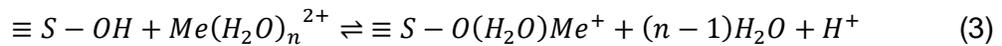
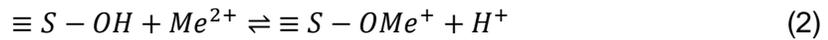
En la materia orgánica los grupos funcionales más abundantes son carboxilo ( $-COOH$ ), carbonilo y fenol. Los ambientes naturales a menudo se caracterizan por bajas concentraciones de metales y niveles intermedios de pH (pH 4–7). En estas condiciones, la sorción por grupos carboxílicos es más importante que la sorción por grupos fenólicos debido a la mayor acidez en las constantes de acidez de los primeros con respecto a los segundos (Sposito, 2008).

Si un adsorbato se inmoviliza en la superficie del adsorbente en una escala de tiempo larga, entonces el adsorbato y el sitio en la superficie del adsorbente al que está unido se

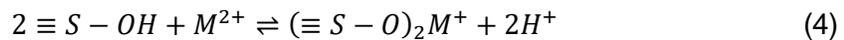
denominan complejo superficial (Werner Stumm, 1997). La estequiometría y la estabilidad termodinámica de los complejos superficiales pueden derivarse de experimentos de sorción basados en disoluciones y pueden cuantificarse con la ayuda de adsorción o equilibrios de ley acción de masas (complejación superficial). En disoluciones acuosas, los metales pueden actuar como un ácido de Lewis, por lo que un ion metálico ( $Me^{2+}$ ) y un grupo funcional superficial forman compuestos de tipo sal de Lewis. Por ejemplo, en un óxido de hierro se puede observar la siguiente reacción:



Se pueden definir dos tipos de complejos superficiales, de esfera interna y de esfera externa (Figura 6). En los primeros no hay moléculas del disolvente (es decir, agua) interpuestas entre el grupo funcional de la superficie y el ion metálico unido a él (Ec. 2), mientras que en los segundos hay moléculas de disolvente interpuestas entre el grupo funcional de la superficie y el ion unido (Ec. 3) (Sposito, 2008).



Los complejos de esfera interna son en general más estables que los complejos de esfera externa, ya que la unión en los primeros es a través de un enlace covalente, iónico o una combinación de ambos, en contraste con el enlace electrostático y de puentes de hidrógeno en los complejos de esfera externa. Los complejos de esfera interna que se forman con estequiometría 1:1 se denominan complejos monodentados (Ec.2), mientras que los que tienen una estequiometría 1:2 se denominan complejos bidentados (Ec. 4). También existen los complejos binucleares (Figura 6) (Essington, 2005).



La formación de complejos de esfera externa es usualmente un proceso rápido y reversible (es decir, que la reacción de la ecuación 3 ocurre en ambos sentidos) que sucede solamente en superficies de carga opuesta al adsorbato. Mientras que la complejación de esfera interna suele ser un proceso más lento y difícilmente reversible. Las técnicas espectroscópicas de superficie son una herramienta útil para distinguir entre complejos de superficie de esfera interna y externa. Los complejos de esfera interna de iones acuosos

fuertemente unidos a un adsorbente se caracterizan por altas constantes de equilibrio. En general, la adsorción de iones metálicos aumenta con el pH, debido a que aumentan las cargas negativas en la superficie y la capacidad de desorción para metales pesados es baja, siendo la de los electrolitos “inertes” poco competitiva.

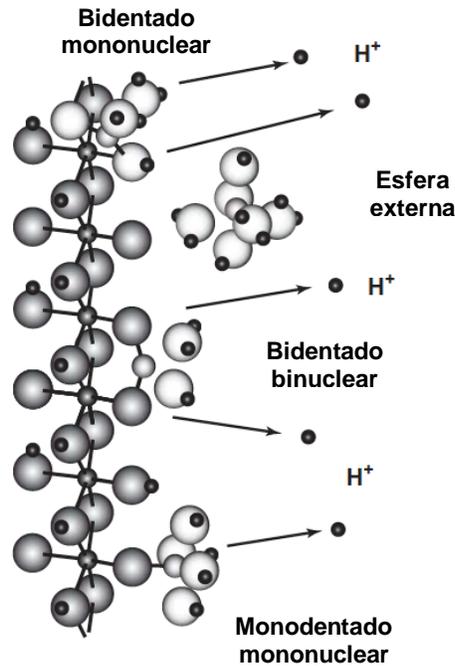


Figura 6. Representación esquemática de los diferentes complejos que pueden formarse en los grupos superficiales (Adaptado de Essington, 2005).

### Carga superficial y densidad de carga superficial

Las superficies de partículas sólidas en los suelos desarrollan una carga eléctrica de dos maneras principales: por sustituciones isomórficas en minerales o por las reacciones de los grupos funcionales superficiales con iones de la disolución del suelo. La carga eléctrica generada a través de estos mecanismos se expresa convencionalmente como densidad de carga, en unidades de  $mol_c \cdot kg^{-1}$ . La carga total neta,  $\sigma_p$ , puede dividirse en tres categorías generales: carga estructural, permanente o fija ( $\sigma_0$ ), carga neta protónica ( $\sigma_H$ ) o variable con el pH y carga neta adsorbida ( $\Delta q$ ). En la Figura 7, se muestran los diferentes planos en una interfaz sólido-disolución y las densidades de carga asociadas a cada uno.

La suma de la carga estructural y la carga neta protónica define la carga intrínseca,  $\sigma_{in}$ , que pretende representar componentes de carga superficial que se desarrollan únicamente a partir de la estructura del adsorbente.

$$\sigma_{in} = \sigma_0 + \sigma_H \quad (5)$$

La carga neta de los iones adsorbidos se define como:

$$\Delta q = \sigma_{IS} + \sigma_{OS} + \sigma_d \quad (6)$$

que se refiere a la carga neta de iones adsorbidos en complejos de esfera interna (IS), en los complejos de esfera externa (OS) y en los iones difusos (d). Como no siempre es posible la detección y cuantificación experimental de los complejos de IS y de OS, la ecuación 6 se puede escribir de manera más sencilla (Ec. 7).

$$\Delta q = \sigma_s + \sigma_d \quad (7)$$

$\sigma_s$ , representa todos los iones adsorbidos que no están en la nube difusa. Esta última distinción conceptual, basada en gran medida en la movilidad de iones adsorbidos, se resume definiendo la carga neta total de las partículas:

$$\sigma_p = \sigma_{in} + \sigma_s \quad (8)$$

Que es la carga superficial aportada por la estructura adsorbente y por los iones adsorbidos que se inmovilizan en complejos superficiales, pero no incluye la que aportan los iones difusos, por lo que al sumarla para equilibrar la carga neta total de la interfaz, se obtiene un balance de cargas neutro (Ec 9):

$$\sigma_p + \sigma_d = 0 \quad (9)$$

Esta ecuación (9) establece que cualquier carga eléctrica que puedan soportar estas partículas siempre está equilibrada por carga de los contraiones cerca de la superficie en la capa difusa. Una forma alternativa de la ecuación 9 se puede escribir como:

$$\sigma_0 + \sigma_H + \Delta q = 0 \quad (10)$$

La ecuación 10 muestra que la electroneutralidad es necesaria en cualquier sistema sólido-disolución 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.

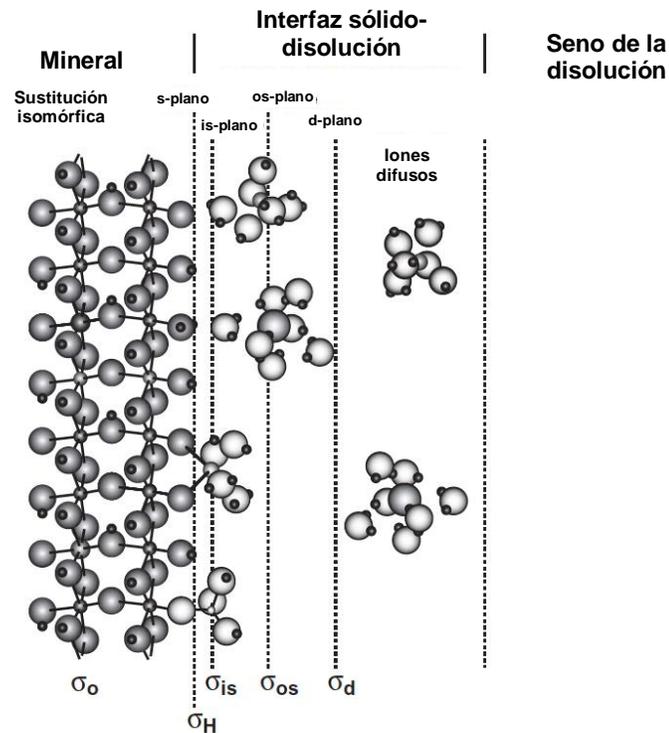


Figura 7. Esquema de la interfaz mineral-disolución, donde se muestra la densidad de carga asociada a cada uno de los planos (Adaptado de Essington, 2005).

### Puntos de carga cero

Los puntos de carga cero son valores de pH en los que uno de los componentes de carga superficial de las ecuaciones 9 y 10 se vuelve igual a cero, bajo condiciones dadas de temperatura, presión y composición de la disolución del suelo. Cuatro puntos de carga cero se definen en la Tabla 1.

El punto de carga cero protónica neta, es el valor de pH al cual la carga neta de protones adsorbidos es igual a cero. La mayoría de los trabajos que reportan los P.Z.N.P.C. han sido determinados mediante titulaciones potenciométricas. Como regla general, los P.Z.N.P.C. 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, 2008).

Tabla 1. Definición de algunos puntos de carga cero (Sposito, 2008).

Símbolo IUPAC	Nombre	Definición
P.Z.N.P.C.	Punto de carga cero protónica neta	$\sigma_H = 0$
P.Z.N.C.	Punto de carga cero neta	$\Delta q = 0$
P.Z.C.	Punto de carga cero	$\sigma_p = 0$
IEP	Punto isoeléctrico	$\mu = 0$

El punto isoeléctrico es el valor de pH en el que se asume que tanto la carga estructural como la presencia de complejos superficiales están ausentes, al igual que la carga superficial protónica. Es decir, que  $\sigma_H = 0$  y  $\sigma_d = \sigma_0 + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} = 0$ .

### Modelos de adsorción

Para predecir el destino y el transporte de los metales en los suelos, se han desarrollado modelos con enfoques conceptuales y cuantitativos. Estos modelos incluyen la determinación de la naturaleza de las fuerzas de unión, la descripción de los mecanismos químicos y físicos involucrados en las reacciones superficiales de algunos metales y el estudio de la influencia de algunos parámetros tales como el pH y la fuerza iónica. Los modelos teóricos se han aplicado cada vez más a los datos de adsorción y desde la década de 1990 la confirmación experimental de las estequiometrias de superficie es posible mediante el uso de técnicas espectroscópicas de superficie como EXAFS o XANES. Estas técnicas proporcionan información más profunda de la naturaleza y el medio ambiente de las especies adsorbidas y conducen a una descripción más precisa de las superficies involucradas.

Existen dos enfoques diferentes para el modelado de la adsorción de metales. El enfoque del modelo empírico apunta a la descripción empírica de los datos de adsorción experimental, mientras que el modelo semiempírico o mecanicista trata de comprender y describir los mecanismos básicos. En el modelo empírico, la forma del modelo se elige *a posteriori* de los datos de adsorción. Para permitir un ajuste satisfactorio de los datos experimentales, la forma matemática se elige para que sea lo más simple posible y el número de parámetros sea el más bajo posible. Por otra parte, en los modelos mecanicistas se elige *a priori* estableciendo reacciones de equilibrio vinculadas con el balance de masa de los diferentes componentes y los efectos de la carga superficial. Como el número de parámetros ajustables es mayor, la forma matemática es más compleja. Debido a la variedad de componentes tomados en cuenta, se requiere un mayor número de variables

experimentales, lo que hace que estos modelos en general sean más válidos que los modelos empíricos. Una de las principales diferencias entre los dos enfoques es que los modelos mecanicistas incluyen términos electrostáticos, mientras que los modelos empíricos no (Bradl, 2004).

### **Modelos empíricos**

Los modelos empíricos generalmente se basan en relaciones matemáticas simples entre la concentración del metal en la fase líquida y la fase sólida en equilibrio y a temperatura constante. Estas relaciones se llaman isothermas. El fenómeno de adsorción de una monocapa de gas en una superficie plana homogénea fue explicado por primera vez matemática y físicamente por Langmuir en 1916. La teoría de Langmuir se basaba en la idea de que, en equilibrio, el número de moléculas adsorbidas y desorbidas por unidad de tiempo en una unidad superficial es igual, sin considerar las interacciones laterales y la movilidad horizontal de los iones adsorbidos.

La isoterma más utilizada es la isoterma de Langmuir, que se derivó originalmente para la adsorción de gases en superficies planas como el vidrio, la mica y el platino. Se aplica para la adsorción de iones metálicos en suelos con la forma de la ecuación 11:

$$q_i = b \left( \frac{K_L c_i}{1 + K_L c_i} \right) \quad (11)$$

Donde  $q_i$  es la concentración de equilibrio de un adsorbato  $i$ , normalmente por unidad de masa del adsorbente,  $c_i$  es la concentración de equilibrio del adsorbato en disolución (en molaridad),  $K$  puede considerarse como una medida de la afinidad del adsorbato por la superficie y  $b$  representa la adsorción máxima de  $i$  determinada por el número de sitios de adsorción de la superficie reactiva.  $K$  y  $b$  pueden determinarse linealizando la ecuación 11, de acuerdo con la ecuación 12.

$$\frac{1}{q_i} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bKc_i} \quad (12)$$

La isoterma de Freundlich es otro modelo empírico muy utilizado. El cual, a diferencia del modelo de la isoterma de Langmuir, no está basado en una teoría, es simplemente una ecuación que puede explicar el cambio de  $q_i$  como una función de  $c_i$ , la isoterma de Freundlich se puede describir con la ecuación 13:

$$q_i = K_F C_i^N \quad (13)$$

Donde  $K_F$  y  $N$  son parámetros ajustables y positivos,  $N$  sólo puede variar entre 0 y 1. Normalmente estos parámetros ajustables no tienen significado físico, sin embargo, se ha demostrado matemáticamente que  $N$  es la medida de la heterogeneidad de los sitios adsorbentes en la superficie. Para determinar  $K_F$  y  $N$  la ecuación 13 puede linealizarse, de acuerdo con la ecuación 14:

$$\log q_i = \log K_F + N \log C_i \quad (14)$$

El cociente  $\frac{q_i}{c_i}$  es conocido como el coeficiente de distribución  $K_d$ . Diferentes autores han aplicado estos modelos para describir la adsorción de iones metálicos y como han observado desviaciones de los datos experimentales, han propuesto modificaciones que incluyen otras variables del sistema, como la competencia de los adsorbentes por los sitios, la heterogeneidad de los sitios reactivos (Bradl, 2004).

### **Modelos semiempíricos (mecanicistas)**

Es sabido que la mayoría de las superficies que se encuentran en los suelos están cargadas superficialmente y, como consecuencia, hay interacciones electrostáticas entre ellas y los iones en disolución. El término "modelos mecanicistas" se refiere a todos los modelos que describen la adsorción teniendo en cuenta la descripción de las reacciones que ocurren entre los iones en disolución y la superficie cargada. Los modelos disponibles pueden variar en la descripción de la naturaleza de la carga superficial, el número y la posición de los planos potenciales y la posición de las especies adsorbidas. Las dos principales reacciones que se producen son el intercambio iónico, que es principalmente de naturaleza electrostática, y la complejación superficial, que es principalmente de naturaleza química. Los modelos de complejación superficial permiten la descripción del comportamiento macroscópico de la adsorción de solutos en las interfaces mineral-disolución, incluyendo todos los fenómenos que ocurren. Combinados con el modelo de la doble capa eléctrica, que se discutió anteriormente, proporcionan un enfoque poderoso para predecir la adsorción de iones en superficies cargadas predominantes en suelos como arcillas y óxidos (hidróxidos) metálicos (Hubbard, 2002).

## Modelos de complejación superficial

Los modelos de complejación superficial permiten describir y predecir la adsorción de iones acuosos en superficies cargadas. El principio fundamental de la complejación superficial es que la sorción tiene lugar en sitios de coordinación específicos y que se desarrolla una carga superficial debido a las reacciones químicas en estos sitios. Los modelos de complejación superficial pueden usarse también para simular la adsorción de una especie en disolución acuosa en función del pH, los solutos iónicos y la fuerza iónica. En estos modelos se representan el equilibrio de sorción con un conjunto de reacciones químicas superficiales cuyas constantes termodinámicas son independientes de los cambios en las condiciones de la disolución. Este enfoque ha tenido bastante éxito al describir sistemas simples de laboratorio, así como algunos sistemas naturales y procesos de tratamiento de aguas (Mathur & Dzombak, 2006). Existen diferentes modelos electrostáticos disponibles, que se pueden distinguir por la forma en que describen la doble capa de la interfaz mineral-disolución, y se describen brevemente a continuación.

### Modelo de capacitancia constante (CCM)

Este modelo fue desarrollado por Stumm, Schindler y otros (Hohl & Stumm, 1976; Schindler & Gamsjäger, 1972), considera que la doble capa consiste en dos planos paralelos (Figura 8). La carga superficial  $\sigma_0$  está asociada a un plano y la contracarga  $\sigma_1$  está asociada al otro plano. Para este modelo se hacen las siguientes suposiciones, todos los complejos superficiales son de esfera interna formados mediante adsorción específica; la fuerza iónica constante determina los coeficientes de actividad de las especies acuosas en las constantes de equilibrio y no se forman complejos de superficie con iones del electrolito de fondo; existen complejos superficiales en un entorno sin carga en el estado estándar; y la carga superficial cae linealmente con la distancia  $x$  desde la superficie y es proporcional al potencial de superficie  $\psi$  a través de una capacitancia constante  $C$ , de acuerdo con la ecuación 13 (Bradl, 2004):

$$\sigma_0 = C\psi \quad (15)$$

La carga superficial  $\sigma_0$  se calcula simplemente mediante la suma de todos los iones adsorbidos específicamente, mientras que todos los iones adsorbidos inespecíficamente se excluyen del plano 0. En este modelo, el único parámetro ajustable es la capacitancia  $C$ .

Para la aplicación del CCM para la adsorción de iones metálicos en arcillas y óxidos metálicos, se proponen las siguientes reacciones (ecuaciones 16 a 18):

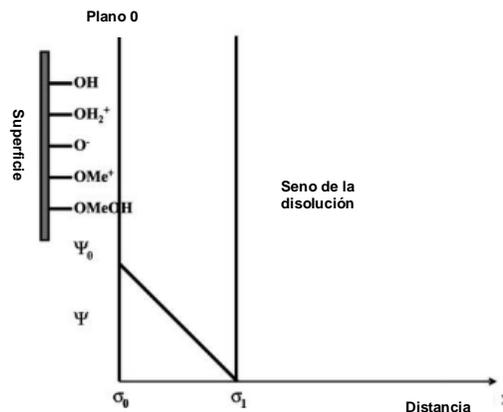
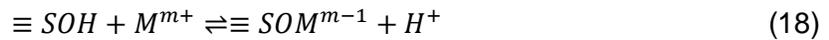


Figura 8. Esquema de la interfaz mineral-disolución de acuerdo con el modelo de capacitancia constante (Bradl, 2004).

#### Modelo de Stern de 1-pK

Modelo propuesto por Bolt & van Riemsdijk (1982) y formulado por Riemsdijk y sus colaboradores (T. Hiemstra, van Riemsdijk, & Bruggenwert, 1987; van Riemsdijk, Bolt, Koopal, & Blaakmeer, 1986; van Riemsdijk, de Wit, Koopal, & Bolt, 1987; van Riemsdijk & van der Zee, 1991). De acuerdo con este modelo, el grupo funcional superficial es un átomo de oxígeno monocoordinado que tiene uno o dos  $H^+$ , asume que los  $H^+$  y los  $OH^-$  forman complejos de esfera interna y que están en el plano 0 y que los cationes y aniones sólo forman complejos de esfera externa en el plano d (Figura 9). La carga superficial se describe como:

$$\sigma = \sigma_H \quad (19)$$

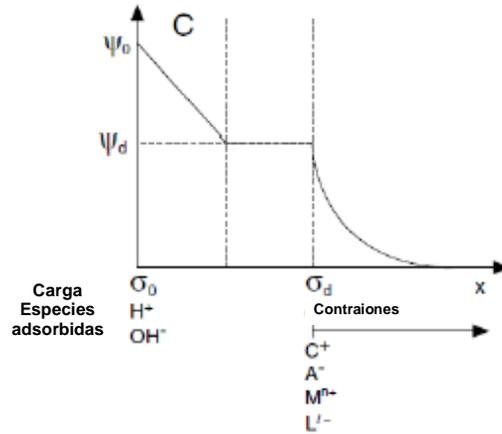


Figura 9. Interfaz mineral-disolución de acuerdo con el modelo de Stern de 1-pk (Sparks, 2002).

### Modelo de la capa difusa

El modelo generalizado de la capa difusa fue propuesto por Stumm y colaboradores (Huang & Stumm, 1973; W. Stumm, Huang, & Jenkins, 1970) y desarrollado por Dzombak & Morel, (1990). El modelo contiene los siguientes supuestos (Bradl, 2004):

- Todos los complejos superficiales son de esfera interna, formados mediante adsorción específica.
- No se forman complejos superficiales con los iones del electrolito de fondo, para la disolución el estado de referencia es la dilución infinita y el estado de referencia para la superficie es de carga y potencial superficiales igual a cero.

En este modelo se consideran tres planos diferentes. El plano 0 que es donde los iones se adsorben como complejos de esfera interna, seguido por el plano d, que representa la distancia de aproximación más cercana de los contraiones, y un tercer plano a partir del cual se considera que el potencial superficial cae a cero. La carga superficial  $\sigma_0$  se determina como la suma de todos los iones adsorbidos específicamente como se calcula en el CCM. Sin embargo, la capacitancia  $C$  se calcula mediante la teoría de Gouy-Chapman y se considera la fuerza iónica. Para un electrolito 1:1, la relación  $\sigma_0 = f(\psi)$  se puede calcular de acuerdo con la ecuación 20 (Bradl, 2004):

$$\sigma_0 = -\sigma_d = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0RTI10^3} \sinh\left(\frac{zF\psi_0}{2RT}\right) \quad (20)$$

donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica,  $I$  es la fuerza iónica y  $\varepsilon_0$  es la permitividad del espacio.

## Modelo de la triple capa

El modelo de la triple capa (TLM) se puede aplicar en todo el intervalo de fuerzas iónicas. Este modelo consta de cuatro planos (Figura 10), los iones del electrolito y los iones metálicos pueden adsorberse como complejos de esfera interna o externa, dependiendo de donde se encuentren (Davis & Leckie, 1978, 1980; Yates, Levine, & Healy, 1974). La adsorción de iones en el plano adicional  $\beta$  crea una carga  $\sigma_\beta$  y la electroneutralidad se puede expresar como:

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (21)$$

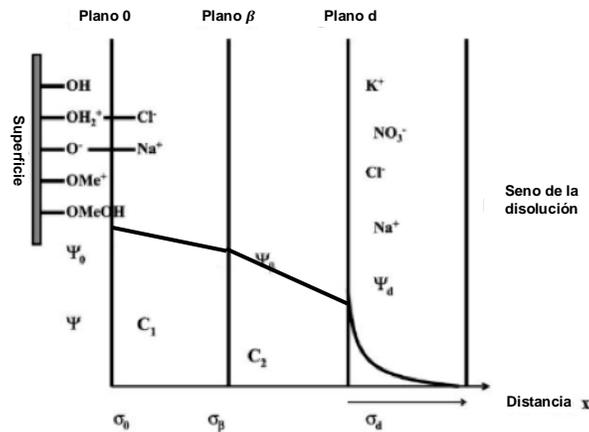


Figura 10. Esquema de la interfaz mineral-disolución de acuerdo con el modelo de la triple capa (Adaptado de Bradl, 2004).

Considerando que las regiones entre los planos 0 y  $\beta$  y entre  $\beta$  y d son condensadores planos con capacitancia  $C_1$  y  $C_2$ , respectivamente, la relación entre carga y potencial viene dada por (Villalobos, 2006):

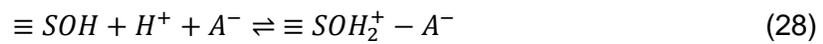
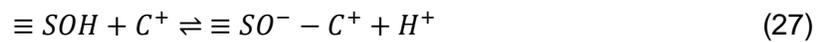
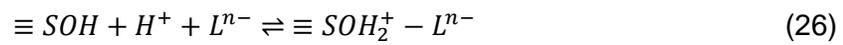
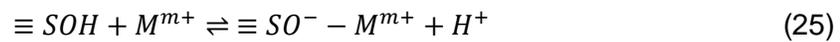
$$\psi_0 - \psi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_1} \quad (22)$$

$$\psi_\beta - \psi_d = \frac{\sigma_0 + \sigma_d}{C_2} = -\frac{\sigma_d}{C_2} \quad (23)$$

Al igual que en el modelo de la capa difusa, la relación entre la carga y el potencial en el plano difuso, se puede calcular con la teoría de Gouy-Chapman, en la ecuación 22, que es idéntica a la 20, excepto por el término del potencial electrostático:

$$\sigma_d = \sqrt{8\epsilon\epsilon_0 RT I 10^3} \sinh\left(\frac{zF\psi_d}{2RT}\right) \quad (24)$$

En un enfoque más general, la adsorción de iones metálicos puede ocurrir en el plano 0 o en el plano  $\beta$  y para aplicar este modelo es necesario determinar las capacitancias  $C_1$  y  $C_2$ . El TLM es más complejo y contiene más parámetros ajustables que los otros modelos descritos anteriormente. Ofrece la ventaja de ser más realista porque se pueden tener en cuenta las reacciones de complejación de la superficie de esfera interna y externa. Además de las reacciones propuestas en el CCM, se consideran en este modelo las siguientes reacciones de formación de complejos de esfera externa (Essington, 2005) (Ecuaciones 25-28):



Donde  $C^+$  y  $A^-$ , son los iones del electrolito de fondo.

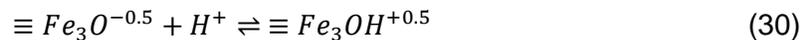
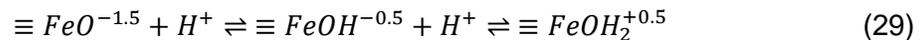
#### Modelo CD-MUSIC

El modelo MUSIC (MULTion Site Ion Complexation) es, en esencia, un modelo de protonación de dos pasos que utiliza sitios superficiales derivados de la estructura del mineral, los cuales pueden ser diferentes, por ejemplo, en la superficie de un óxido o hidróxido metálico pueden estar presentes sitios mono, doble y triplemente coordinados al metal. Las cargas formales de los diferentes tipos de grupos reactivos se basan en la aplicación del concepto de valencia de enlace de Pauling. Esto asegura una contabilidad adecuada de la carga superficial como una función de la protonación (van Riemsdijk & Hiemstra, 2006). En los modelos clásicos (anteriores) de adsorción de protones, este fenómeno se describe considerando sólo un tipo de sitio superficial de oxígeno que adsorbe

dos protones en dos pasos consecutivos, teniendo cada uno una constante asociada (modelo de 2-pK), es decir, se consideraba la homogeneidad superficial de los sólidos.

La descripción de la carga superficial por más de un tipo de sitio reactivo superficial implica el uso de un juego de constantes K para las reacciones de protonación de los diversos grupos involucrados. Al combinar estudios cristalográficos y consideraciones fisicoquímicas se creó un modelo capaz de hacer dicha descripción que, esencialmente, es un modelo de 3 planos. Posteriormente, en 1996 (Hiemstra & van Riemsdijk) se agregó al modelo el concepto de distribución de carga de Pauli (CD por las siglas en inglés), el cual se aplicó tanto a la adsorción de protones como a la adsorción de otras especies. Como una extensión del modelo MUSIC se creó el modelo CD-MUSIC.

En el modelo de 1-pK considera una distribución fraccionaria de la carga en todos los enlaces y, por lo tanto, en los átomos según las reglas de Pauling. Por ejemplo, al considerar un oxihidróxido de hierro (goethita), se propone la generación los grupos superficiales siguientes (T. Hiemstra & van Riemsdijk, 1996):



Se sabe que en la goethita también se encuentra presente el grupo  $\equiv Fe_2OH^0$ , pero éste no se considera reactivo porque de acuerdo con las reglas de Pauling, en este grupo la carga del oxígeno esta totalmente satisfecha. El resultado del modelo CD-MUSIC también muestra que los sitios que tienen un valor muy alto o muy bajo de carga formal, no están presentes en la superficie en una cantidad significativa. Por ejemplo, la concentración del sitio  $\equiv FeO^{-1.5}$  en la superficie de goethita será insignificante y las principales especies de superficie que están coordinadas a un solo centro de hierro son,  $\equiv FeOH^{-0.5}$  y  $\equiv FeOH_2^{+0.5}$ , mientras que para el sitio triplemente coordinado las principales especies son  $\equiv Fe_3OH^{+0.5}$  y  $\equiv Fe_3O^{-0.5}$  (van Riemsdijk & Hiemstra, 2006).

### **Simulaciones con el modelo CD-MUSIC**

El modelo CD-MUSIC ha sido probado con éxito para una serie de iones unidos a diferentes superficies minerales, en particular los diversos hidróxidos de Fe y Al que juegan un papel importante en el medio ambiente. Con ayuda de este modelo, programas computacionales

como ECOSAT (Equilibrium Calculation of Speciation and Transport) permiten realizar simulaciones termodinámicas considerando la distribución de cargas en los sitios de complejación superficial. Este programa permite calcular la composición química al equilibrio de los sistemas sólido-disolución, dependiendo de la especiación y el transporte. Mediante un ajuste no lineal de mínimos cuadrados, es posible optimizar los valores de las diversas constantes de acidez o complejación, así como la densidad de sitios activos en superficies sólidas. Sin embargo, no ha sido posible conocer las constantes de acidez separadas de los grupos monocoordinados (ecuación 29) y de los grupos triplemente coordinados (ecuación 30), por lo que hasta ahora, para la aplicación práctica del modelo hasta ahora se han igualado ambas constantes al PZNPC experimental.

En el presente trabajo se utilizan los valores diferentes de cada constante determinados empíricamente por Mendoza-Flores (2019) para la goethita, utilizando dos goethitas a las cuales se les ha determinado su contenido específico (densidad) de cada grupo superficial por separado (Livi et al., 2017), cuyos valores son bastante diferentes. Los datos empleados se presentan detalladamente en la sección de resultados.

### **Adsorción de zinc**

Debido a que la sorción es un proceso que puede restringir la movilidad y la bioaccesibilidad de un elemento, es necesario estudiar el mecanismo que explique cuantitativamente la retención del elemento de interés, que en el presente trabajo es el Zn. La retención de Zn se debe en parte a la presencia de superficies de óxido en suelos y está influenciado por varios factores, como el pH, el contenido de arcilla, la capacidad de intercambio catiónico, la materia orgánica del suelo y el tipo de suelo. La retención de Zn en sistemas naturales puede ser tanto beneficiosa como negativa, dependiendo de las condiciones bajo las que se encuentre dicho sistema. Cuando el Zn actúa como un nutrimento esencial, la sorción puede ser negativa, en cambio cuando el Zn se considera un elemento tóxico la sorción de éste es beneficiosa, y esto depende de las concentraciones totales presentes.

### **Zinc**

El Zinc (Zn) es un elemento traza y es el elemento número 24 más abundante en la tierra. De acuerdo con la clasificación moderna, los elementos traza son aquellos con contenido en la tierra igual o menor a  $1 \times 10^{-4}$  % (Bashkin, 2003). Muchos elementos traza son importantes en la biogeoquímica de cualquier ecosistema terrestre o acuático y algunos de ellos son micronutrientes necesarios para la vida vegetal, humana o animal. La actividad

antropogénica, como la combustión de combustibles fósiles, el transporte, los procesos industriales y la minería, han alterado en gran medida los ciclos biogeoquímicos de muchos elementos traza y han modificado su biodisponibilidad.

Hay dos tipos de menas de Zn importantes, el tipo sulfuro y el tipo oxidado. El tipo sulfuro abarca esfalerita  $ZnS$  y mezclas complejas de sulfuro, que contienen sulfuros de Zn, hierro y plomo. La calamina es un término para los minerales oxidados de Zn (incluidos los silicatos y carbonatos), entre ellos la Smithsonita  $ZnCO_3$ , la zincita  $(Zn, Mn)O$  y la Willemita  $Zn_2SiO_4$ . Las menas de Zn se producen generalmente junto con menas de otros metales, principalmente plomo, cobre, plata y otros metales nobles (Enghag, 2004). El Zn es un metal con muchas aplicaciones industriales, aproximadamente tres cuartas partes de la producción es utilizada en acero galvanizado, en pinturas antioxidantes, como Zn metálico puro en las baterías, en láminas de Zn para techos, en ánodos de Zn puro en procesos electrolíticos y en aleaciones como el latón. El cuarto restante de la producción es utilizado en compuestos de Zn para pinturas y fines agrícolas.

El Zn desempeña un papel importante en muchos procesos biológicos y es un elemento traza esencial para el crecimiento y la reproducción adecuados de las plantas y la salud de los animales y los humanos. El Zn también se encuentra en aguas superficiales y subterráneas, y proviene de varias fuentes, incluyendo drenaje ácido de minas, desechos industriales y municipales, plantas de tratamiento de aguas residuales, escorrentía urbana, y principalmente por la erosión de partículas de suelo que contienen Zn (Noulas, Tziouvalekas, & Karyotis, 2018).

El Zn está naturalmente presente en todos los suelos en concentraciones típicas de fondo de  $10\text{--}100\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Las actividades humanas han enriquecido la capa superior del suelo con Zn a través de deposiciones atmosféricas, fertilización y aplicación de lodos residuales. Sin embargo, hay suelos vulnerables a la deficiencia de Zn, como los arenosos, calcáreos, salinos y de humedales, compactados y ricos en materia orgánica con altos niveles de nitrógeno y fósforo. El problema de la deficiencia de Zn se atribuye principalmente a la baja biodisponibilidad de Zn en el suelo. La deficiencia de Zn para cultivos agrícolas se encuentra en aproximadamente 30 % de los suelos en todo el mundo debido a las bajas concentraciones totales de este elemento y/o al alto pH, lo que se ha asociado a una deficiencia de Zn en un tercio de la población mundial. En la Figura 11, se muestra donde se presenta la deficiencia de Zn para las plantas y, en consecuencia, para los humanos. La

deficiencia de Zn causa una variedad de efectos adversos, como retraso del crecimiento, retraso en la maduración sexual y esquelética y efectos conductuales.

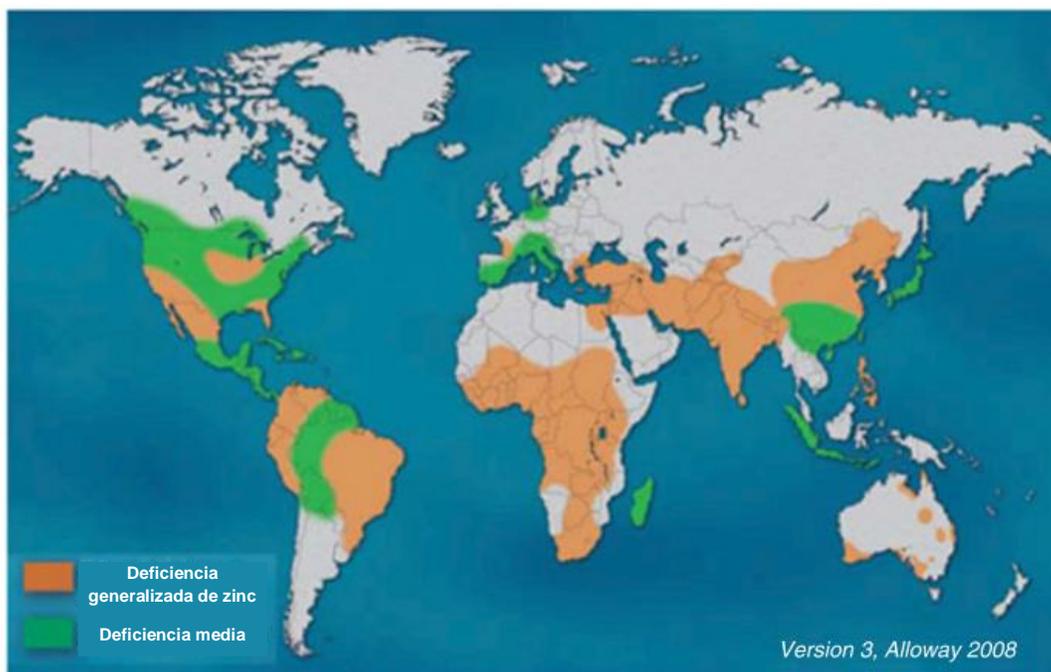


Figura 11. Deficiencia mundial de Zn en el mundo (Alloway, 2008).

A pesar de ser un elemento esencial para la vida, hay información de que en ciertas áreas se encuentra disponible en cantidades excesivas contaminando el suelo, el agua, e inclusive puede llegar a introducirse en la cadena trófica (Noulas et al., 2018). Los efectos tóxicos del Zn se han identificado en suelos con concentraciones totales de Zn de 100 a  $>1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pero su toxicidad disminuye con el aumento de la capacidad de intercambio catiónico del suelo (Mertens & Smolders, 2012). Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y la Organización Mundial de la Salud (OMS), el agua potable que contiene Zn en una concentración mayor a  $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  tiende a ser opalescente, desarrolla una película grasa cuando se hierve y tiene un sabor astringente indeseable. El contenido máximo recomendado en el agua de riego se estableció en  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , ya que un contenido más alto puede ser tóxico para muchas plantas y puede contaminar los acuíferos (Noulas et al., 2018).

La ingesta excesiva y la acumulación de Zn conduce a efectos tóxicos en todos los organismos vivos, con consecuencias como depresión del sistema de oxígeno y anemia. El contenido excesivo de Zn en los organismos humanos provoca vómitos, náuseas, neumonía y fibrosis del sistema pulmonar. Todas las especies vegetales acumulan Zn de

manera importante. El coeficiente global medio de absorción biogeoquímica,  $C_b$ , definido como la relación entre la concentración promedio de un metal en la producción anual de vegetación terrestre y la abundancia del metal en la capa de granito de la corteza, es igual a 12, mientras que, por ejemplo, para el plomo es ligeramente mayor que 1 (Bashkin, 2003). La concentración de Zn en las plantas terrestres varía ampliamente según las condiciones pedogeológicas y biogeoquímicas.

Los suelos contaminados con Zn con impacto negativo en el ecosistema del suelo se encuentran alrededor de las áreas donde se llevan a cabo actividades minero-metalúrgicas de Zn y debajo de las estructuras galvanizadas. Cuando los suelos conforman una fuente de riesgo para la biota o población humana se deben llevar a cabo acciones de control, como la remediación de los suelos contaminados.

El volumen de los suelos que contienen Zn en exceso es menor que los presentan deficiencias. Hasta ahora no se conoce ningún caso de envenenamiento crónico de Zn para humanos o animales salvajes a través de la cadena alimentaria porque la barrera de fitotoxicidad limita efectivamente la transferencia de este elemento en plantas y su dispersión a otros compartimentos naturales. Por lo tanto, la evaluación de riesgos del Zn se centra en sus efectos sobre la biota y el funcionamiento del suelo.

### **Especiación química del zinc**

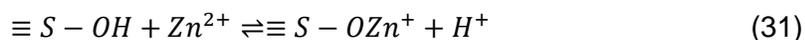
De acuerdo con las investigaciones de Connor y Shacklette (1975), Ebens y Shacklette (1982), Brooks (1983) y Dobrovolsky en 1994 (como se cita en Bashkin, 2000), se puede estimar que la masa total de Zn en los ecosistemas terrestres podría ser igual a  $75 \times 10^6$  toneladas y aunque las especies vegetales captan anualmente alrededor de  $5.2 \times 10^6$  toneladas, una cantidad similar de Zn regresa a la pedosfera. Del 40 al 60 % del Zn total del suelo se compleja con la materia orgánica y/o se sorbe en películas de hidróxido de hierro. Las especies solubles en la disolución del suelo, a pesar de ser una fracción pequeña del contenido total de Zn del suelo, juegan un papel muy importante en los flujos de migración biogeoquímica.

El comportamiento de un elemento traza, como el Zn, en el ambiente (movilidad, biodisponibilidad, toxicidad, distribución, etc.) no puede predecirse basándose en su concentración total, porque puede estar en los suelos en diferentes especies químicas y de esta forma estar asociado a diferentes componentes del suelo, tanto de naturaleza mineral

como orgánica. La reactividad de cada especie particular en la que se encuentre un elemento es diferente, y la mayor reactividad de una especie no necesariamente coincidirá con la mayor concentración del metal en esa forma química. Para tomar en cuenta la complejidad del ambiente natural en el cual se encuentran los elementos traza y la importancia en su comportamiento aparece en el contexto químico, el término “especiación”. La especiación química se define como la distribución de un elemento químico particular entre las diferentes formas en las cuales puede existir (especies), en un medio determinado. Incluye tanto los elementos libres (en forma neutra o ionizada) como los variados complejos que pueden formarse con diferentes ligantes (Castañé, Topalián, Cordero, & Salibián, 2003).

Los modelos de especiación de elementos traza consideran la formación de complejos con ligantes inorgánicos y orgánicos de baja masa molecular, complejos con materia orgánica disuelta, complejos de adsorción sobre la superficie del material particulado, reacciones redox, etc. El determinar las distintas especies químicas es una herramienta importante que ayuda a predecir su comportamiento en el ecosistema e implementar medidas de remediación, cuando sea necesario.

La especiación química del Zn en las disoluciones del suelo y en aguas naturales es fundamental para comprender su comportamiento, su biodisponibilidad y sus posibles efectos tóxicos. El Zn está presente en el estado de oxidación II en la disolución del suelo. La concentración de  $Zn(II)$  en la disolución del suelo puede verse afectada por las reacciones de precipitación, disolución de minerales, sorción y complejación. Hay puntos de vista contradictorios sobre cuál de estas reacciones domina. En un modelo controlado por precipitación, las concentraciones de Zn no se ven afectadas por las concentraciones totales de Zn en el suelo, mientras que se predice una dependencia de la concentración para las reacciones controladas por sorción. De acuerdo con Mertens & Smolders (2012), los cálculos de solubilidad predicen que los precipitados de Zn sólo se forman en concentraciones totales de Zn altas, más allá del intervalo típico de las concentraciones de Zn en el suelo (menor a  $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Los precipitados comunes de Zn son smithsonita ( $ZnCO_3, K_{ps} = 10^{-10.9}$ ), hidrocincita ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6, K_{ps} = 10^{-8.7}$ ) o zincita ( $ZnO, K_{ps} 10^{-11.2}$ ). La sorción de  $Zn(II)$  es, en general, la reacción principal que controla el  $Zn^{2+}$  en disolución. El Zn se absorbe específicamente como  $Zn^{2+}$  en los sitios superficiales dependientes del pH de los oxihidróxidos (Fe, Al y Mn) y de la materia orgánica. La reacción de sorción generalizada es:



Donde  $\equiv S - OH$  representa un grupo hidroxilo superficial de materia orgánica u oxihidróxidos. Son precisamente las reacciones de adsorción que se estudiarán con detalle en este trabajo. Alternativamente, el Zn también puede adsorberse no específicamente por intercambio iónico en las estructuras de arcillas (carga variable) o en los grupos ionizados de la materia orgánica. Estas reacciones son débilmente selectivas, reversibles y débilmente dependientes del pH. El cálculo de especiación predice que tales reacciones sólo contribuyen a la sorción de Zn a concentraciones totales de Zn muy por encima de la concentración de fondo.

En condiciones ácidas, el Zn libre ( $Zn^{2+}$ ) es uno de los cationes divalentes de metales traza más solubles y móviles (McBride, 1994). La complejación de  $Zn^{2+}$  en la disolución del suelo con ligantes inorgánicos u orgánicos reduce la carga de Zn y hace que sea más soluble. Varios experimentos que involucran ensayos con plantas o microorganismos han demostrado que la toxicidad y la biodisponibilidad de los metales están controladas o al menos están fuertemente influenciadas por las especies de metales libres (Stephan et al., 2008). En general, la fracción de iones libres ( $Zn^{2+}/Zn_{disuelto}$ ) disminuye al aumentar el pH (Figura 12).

La especiación de Zn ha sido estudiada en diversos ambientes utilizando diferentes técnicas (Baars & Croot, 2011; Duinker & Kramer, 1977; Ellwood & Van Den Berg, 2000; Holm & Christensen, 1995; Stephan et al., 2008) que han permitido determinar la concentración total de Zn en la disolución del suelo y dividirla en tres grandes grupos: (1) Zn en complejos orgánicos, (2) Zn en especies inorgánicas y (3)  $Zn^{2+}$  libre. A la suma del Zn en compuestos inorgánicos y del  $Zn^{2+}$  libre, se le conoce como Zn lábil. En aguas naturales pueden encontrarse ligantes inorgánicos como  $NO_3^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $HS^-/S^{2-}$  y ligantes orgánicos como aminoácidos y ácidos orgánicos. Las especies acuosas inorgánicas que se han identificado son  $Zn^{2+}$ ,  $ZnOH^+$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $ZnHCO_3^-$ ,  $ZnCO_3$ ,  $ZnNO_3^-$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $ZnSO_4$ ,  $Zn(H_2PO_4)^+$ ,  $ZnHPO_4$ .

En la Figura 12, se muestra un diagrama Eh vs pH de zinc en aguas naturales cerca de una zona minera (Nuttall & Younger, 2000). El diagrama sugiere que a medida que aumenta el pH, la concentración de especies de Zn con hidroxilos y carbonatos aumenta, lo que resulta en una disminución en la concentración del zinc libre ( $Zn^{2+}$ ). Además, se puede observar que hay un intervalo de pH, aproximadamente de 7.5 a 8.0, en el cual el Zn puede

precipitarse como  $ZnCO_3$  (Smithsonita). Esta información es particularmente útil para el desarrollo de estrategias de tratamiento de ambientes afectados por drenaje ácido o neutro de minas. Pues como se mencionó anteriormente, la concentración de Zn puede verse afectada por las reacciones de precipitación, disolución de minerales, sorción y complejación, dependiendo de las condiciones químicas y físicas del sistema.

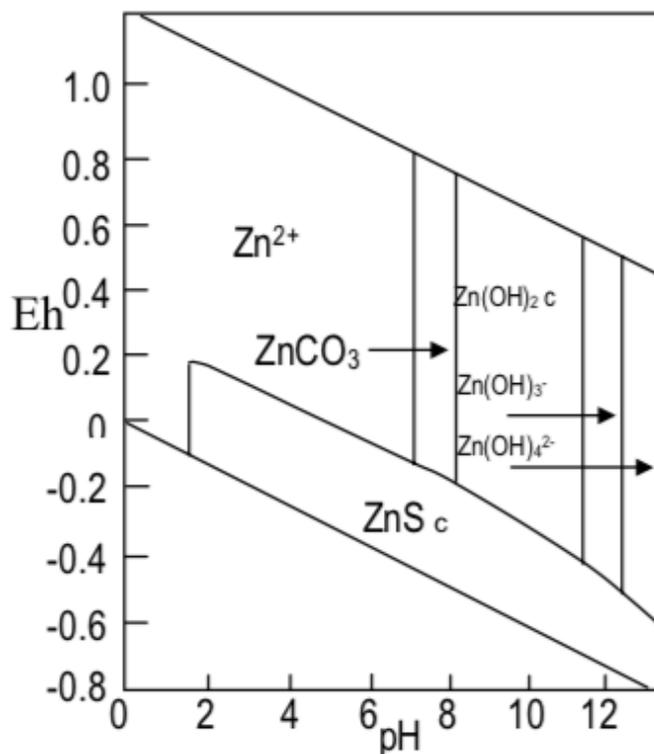


Figura 12. Diagrama Eh-pH para el sistema  $Zn - CO_2 - S - H_2O$  a 25 °C y 1 atm (Nuttall & Younger, 2000).

Stephan et al. (2008) determinaron la especiación de Zn en 66 suelos contaminados y no contaminados (pH 4.1–7.9; concentración total de Zn 11–3 600  $mg\ kg^{-1}$ ). La cantidad de  $Zn^{2+}$  libre varía entre el 0.1 y 21 % del total de Zn disuelto. El porcentaje de Zn en compuestos orgánicos varía entre el 60 y el 98 %. Si el pH del suelo es superior a 7,  $ZnOH^+$  se convierte en una especie de Zn dominante en la disolución del suelo, y a valores de pH mayores a 9 la especie dominante es  $Zn(OH)_2$ .

### Goethita

La goethita,  $\alpha - FeOOH$ , es un mineral de suelo muy extendido y un componente importante de muchos minerales, sedimentos y suelos. La goethita es uno de los óxidos de hierro termodinámicamente más estables a temperatura ambiente y, por lo tanto, es el primer

óxido que se forma o el miembro final de muchas transformaciones. La goethita se puede encontrar tanto en regiones húmedas como semiáridas y también aparece como producto de la meteorización de varios minerales que contienen hierro (Kemp, 1985; citado en Liu, Chen, & Frost, 2014). A este oxi-hidroxido se le dio el nombre de goethita en 1815, en honor al poeta y científico alemán Johann Wolfgang von Goethe (Cornell & Schwertmann, 2003).

En general, la goethita se puede encontrar en pedosfera, hidrosfera y biosfera, como consecuencia del intemperismo, puede derivarse de olivina o pirita mediante complicados procesos físicos, químicos y biológicos, cuyas reacciones básicas pueden describirse de la siguiente manera (H. Liu et al., 2014):



En agregados de cristales masivos, la goethita es marrón oscuro o negro, mientras que el polvo es naranja y responsable del color de muchas rocas y suelos. Casi todos los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro son cristalinos. Sin embargo, el grado de orden estructural y el tamaño del cristal son variables y dependen de las condiciones en que se formaron los cristales. La goethita, también puede producirse sintéticamente, se puede preparar mediante diversas técnicas; hidrotermales, sol-gel y precipitaciones. La técnica de precipitación es probablemente la vía química más simple y eficiente para obtener partículas de goethita (Mohamed, El-Maghrabi, Riad, & Mikhail, 2017).

Las estructuras de los óxidos de hierro se han determinado principalmente por difracción de rayos X de cristal único o difracción de neutrones con información complementaria proveniente de espectroscopía infrarroja, difracción y microscopía electrónicas de alta resolución. Los óxidos, los hidróxidos y los oxihidróxidos de hierro consisten en una serie de iones  $Fe^{II}$  o  $Fe^{III}$  e iones  $O^{2-}$  y/o  $OH^-$ . Como los aniones son mucho más grandes que los cationes la disposición de los aniones gobierna la estructura cristalina y la facilidad de interconversión topológica entre los diferentes óxidos de hierro (Cornell & Schwertmann, 2003).

Se ha confirmado que la estructura de la goethita se puede describir como un empaquetamiento hexagonal de aniones, donde cada ion de  $Fe^{3+}$  está rodeado por tres  $O^{2-}$  y tres  $OH^-$  para dar octaedros  $FeO_3(OH)_3$  (Cornell & Schwertmann, 2003). Los

octaedros forman cadenas dobles compartiendo los bordes paralelamente a la dirección (001). Estas cadenas están unidas a cadenas dobles adyacentes compartiendo esquinas, esta disposición de las cadenas dobles conduce finalmente a la simetría ortorrómbica. En la Figura 13 se puede ver la estructura de la goethita descrita como cadenas dobles de octaedros. Se sabe que en estas cadenas dobles los oxígenos pueden tener tres distintas coordinaciones: sencilla ( $\equiv FeO$ ), doble ( $\equiv Fe_2O$ ) y triple ( $\equiv Fe_3O$ ), los cuales pueden tener distintas reactividades y se muestran en la Figura 13 (H. Liu et al., 2014).

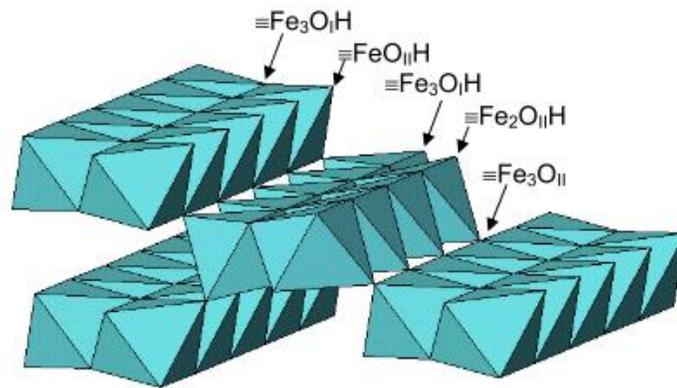


Figura 13. Disposición de las cadenas dobles de octaedros en goethita con grupos superficiales mono, doble y triplemente coordinados (T. Hiemstra, 2010).

Las propiedades de la goethita y de los óxidos de hierro pueden verse influidas por la morfología del cristal y el tamaño del cristal, es por lo que se han realizado numerosos estudios para resolver la morfología de los compuestos sintéticos y naturales con gran detalle. Aunque la goethita muestra una variedad de formas y tamaños, esencialmente los cristales de goethita son aciculares y pueden variar en longitud, desde unas pocas decenas de nm hasta varias micras. Dichos tamaños producen goethita con un área superficial específica alta, que varía de 10 a  $153 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Atkinson, R.J., Posner, A.M. and Quirk, 1967; Kosmulski et al., 2004; Strauss, Brümmer, & Barrow, 1997) dependiendo del entorno de transformación o de las condiciones sintéticas (Tabla 2).

Tabla 2. Recopilación de algunos valores de ASE y P.Z.N.P.C., para diferentes goethitas.

$ASE_{BET} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	P. Z. N. P. C.	Referencia
15	8.2	(Tipping, 1981)
70.9	7.55	(Atkinson et al., 1967)
45	8.9	(van Geen, Robertson, & Leckie, 1994)
70	8.9	(Villalobos & Leckie, 2001)
153	7.5	(Juang & Wu, 2002)
40	9.4	(Kosmulski, Saneluta, & Mączka, 2003)
43 y 86	9.1	(Mendoza-Flores, 2019)
13*	-	(Jacobson & Fan, 2019)

\*Goethita natural.

La estructura y reactividad de la goethita se ha investigado extensamente usando diversas técnicas directas e indirectas como IR, análisis térmico, microscopía, teoría funcional de densidad (DFT) y otros modelos de adsorción (Boily, Lützenkirchen, Balmès, Beattie, & Sjöberg, 2001; Rustad & Boily, 2010; Villalobos, Trotz, & Leckie, 2003) Todas sus propiedades fisicoquímicas implican que la goethita tiene un gran potencial como adsorbente o catalizador debido a su gran área y sitios superficiales reactivos. En las últimas décadas, se ha documentado que la goethita desempeña un papel crucial en la regulación de la movilidad y la transformación de especies en varias partes del ecosistema y su transporte entre estas partes. Los grupos internos y los grupos funcionales superficiales de la goethita dan como resultado el potencial de una fuerte afinidad y alta reactividad. Además, se ha postulado que no sólo las áreas superficiales específicas, sino también el número de grupos hidroxilo (es decir, sitios de adsorción efectivos) en la goethita influyen en la capacidad de adsorción de la misma (Liu et al., 2013, citado en H. Liu et al., 2014).

Se ha observado en goethitas sintéticas que los planos superficiales que determinan la configuración y densidad de sitios superficiales  $\equiv FeOH$ , son los (101) y (210) (Boily, 2012). Mediante análisis microscópicos, se ha determinado que el plano (101) que corre en paralelo al eje más largo de los cristales es el que predomina y las terminaciones de las cadenas se unen por planos (210). El análisis de los planos en cristales de goethita de diferentes tamaños ha permitido concluir que la contribución de los planos es función del tamaño de los cristales, a medida que aumenta el tamaño se encuentra una mayor variedad

de planos superficiales. Adicionalmente, se sabe que cada plano superficial tiene diferente densidad de sitios superficiales (Villalobos, Cheney, & Alcaraz-Cienfuegos, 2009).

Es por eso que la densidad de sitios superficiales ha sido ampliamente estudiado (Salazar-Camacho & Villalobos, 2010; Villalobos et al., 2009; Villalobos & Pérez-Gallegos, 2008; Villalobos et al., 2003). Estos estudios han aportado información relevante, por ejemplo, informaron de la existencia de una relación inversa entre la capacidad de sorción de protones y carbonato (normalizada por área), y el ASE de tres preparaciones distintas de goethitas sintéticas, lo que se explicó asumiendo una densidad de sitios reactivos variable en una relación directa a la capacidad de adsorción de carbonato por sitio. También aportaron evidencia de un comportamiento anómalo entre la reactividad de la goethita y su ASE, lo cual explicaron usando la capacidad de adsorción y no la afinidad de adsorción.

Para dar una explicación a las anomalías encontradas, Villalobos et al. (2009) propusieron un modelo simplificado de la distribución de planos cristalinos para diferentes preparaciones de goethita, que, en combinación con datos de adsorción máxima de cromato, permitieron un análisis cristalográfico de la densidad de sitios. La diferencia entre este nuevo modelo y los modelos cristalográficos anteriores de la goethita, radica en que en éstos se ignoraba la contribución de los planos de los extremos en la extensión de la cara principal, es decir, se ignoraba la rugosidad de los cristales y de esta manera, se subestimaba la densidad de sitios reactivos en la goethita (Figura 14). El modelo sugería que la goethita de alta ASE se describía por una combinación de las caras (101) y (001) con sitios reactivos monocoordinados y tricoordinados, mientras que para la goethita de baja ASE se requería la adición de las caras (010) y/o (210) con sitios reactivos monocoordinados y bicoordinados.

Aún con este modelo y los estudios previos, el comportamiento anómalo al realizar experimentos de adsorción con goethita sintética, es decir, que las partículas más grandes exhibían mayor adsorción que las más pequeñas al normalizar los datos de adsorción por  $ASE_{BET}$ , no ha podido explicarse por completo. Este comportamiento anómalo ocurre a pesar de que aparentemente la forma de las partículas de goethita se mantiene inalterada para cada tamaño, es decir que va en contra de la descripción termodinámica del comportamiento de adsorción de la goethita.

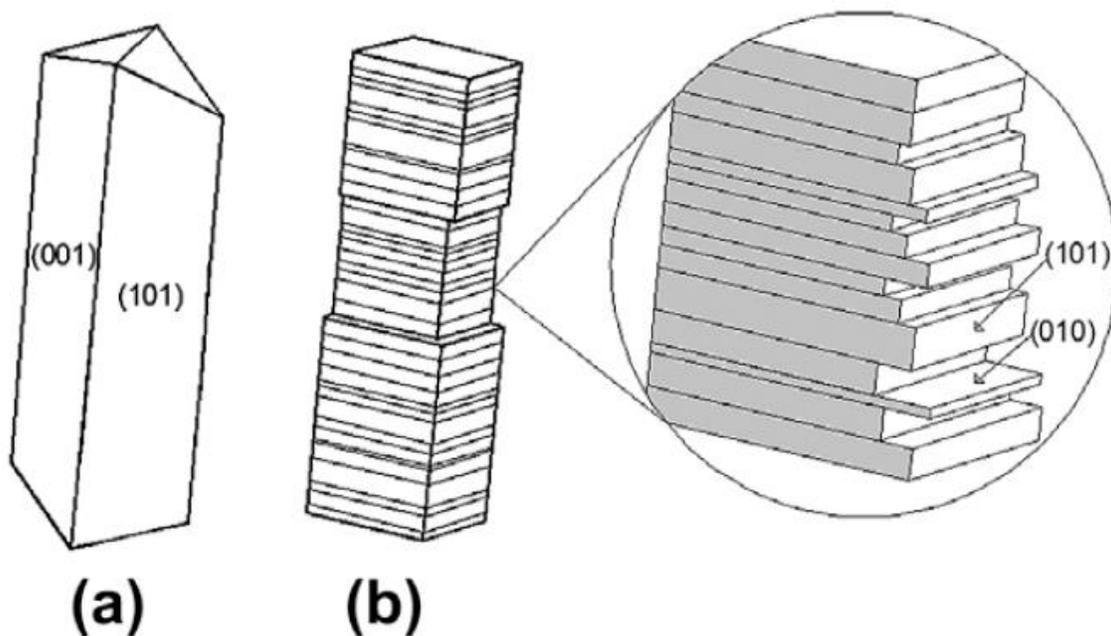


Figura 14. Modelo simplificado de la distribución de caras en a) una goethita de alta ASE y b) una goethita de baja ASE (Salazar-Camacho & Villalobos, 2010).

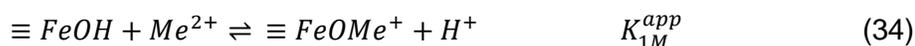
Rubasinghege, Kyei, Scherer, & Grassian (2012) sugirieron una explicación cualitativa a este fenómeno, argumentando que las partículas de goethita manométricas son más propensas a agregarse que las partículas micrométricas cuando se encuentran en suspensiones acuosas, resultando en una gran oclusión de la superficie. Partiendo de esta explicación, tampoco es claro si las partículas secas, a partir de las cuales se mide el  $ASE_{BET}$  mostrarán un comportamiento de agregación incluso mayor, afectando así la capacidad de adsorción.

Las investigaciones de Livi et al. (2017) proporcionaron una visión más amplia del comportamiento de adsorción de diferentes preparaciones de goethita sintética. Ya que determinaron directamente, mediante técnicas de microscopía electrónica avanzada, los posibles efectos de muchos parámetros como tamaño, forma, hábito cristalino, estructura superficial, gravedad específica y estado de agregación, de partículas de goethita que difieren considerablemente en tamaño cristalino, para medir las contribuciones que estos parámetros tienen en la reactividad. Los resultados obtenidos en este estudio explican considerablemente la capacidad de adsorción mayor de la goethita más grande (baja ASE) y pone en evidencia la necesidad de estudiar a escala microscópica la superficie del mineral antes de predecir sus procesos de adsorción. Este modelo consideró a las goethitas

mayores a  $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  como ideales, compuestas de un 86 % de plano (101) y 14% de plano (210). Para las goethitas con ASE  $< 80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  se consideró que presentan un aumento progresivo en la proporción de los planos (010)/(101), ya que la cara (010) muestra una mayor densidad de sitios del grupo  $\equiv \text{FeOH}$ .

### Sorción de cationes en goethita

Las reacciones de complejación superficial para la sorción de cationes en óxidos metálicos (como la goethita) implican típicamente la liberación de protones de la superficie y la formación de enlaces con átomos de oxígeno en la superficie. Ejemplos de reacciones que pueden describir la sorción de cationes son:



donde  $\text{Me}^{2+}$  representa un catión divalente hipotético. Como se indica en la ecuación 31, la sorción de cationes depende del pH, ya que la disociación de protones generalmente está involucrada. Normalmente se observa que los contornos de sorción vs pH son bastante pronunciados, y que, en general los datos de sorción de cationes pueden modelarse con uno o dos tipos de especies superficiales (Mathur & Dzombak, 2006).

A altas concentraciones, tanto los cationes como los aniones pueden sorberse mediante precipitación superficial y el modelo puede extenderse para incluir este mecanismo de sorción. La precipitación superficial sólo es importante para concentraciones de sorbato muy grandes y, por lo tanto, no es necesario considerarla en la mayoría de los casos.

Existen muchos estudios que muestran la capacidad de la goethita para adsorber cationes, a partir de los cuales se ha propuesto una alta afinidad de los cationes por la goethita, a pesar de que la goethita está predominantemente cargada positivamente en la mayor parte de la escala de pH.

### Adsorción de Zn en goethita

El mecanismo de sorción de Zn(II) en óxidos de hierro ha sido estudiado por diversos autores (Barrow, Bowden, Posner, & Quirkw, 1981; Bekényiová et al., 2015; Kosmulski et al., 2003; Lee & Anderson, 2005; J. Liu et al., 2016; Padmanabham, 1983; Rodda,

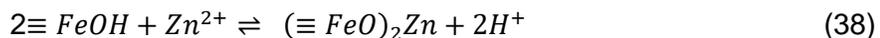
Johnson, & Wells, 1996; Schlegel et al., 1997; Trivedi, Axe, & Tyson, 2001; Trivedi et al., 2004; Vodyanitskii, 2006; Waychunas, Fuller, & Davis, 2002; Xu, Axe, Yee, & Dyer, 2006; Zorawar, Chris, & James, 1995), algunos particularmente en goethita. Algunos de estos autores han propuesto modelos termodinámicos para describir dicho mecanismo. En algunos estudios han echado mano de información espectroscópica, diferentes modelos empíricos y mecanicistas, programas computacionales, etc. Para considerar la estructura del adsorbente, los sitios superficiales reactivos, así como la especiación del adsorbato y obtener una descripción más detallada del sistema Zn(II)-goethita (GOE-Zn(II)). Algunos ejemplos se mencionan a continuación.

Mathur en 1995 (citado en Mathur & Dzom 2006) propuso que la adsorción de Zn(II) en goethita se lleva a cabo mediante dos reacciones de complejación superficial, con su respectiva constante de equilibrio (ecs. 33 y 34).



Kooner, Cox, & Smoot (1995) coinciden en que en el sistema GOE-Zn(II) se forma el complejo superficial descrito en la ecuación 36, pero determinan que el  $\log K_1$  tiene un valor promedio de 0.48. Estos trabajos son muy antiguos y no incluyen información adicional (espectroscópica o computacional de modelos moleculares) para proponer dichos complejos.

Con apoyo de información espectroscópica (XAS), Xu et al. (2006) modelaron con éxito contornos de adsorción vs pH e isothermas, proponiendo un complejo bidentado mononuclear.



En este estudio se consideraron dos tipos de sitios superficiales reactivos, uno de baja afinidad y otro de alta afinidad, por lo que al modelar los datos de adsorción se determinó un conjunto de datos,  $\log K_L$  y  $\log K_H$ , respectivamente. Los valores determinados fueron  $\log K_L = -3.92$  y  $\log K_H = 2.14$ .

Los valores de las constantes determinados por los diferentes autores no son comparables debido a diferencias significativas en la fuerza iónica, la concentración de los iones

metálicos, el área superficial y la concentración de goethita, y el modelo específico utilizado, pero pueden dar un panorama general de la complejación superficial del Zn en goethita, y un punto de partida para modelar los datos de adsorción obtenidos en este trabajo.

## **Métodos y técnicas de análisis instrumental**

### **Medición del Área superficial específica BET**

La medición de las propiedades superficiales es cada vez más importante para una amplia gama de materiales. Una de las propiedades fundamentales es el área superficial, ya que es el medio a través del cual un sólido interactúa con su entorno, especialmente líquidos y gases. El área superficial de un material sólido se determina típicamente por el llamado método Brunauer–Emmet–Teller (BET) mediante la adsorción física de un gas en la superficie del sólido seco y calculando la cantidad de gas adsorbato correspondiente a una monocapa en la superficie.

El área superficial específica BET es un valor determinado empíricamente (Brunauer et al., 1938; citado en Naderi, 2015). El área superficial específica se define como el área superficial (total) de un cristal o polvo mineral dividido entre la masa de la muestra. Es importante tener en cuenta que el área superficial específica, puede variar dependiendo de la forma cristalográfica y del tamaño de grano del material de muestra. El gas utilizado puede ser  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $Kr$  o vapor de agua, a una temperatura cercana a 77 K. La adsorción física del gas resulta de las fuerzas de van der Waals, relativamente débiles, entre los átomos o moléculas de gas y la superficie del sólido. Antes de la adsorción del gas, la muestra debe ser desgasificada para asegurar que no se encuentra ninguna especie adsorbida sobre la superficie (incluyendo agua). Para esto, es común someter la muestra a alto vacío y elevar la temperatura para inducir la desorción de cualquier especie adsorbida.

### **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen que puede proporcionar información del tamaño, la textura, la morfología y la composición química de la muestra. Para lograrlo, el equipo cuenta con un filamento que genera un haz de electrones que se incide sobre la muestra, estos electrones son llamados electrones incidentes (EI). Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se generan dos tipos de señales: los electrones Secundarios (SE) y los electrones retrodispersados (BSE). Cada una de esas señales brinda información diferente acerca de la muestra, dado que se generan a partir de procesos diferentes (Figura 15).

Los electrones secundarios se generan por la colisión de los electrones incidentes con los átomos superficiales de la muestra, son electrones de baja energía que proporcionan información de la morfología de la muestra (información topográfica). Los electrones retrodispersados son aquellos que alcanzan a viajar mucho más al interior de la muestra y, aunque no choquen con ningún átomo, proporcionan información acerca de la composición química de la muestra.

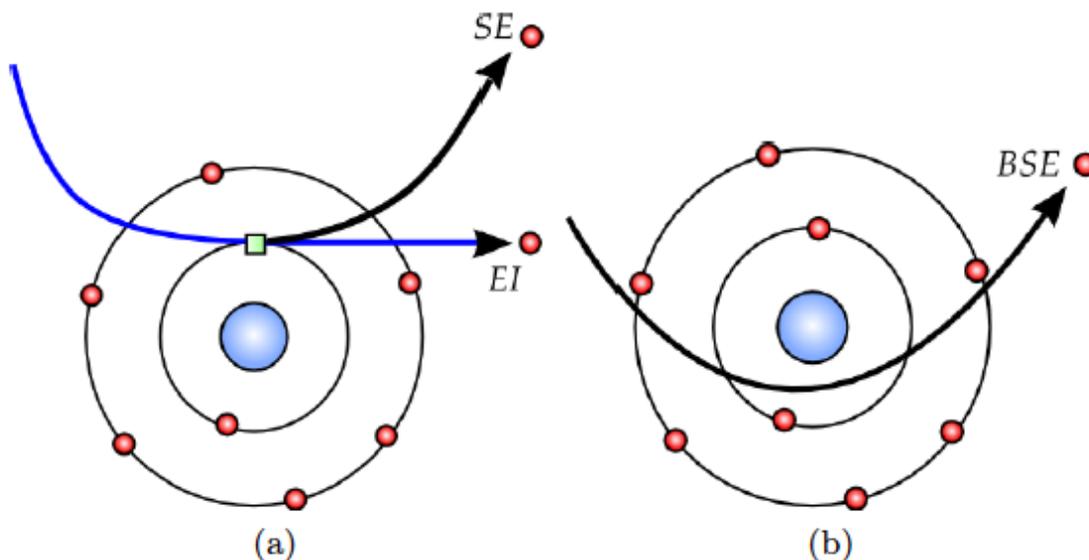


Figura 15. Generación de electrones en microscopía electrónica de barrido. (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados (Clavijo, 2013).

### **Polarografía diferencial de pulsos**

La polarografía es una variación de la voltamperometría, en la que se utiliza como electrodo de trabajo un electrodo de gota de mercurio, útil por su amplio intervalo catódico y su superficie renovable. La técnica clásica fue inventada por J. Heyrovsky en 1922. La polarografía es ampliamente utilizada en análisis químico porque permite conocer la concentración de una especie electroactiva obteniendo curvas de corriente-potencial, conocidas como polarogramas. En términos generales, un polarograma se obtiene al aplicar a una celda electroquímica un potencial que va incrementando de forma continua, mientras se hace el barrido de potencial la corriente es monitoreada y registrada.

Cuando las concentraciones del elemento a determinar son muy bajas, a niveles traza, los métodos polarográficos modernos, como la polarografía diferencial de pulsos (DPP) utilizando un electrodo de gota de mercurio clásico (DME), un electrodo de caída de mercurio

estático (SMDE) o un electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE) son adecuados. La DPP fue diseñada para minimizar el aporte de la corriente capacitiva aumentando así la sensibilidad, consiste en aplicar 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, antes de la aplicación del pulso y casi al final del pulso (un instante antes de que caiga la gota). La diferencia de corrientes se registra contra el potencial y el resultado es una curva gaussiana cuya altura es proporcional a la concentración del analito (Figura 16). El potencial máximo puede ser usado para identificar a la especie, pues ocurre cerca de su potencial de reducción media onda.

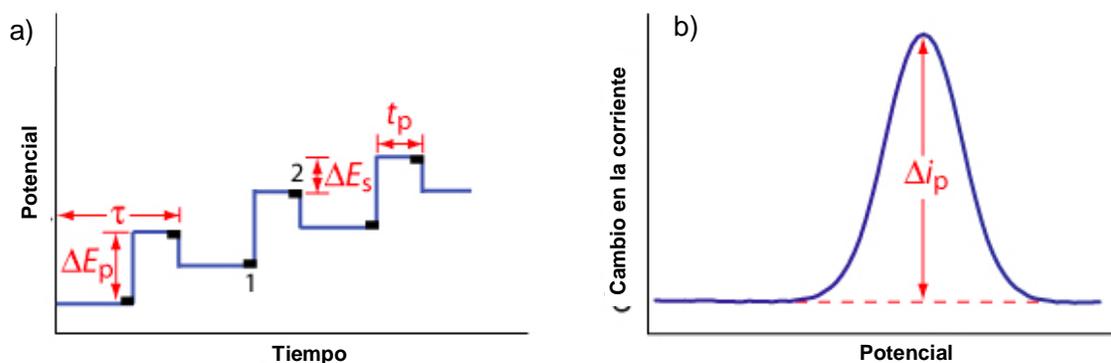


Figura 16. (a) Programa de perturbación aplicado en polarografía diferencial de pulsos (b) polarograma obtenido por DPP (Harvey, 2013).

## Metodología experimental

### Materiales y reactivos

Durante todos los procedimientos experimentales se utilizaron botes de polietileno de alta densidad (Nalgene®) en lugar de recipientes de cristal, para evitar contaminación por silicatos y adsorción de especies en estudio. Para asegurar que los recipientes utilizados estuvieran libres de contaminantes, éstos fueron previamente lavados con HYCLIN-PLUS® libre de fosfatos y enjuagados con agua destilada, posteriormente se sumergieron en un baño ácido (HCl al 10 %) durante 24 horas, y finalmente enjuagados tres veces con agua destilada y tres veces más con agua ultrapura de tipo I (Milli-Q,  $0.056 \mu S \cdot cm^{-1}$ ).

Todos los reactivos utilizados en este trabajo se enlistan a continuación y son reactivos de grado analítico o de mayor pureza.

Tabla 3. Reactivos utilizados en la síntesis de goethita

Reactivo	Marca	Características
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Sigma-Aldrich	$\geq 98 \%$
$NaOH$	J.T. Baker	$\geq 98 \%$
Agua ultrapura	Milli-Q (MQ)	$0.056 \mu S \cdot cm^{-1}$

Tabla 4. Reactivos utilizados en los contornos de adsorción de Zn(II) en goethita

Reactivo	Marca	Características
$NaNO_3$	Meyer	99 %
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	98 %
$HNO_3$	J. T. Baker	65.2 %
$NaOH$	J. T. Baker	98 %
Estándar de Zn	High Purity Standards	$1\ 000 \mu g \cdot mL^{-1}$
Disolución amortiguadora pH=4	J. T. Baker	Biftalato de potasio
Disolución amortiguadora pH=7	J. T. Baker	Fosfato de sodio y potasio
Goethitas de diferente ASE	Síntesis propia	43, 56, 76 y $95 m^2 \cdot g^{-1}$
Agua ultrapura	Milli-Q (MQ)	$0.056 \mu S \cdot cm^{-1}$

Para la síntesis de goethitas, fue necesario asegurar que el agua MQ estuviera libre de  $CO_2$  disuelto, por lo que previo a su utilización, fue hervida durante una hora y posteriormente burbujeada con  $N_2$  (Infra, > 99.9 %) durante 24 horas.

## Equipos

Los equipos utilizados en este trabajo se enlistan a continuación

- Balanza analítica, marca OHAUS, modelo Pa114 con  $d=0.0001$  g.
- Balanza analítica, marca OHAUS, modelo xxx con  $d=0.01$  g.
- Potenciómetro, marca Denver Instrument, modelo Ultrabasic UB 10.
- Micropipetas de diferentes volúmenes, marca BRAND.
- Micropipeta de 10 mL, marca Eppendorf.
- Equipo polarográfico, marca Metrohm, modelo 797 VA Computrace.
- Agitador ecuatorial.
- Parrilla de agitación.
- Liofilizadora, marca OPERON, modelo Freeze Dryer -55 °C.
- Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental ESEM FEI-QUANTA 200.
- Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental ESEM FEI-QUANTA 250.

## Síntesis de goethitas con diferente ASE

La síntesis de goethita se llevó a cabo utilizando el método propuesto por Atkinson (1967) y modificado por Villacís-García (2015), para controlar el tamaño de partícula. Se sintetizaron cuatro goethitas, una de baja ASE ( $\approx 40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), una de alta ASE ( $> 85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y dos de ASE intermedia ( $\approx 75$  y  $\approx 55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

A continuación, se describe detalladamente el procedimiento utilizado para la síntesis de las cuatro goethitas. En un bote de Nalgene® de 4 L, se colocaron 50 g de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y 825 g de agua MQ, y se obtuvo una disolución homogénea. Por separado, en un bote de Nalgene® de 0.5 L se preparó una disolución de  $NaOH$   $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Ambas disoluciones se mantuvieron bajo un flujo intenso de  $N_2$ , para evitar que el  $CO_2$  del ambiente se disolviera e interfiriera en la síntesis.

La disolución de  $NaOH$  se adicionó a la disolución de  $Fe(NO_3)_3$ , a diferentes velocidades, que se muestran en la Tabla 5, manteniendo la mezcla de reacción en agitación constante por 30 minutos. Durante la adición de  $NaOH$  y la agitación de la mezcla se mantuvo el flujo intenso de  $N_2$ .

Tabla 5. Condiciones de reacción para la síntesis de las cuatro diferentes goethitas.

<b>Velocidad de adición de <math>NaOH</math></b> [ $mL \cdot min^{-1}$ ]	<b>Agitación.</b> [ $rpm$ ]	<b>Área superficial específica</b> [ $m^2 \cdot g^{-1}$ ]
Inmediata	60	43
12	200	56
8	200	76
1	200	95

Una vez terminada la agitación, la mezcla de reacción se colocó en el horno a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 24 horas, para su añejamiento. Posteriormente, por decantación se redujo significativamente la cantidad de sobrenadante de la mezcla de reacción, dejando el precipitado en una suspensión muy concentrada. La suspensión, se colocó en membranas tubulares de celulosa para dializarlo con agua MQ. La diálisis se llevó a cabo durante varios días (cambiando el agua MQ cada día), hasta que la conductividad del agua fue  $\leq 10\ \mu S \cdot cm^{-1}$ . Finalmente, el precipitado fue colocado en botes de Nalgene® de  $100\ mL$  y liofilizado durante 72 horas a  $18\ mmTorr$  y  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **Determinación del ASE por el método de BET (Brunauer, Emmett y Teller)**

Para determinar el ASE de cada una de las goethitas en seco se utilizó el método de BET en un Quantachrome Autosorb 1. Por separado, se dispersaron  $250\ mg$  de goethita seca (liofilizada) y se colocaron en celdas de  $9\ mm$ , donde se degasificaron a  $105\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas para remover por completo el agua adsorbida. Una vez realizado este procedimiento, fueron programadas isothermas de adsorción de  $N_2$ . Con los datos recolectados y un ajuste de mínimos cuadrados no lineal, se calculó el ASE.

El área superficial en suspensión acuosa, que es diferente a la determinada por el método de BET, fue obtenida a través de la técnica cryo-TEM en colaboración con el Dr. Kenneth Livi de la Universidad Johns Hopkins en Baltimore, USA. Dicha área sólo ha sido determinada para las goethitas de alta y baja ASE (Livi et al., 2017).

### **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Se montó la muestra de dos formas: sobre un barril de aluminio con cinta de carbón se dispersó un poco de la muestra sólida de goethita y se introdujo a un microscopio ambiental ESEM FEI-QUANTA 200. Donde se realizó un análisis químico en un agregado relativamente grande de cristales de goethita.

Otra muestra se preparó “diluyendo” una cantidad muy pequeña de goethita en agua y depositando una gota sobre una rejilla de carbón, utilizada en microscopía electrónica de transmisión. Las muestras preparadas de esta manera se introdujeron en el portamuestras de un microscopio ambiental ESEM FEI-QUANTA 250, en el que se observaron los cristales de goethita mucho más dispersos.

### **Contornos de adsorción de Zn(II) en goethita**

Se estudió el sistema de interacción binario GOE-  $Zn(II)$  y en este apartado se describe cómo se llevó a cabo dicho estudio. Todas las suspensiones y disoluciones se prepararon gravimétricamente, para minimizar el error experimental.

### **Cálculos de especiación química con MINEQL+**

MINEQL® se ejecutó como un sistema abierto y uno cerrado sin transferencia de  $CO_2$  con la atmósfera para estimar la especiación química del  $Zn(II)$  a dos concentraciones totales de  $Zn^{2+}$ . No se permitieron fases sólidas en los cálculos, para no involucrar equilibrios de solubilidad en los sistemas.

### **Preparación de las suspensiones del sistema GOE- $Zn(II)$**

Cada contorno de adsorción vs pH, consta de 11 puntos. Cada punto corresponde a una suspensión. Se prepararon 50 g de cada suspensión, en botes de Nalgene® de 60 mL, con una concentración de sólido de  $1 g \cdot L^{-1}$  de goethita. Para cada goethita se realizaron dos contornos de adsorción, cada uno con diferente concentración total de  $Zn(II)$ ,  $1 \times 10^{-4} 0.1 mol \cdot L^{-1}$  y  $6 \times 10^{-4} 0.1 mol \cdot L^{-1}$ , respectivamente. A cada suspensión se le agregó la cantidad correspondiente de un estándar de  $Zn(NO_3)_2 0.1 mol \cdot L^{-1}$ , y de agua MQ para obtener la concentración de  $Zn(II)$  total deseada. Además, en cada suspensión la fuerza iónica (FI) fue fijada con  $NaNO_3$ , en  $0.01 mol \cdot L^{-1}$ .

El intervalo de pH utilizado fue de 4 a 7, elegido de acuerdo con la especiación química del  $Zn(II)$  mencionada anteriormente. A cada suspensión se le asignó un valor de pH dentro de este intervalo y para ajustarlo se utilizaron disoluciones de  $HNO_3$  y  $NaOH$ . El pH de cada suspensión se ajustó cada 8 horas, durante varios días hasta que el sistema alcanzó el equilibrio (el valor de pH no variaba más de 0.05 unidades). Entre cada ajuste de pH las suspensiones se mantuvieron en agitación ecuatorial a 140 *rpm*.

Una vez alcanzado el equilibrio en cada suspensión, se tomó una alícuota de aproximadamente 30 mL de cada una y se filtró utilizando una membrana de celulosa Millipore® de 0.05  $\mu m$ . Cada filtrado se acidificó agregando 150  $\mu L$  de  $HNO_3$  concentrado, para almacenar hasta su análisis.

Cada uno de los contornos vs pH se realizó por duplicado para asegurar su reproducibilidad.

### **Determinación de Zn(II) adsorbido**

La determinación de la concentración de  $Zn(II)$  adsorbido se realizó indirectamente, cuantificando mediante la técnica de polarografía diferencial de pulsos, la concentración total de  $Zn(II)$  en cada uno de los filtrados. Y así, por diferencia de la concentración inicial añadida, conocer la concentración de  $Zn(II)$  que fue adsorbida. Se construyó una curva de calibración con estándares y posteriormente por interpolación se determinó la concentración de  $Zn(II)$  en cada muestra.

### **Curvas de calibración**

Se prepararon disoluciones de concentración bien conocida de  $Zn(II)$ , a partir de un estándar de  $Zn^{2+}$  en  $HNO_3$  (High Purity Standard) y éstas se utilizaron para trazar una curva de calibración en la que la corriente de pico  $i_{pc}$ , obtenida para cada disolución, pudo ser representada como una respuesta lineal de la concentración de  $Zn(II)$ .

Mediante un ajuste lineal de mínimos cuadrados, fue posible obtener una ecuación para describir dicha curva, y por interpolación se determinó la concentración de  $Zn(II)$  en cada uno de los filtrados.

## Sistema electroquímico

Los análisis electroquímicos realizados en el polarógrafo se llevaron a cabo utilizando el software 797 VA Computrace 1.3.1.

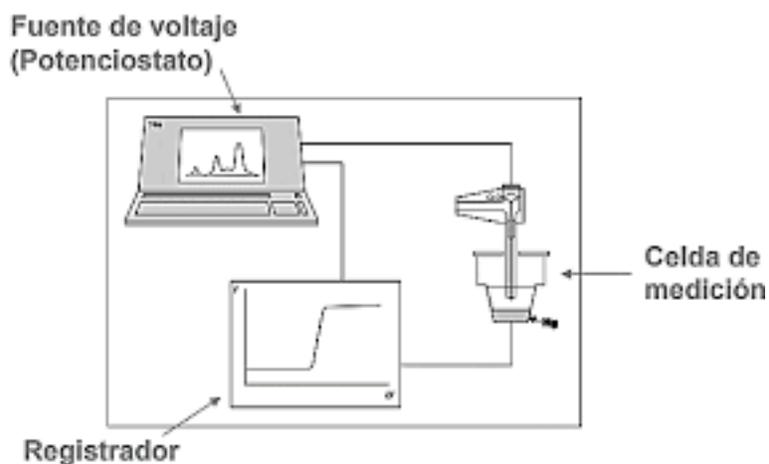


Figura 17. Esquema del sistema electroquímico utilizado para el análisis de las concentraciones de Zn(II).

Tabla 6. Parámetros experimentales del método electroquímico utilizado.

Técnica	Voltamperometría diferencial de pulsos
Potencial inicial ( $V$ vs $Ag/AgCl$ )	-0.88
Potencial final ( $V$ vs $Ag/AgCl$ )	-1.13
Velocidad de barrido ( $V \cdot s^{-1}$ )	0.02
Amplitud de pulso ( $V$ )	0.05
Tiempo de pulso ( $s$ )	0.04
$E_{Zn/Zn^{2+}}^{1/2}$ ( $V$ vs $Ag/AgCl$ )	-0.98

Para el análisis de las muestras se utilizó una celda de 100 mL y en la Figura 18 se esquematiza el sistema de electrodos utilizado.

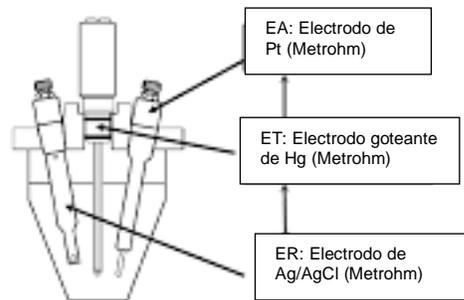


Figura 18. Esquema del sistema de electrodos utilizado en la medición polarográfica.

EA=electrodo auxiliar; ET=electrodo de trabajo y ER=Electrodo de referencia.

### Modelaciones termodinámicas (MUSIC) y optimización de constantes de afinidad en ECOSAT

Para realizar las modelaciones termodinámicas de los contornos de adsorción vs pH, del sistema GOE-  $Zn(II)$ , el programa ECOSAT utiliza el modelo de complejación superficial termodinámico, MUSIC (Multi-Site Complexation), el cual utiliza constantes superficiales de acidez, de complejación de electrolitos, y densidades de sitios fijos, definidos con anterioridad (Mendoza-Flores, 2019), y mediante un proceso iterativo se optimizó un conjunto de constantes para los complejos superficiales del sistema GOE-  $Zn(II)$ , que se ajustaran correctamente con los datos experimentales. Para proponer el tipo de complejos superficiales de  $Zn(II)$  en las reacciones definidas se tomó en cuenta la información espectroscópica existente para este sistema (o uno similar con  $Zn(II)$  y ferrihidrita).

El procedimiento detallado para utilizar el programa ECOSAT es descrito por Mendoza-Flores (2019). Y en resumen consiste en:

1. Crear un archivo con extensión .eco en el software ECOSAT que incluye:
  - Componentes:  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Na^+$ ,  $NO_3^-$  y  $Zn^{2+}$ .
  - Especies: las posibles especies acuosas de los componentes y sus respectivas constantes.
  - Especies sólidas: goethita y parámetros de ésta como densidad de sitios, concentración, ASE,  $C_1$ ,  $C_2$  y modelo de complejación utilizado.
  - Complejos de superficie: Especies superficiales en cada uno de los sitios superficiales y sus respectivas constantes.

2. Incluir en ECOSAT un archivo con extensión .prn (creado en Excel) que incluye el pH, la fuerza iónica y la concentración total del adsorbato.
3. Ejecutar ECOSAT, el cual crea un archivo de salida con nombre OUTMAN.dat, que incluye datos previamente seleccionados, que pueden ser:
  - pH.
  - Concentración de las especies adsorbidas en diferentes unidades.
  - Coeficientes de carga en cada plano.
4. Establecer en ECOSAT los parámetros del modelo que serán ajustables al ejecutar el complemento FIT y su ubicación en el archivo OUTMAN.dat.
5. En FIT crear un archivo .def en el que se incluyen los valores iniciales de los parámetros ajustables, la definición del problema y el nombre de los archivos de salida y entrada para hacer el ajuste de los parámetros ajustables.
6. Crear un archivo .dat (en Excel) con los datos experimentales pH y concentración de Zn(II) adsorbido. El cual es utilizado por FIT para compararlo con los datos de la simulación hecha por ECOSAT.
7. Ejecutar FIT para que a través de un ajuste no lineal proporcione un valor optimizado de los parámetros ajustables.

## Resultados y análisis

### Síntesis de goethita

En este trabajo se sintetizaron cuatro goethitas con diferente ASE, por el método propuesto por Atkinson (1967) y modificado por Villacís-García et al. (2015), el cual ha sido probado con éxito en el grupo de investigación por ejemplo por Mendoza-Flores (2019) y Peña (2018), sabiendo que el parámetro experimental crucial para controlar el ASE de la goethita es la velocidad de adición del NaOH a la disolución de Fe(III), siendo inversamente proporcional al ASE. Las condiciones operativas de cada síntesis se detallan en la sección anterior. Al mezclar la disolución de NaOH con la disolución de Fe(III), se produce un aumento en el pH, lo que provoca la hidrólisis del hierro formando un precipitado rojo oscuro. Dicho precipitado corresponde al óxido de hierro conocido como ferrihidrita, el cual al ser colocado en la estufa durante 24 h a 60 °C, se añeja al producto termodinámicamente estable, y adquiere la coloración naranja oscura característica de la goethita.

Después de dializar y liofilizar los sólidos, se analizaron por el método Brunauer, Emmett y Teller (BET) para determinar el ASE de cada uno. Dichos análisis se llevaron a cabo en el ICAT de la UNAM. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Área superficial específica experimental de cada goethita determinada por el método BET.

<b>Velocidad adición <i>NaOH</i> [<math>mL \cdot min^{-1}</math>]</b>	<b>Área superficial específica [<math>m^2 \cdot g^{-1}</math>]</b>	<b>Rendimiento [%]</b>	<b>Identificador</b>
Inmediato	43	91.46	GOE43
12	56	99.26	GOE56
8	76	95.53	GOE76
1	95	93.04	GOE95

La goethita obtenida no se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), pues se ha demostrado innumerables veces que el producto obtenido bajo este procedimiento basado en el de Atkinson et al., (1967) siempre es goethita pura (Schwertmann and Cornell, 2000; Villacís-García et al., 2015).

Las goethitas de alta y baja ASE, fueron estudiadas ampliamente en nuestro grupo de investigación por diferentes técnicas de microscopía electrónica avanzada (Livi et al., 2017). Sin embargo, todavía están en proceso de análisis utilizando estas mismas técnicas, las goethitas de ASE intermedia ( $56$  y  $76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Adicionalmente, para aumentar el acervo de información de estas goethitas, en este trabajo se llevó a cabo un análisis microscopía electrónica de barrido.

En las Figuras 19 y 20, se presenta el análisis de la composición química de una muestra de GOE56 y una de GOE76, respectivamente, determinado por espectrometría de energía dispersiva de Rayos X (EDS), en un microscopio electrónico de barrido. En ambas figuras se puede notar que aparecen señales para Fe, O y C. El último debido a la cinta de carbón sobre la que se montó la muestra de goethita. En la esquina superior derecha de cada figura, se observa la micrografía del agregado de partículas de goethita sobre el que se realizó el análisis químico.

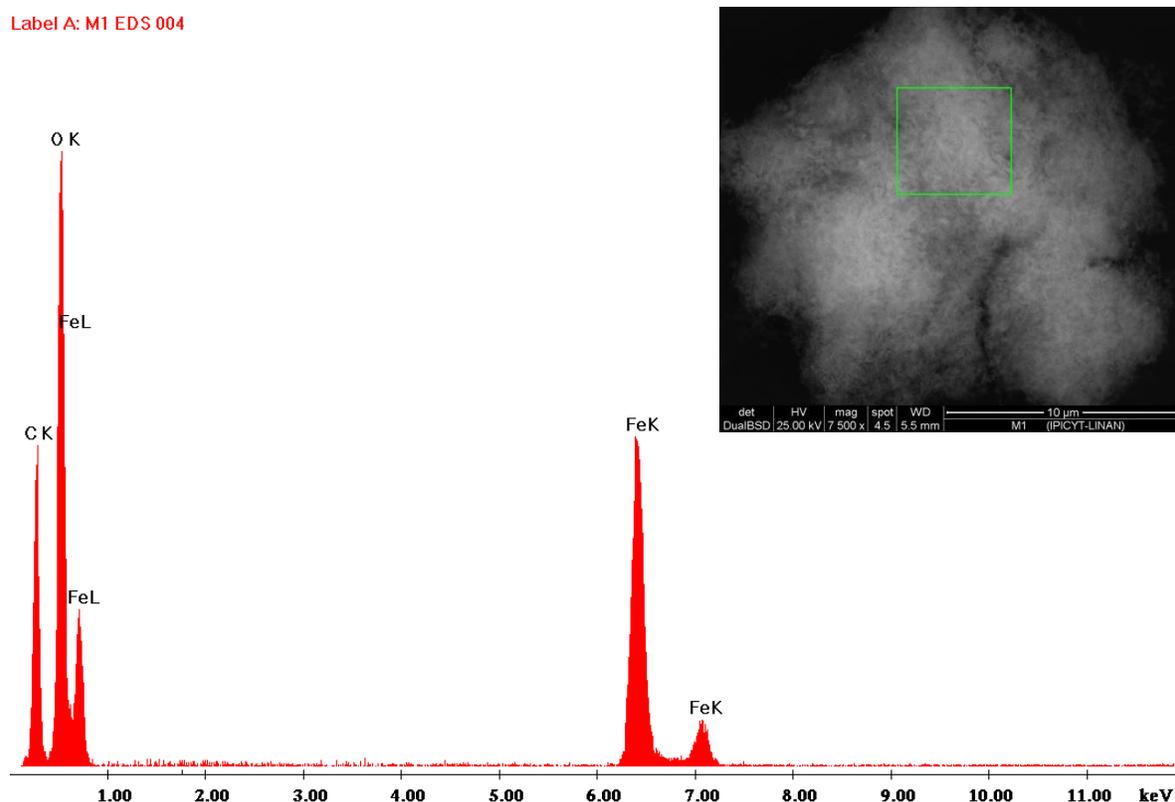


Figura 19. Composición química de la goethita de  $56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , por espectrometría de energía dispersiva de Rayos X (EDS).

Para observar las partículas de goethita con mayor resolución en un microscopio electrónico de barrido, las muestras se montaron como si fueran a analizarse en un microscopio de transmisión (TEM). En las micrografías de las goethitas de ASE intermedia (Figuras 21 y 22), se midieron las dimensiones de algunas de las partículas dispersadas sobre una rejilla de carbono.

Label A: M2 EDS 002

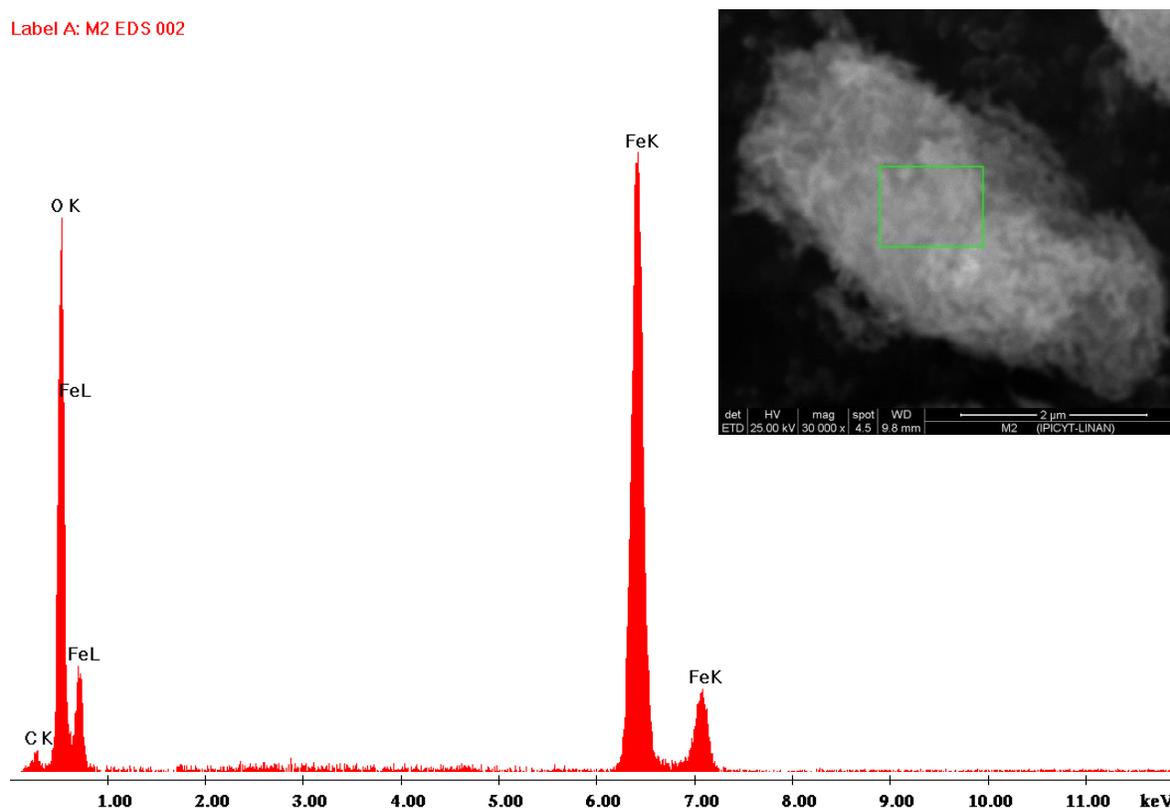


Figura 20. Composición química de la goethita de  $76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , por espectrometría de energía dispersiva de Rayos X (EDS).

En la Figura 21 se observa que las partículas de GOE56 tienen una longitud desde 397.5 nm hasta 433.7 nm, y el ancho de las partículas está entre 73.39 y 101.2 nm. Del mismo modo se midió el ancho y el largo de algunas partículas de GOE76, las cuales se muestran en la Figura 22, el largo de las partículas se encuentra entre 264 y 368 nm, y el ancho entre 32.18 y 69.7 nm. Aunque todas las medidas se encuentran en un intervalo relativamente amplio, se puede notar que de manera general las partículas de la GOE56 son más grandes que las de GOE76. Estos resultados son congruentes, pues se sabe que hay una relación inversa entre el área superficial específica y el tamaño de una partícula. Al analizar las micrografías es evidente que las partículas de goethita sintética tienen formas planas

similares a listones, sin embargo, no todas tienen el mismo tamaño ni exactamente la misma forma, por lo que no es posible determinar cuantitativamente la relación entre el tamaño y el área superficial específica, pero la información obtenida es suficiente para comprobar que existe tal relación cualitativa inversa.

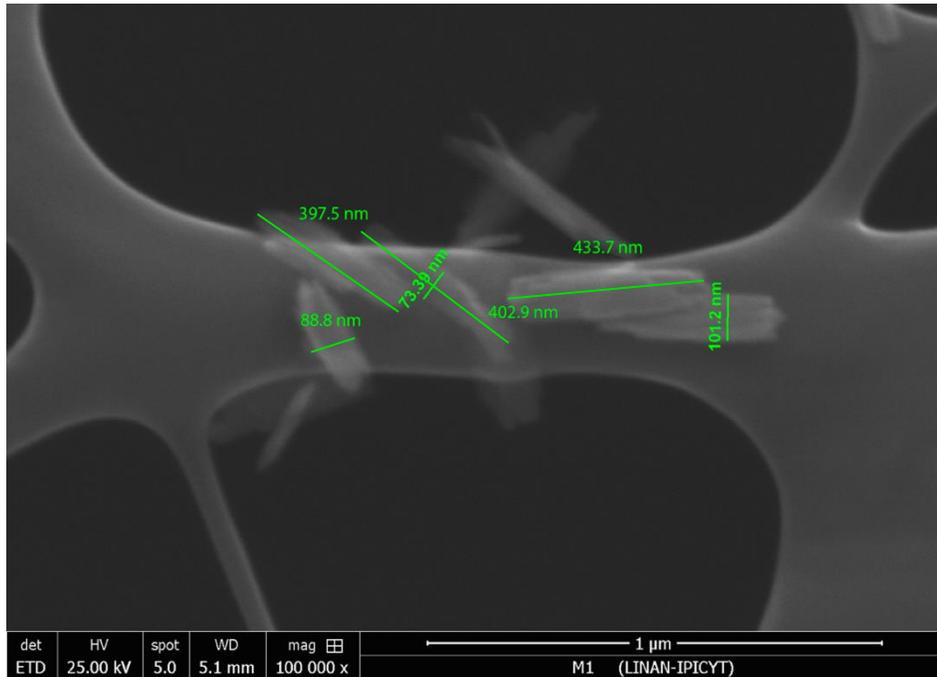


Figura 21. Micrografía por SEM de algunas partículas de GOE56.

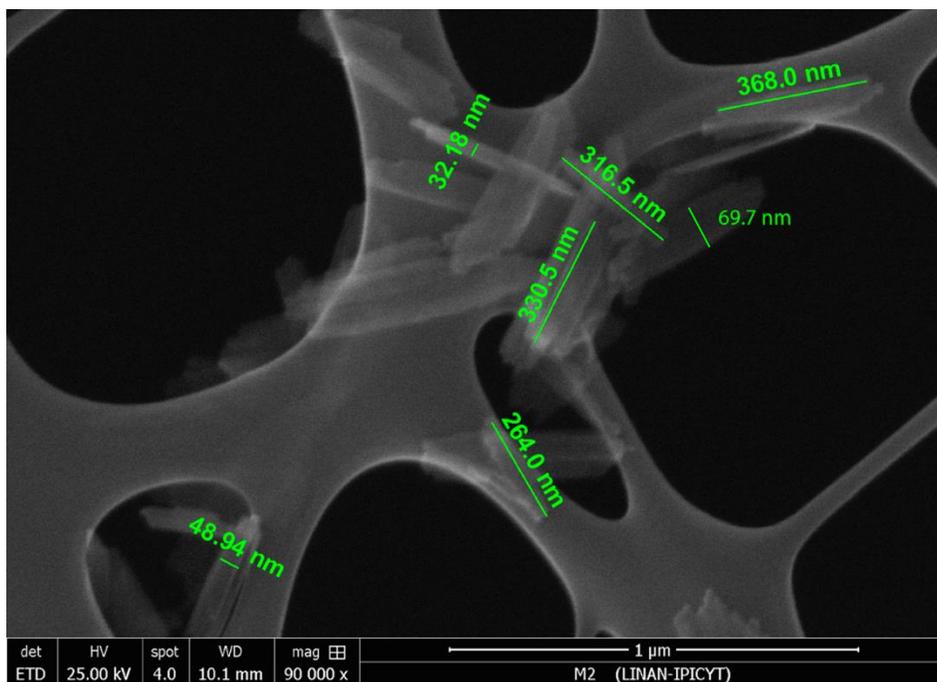


Figura 22. Micrografía por SEM de algunas partículas de GOE76.

## Contornos de adsorción de Zn(II) en goethita en función del pH

### Especiación química del Zn(II)

Antes de hacer los contornos de adsorción vs pH, del sistema binario GOE-Zn(II), se estudio la especiación química del Zn(II) acuoso a fin de establecer las condiciones experimentales de los estudios de adsorción. Para ello, se realizaron modelaciones de especiación geoquímica, utilizando el software MINEQL+ 5.0, con dos concentraciones iniciales de Zn(II)  $1 \times 10^{-4}$  y  $6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

En los diagramas de especiación se presenta el logaritmo de la concentración molar para las especies en disolución, mientras que para las especies sólidas se reporta el índice de saturación (IS), el cual brinda información sobre la estabilidad de un sólido a un determinado valor de pH. Cuando el IS de un sólido es igual a cero se puede interpretar que a ese valor de pH la precipitación de dicho sólido es posible por saturación.

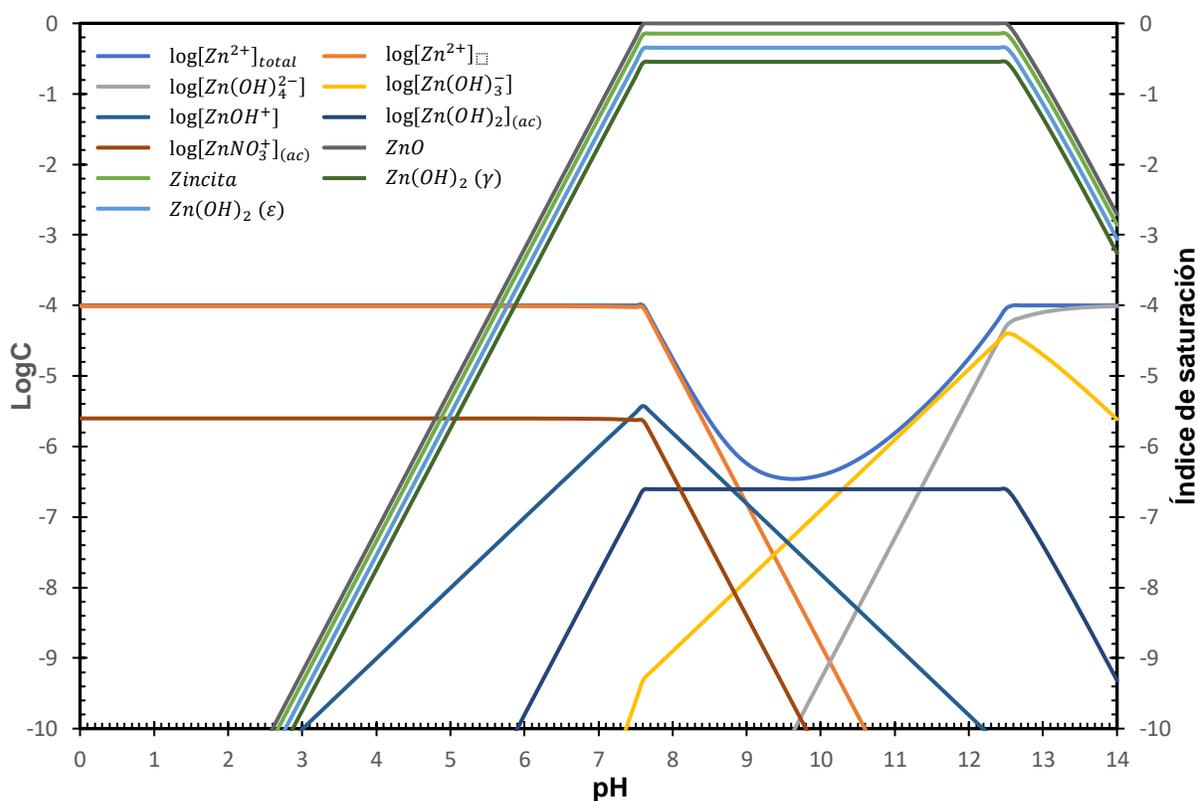


Figura 23. Diagrama de especiación geoquímica en función del pH.  $FI = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{NaNO}_3$ ),  $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para la interpretación dentro del diagrama se muestra la leyenda.

En la Figura 23 se muestra el diagrama de especiación geoquímica del Zn(II) a una concentración inicial de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , en un sistema cerrado a la atmósfera. De manera similar, en la Figura 24 se presenta el diagrama a la misma concentración en un sistema abierto a la atmósfera. Al comparar los dos diagramas se tomó la decisión de hacer los contornos de adsorción vs pH del sistema GOE-Zn(II) hasta pH 7 porque la especie predominante en este intervalo ( $0 < \text{pH} < 7$ ) es  $\text{Zn}^{2+}$ . Además, al analizar la especiación en ambos diagramas no hay diferencia significativa hasta un valor de pH de aproximadamente 7.5, arriba del cual el  $\text{ZnCO}_3$  sólido comienza a ser una especie relevante, por ello es posible trabajar en atmósfera abierta a temperatura ambiente. En adición, en trabajos anteriores (Balistrieri & Murray, 1982; Trivedi et al., 2001) se ha reportado que no hay evidencia espectroscópica de que las especies con carbonato afecten la adsorción de Zn en condiciones atmosféricas, ni han mostrado contribución estructural en dichos análisis.

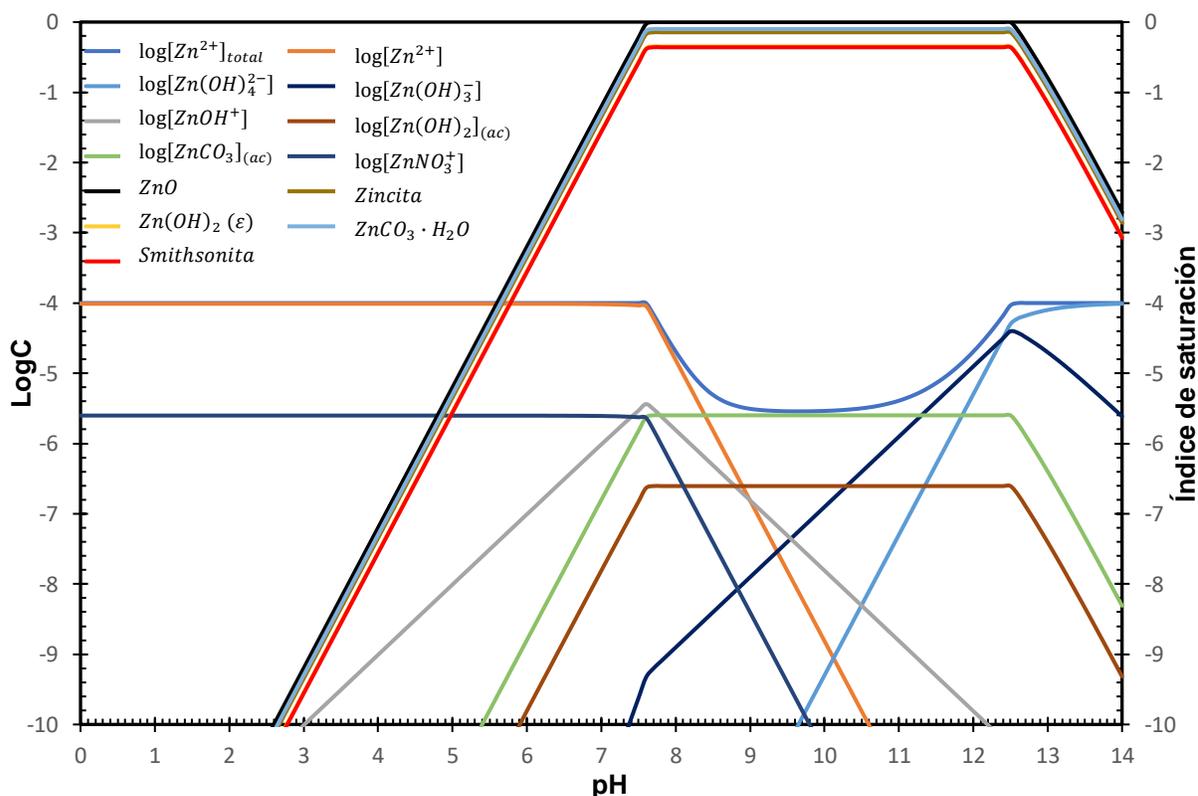


Figura 24. Diagrama de especiación geoquímica en función del pH.  $FI = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $(\text{NaNO}_3)$ ,  $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.4} \text{ atm}$ .

De la misma forma, se presentan los diagramas de especiación geoquímica para una concentración inicial de Zn(II) de  $6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en un sistema cerrado y uno abierto a la atmósfera, en las Figuras 25 y 26, respectivamente. De manera general, las especies

predominantes en disolución son las mismas en toda la escala de pH para ambas concentraciones de Zn. La diferencia en la especiación entre las dos concentraciones iniciales, es el valor de pH en el que el ZnO puede comenzar a precipitar y, por lo tanto, la concentración total de Zn(II) comienza a disminuir, para la concentración inicial de Zn  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  el ZnO puede comenzar a precipitar a pH 7.7, mientras que para la concentración inicial de  $6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  puede comenzar a precipitar a un pH de 7.3. Independientemente de esta diferencia, el valor de pH en el que puede comenzar a reducirse la concentración de Zn(II) acuoso, para ambas concentraciones está por arriba del pH máximo elegido para los estudios de adsorción.

El límite inferior del intervalo de pH de trabajo se eligió considerando que Villalobos & Pérez-Gallegos (2008) encontraron inconvenientes al estudiar la adsorción de plomo en goethita a valores de pH por debajo de 4, pues la goethita comienza a disolverse. Por tanto, las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo los estudios de adsorción para ambas concentraciones de Zn fueron: temperatura ambiente, sistema abierto a la atmósfera y un intervalo de pH de 4 a 7.

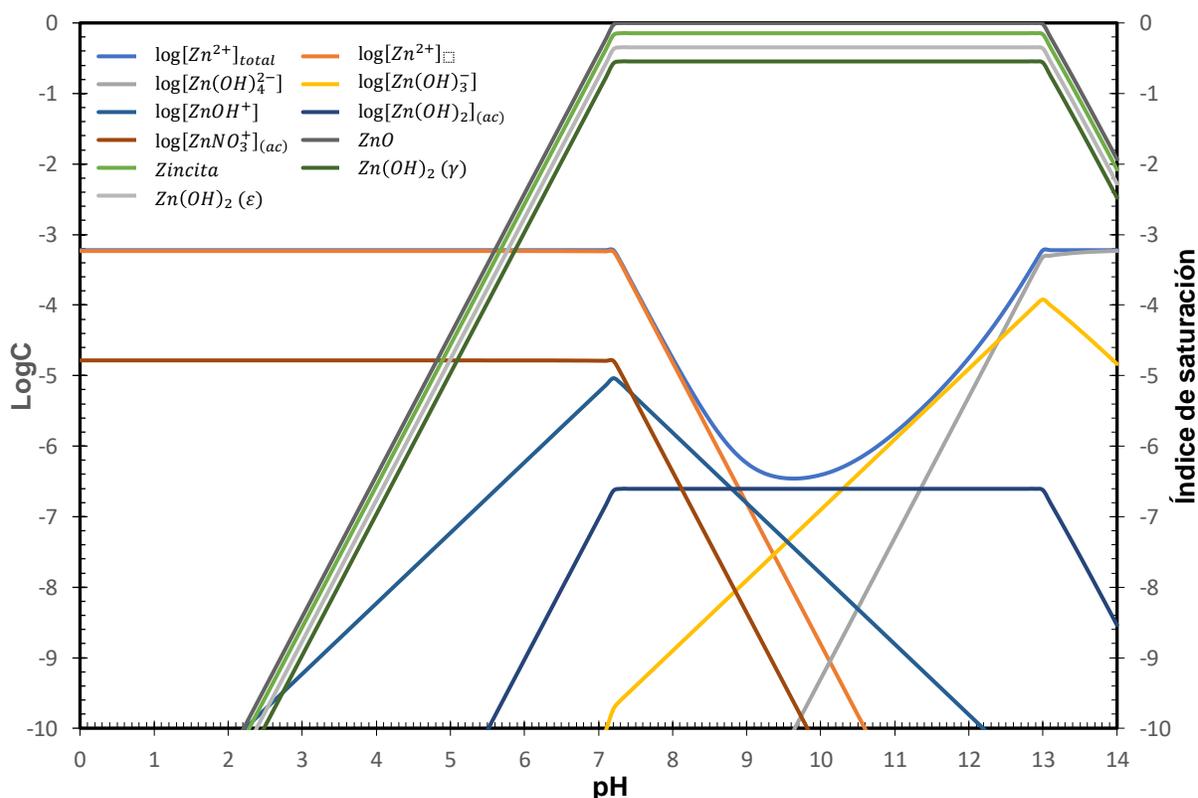


Figura 25. Diagrama de especiación geoquímica en función del pH.  $FI = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NaNO}_3)$ ,  $[Zn^{2+}]_0 = 6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 25 °C.

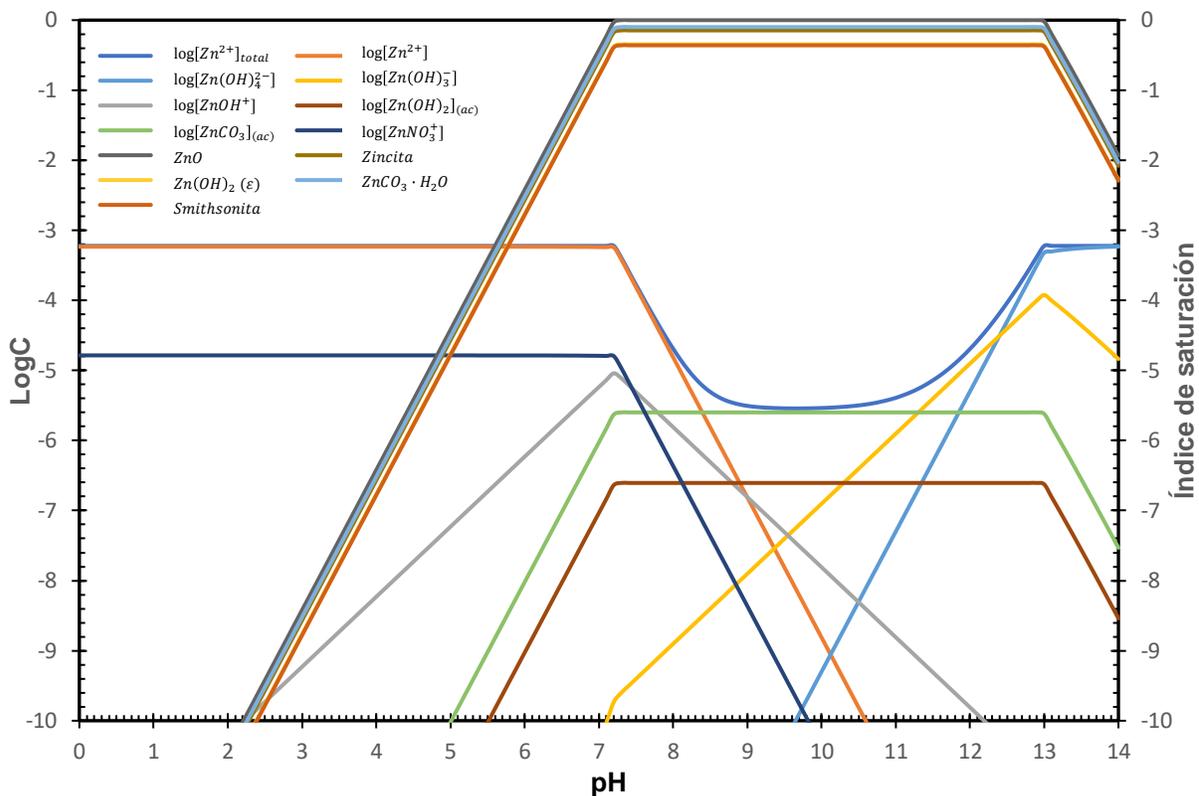


Figura 26. Diagrama de especiación geoquímica en función del pH.  $FI = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $(\text{NaNO}_3)$ ,  $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.4} \text{ atm}$ .

### Método de determinación del Zn(II) acuoso

Como ya se mencionó en el desarrollo experimental, la concentración de Zn(II) adsorbido se determinó indirectamente, cuantificando el Zn(II) acuoso por polarografía diferencial de pulsos (PDP). La diferencia entre la concentración final y la inicial de Zn(II) corresponde a la concentración adsorbida en la goethita. Para llevar a cabo la cuantificación de Zn(II) acuoso, se utilizaron disoluciones hechas a partir de un estándar de  $\text{Zn}^{2+}$  en una matriz enriquecida con  $\text{Na}^+$  y  $\text{NO}_3^-$ . Como se hicieron contornos con dos diferentes concentraciones iniciales de Zn, se emplearon dos intervalos de trabajo.

Para la curva de calibración se utilizaron disoluciones de  $\text{Zn}^{2+}$  con diferentes concentraciones entre  $0.2$  y  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $3.0 \times 10^{-3}$  -  $1.5 \times 10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Al registrar la respuesta obtenida por PDP como función de la concentración y mediante un análisis lineal de mínimos cuadrados, se construyó la curva, cuya linealidad se determinó mediante la ecuación típica de una recta  $y = mx + b$ . En la Figura 27a, se muestra la curva obtenida al graficar la respuesta como función de la concentración y se presenta la ecuación que describe la curva y el valor de  $r^2$ .

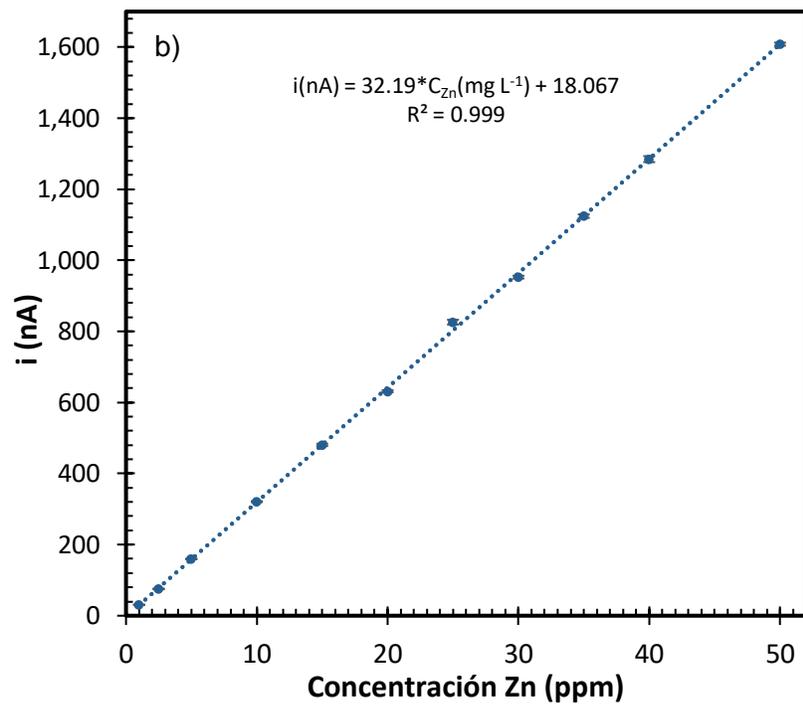
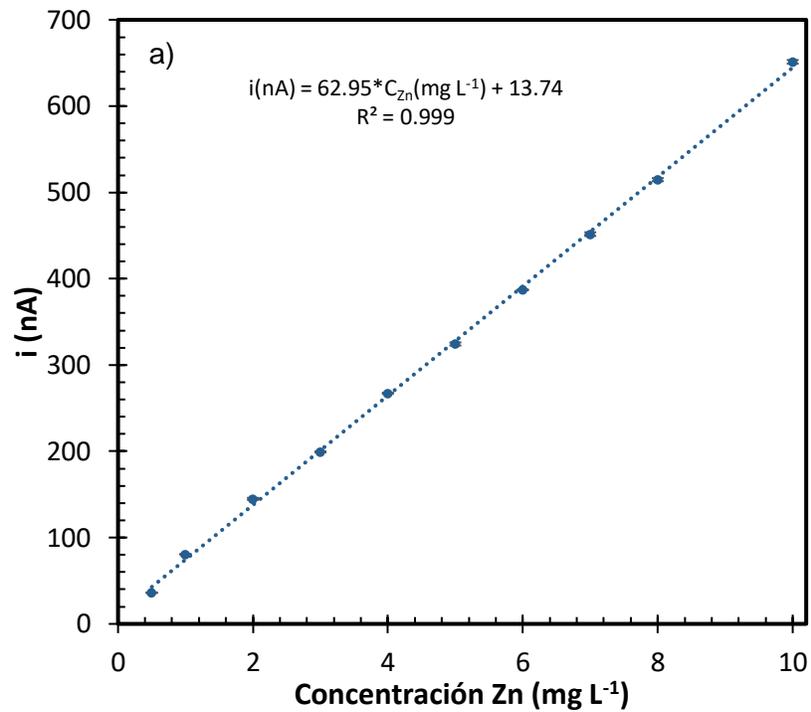


Figura 27. Curva de calibración de  $\text{Zn}^{2+}$  por PDP a  $\text{pH}=2$ , a)  $[\text{Zn}^{2+}] = 3.0 \times 10^{-3} - 1.2 \times 10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  (0.2 a  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) y b)  $[\text{Zn}^{2+}] = 1.5 \times 10^{-2} - 7.6 \times 10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  (1 a  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Para la otra curva de calibración se utilizaron disoluciones de  $Zn^{2+}$  con concentraciones entre 1 y  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $1.5 \times 10^{-2}$  -  $7.6 \times 10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). En la Figura 27b, se muestra la curva obtenida al graficar la respuesta como función de la concentración y se presenta la ecuación que describe la curva y el valor de  $r^2$ .

Un cambio en el valor de la concentración generó un cambio positivo y proporcional en la señal de respuesta, tal que  $m > 0$ , en consecuencia, se consideró que el método es sensible en los intervalos de trabajo.

Para el intervalo de 0.2 a  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , se determinó que el límite de detección (LD) es de  $0.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  y el límite de cuantificación (LC) es de  $0.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . De manera análoga, para el intervalo de trabajo de 1 a  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , el LD es de  $0.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  y el LC es de  $0.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### Contornos de adsorción

En las Figuras 28-31 se presentan los promedios de una serie de contornos de adsorción para las dos concentraciones iniciales de Zn(II)  $1 \times 10^{-4}$  y  $6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (que son equivalentes a una concentración de Zn(II) de 100 y  $600 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente) en las cuatro goethitas estudiadas en este trabajo. La concentración de Zn(II) adsorbido se reporta en  $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$  porque fue normalizada empleando el valor del área superficial específica BET ( $ASE_{BET}$ ) determinado. Aunque el método BET es actualmente el método estándar para determinar el área superficial, este valor puede subestimar el área disponible cuando la goethita se hidrata en un ambiente acuoso, pero para fines de comparación en esta sección se emplea el área superficial BET (Livi et al., 2017).

En general, se puede notar que el perfil de los contornos de adsorción para todos los sistemas GOE-Zn(II) es similar. A valores de pH bajos se observa baja adsorción de Zn(II) debido a que la superficie de goethita tiene una mayor carga positiva, consecuencia de la protonación de los sitios superficiales, lo que provoca una repulsión electrostática. A medida que incrementa el pH, la cantidad de sitios disponibles por desprotonación es mayor, por lo que hay aumento gradual en la adsorción de Zn(II). Se ha encontrado que el  $pH_{PZNPC}$  para la goethita varía entre 7.7 y 9 dependiendo de varios factores, sobre todo el método de determinación (suficiente exclusión del  $\text{CO}_2$  del sistema). Para las goethitas sintetizadas en este trabajo, se ha determinado por medio de titulaciones potenciométricas con ausencia total de  $\text{CO}_2$  que el  $pH_{PZNPC}$  es 9.1 (Mendoza-Flores, 2019).

El hecho de que aún por debajo del  $pH_{PZNPC}$  el Zn(II) se adsorba en las diferentes goethitas, es evidencia de la afinidad química que existe entre la goethita y el Zn(II), la cual es capaz de vencer la repulsión electrostática. Ésto no es de extrañar, pues es bien sabido que en disolución los iones  $Zn^{2+}$  actúan como ácidos de Lewis, mientras que los aniones  $OH^-$ , lo hacen como bases de Lewis. Lo cuál explica la alta afinidad de los grupos hidroxilos superficiales de la goethita con el  $Zn^{2+}$ , aun por debajo del P.Z.N.P.C. en donde la cantidad de grupos superficiales protonados (es decir, cargados positivamente) es mayor, que la de los grupos desprotonados.

Ninguno de los contornos mostrados llega a la meseta, pero no se pueden llevar a cabo experimentos de adsorción a valores de pH por arriba de 7, ya que ocurrirían procesos de precipitación, además de que es información que no resulta relevante desde el punto de vista ambiental.

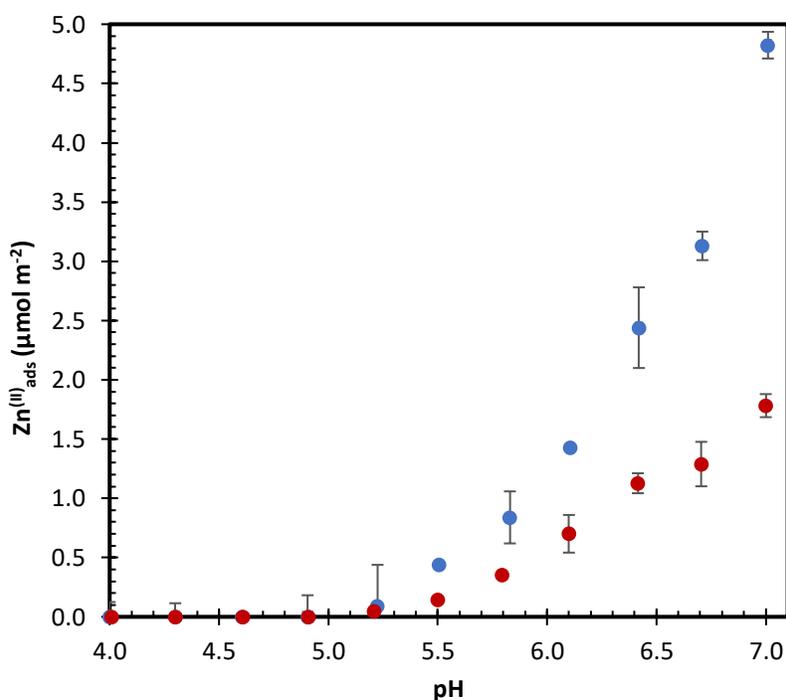


Figura 28. Contornos de adsorción de Zn<sup>(II)</sup> en goethita, en el intervalo de pH de 4 a 7. [GOE]= 1 g · L<sup>-1</sup>, V<sub>T</sub>= 50 mL, I= 0.01 mol · L<sup>-1</sup> (NaNO<sub>3</sub>), ASE<sub>GOE</sub>= 43 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> a 25 °C. (azul) [Zn<sup>2+</sup>]<sub>T</sub>= 6x10<sup>-4</sup> mol · L<sup>-1</sup> y (rojo) [Zn<sup>2+</sup>]<sub>T</sub>= 1x10<sup>-4</sup> mol · L<sup>-1</sup>.

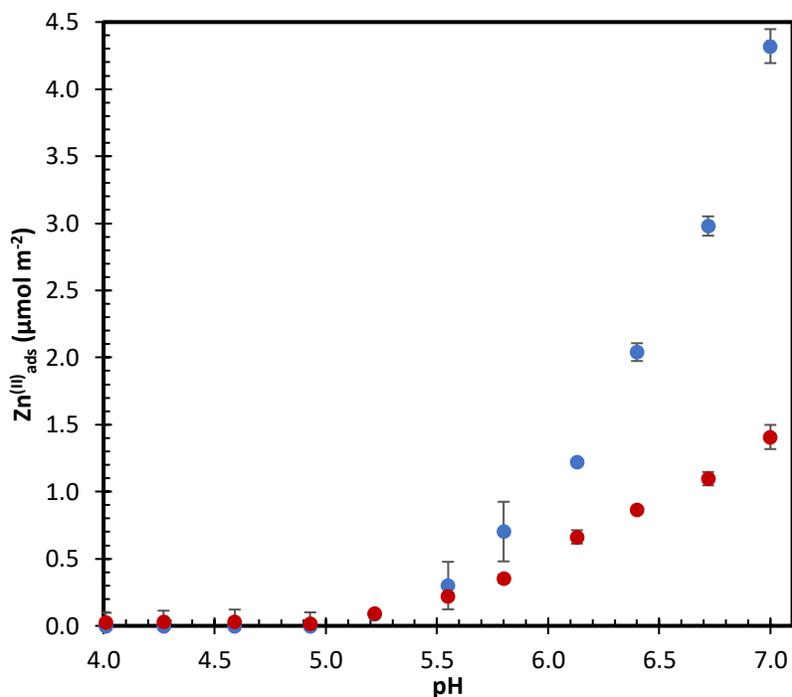


Figura 29. Contornos de adsorción de  $Zn^{(II)}$  en goethita, en el intervalo de pH de 4 a 7.  $[GOE]= 1 \text{ g} \cdot L^{-1}$ ,  $V_T= 50 \text{ mL}$ ,  $I= 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  ( $NaNO_3$ ),  $ASE_{GOE}= 56 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . (azul)  $[Zn^{2+}]_T= 6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  y (rojo)  $[Zn^{2+}]_T= 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

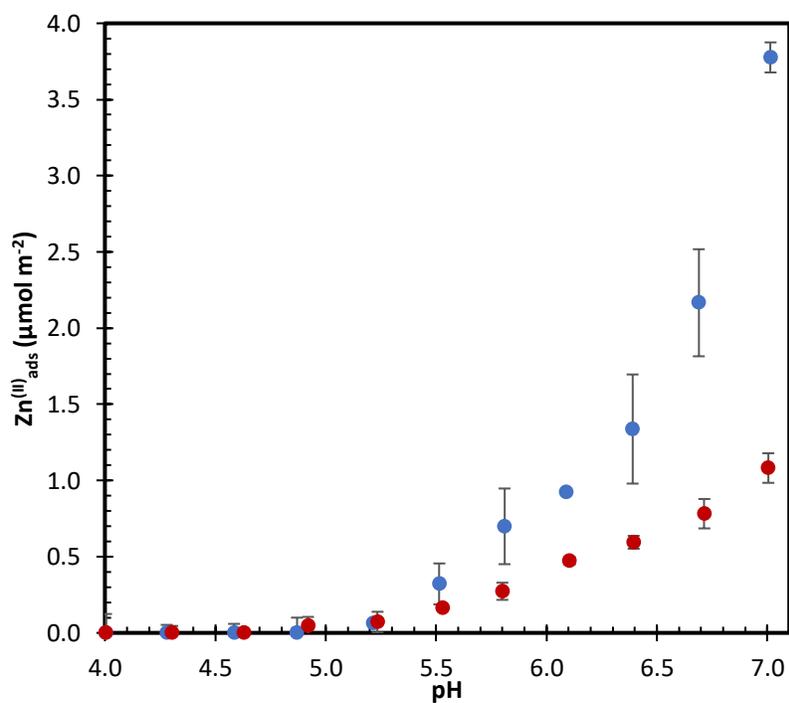


Figura 30. Contornos de adsorción de  $Zn^{(II)}$  en goethita, en el intervalo de pH de 4 a 7.  $[GOE]= 1 \text{ g} \cdot L^{-1}$ ,  $V_T= 50 \text{ mL}$ ,  $I= 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  ( $NaNO_3$ ),  $ASE_{GOE}= 76 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . (azul)  $[Zn^{2+}]_T= 6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  y (rojo)  $[Zn^{2+}]_T= 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

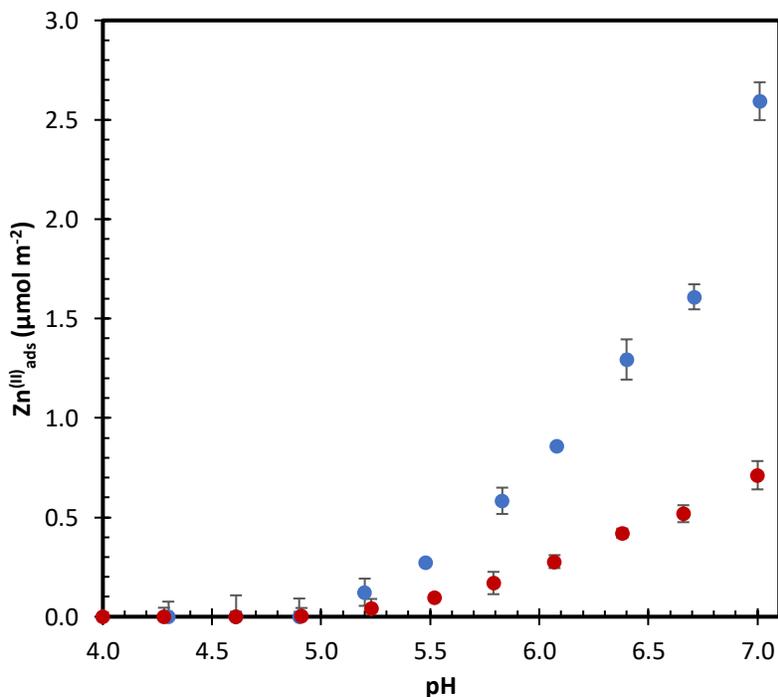


Figura 31. Contornos de adsorción de  $Zn^{(II)}$  en goethita, en el intervalo de pH de 4 a 7.  $[GOE]= 1 \text{ g} \cdot L^{-1}$ ,  $V_T= 50 \text{ mL}$ ,  $I= 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  ( $NaNO_3$ ),  $ASE_{GOE}= 95 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . (azul)  $[Zn^{2+}]_T= 6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  y (rojo)  $[Zn^{2+}]_T= 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

Para los sistemas GOE43-Zn(II) (Figura 28), GOE56-Zn(II) (Figura 29) y GOE95-Zn(II) (Figura 31), se observa que la adsorción de Zn(II) comienza alrededor de pH 5.2, mientras que para el sistema GOE76-Zn(II) (Figura 30), la adsorción de Zn(II) comienza alrededor de pH 4.9. La diferencia entre dichos valores de pH es de 0.3 unidades logarítmicas, pero podría no ser significativo y ser parte del error experimental. Por eso en cada punto de los contornos se muestran las barras de error.

### Comparación sistemas GOE-Zn(II)

A fin de comparar los contornos de adsorción en función del  $ASE_{BET}$  de las cuatro diferentes goethitas, se graficaron en el mismo cuadrante los contornos con la misma concentración inicial de Zn(II) y la concentración de Zn(II) adsorbido se registró en diferentes unidades (Figuras 32 - 37; en las primeras cuatro figuras no se muestran las barras de error para mayor claridad).

En la Figura 32, se muestran los contornos de adsorción con una concentración inicial de Zn(II) igual a  $6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , para las cuatro goethitas GOE43, GOE56, GOE76 y GOE95, en este gráfico en el que el Zn(II) adsorbido se registra en unidades de  $\mu\text{mol} \cdot g^{-1}$  no se

observa una diferencia significativa entre los contornos, mas allá del error experimental, que indique una diferencia en la capacidad de adsorción debida al  $ASE_{BET}$  y se confirma que el perfil de los contornos es bastante similar. Sin embargo, al observar la Figura 33 en la que la concentración de Zn(II) adsorbido se muestra en unidades de  $\mu mol \cdot m^{-2}$  se hace evidente una diferencia en la capacidad de adsorción que podría atribuirse al  $ASE_{BET}$ . De manera general, se puede decir que la adsorción de Zn(II) en las diferentes goethitas incrementa de la siguiente manera:  $GOE95 < GOE76 < GOE56 < GOE43$ . Estas tendencias no son las esperadas, pues al normalizar los datos de adsorción por  $ASE_{BET}$  se espera eliminar los efectos del tamaño de partícula, y que todos los datos coincidan entre sí.

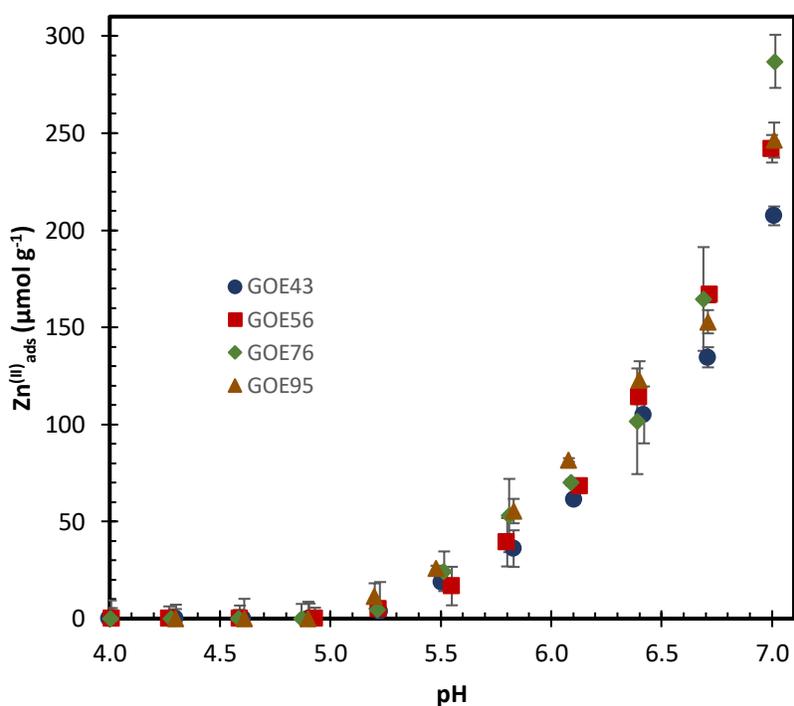


Figura 32. Contornos de adsorción de Zn(II) en goethita, en el intervalo de pH de 4 a 7,  $[GOE] = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V_T = 50 \text{ mL}$ ,  $I = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{NaNO}_3$ ) a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}]_T = 6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

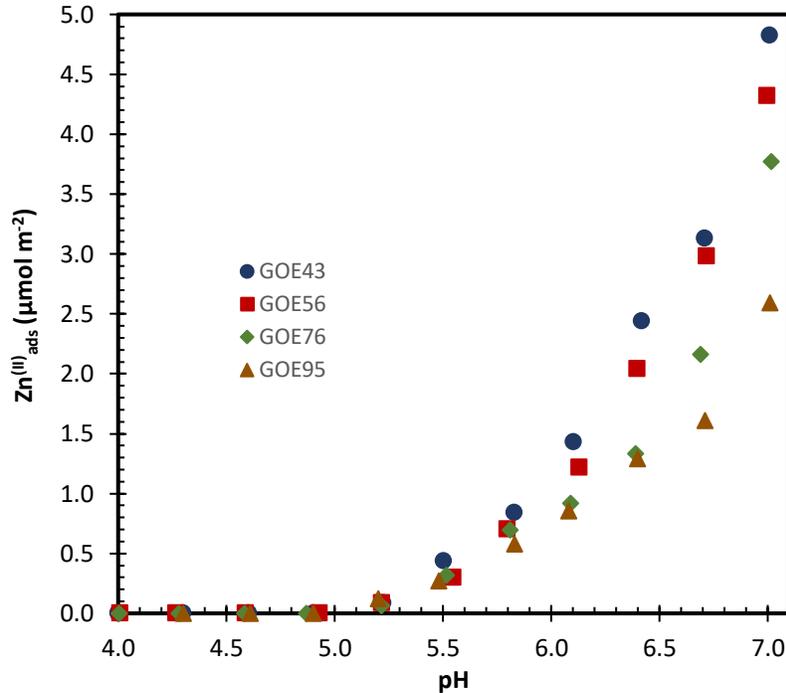


Figura 33. Contornos de adsorción de  $Zn^{(II)}$  en goethita, en el intervalo de pH de 4 a 7,  $[GOE]=1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $V_T=50\text{ mL}$ ,  $I=0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{NaNO}_3$ ) a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[Zn^{2+}]_T=6\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

De manera análoga, en la Figura 34, se muestran los contornos de adsorción con una concentración inicial de  $Zn(II)$  igual a  $1\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , para las cuatro goethitas GOE43, GOE56, GOE76 y GOE95, en este gráfico el  $Zn(II)$  adsorbido se registra en  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , al analizarla se confirma que el perfil de los contornos es bastante similar y no se observa una diferencia significativa entre los contornos, mas allá del error experimental, que indique una clara diferencia en la capacidad de adsorción debida posiblemente al  $ASE_{BET}$ . Sin embargo, al observar la Figura 35 en la que la concentración de  $Zn(II)$  adsorbido se muestra en  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$  se hace evidente una diferencia en la capacidad de adsorción que podría atribuirse al  $ASE_{BET}$ . De manera general, se puede decir que la adsorción de  $Zn(II)$  en las diferentes goethitas aumenta igual que para la concentración alta de  $Zn(II)$  inicial, de la siguiente manera:  $GOE95 < GOE76 < GOE56 < GOE43$ . La tendencia percibida es la misma para ambas concentraciones iniciales de  $Zn(II)$  (Figuras 33 y 35), aunque es más evidente en la Figura 35, en especial a valores de pH después de 5.5.

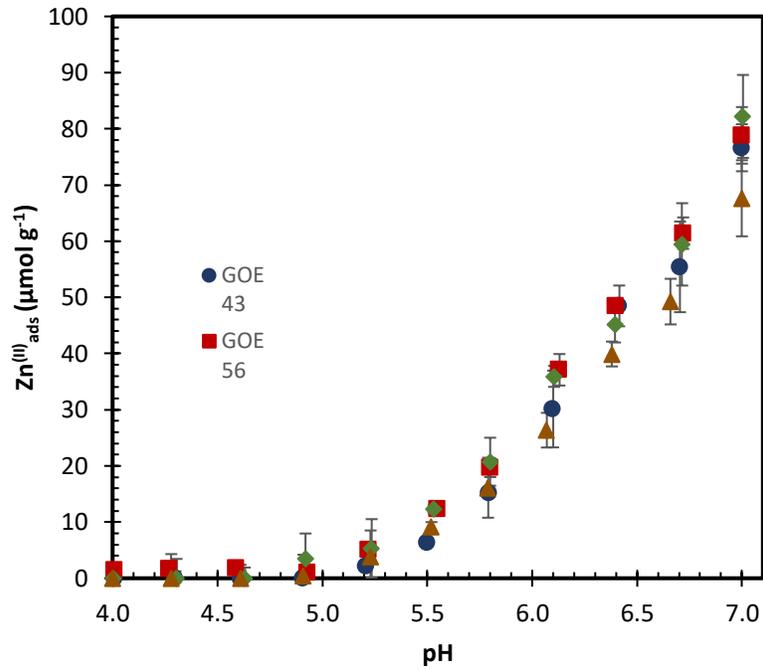


Figura 34. Contornos de adsorción de  $Zn^{(II)}$  en goethita, en el intervalo de pH de 4 a 7,  $[GOE]= 1 g \cdot L^{-1}$ ,  $V_T= 50 mL$ ,  $I= 0.01 mol \cdot L^{-1}$  ( $NaNO_3$ ) a  $25^\circ C$ ,  $[Zn^{2+}]_T= 1 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ .

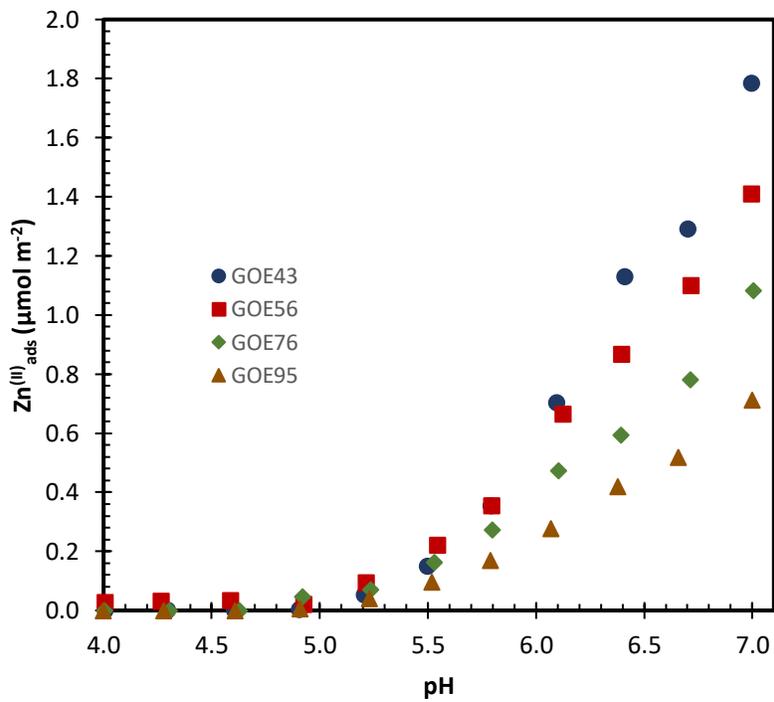


Figura 35. Contornos de adsorción de  $Zn^{(II)}$  en goethita, en el intervalo de pH de 4 a 7,  $[GOE]= 1 g \cdot L^{-1}$ ,  $V_T= 50 mL$ ,  $I= 0.01 mol \cdot L^{-1}$  ( $NaNO_3$ ) a  $25^\circ C$ ,  $[Zn^{2+}]_T= 1 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ .

Finalmente, en las Figuras 36 y 37 se presentan los contornos de adsorción como el porcentaje de Zn(II) adsorbido en función del pH. El comportamiento de los contornos en estas figuras es básicamente el mismo que el observado en las Figuras 32 y 34, respectivamente. Sin embargo, al comparar las Figuras 36 y 37 entre sí, merece la pena subrayar que al aumentar la concentración inicial de Zn(II) de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  a  $6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , el porcentaje de Zn(II) adsorbido disminuye significativamente. Este efecto probablemente se deba a la limitación de los sitios superficiales que no ocurre para la concentración más baja.

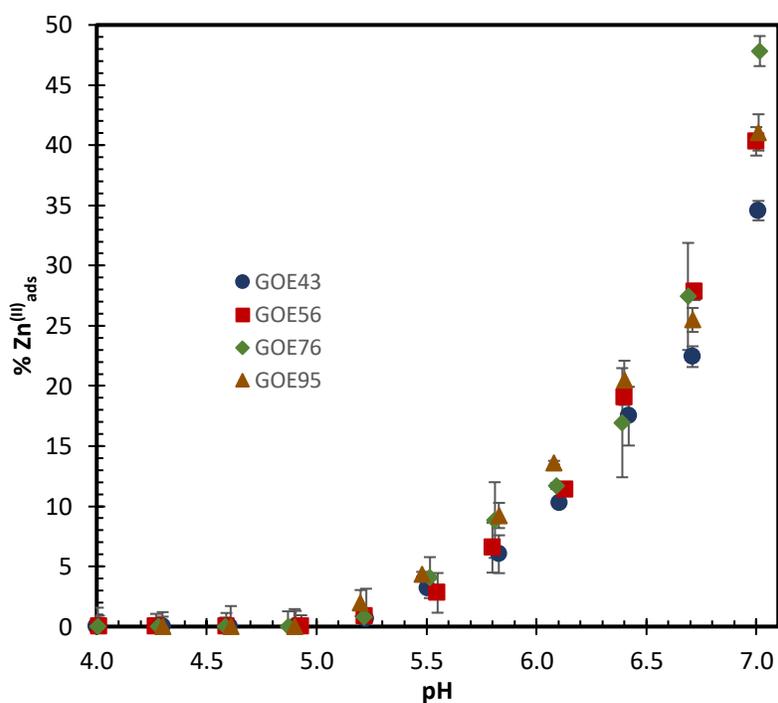


Figura 36. Contornos de adsorción de Zn(II) en goethita, en el intervalo de pH de 4 a 7, [GOE]=  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V_T= 50 \text{ mL}$ ,  $I= 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{NaNO}_3$ ) a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}]_T= 6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

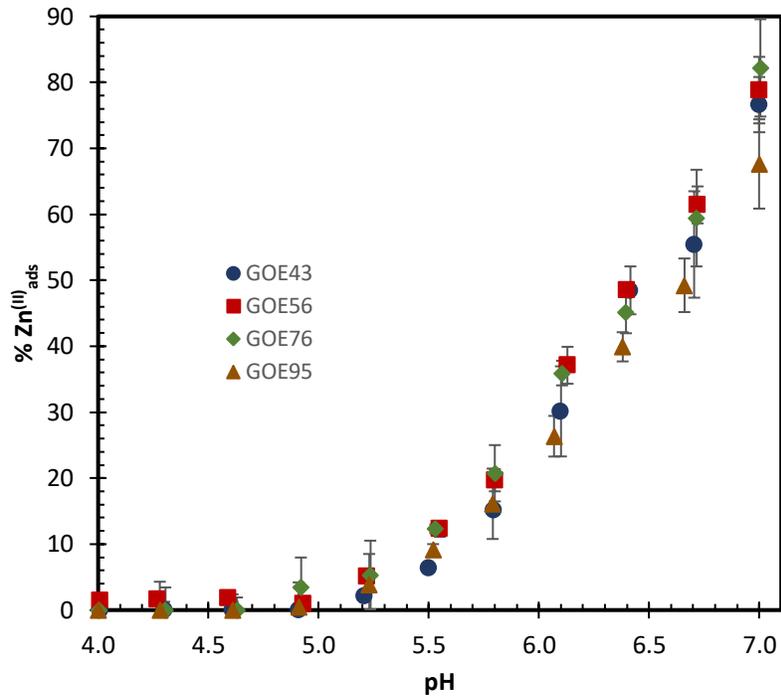


Figura 37. Contornos de adsorción de  $Zn^{(II)}$  en goethita, en el intervalo de pH de 4 a 7,  $[GOE] = 1 \text{ g} \cdot L^{-1}$ ,  $V_T = 50 \text{ mL}$ ,  $I = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  ( $NaNO_3$ ) a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[Zn^{2+}]_T = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

## Modelaciones termodinámicas

La descripción precisa del proceso de adsorción es crítica para las evaluaciones de riesgo ambiental y el desarrollo de tecnologías correctivas sólidas en el manejo de ciertos elementos como el Zn(II), de ahí que el modelado de la adsorción ha recibido considerable atención. Como se mencionó anteriormente, los modelos de complejación superficial son uno de los métodos más prometedores para modelar la adsorción porque ofrecen una clara ventaja al representar las reacciones químicas superficiales con un conjunto de constantes termodinámicas. Un requisito para usar un modelo de complejación superficial es que las reacciones de control y las especies de superficie deben ser conocidas o asumidas. Aunque este enfoque suele tener éxito, las especies de superficie seleccionadas pueden no ser únicas o físicamente significativas. Afortunadamente, los recientes avances en el tratamiento de la especiación utilizando técnicas espectroscópicas in situ, como la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS), la espectroscopía de absorción de Rayos X extendida de Estructura Fina (EXAFS) y la espectroscopía FTIR, han permitido superar este inconveniente. Especialmente a partir del análisis XAS y EXAFS, se puede distinguir si la complejación es de esfera interna o externa y se puede hacer un análisis de estructura local.

Por lo tanto, se necesitan técnicas espectroscópicas para ajustar de manera inequívoca los datos utilizando el modelado de complejación superficial. Por otro lado, aunque los modelos de complejación superficial se han aplicado ampliamente en la descripción del proceso de adsorción un conjunto único de parámetros es difícil de lograr. En este trabajo se modelan solamente los contornos de adsorción de los sistemas GOE43-Zn(II) y GOE95-Zn(II), porque para aplicar el modelo CD-MUSIC es necesario establecer la densidad de sitios, la cual a su vez proviene de la distribución de caras cristalinas de cada goethita, la cual aún no se ha determinado para la GOE56 y la GOE76.

Salazar-Camacho & Villalobos (2010) propusieron un modelo de distribución de la densidad de sitios para la goethita, el cual fue modificado con mediciones independientes de las contribuciones de caras cristalinas de la goethita 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 superficial, usando datos teóricos cristalográficos para cada cara cristalina presente.

Como ya se mencionó el área superficial BET subestima el área superficial porque al secarse y agregarse, algunas caras de las partículas del sólido quedan inutilizables y 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 real en suspensión, se ha utilizado una técnica conocida como cryo-TEM. Además, esta técnica ha permitido determinar la proporción de las caras cristalinas y de sitios superficiales reactivos. Adicionalmente, Villalobos et al. (2009) recopilaron de varias fuentes las densidades de sitios de los diferentes oxígenos superficiales en cada una de las caras predominantes de la goethita (Tabla 8). Con estos datos fue posible calcular las densidades totales de sitios para las goethitas estudiadas en esta sección. En la Tabla 10 se indican las densidades de sitios de las goethitas GOE43 y GOE95, los sitios bicoordinados no se consideran reactivos.

Tabla 8. Densidades de sitio predichas para los diferentes oxígenos superficiales en las caras cristalinas predominantes de la goethita. Extraído de Villalobos et al. (2009), Tabla 1.

<b>Cara</b>	<b>Sitio superficial</b>	<b>Densidad de sitios (sitios · nm<sup>-2</sup>)</b>
(101)	$\equiv FeOH^{-0.5}$	3.03
	$\equiv Fe_2OH^0$	0
	$\equiv Fe_3OH^{+0.5}$	3.03
(210)	$\equiv FeOH^{-0.5}$	7.5
	$\equiv Fe_2OH^0$	3.75
	$\equiv Fe_3OH^{+0.5}$	0

Tabla 9. Correcciones de  $ASE_{BET}$  a partir de mediciones microscópicas y distribución de caras cristalinas de dos goethitas.

$ASE_{BET}$ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	%Aumento ASE	$ASE_{Real}$ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	Cara cristalina	Proporción %
95	49	141	(210)	14 ± 2
			(101)	86 ± 5
43	17	50	(210)	36 ± 2
			(101)	63 ± 2
			(010)	0.4 ± 0.2

Tabla 10. Densidad total de sitios calculada mediante microscopía y datos teóricos cristalinos.

Goethita	Sitio superficial	Densidad de sitios (sitios · nm <sup>-2</sup> )
GOE43	$\equiv FeOH^{-0.5}$	4.68
	$\equiv Fe_2OH^0$	1.26
	$\equiv Fe_3OH^{+0.5}$	1.92
GOE95	$\equiv FeOH^{-0.5}$	3.68
	$\equiv Fe_2OH^0$	0.51
	$\equiv Fe_3OH^{+0.5}$	2.60

En la Tabla 9 se muestra el ASE en suspensión para GOE43 y GOE95 y la proporción de las caras cristalinas en las mismas. Para ambas goethitas predominan las caras (101) y (210), pero la GOE43 tiene una proporción considerablemente mayor de la cara (210) y de acuerdo con la Tabla 8 la cara (210) tiene una densidad de sitios  $\equiv FeOH^{-0.5}$  de más del doble que la cara (101), esto podría explicar la tendencia en la capacidad de adsorción observada en las Figuras 33 y 35. Para confirmar que ésta es la explicación del comportamiento de las goethitas en función del  $ASE_{BET}$ , es necesario conocer microscópicamente la superficie de las goethitas de ASE intermedia.

Es importante mencionar que a pesar de que para la modelación se corrige el ASE de las goethitas, en adelante se sigue identificando como GOE43 a la goethita con ASE de  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y como GOE95 a la goethita con ASE igual a  $141 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

En un trabajo anterior (Mendoza-Flores, 2019) se utilizó la información microscópica mostrada anteriormente y las curvas de carga protónica de una goethita ideal ( $ASE_{BET} > 85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y otra de baja  $ASE_{BET}$  ( $43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), para proponer un modelo que permitió determinar un conjunto único de constantes de protonación y asociación de electrolitos para cada uno de los sitios reactivos  $\equiv Fe_3O^{-0.5}$  y  $\equiv FeOH^{-0.5}$ .

En la Tabla 11 se enlistan las constantes optimizadas de protonación y asociación de electrolitos, estos datos, los de la Tabla 10 y las ASEs corregidas fueron utilizados para modelar los contornos de adsorción de Zn(II). El programa utilizado (ECOSAT) hace un ajuste no lineal resolviendo el modelo de equilibrio punto a punto y optimiza los parámetros ajustables hasta que se minimiza la suma de los cuadrados de los residuos entre los datos medidos y los valores calculados. Se ha utilizado el modelo CD-MUSIC porque ha demostrado describir con éxito otros sistemas como GOE-Pb(II) (Mendoza-Flores, 2019).

Tabla 11. Constantes y parámetros optimizados para la GOE43 y GOE95 (Mendoza-Flores, 2019).

Reacción			log K Valor optimizado
$\equiv Fe_3O^{-0.5} + H^+ + NO_3^- \rightleftharpoons \equiv Fe_3OH^{+0.5} - NO_3^-$			8.74
$\equiv Fe_3O^{-0.5} + Na^+ \rightleftharpoons \equiv Fe_3O^{-0.5} - Na^+$			-0.12
$\equiv FeOH^{-0.5} + H^+ + NO_3^- \rightleftharpoons \equiv FeOH_2^{+0.5} - NO_3^-$			7.98
$\equiv FeOH^{-0.5} + Na^+ \rightleftharpoons \equiv FeOH^{-0.5} - Na^+$			0.09
$\equiv Fe_3O^{-0.5} + H^+ \rightleftharpoons \equiv Fe_3OH^{+0.5}$			9.78
$\equiv FeOH^{-0.5} + H^+ \rightleftharpoons \equiv FeOH_2^{+0.5}$			8.97
Capacitancia 2*			$0.75 F \cdot m^{-2}$
Capacitancia 1 (GOE95)	$0.50 F \cdot m^{-2}$	Capacitancia 1 (GOE43)	$0.92 F \cdot m^{-2}$

\*La capacitancia 2 se fija siempre en un valor de  $0.75 F \cdot m^{-2}$  como se estableció en el Modelo Extendido de la Capa de Stern, propuesto por Hiemstra (2010).

Distintos autores han modelado la adsorción de Zn(II) en goethita (Kooner et al., 1995; Mathur & Dzombak, 2006; Trivedi & Axe, 2001), a partir de isothermas de adsorción, contornos de adsorción, análisis de porosidad y su contribución en los mecanismos de adsorción con estudios a largo plazo, y en general, han logrado reproducir con éxito datos experimentales de adsorción en una amplia gama de condiciones que cubre 6 órdenes de magnitud en concentración ( $10^{-10}$  a  $10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ ), fuerza iónica  $10^{-3}$  a  $10^{-1} mol \cdot L^{-1}$ , y un intervalo de pH ambientalmente relevante. Sin embargo, aunque lograron ajustes razonables, los complejos superficiales utilizados en el modelado no tuvieron un soporte adecuado de espectroscopía.

Los análisis de rayos X (EXAFS y XAS) realizados anteriormente de Zn(II) adsorbido en goethita y otros óxidos de hierro, como ferrihidrita (Schlegel et al., 1997; Trivedi et al., 2001, 2004; Waychunas et al., 2002) han sugerido que aunque cristalográficamente se ha observado que hay distintos sitios superficiales en estos óxidos, sólo un tipo de sitio superficial es necesario para describir la adsorción de Zn(II). Pero es necesario considerar que los datos obtenidos por XAS son un promedio de toda la superficie y puede existir una pequeña fracción de otros tipos de sitios, pero no son detectados en los análisis. Los estudios espectroscópicos también han sugerido la estructura tridimensional de los complejos superficiales de Zn(II) en la superficie de un (hidr)óxido de hierro, aunque no hay un total acuerdo entre ellos, afortunadamente para la modelación de los contornos de

adsorción de este trabajo no es necesario conocer y/o suponer la estructura de los complejos superficiales.

Los resultados de los análisis espectroscópicos mencionados, coinciden razonablemente en las distancias Zn-O y Zn-Fe determinadas y en concluir que el Zn(II) forma complejos superficiales de esfera interna bidentados, que pueden compartir esquinas y bordes con los octaedros de goethita y otros óxidos de hierro. En los planos cristalográficos (210) y (101), predominantes en la goethita, solo es posible que compartan esquinas (Figura 38). Algunos de los autores, afirman que sólo a valores de pH > 6.5 y al aumentar la concentración de Zn, los iones de Zn(II) pueden comenzar a formar complejos multinucleares que comparten esquinas con la superficie de los óxidos de hierro, los cuales contribuyen muy poco. Finalmente, han informado que en el caso de que se formen precipitados, sus contribuciones a la estructura local promedio son muy pequeñas.

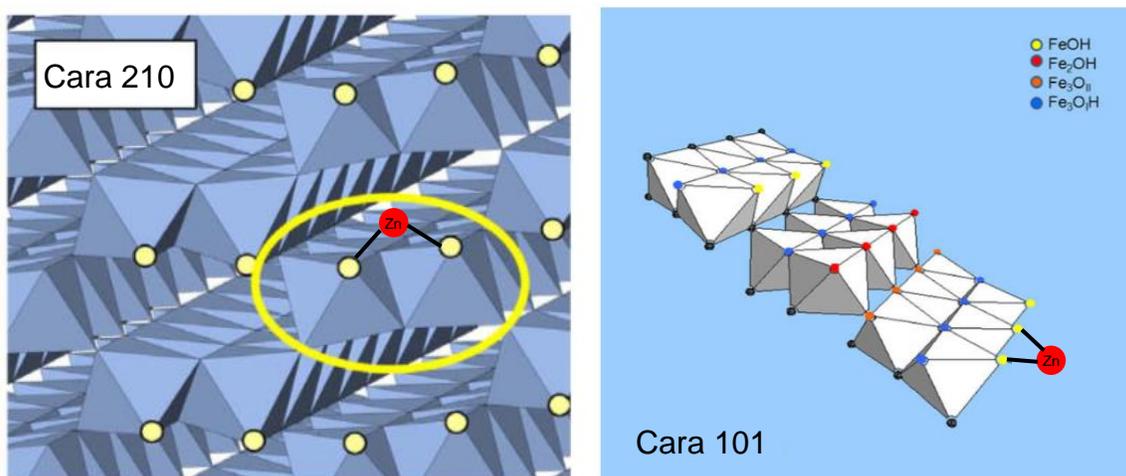
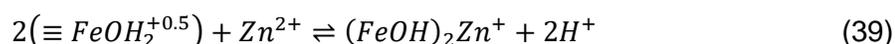


Figura 38. Representación esquemática de dos filas de octaedros de  $FeO_6$  presentes en los diferentes planos cristalinos de goethita. (Adaptado de (Tjisse Hiemstra & van Riemsdijk, 2009; Salazar-Camacho & Villalobos, 2010)

El complejo bidentado ( $\equiv FeOH$ ) $_2Zn^+$ , respaldado espectroscópicamente ha sido utilizado para modelar isotermas y contornos de adsorción de Zn(II) en goethita y ferrihidrita (Dyer, Trivedi, Scrivner, & Sparks, 2004; Trivedi et al., 2004; Xu et al., 2006), pero no han llegado a un buen acuerdo en cuanto al valor de la constante del complejo, esto no es de extrañar pues la comparación directa de los diferentes estudios no es aplicable debido a diferencias significativas en la fuerza iónica, el área superficial específica y/o las concentraciones del sorbente, Además, en algunos casos han determinado constantes condicionales a diferentes valores de pH.

Considerando la información espectroscópica se hizo un primer intento por simular el contorno de adsorción del sistema GOE95-Zn(II) con una concentración inicial de Zn de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la reacción que representa la formación de este complejo es la mostrada en la ecuación 39. Para la simulación termodinámica, como primer acercamiento se utilizó la constante del complejo propuesta por (Trivedi & Axe, 2001),  $\log K_{(\equiv \text{FeO})_2 \text{Zn}} = 4.83$ . La simulación hecha con esta constante no representa adecuadamente el contorno de adsorción. Por ello utilizando el complemento FIT de ECOSAT se optimizó el valor de la constante, el cual resultó ser  $8.28 \pm 0.02$ .



En la Figura 39 se muestra la simulación para cada uno de los contornos, que se pretenden modelar, con la constante del complejo bidentado igual a 8.28, la calidad del ajuste se evaluó visualmente al comparar los puntos experimentales (azul) con el modelo propuesto (línea roja discontinua) en las gráficas de esta figura y con el parámetro  $r^2$ . En este caso, no se presenta el valor de  $r^2$  porque visualmente es evidente que la constante no conduce a un buen ajuste de los datos porque el modelo subestima la concentración de Zn(II) adsorbida en casi todo el rango de pH, a excepción de la Figura 39a que es el contorno con el que se obtuvo la constante optimizada.

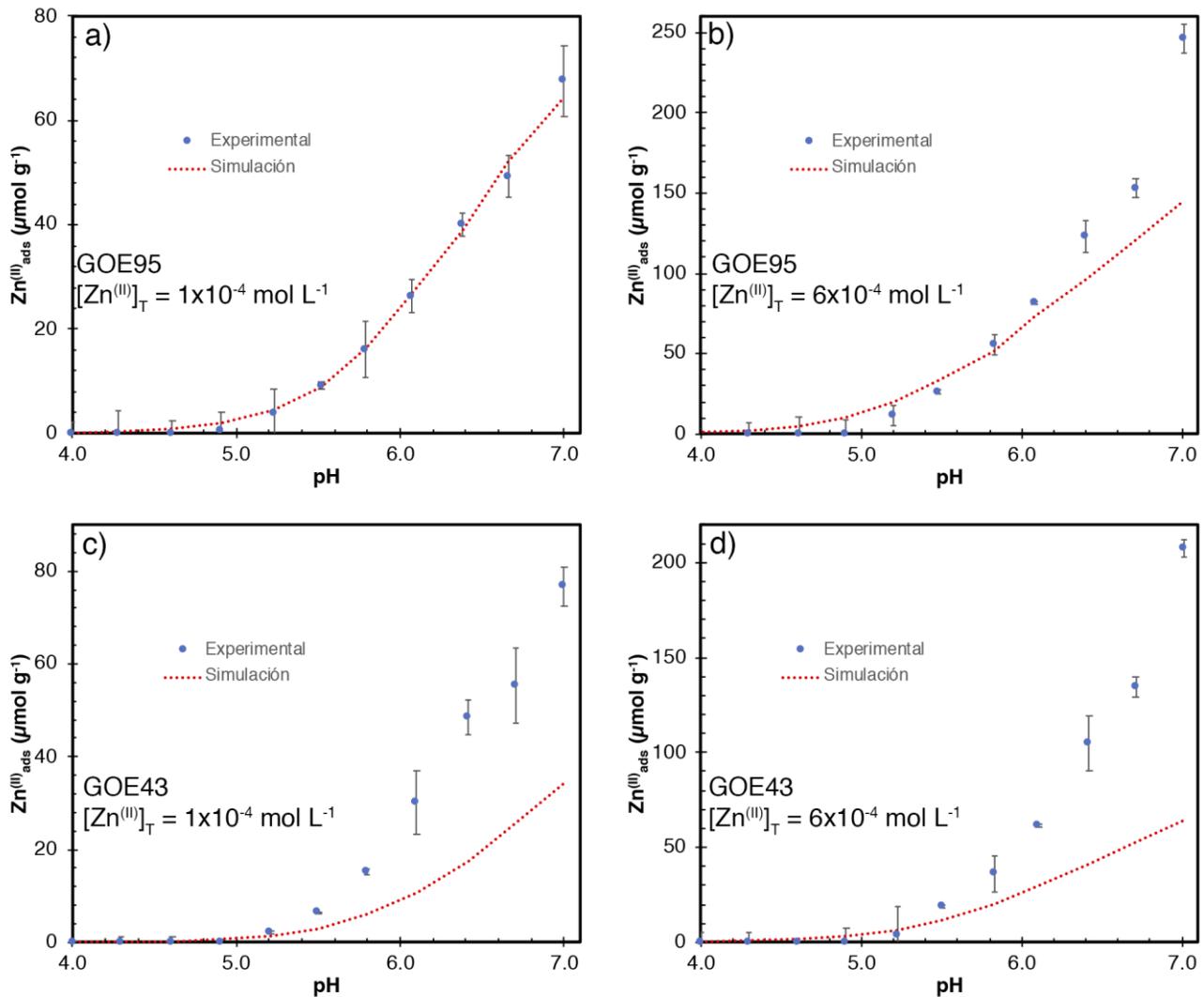


Figura 39. Contornos de adsorción de los sistemas GOE-Zn(II) y simulación de éstos con  $\log K_{(\equiv FeO)_2 Zn} = 8.28$ . Las condiciones de cada contorno se indican dentro de las gráficas.

El segundo intento consistió en optimizar simultáneamente una constante para los dos contornos de cada goethita, las simulaciones se muestran en la Figura 40, el log de las constantes para el complejo  $(\equiv FeOH)_2 Zn^+$ , resultaron de 8.59 y 9.48, para la GOE95 y GOE43, respectivamente. Pero tampoco conducen a un buen ajuste de los datos de adsorción.

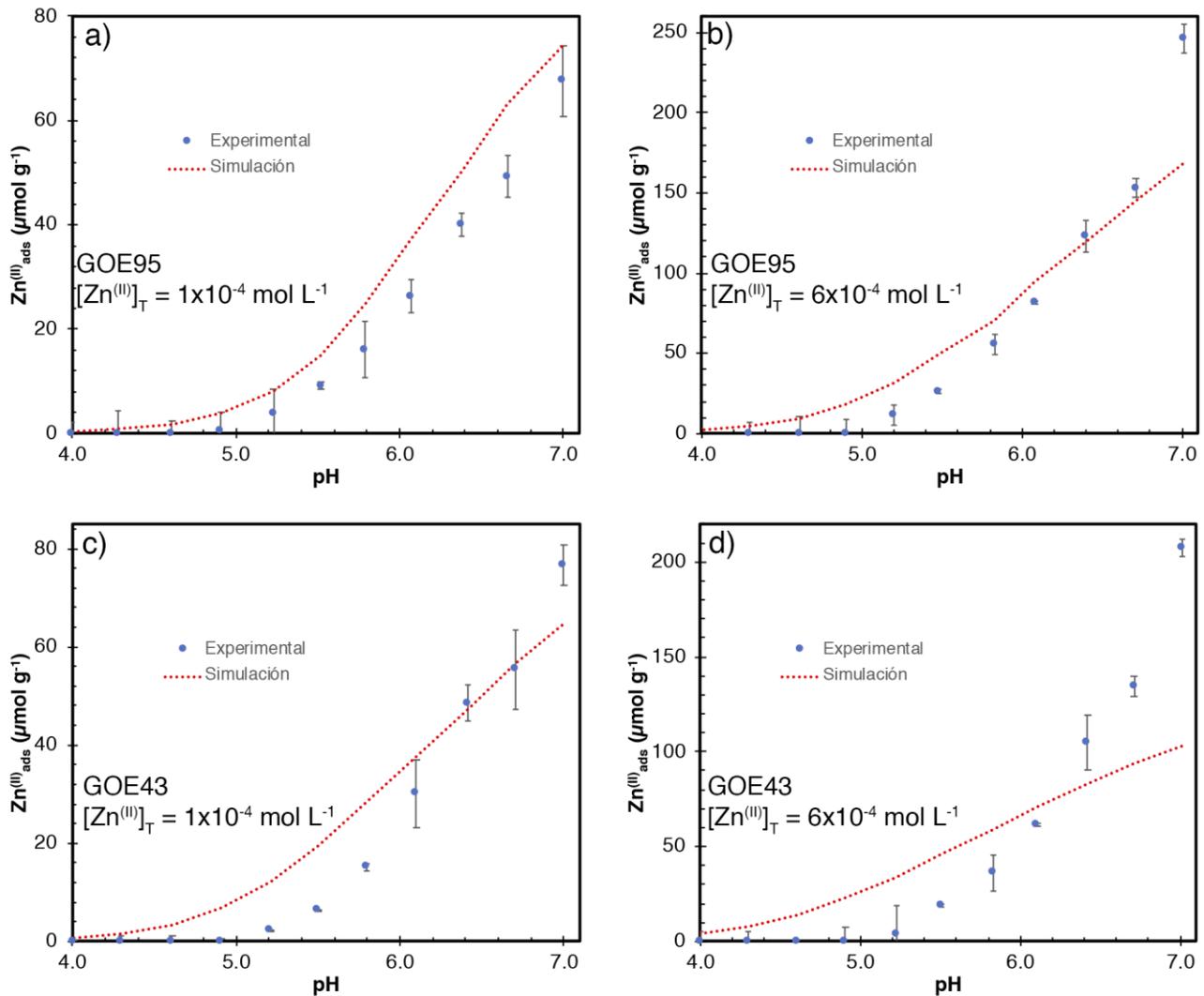


Figura 40. Contornos de adsorción de los sistemas GOE-Zn(II) y simulaciones termodinámicas con  $\log K_{(\equiv FeO)_2 Zn}$  optimizada para cada goethita. Las condiciones de cada contorno se indican dentro de las gráficas.

Debido a la especiación química del Zn(II) es posible que éste se adsorba como  $Zn^{2+}$ ,  $ZnNO_3^+$  o  $ZnOH^+$ , pues en el intervalo de pH de trabajo están presentes las tres especies. Debido a la diferencia de concentración entre las posibles especies es innegable que el  $Zn^{2+}$  debe formar una especie superficial, sin embargo, puede ser que al considerar en el modelo otra especie como  $(\equiv FeOH)_2 ZnNO_3$  o  $(\equiv FeOH)_2 ZnOH$  se tenga una mejor descripción de los datos de adsorción. Las reacciones que describen la formación de estos complejos se presentan en las ecuaciones 40 y 41.





En la Figura 41 se muestran las simulaciones considerando que se forma el complejo superficial  $(\equiv FeOH)_2ZnNO_3$ , además del complejo  $(\equiv FeOH)_2Zn^+$ . Análogamente en la Figura 42, se presentan las simulaciones al considerar que se forman los complejos  $(\equiv FeOH)_2Zn^+$  y  $(\equiv FeOH)_2ZnOH$ . Y en las Tablas 11 y 12, se resumen las constantes optimizadas para los complejos superficiales propuestos, respectivamente.

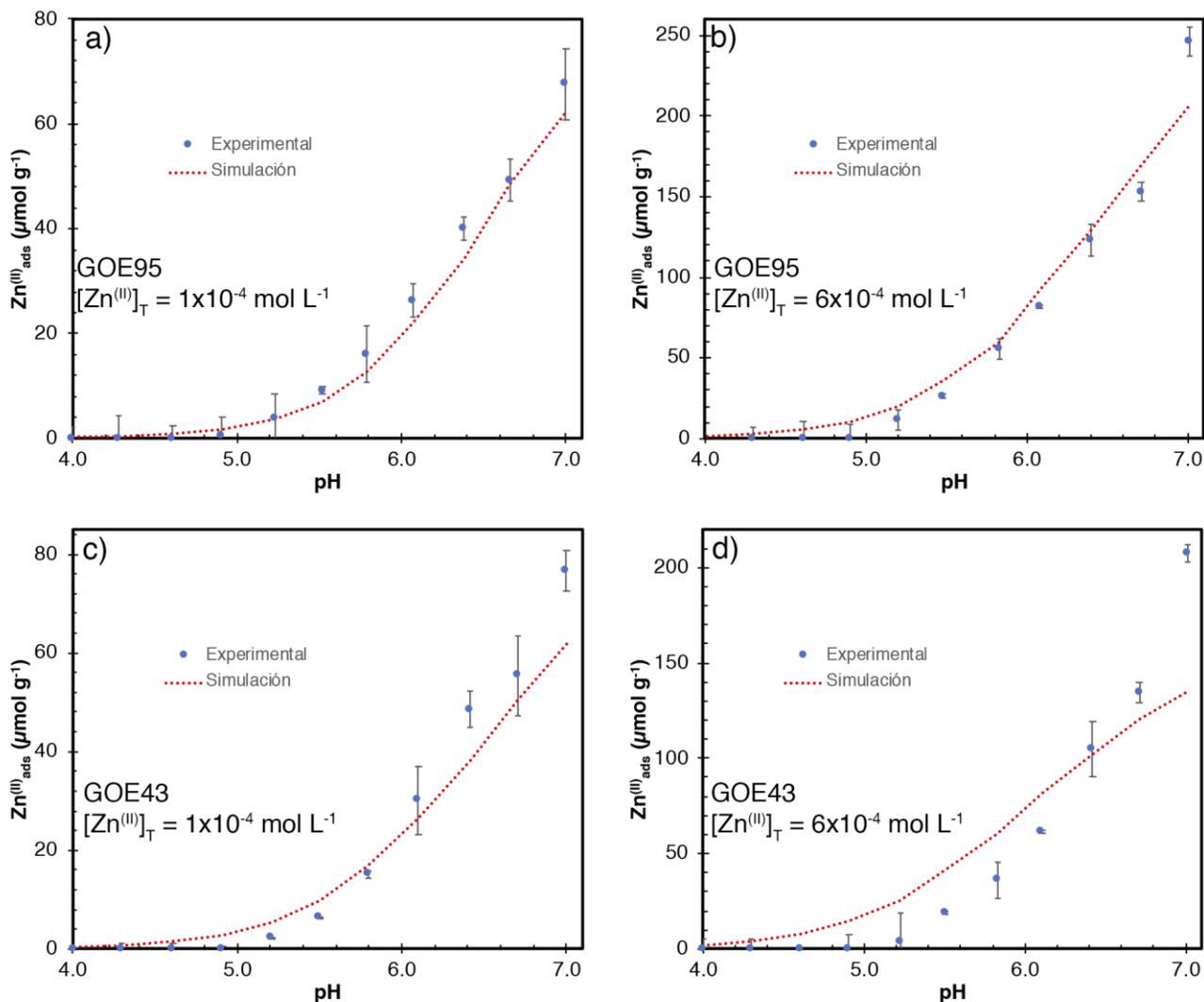


Figura 41. Contornos de adsorción de los sistemas GOE-Zn(II) y simulaciones termodinámicas considerando los complejos superficiales  $(\equiv FeOH)_2Zn^+$  y  $(\equiv FeOH)_2ZnNO_3$ . Las condiciones de cada contorno se indican dentro de las gráficas.

Tabla 12. Complejos superficiales y constantes optimizadas para cada goethita (Figura 41).

Goethita	$(\equiv FeOH)_2Zn^+$	$(\equiv FeOH)_2ZnNO_3$	$r^2$
GOE95	$6.86 \pm 2.89$	$8.29 \pm 0.17$	0.867
GOE43	$6.53 \pm 12.53$	$8.84 \pm 0.11$	0.969

\*Las constantes se reportan como  $\log K$ .

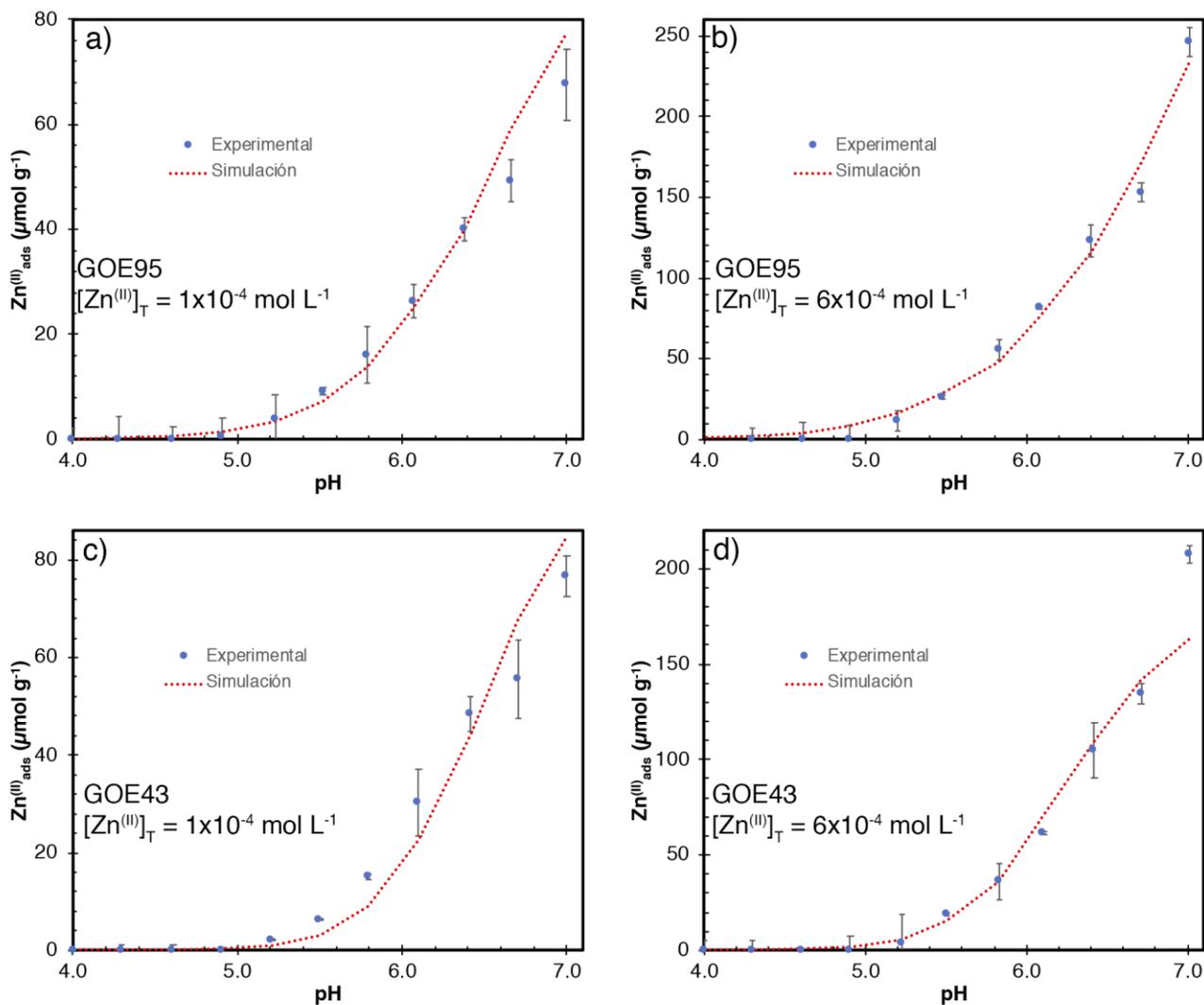


Figura 42. Contornos de adsorción de los sistemas GOE-Zn(II) y simulaciones termodinámicas considerando los complejos superficiales  $(\equiv FeOH)_2Zn^+$  y  $(\equiv FeOH)_2ZnOH$ . Las condiciones de cada contorno se indican dentro de las gráficas.

Tabla 13. Complejos superficiales y constantes optimizadas para cada goethita (Figura 42).

Goethita	$(\equiv FeOH)_2Zn^+$	$(\equiv FeOH)_2ZnOH$	$r^2$
GOE95	$8.15 \pm 0.07$	$-0.65 \pm 0.06$	0.988
GOE43	$7.93 \pm 0.78$	$0.49 \pm 0.11$	0.959

\*Las constantes se reportan como  $\log K$ .

Analizando el ajuste proporcionado por la contribución de los complejos superficiales  $(\equiv FeOH)_2Zn^+$  y  $(\equiv FeOH)_2ZnNO_3$ , en la Figura 41, se puede notar que la descripción de los datos es mejor en comparación con la de las Figuras 39 y 40. Sin embargo, las constantes optimizadas para el complejo  $(\equiv FeOH)_2Zn^+$  (Tabla 12) tienen una incertidumbre muy grande. Por lo que no es un modelo adecuado para la descripción de los contornos de adsorción.

En cambio, al considerar que se forman los complejos  $(\equiv FeOH)_2Zn^+$  y  $(\equiv FeOH)_2ZnOH$  y tras bastantes intentos de optimizar las constantes, el mejor conjunto de datos posible se muestra en la Tabla 13. Al examinar visualmente la Figura 42 donde se muestran las simulaciones realizadas con estos datos, se puede advertir que, de manera general este modelo describe consistentemente mejor los contornos de adsorción, en especial los contornos de la GOE95. La inspección visual de la Figura 42 es congruente con el valor de  $r^2$ , obtenido en la optimización de las constantes en el programa ECOSAT (Tabla 13).

De acuerdo con la especiación química del Zn, en el intervalo de pH en el que se llevaron a cabo los estudios de adsorción es más abundante la especie  $ZnNO_3^-$  que la especie  $ZnOH^-$ , por lo que sería más probable la existencia del complejo  $(\equiv FeOH)_2ZnNO_3$ . Sin embargo, la evidencia apunta a que utilizar el complejo  $(\equiv FeO)_2ZnOH$  conduce a resultados más consistentes con los datos experimentales. Una posible explicación es que conforme a la definición del modelo CD-MUSIC los iones como  $Na^+$  y  $NO_3^-$ , se ubican en un plano electrostático más externo que las especies  $H^+$  y  $OH^-$ , lo que hace factible que el complejo bidentado hidroxilado sea más estable y contribuya de manera más significativa a describir la adsorción de Zn(II).

Para evaluar la sensibilidad del modelo a los supuestos de especiación de los complejos superficiales se hizo una modelación extra, considerando además de  $(\equiv FeOH)_2Zn^+$  el complejo monodentado hidroxilado  $\equiv FeOZnOH^{+0.5}$ , el cual según Dyer (2002) proporciona la misma calidad de ajuste de los datos que el complejo bidentado, a pesar de no estar respaldado espectroscópicamente. En la Figura 43, se pueden observar las simulaciones

hechas contemplando la contribución de estos dos complejos. Sorprendentemente este modelo conduce a un ajuste considerable de los datos y las constantes optimizadas (Tabla 14) para cada goethita no son tan distintas entre sí. Sin embargo, como se ha mencionado debe asignarse mayor peso a la información espectroscópica, pues restringe la cantidad de sitios y la estequiometría de los complejos necesarios para obtener resultados más confiables, y se sabe por trabajos anteriores que minimizar el número de sitios y tipos de especies producen una mejor descripción de los datos de adsorción.

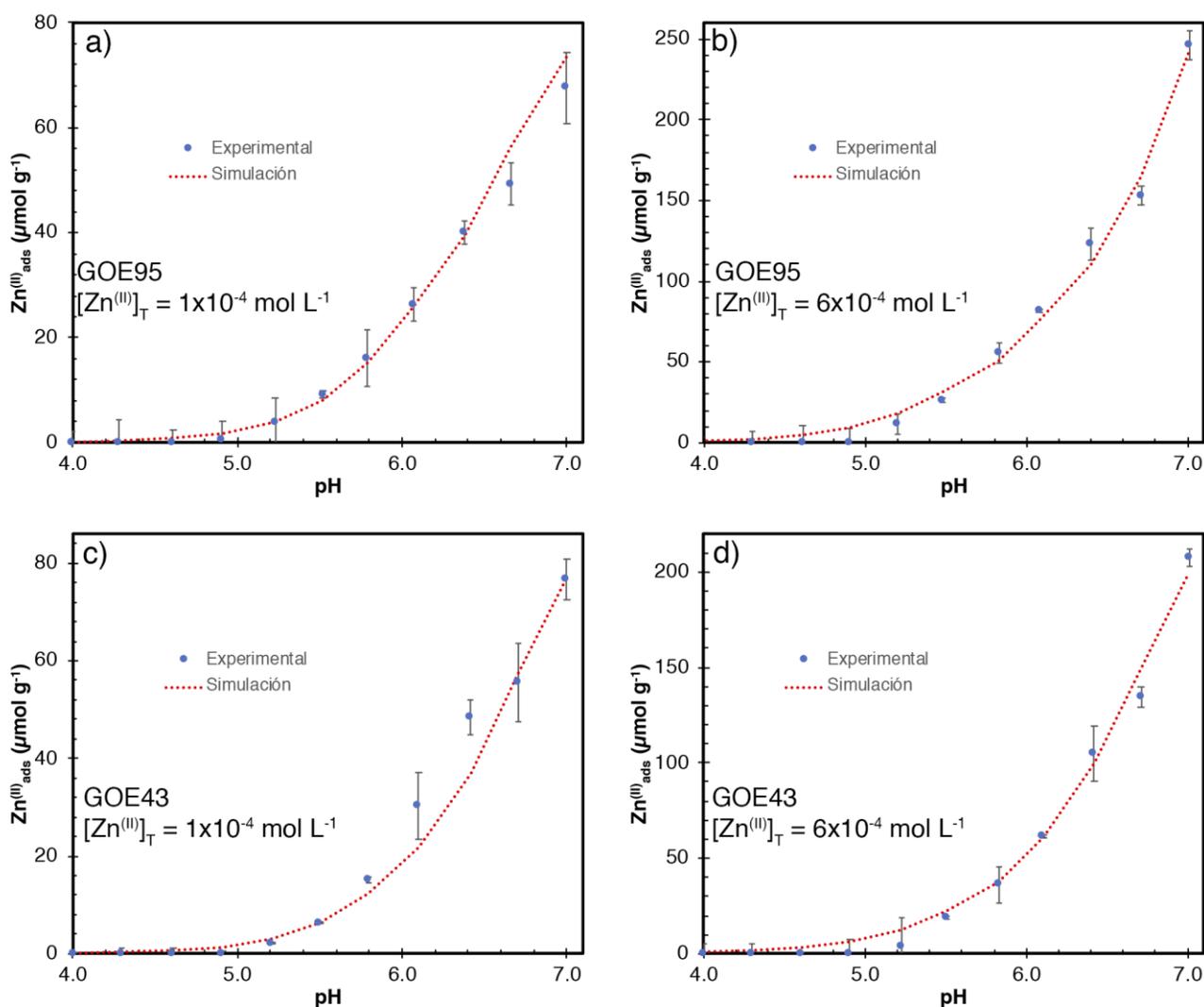


Figura 43. Contornos de adsorción de los sistemas GOE-Zn(II) y simulaciones termodinámicas considerando los complejos superficiales ( $\equiv FeOH$ )<sub>2</sub>Zn<sup>+</sup> y  $\equiv FeOZnOH^{+0.5}$ . Las condiciones de cada contorno se indican dentro de las gráficas.

Tabla 14. Complejos superficiales y constantes optimizadas para cada goethita (Figura 43).

Goethita	$(\equiv \text{FeOH})_2 \text{Zn}^+$	$\equiv \text{FeOZnOH}^{+0.5}$	$r^2$
GOE95	$8.22 \pm 0.05$	$-1.18 \pm 0.04$	0.992
GOE43	$8.65 \pm 0.10$	$-0.32 \pm 0.04$	0.989

\*Las constantes se reportan como  $\log K$ .

El hecho de que incluir el complejo  $\equiv \text{FeOZnOH}^{+0.5}$  para la descripción de los datos de adsorción conduzca a un mejor ajuste que utilizar el complejo  $(\equiv \text{FeOH})_2 \text{ZnOH}$ , puede explicarse porque según Dyer (2002) matemáticamente, la expresión de la ley de acción de masas para  $\equiv \text{FeOZnOH}^{+0.5}$  es muy similar a la expresión para  $(\equiv \text{FeOH})_2 \text{Zn}^+$ . Pero como ya se estableció, es más importante respaldar con información espectroscópica los complejos propuestos para el modelo. Por lo tanto, en este trabajo se asume que el mecanismo de la adsorción de Zn(II) en goethita se puede describir proponiendo la formación de los dos complejos superficiales de forma bidentada  $(\equiv \text{FeOH})_2 \text{Zn}^+$  y  $(\equiv \text{FeOH})_2 \text{ZnOH}$ . Las desviaciones que hay entre la simulación termodinámica y los datos experimentales de adsorción (ver Figura 42), en especial la observada en la Figura 42d a valores de pH > 6.8 puede deberse a que es posible la formación de complejos multinucleares a valores de pH cercanos a 6.5, en especial a altas cargas de Zn(II), como apunta la evidencia espectroscópica. Waychunas et al. (2002) tras estudiar el mecanismo que controla la adsorción de Zn(II) en ferrihidrita concluyeron que a densidades de adsorción altas se forman precipitados superficiales de polímeros similares al hidróxido de Zn, esto también podría constituir una explicación para las desviaciones del modelo a valores de pH relativamente altos.

Respecto a la diferencia que hay entre las constantes optimizadas para las dos diferentes goethitas estudiadas (Tabla 13), las cuales deberían ser idénticas pues se trata de los mismos sitios superficiales y de las mismas reacciones, puede estar asociada además de lo ya expuesto anteriormente, a que se acarrean ciertos errores desde la adopción de las constantes de acidez y de asociación de electrolitos. Las constantes optimizadas para el complejo de  $\text{Zn}^{2+}$ , únicamente muestran una diferencia de 0.22 unidades logarítmicas, lo cual es un error muy aceptable; y las del complejo con  $\text{ZnOH}^-$ , muestran una diferencia ligeramente arriba de una unidad logarítmica (mientras el monodentado de 0.86 unidades logarítmicas). Estos últimos son errores que también son aceptables dada la complejidad de los sistemas investigados.

Debido a todos los factores involucrados es muy difícil obtener un conjunto único de constantes que describan la adsorción de Zn(II) en goethita, sin embargo, las constantes optimizadas mostradas en la Tabla 13, permiten describir gran parte de los datos experimentales de adsorción. Lo que representa un gran avance para describir de manera general el mecanismo de la adsorción de Zn(II) en goethita a partir de un modelo que se alimentó con datos experimentales de adsorción, en el que se incluyeron correcciones del *ASE*, y la densidad de sitios a partir de datos cristalográficos y de microscopía avanzada.

Una diferencia significativa de este estudio con los elaborados anteriormente es que el modelo CD-MUSIC, incluye 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. Se sabe por la evidencia espectroscópica que los complejos usados para este modelo son complejos de esfera interna y sus cargas se distribuyen en los planos 0 y 1, estos planos son zonas ubicadas a distinta distancia de la superficie con implicaciones electrostáticas diferentes (ver antecedentes).

Para los complejos utilizados en este trabajo ( $\equiv FeOH)_2Zn^+$  y ( $\equiv FeOH)_2ZnOH$ , la carga que debe introducirse a ECOSAT para optimizar la distribución de carga entre los planos 0 y 1, es +2 para el caso de ( $\equiv FeOH)_2Zn^+$  porque la especie que se adsorbe es  $Zn^{2+}$  y +1 para ( $\equiv FeOH)_2ZnOH$  que es la diferencia de carga en la especie adsorbida  $ZnOH^-$ . Después de optimizar las constantes de la Tabla 13, se llevó a cabo una optimización de la distribución de carga en los planos 0 y 1. Los valores optimizados finales de la carga y las constantes de adsorción de los complejos se muestran en la Tabla 15 y en la Figura 44 se muestran las simulaciones obtenidas estas constantes optimizadas y considerando la distribución de carga.

Tabla 15. Resumen de los complejos superficiales, sus constantes optimizadas y la distribución de carga en los planos 0 y 1.

Goethita	$(\equiv FeOH)_2Zn^+$	Log K	$(\equiv FeOH)_2ZnOH$	Log K
GOE95	$(\equiv FeOH)_2^{+0.1}Zn^{+0.9}$	$8.08 \pm 0.07$	$(\equiv FeOH)_2^{-0.1}ZnOH^{+0.1}$	$-0.63 \pm 0.06$
GOE43	$(\equiv FeOH)_2^{+0.1}Zn^{+0.9}$	$7.92 \pm 0.48$	$(\equiv FeOH)_2^{-0.1}ZnOH^{+0.1}$	$0.47 \pm 0.11$

En la Figura 44, se puede observar, que en general, hay una mejora en el ajuste de las simulaciones con los datos experimentales si se compara con la Figura 42. Los nuevos valores de la constante de asociación del complejo ( $\equiv FeOH$ )<sub>2</sub>Zn<sup>+</sup> tienen solamente una diferencia de 0.16 unidades logarítmicas. Y aunque para el complejo ( $\equiv FeOH$ )<sub>2</sub>ZnOH la diferencia entre las constantes sigue siendo ligeramente superior a una unidad logarítmica, en términos generales, se puede notar una descripción más consistente de los datos de adsorción al aplicar la distribución de carga, propuesta por el modelo CD-MUSIC.

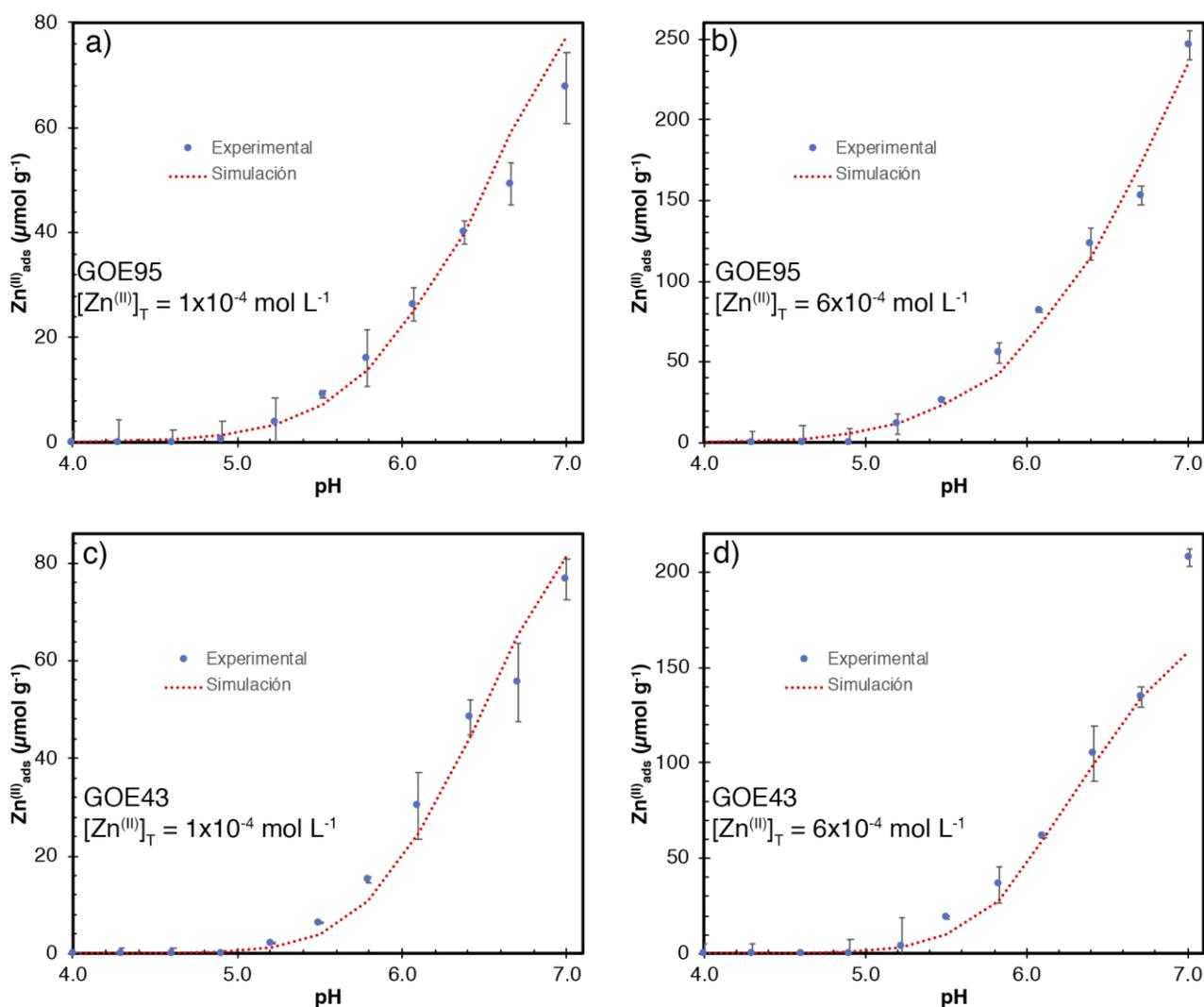


Figura 44. Contornos de adsorción de los sistemas GOE-Zn(II) y simulaciones termodinámicas considerando los complejos superficiales ( $\equiv FeOH$ )<sub>2</sub>Zn<sup>+</sup> y ( $\equiv FeOH$ )<sub>2</sub>ZnOH, y sus respectivas constantes de asociación optimizadas (Tabla 15). Los detalles de cada contorno se indican en cada gráfica.

Para crear un modelo más acertado es necesario cubrir un amplio intervalo de concentraciones, fuerza iónica, y relación adsorbato/adsorbente, pues un modelo de complejación superficial calibrado en un amplio intervalo de condiciones es más útil para realizar predicciones sobre el comportamiento del metal en ambientes naturales. Tener modelos predictivos robustos es de gran importancia porque como ha sido señalado por Dijkstra, Meeussen, & Comans, (2004) la predicción de modelos multimetal en suelos naturales y heterogéneos depende en gran medida de parámetros derivados del laboratorio para sistemas bien caracterizados. En el presente trabajo se obtienen parámetros de afinidad bastante aceptables tomando en cuenta que se procesaron dos goethitas con características superficiales lo más diferentes posibles dentro del intervalo de variaciones de este mineral.

## Conclusiones

Al analizar dos goethitas de diferente  $ASE_{BET}$  (56 y 76  $m^2 \cdot g^{-1}$ ) se observa que los cristales de ambas goethitas tiene formas similares a listones, es decir son planos, y los cristales de GOE56 tienen una longitud desde 397.5 nm hasta 433.7 nm, y ancho de entre 73.39 y 101.2 nm. Mientras que los cristales de GOE76 tienen una longitud que se encuentra entre 264 y 368 nm, y ancho entre 32.18 y 69.7 nm. Aunque todas las medidas se encuentran en un intervalo relativamente amplio, se puede notar que de manera general las partículas de la GOE56 son más grandes que las de GOE76.

Se presentan los promedios de una serie de contornos de adsorción para dos concentraciones iniciales de Zn(II)  $1 \times 10^{-4}$  y  $6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  en cuatro goethitas de diferente  $ASE_{BET}$  (43, 56, 76 y 95  $m^2 \cdot g^{-1}$ ). La concentración de Zn(II) adsorbido fue normalizada empleando el  $ASE_{BET}$ . En general, se observó que el perfil de los contornos de adsorción para todos los sistemas GOE-Zn(II) es similar. A valores de pH bajos se observa baja adsorción de Zn(II) debido a que la superficie de goethita tiene una mayor carga positiva, y a medida que incrementa el pH, la concentración de Zn(II) adsorbido aumenta gradualmente. El hecho de que aún por debajo del  $pH_{PZNPC}$  el Zn(II) se adsorba en las diferentes goethitas es evidencia de la afinidad química que existe entre la goethita y el Zn(II).

Al comparar los contornos de adsorción con la misma concentración total de Zn(II) se puede afirmar que la capacidad de adsorción de las diferentes goethitas estudiadas incrementa de la siguiente manera: GOE95 < GOE76 < GOE56 < GOE43. Esta tendencia coincide con lo propuesto en la hipótesis y con el comportamiento anómalo de la goethita descrito en la literatura, pues al normalizar los datos de adsorción por  $ASE_{BET}$  se espera eliminar los efectos del tamaño de partícula, y que todos los datos coincidan entre sí.

Para modelar los datos de adsorción de Zn(II) en goethita es necesario echar mano de información espectroscópica, reportada previamente en la literatura, y así complementar los estudios macroscópicos de adsorción. Hay evidencia de que el Zn(II) al adsorberse en goethita forma complejos superficiales bidentados y al proponer dos complejos con esta característica:  $(\equiv FeOH)_2Zn^+$  y  $(\equiv FeOH)_2ZnOH$ , es posible construir un modelo que describa razonablemente los datos de adsorción. Se obtuvo un conjunto de parámetros de afinidad bastante aceptable para cada una de las dos goethitas con diferente  $ASE_{BET}$  (43 y 95  $m^2 \cdot g^{-1}$ ), con el modelo CD-MUSIC, en el que se incluyeron correcciones del  $ASE$ , y la

densidad de sitios a partir de datos cristalográficos y de microscopía avanzada. Para la GOE43 el logaritmo de las constantes de afinidad de los compuestos superficiales propuestos son 7.92 y 0.47, respectivamente. Mientras que para la GOE95 los valores son 8.08 y -0.63, respectivamente.

La capacidad de adsorción de la goethita observada en este trabajo constituye una prueba de que la utilización de la goethita en la eliminación de Zn(II) de disoluciones acuosas, tiene un futuro prometedor. Por su parte, las constantes termodinámicas determinadas son potencialmente útiles (aunque en un intervalo limitado de condiciones) para realizar predicciones sobre el comportamiento del Zn en ambientes naturales, y por lo tanto, para su aplicación en el tratamiento de los mismos.

La combinación de la investigación a escala molecular con el modelado macroscópico y termodinámico es significativa, ya que proporciona un enfoque sistemático y completo para comprender la especiación y estimar el mecanismo de retención del Zn(II) en goethita. El modelo aquí propuesto puede ser una herramienta útil para predecir el destino del Zn(II) en entornos naturales.

## Referencias

- Alloway, B. J. (2008). *Zinc in soils and crop nutrition. International Zinc Association/International Fertilizer Industry Organization*. (2a ed.). Brussels/Paris.
- Atkinson, R.J., Posner, A.M. and Quirk, J. P. (1967). Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *The Journal of Physical Chemistry*, 71, 550–559.
- Baars, O., & Croot, P. L. (2011). The speciation of dissolved zinc in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 58(25–26), 2720–2732. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2011.02.003>
- Balistreri, L. S., & Murray, J. W. (1982). The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(7), 1253–1265. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90010-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90010-2)
- 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 Journal of Soil Research*, 19(3), 309–321. <https://doi.org/10.1071/SR9810309>
- Bashkin, V. N. (2003). *Modern Biogeochemistry. Modern Biogeochemistry*. New York: Kluwer Academic Publishers. <https://doi.org/10.1007/0-306-48103-0>
- Bekényiová, A., Štyriaková, I., & Danková, Z. (2015). Sorption of Copper and Zinc By Goethite and Hematite. *Archives for Technical Sciences*, 1(12). <https://doi.org/10.7251/afts.2015.0712.059b>
- Bockris, J. O., & Reddy, A. K. N. (1973). *Modern Electrochemistry Vol. 2*. New York.
- Boily, J.-F. (2012). Water structure and hydrogen bonding at goethite/water interfaces: Implications for proton affinities. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(7), 4714–4724. <https://doi.org/10.1021/jp2110456>
- Boily, J.-F., Lützenkirchen, J., Balmès, O., Beattie, J., & Sjöberg, S. (2001). Modeling proton binding at the goethite (α-FeOOH)–water interface. *Colloids Surf.*, 179(A), 11–27.
- Bolt, G. H., & van Riemsdijk, W. H. (1982). Ion adsorption on inorganic variable charge constituents. En G. H. Bolt (Ed.), *Soil Chemistry Part B* (Second rev). Amsterdam: Elsevier.
- Bradl, H. B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005>
- Brown, G., & Calas, G. (2012). Mineral-Aqueous solution interfaces and their impact on

- the environment abstra. *Geochemical Perspectives*, 1(4–5), 483–751.  
<https://doi.org/10.7185/geochempersp.1.4>
- Brown, G. E., & Parks, G. A. (2001). Sorption of trace elements on mineral surfaces: Modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption in the marine environment. *International Geology Review*, 43(11), 963–1073.  
<https://doi.org/10.1080/00206810109465060>
- Castañé, P. M., Topalián, M. L., Cordero, R. R., & Salibián, A. (2003). Influencia de la especiación de los metales pesados en medio acuático como determinante de su toxicidad. *Revista de Toxicología*, 20(1), 13–18.
- Chapman, D. I. (1913). A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine*, 25, 475–481.
- Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3(3). <https://doi.org/10.15765/e.v3i3.420>
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides* (Segunda ed). WILEY\_VCH.
- Davis, J. A., & Leckie, J. O. (1978). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 67(1), 90–107.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(78\)90217-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(78)90217-5)
- Davis, J. A., & Leckie, J. O. (1980). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorption of anions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 74(1), 32–43. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90168-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90168-X)
- Dijkstra, J. J., Meeussen, J. C. L., & Comans, R. N. J. (2004). Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modeling study. *Environ. Sci. Technol*, 38, 4390–4395.
- Duinker, J. C., & Kramer, C. J. M. (1977). An experimental study on the speciation of dissolved zinc, cadmium, lead and copper in river rhine and north sea water, by differential pulsed anodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry*, 5(3), 207–228.  
[https://doi.org/10.1016/0304-4203\(77\)90017-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(77)90017-2)
- Dyer, J. A. (2002). *Advanced Approaches for Modeling Trace Metal Sorption in Aqueous Systems*. University of Delaware Newark.
- Dyer, J. A., Trivedi, P., Scrivner, N. C., & Sparks, D. L. (2004). Surface complexation modeling of zinc sorption onto ferrihydrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270(1), 56–65. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00618-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00618-0)
- Dzombak, D. A., & Morel, F. M. M. (1990). *Surface Complexation Modeling. Hydrous Ferric Oxide*. New York: John Wiley & Sons, Inc.

- Ellwood, M. J., & Van Den Berg, C. M. G. (2000). Zinc speciation in the Northeastern Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 68(4), 295–306. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00085-7](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00085-7)
- Endo, M., Takeda, T., Kim, Y. J., Koshiba, K., & Ishii, K. (2001). High Power Electric Double Layer Capacitor ( EDLC ' s ); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons. *Carbon Science*, 1(3), 117–128.
- Enghag, P. (2004). *Encyclopedia of the Elements*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Essington, M. E. (2005). *Soil and Water Chemistry*. CRC PRESS (Vol. 73).
- Felmy, A. R., & Rustad, J. R. (1998). Molecular statics calculations of proton binding to goethite surfaces: Thermodynamic modeling of the surface charging and protonation of goethite in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(1), 25–31. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00325-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00325-6)
- Fischer, C., Kurganskaya, I., Schäfer, T., & Lüttge, A. (2014). Variability of crystal surface reactivity: What do we know? *Applied Geochemistry*, 43, 132–157. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.02.002>
- Gouy, G. (1910). Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Annales de Physique*, 49, 457–468.
- Grahame, D. C. (1947). The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical Reviews*, 41, 441–501.
- Harvey, D. (2013). Pulse Polarography. Recuperado de <https://community.asdlib.org/imageandvideoexchange/forum/2013/07/31/pulse-polarography/>
- Helmholtz, H. (1879). Studien über elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik und Chemistry*, 7, 337–382.
- Hiemstra, T. (2010). *Surface complexation at mineral interfaces : Multisite and Charge Distribution approach*.
- 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(2), 488–508. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0242>
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., & Bruggenwert, M. G. M. (1987). Proton adsorption mechanism at the gibbsite and aluminum oxide solid/solution interface. *Neth. J. Agric. Sci*, 35, 281–293.
- Hiemstra, Tjisse, & van Riemsdijk, W. H. (2009). A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta*, 73(15), 4423–4436. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.032>
- Hohl, H., & Stumm, W. (1976). Interaction of Pb<sup>2+</sup> with hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science*, 55(2), 281–288. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90035-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90035-7)
- Holm, P. E., & Christensen, T. H. (1995). Heavy Metals in the Environment: Speciation of Cadmium and Zinc with Application to Soil Solutions. *Journal of Environmental Quality*, 24(1), 183–190.
- Huang, C.-P., & Stumm, W. (1973). Specific adsorption of cations on hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science*, 43(2), 409–420. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(73\)90387-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90387-1)
- Hubbard, A. T. (Ed.). (2002). *Encyclopedia of surface and colloid science*. New York: Marcel Dekker.
- Jacobson, A. T., & Fan, M. (2019). Evaluation of natural goethite on the removal of arsenate and selenite from water. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 76(March 2019), 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.04.016>
- Juang, R. S., & Wu, W. L. (2002). Adsorption of sulfate and copper(II) on goethite in relation to the changes of zeta potentials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 249(1), 22–29. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8240>
- Kooner, Z. S., Cox, C. D., & Smoot, J. L. (1995). Prediction of adsorption of divalent heavy metals at the goethite/water interface by surface complexation modeling. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14(12), 2077–2083. <https://doi.org/10.1002/etc.5620141210>
- Kosmulski, M., Durand-Vidal, S., Maczka, E., & Rosenholm, J. B. (2004). Morphology of synthetic goethite particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(2), 261–269. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.032>
- Kosmulski, M., Saneluta, C., & Mączka, E. (2003). Electrokinetic study of specific adsorption of cations on synthetic goethite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 222(1–3), 119–124. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00241-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00241-3)
- Lee, S., & Anderson, P. R. (2005). EXAFS study of Zn sorption mechanisms on hydrous ferric oxide over extended reaction time. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.005>
- Liu, H., Chen, T., & Frost, R. L. (2014). An overview of the role of goethite surfaces in the environment. *Chemosphere*, 103, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.065>

- Liu, J., Zhu, R., Xu, T., Xu, Y., Ge, F., Xi, Y., ... He, H. (2016). Co-adsorption of phosphate and zinc(II) on the surface of ferrihydrite. *Chemosphere*, *144*, 1148–1155. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.083>
- Livi, K. J. T., Villalobos, M., Leary, R., Varela, M., Barnard, J., Villacís-García, M., ... 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*(36), 8924–8932. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01814>
- Mathur, S. S., & Dzombak, D. a. (2006). Surface Complexation Modelling: Goethite. En J. Lützenkirchen (Ed.), *Surface Complexation Modelling* (Vol. 11, pp. 443–468). Elsevier.
- Mendoza-Flores, A. (2019). *Determinación de dos mecanismos geoquímicos de inmovilización del plomo(II): precipitación de hidroxicarbonatos y adsorción en goetitas*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Mertens, J., & Smolders, E. (2012). Zinc. En *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (pp. 465–493). <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>
- Mohamed, R., El-Maghrabi, H. H., Riad, M., & Mikhail, S. (2017). Environmental friendly FeOOH adsorbent materials preparation, characterization and mathematical kinetics adsorption data. *Journal of Water Process Engineering*, *16*, 212–222. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.01.005>
- Naderi, M. (2015). Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET). En *Progress in Filtration and Separation* (pp. 585–608). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8>
- Noulas, C., Tziouvalekas, M., & Karyotis, T. (2018). Zinc in soils, water and food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, *49*(February), 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.02.009>
- Nuttall, C. A., & Younger, P. L. (2000). Zinc removal from hard, circum-neutral mine waters using a novel closed- bed limestone reactor. *Water Research*, *34*(4), 1262–1268. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00252-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00252-3)
- Padmanabham, M. (1983). Comparative study of the adsorption-desorption behaviour of copper(N), zinc(n), cobalt(n) and lead(n) at the goethite-solution interface. *Australian Journal of Soil Research*, *21*(4), 515–525. <https://doi.org/10.1071/SR9830515>
- Peña, L. (2018). *Comportamiento de adsorción de Pb(II) y de Cr(VI) acuosos en dos adsorbentes mayoritarios en suelos*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Rodda, D. P., Johnson, B. B., & Wells, J. D. (1996). Modeling the effect of temperature on adsorption of lead(II) and zinc(II) onto goethite at constant pH. *Journal of Colloid and*

- Interface Science*, 184(2), 365–377. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0631>
- Rubasinghege, G., Kyei, P. K., Scherer, M. M., & Grassian, V. H. (2012). Proton-promoted dissolution of  $\alpha$ -FeOOH nanorods and microrods: Size dependence, anion effects (carbonate and phosphate), aggregation and surface adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, (385,), 15–23.
- Rustad, J. R., & Boily, J.-F. (2010). Density functional calculation of the infrared spectrum of surface hydroxyl groups on goethite ( $\alpha$ -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(8), 2257–2280. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.01.025>
- Schindler, P., & Gamsjäger, H. (1972). Acid — base reactions of the TiO<sub>2</sub> (Anatase) — water interface and the point of zero charge of TiO<sub>2</sub> suspensions. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, (250), 759–763.
- Schlegel, M., Manceau, A., Charlet, L., Schlegel, M., Manceau, A., Exafs, L. C., & Sorption, Z. (1997). EXAFS Study of Zn and ZnEDTA Sorption at the Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) / Water Interface. *Journal de Physique IV*, 7(C2), 823–824.
- Sparks, D. L. (2002). *Environmental Soil Chemistry* (2nd ed.). Academic Press. <https://doi.org/10.1097/00010694-199703000-00009>
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils* (Segunda ed).
- Stephan, C. H., Courchesne, F., Hendershot, W. H., McGrath, S. P., Chaudri, A. M., Sappin-Didier, V., & Sauvé, S. (2008). Speciation of zinc in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 155(2), 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.12.006>
- Stern, O. (1924). Zur theory de electrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift fur Electrochemie*, 30, 508–516.
- Strauss, R., Brümmer, G. W., & Barrow, N. J. (1997). Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate. *European Journal of Soil Science*, 48(1), 101–114. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1997.tb00189.x>
- Stumm, W., Huang, C., & Jenkins, S. (1970). Specific Chemical Interaction Affecting the Stability of Dispersed Systems. *Croatica Chemica Acta*, 42(2), 223–245.
- Stumm, Werner. (1997). Reactivity at the mineral-water interface: Dissolution and inhibition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120(1–3), 143–166. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03866-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03866-6)
- Tipping, E. (1981). The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides.

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(2), 191–199. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90162-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90162-9)
- Trivedi, P., & Axe, L. (2001). Ni and Zn sorption to amorphous versus crystalline iron oxides: Macroscopic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244(2), 221–229. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7970>
- Trivedi, P., Axe, L., & Tyson, T. A. (2001). An analysis of Zinc sorption to amorphous versus crystalline iron oxides using XAS. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244(2), 230–238. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7971>
- Trivedi, P., Dyer, J. A., Sparks, D. L., & Pandya, K. (2004). Mechanistic and thermodynamic interpretations of zinc sorption onto ferrihydrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270(1), 77–85. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00586-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00586-1)
- van Geen, A., Robertson, A. P., & Leckie, J. O. (1994). Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(9), 2073–2086. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90286-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90286-0)
- van Riemsdijk, W. H., Bolt, G. H., Koopal, L. K., & Blaakmeer, J. (1986). Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models. *Journal of Colloid and Interface Science*, 109(1), 219–228. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90296-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90296-1)
- van Riemsdijk, W. H., de Wit, J. C. M., Koopal, L. K., & Bolt, G. H. (1987). Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: Adsorption models. *Journal of Colloid and Interface Science*, 116(2), 511–522. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90147-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90147-0)
- van Riemsdijk, W. H., & Hiemstra, T. (2006). *The CD-MUSIC model as a framework for interpreting ion adsorption on metal (hydr) oxide surfaces*. *Interface Science and Technology* (Vol. 11). Elsevier Ltd. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80052-9](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80052-9)
- van Riemsdijk, W. H., & van der Zee, S. E. A. T. M. (1991). Comparison of Models for Adsorption, Solid Solution and Surface Precipitation. En G. H. Bolt, M. F. De Boodt, M. H. B. Hayes, M. B. McBride, & E. B. A. De Strooper (Eds.), *Interactions at the Soil Colloid --- Soil Solution Interface* (pp. 241–256). Dordrecht: Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-1909-4\\_8](https://doi.org/10.1007/978-94-017-1909-4_8)
- Villacis-Garcia, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R., & Martinez-Villegas, N. (2015). Laboratory synthesis of goethite ad ferrihydrite of controlled partocel sozes. *Boletin de la Sociedad Geologica Mexicana*, 67(3), 433–446. Recuperado de <http://www.jstor.org/stable/24921501>

- Villalobos, M. (2006). Triple layer modelling of carbonate adsorption on goethites with variable adsorption capacities based on congruent site-occupancy. En *Surface Complexation Modelling* (pp. 417–442).
- 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(2), 412–422.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.052>
- Villalobos, M., & Leckie, J. O. (2001). Surface complexation modeling and FTIR study of carbonate adsorption to goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 235(1), 15–32. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7341>
- Villalobos, M., & Pérez-Gallegos, A. (2008). Goethite surface reactivity: A macroscopic investigation unifying proton, chromate, carbonate, and lead(II) adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326(2), 307–323.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.06.026>
- 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(2), 273–287. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.07.044>
- Vodyanitskii, Y. N. (2006). Arsenic, lead, and zinc compounds in contaminated soils according to EXAFS spectroscopic data: A review. *Eurasian Soil Science*, 39(6), 611–621. <https://doi.org/10.1134/S1064229306060056>
- Waychunas, G., Fuller, C., & Davis, J. (2002). Surface complexation and precipitate geometry for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite: I. EXAFS analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(7), 1119–1137.
- Xu, Y., Axe, L., Yee, N., & Dyer, J. A. (2006). Bidentate complexation modeling of heavy metal adsorption and competition on goethite. *Environmental Science and Technology*, 40(7), 2213–2218. <https://doi.org/10.1021/es051916e>
- Yates, D. E., Levine, S., & Healy, T. W. (1974). Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 70(0), 1807–1818. <https://doi.org/10.1039/F19747001807>
- Yue, J., Jiang, X., & Yu, A. (2011). Molecular dynamics study on the growth mechanism of goethite ( $\alpha$ -FeOOH) nanorods. *Solid State Sciences*, 13(1), 263–270.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.026>
- Zhou, L., Xiu, F., Qiu, M., Xia, S., & Yu, L. (2017). The adsorption and dissociation of water molecule on goethite (010) surface: A DFT approach. *Applied Surface Science*, 392, 760–767. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.038>

Zorawar, S., Chris, D., & James, L. (1995). Prediction of adsorption of divalent heavy metals at the goethite/water interface by surface complexation modeling. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14(12), 2077–2083.  
[https://doi.org/10.1897/1552-8618\(1995\)14\[2077:poaodh\]2.0.co;2](https://doi.org/10.1897/1552-8618(1995)14[2077:poaodh]2.0.co;2)