



Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Biblioteca Digital FCEN-UBA

Retención de contaminantes metálicos y arsénico por oxo(hidr)óxidos de hierro puros y sustituidos

Tufo, Ana Elisabeth

2013

Tesis Doctoral

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

www.digital.bl.fcen.uba.ar

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Fuente / source:

Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires



UBA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Ciencias de Química Inorgánica Analítica y Química Física

Retención de contaminantes metálicos y arsénico por oxo(hidr)óxidos de hierro puros y sustituidos

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área: Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Ana Elisabeth Tufo

Directora de tesis: Dra. Elsa E. Sileo

Consejera de estudios: Dra. Sara Aldabe Bilmes

Lugar de trabajo: Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

Buenos Aires, 2013

A mis papás y hermanos
A mis amores, Gustavo y Morita

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a la Dra. Elsa Sileo, por ser mi maestra en este camino científico brindándome todos sus conocimientos. Por darme la oportunidad de trabajar, guiarme en mi formación académica, por su comprensión, paciencia y su invaluable ayuda.

Mi agradecimiento se extiende también a la Dra. María dos Santos Afonso y el Dr. Pedro Morando, por las valiosas enseñanzas brindadas durante este periodo y su incondicional predisposición. Por último agradezco a la Dra. Claudia Marchi, por su enorme paciencia y colaboración en el centro de microscopía.

Agradezco a la Dra. Sara Aldabe Bilmes por sus consejos en carácter de consejera de estudios que me guiaron en mi formación doctoral.

Además quiero agradecer al INQUIMAE, al DQIAYQF y a la UBA por el lugar de trabajo y toda la infraestructura necesaria para llevar a delante el trabajo de tesis.

Este largo camino de tesis ha sido más ameno gracias al compartir diario con mucha gente de gran calidad humana:

A Sole, Yani, Ceci S., Cechu, Anita, Noé, Dieguito, Marisil y todos los integrantes del grupo Superficie de Sólidos. A los compañeros de los demás laboratorios, a todo el personal de apoyo científico de Conicet, en especial a Vicente y al personal no docente del INQUIMAE por su predisposición para ayudarme cotidianamente.

Por último quiero agradecerles a mi familia y amigos:

A Damián, David y Gina por sobrellevar mi ausencia dentro de la familia en los momentos lindos y difíciles. A mis papas por su infinito apoyo y en especial a mi mamá por escucharme y aconsejarme siempre.

A Gustavo, por ayudarme, acompañarme, escucharme y soportarme siempre incondicionalmente y a Morita por su compañía durante la escritura de tesis y por siempre lograr sacarme una sonrisa.

A mis amigas Flor, Romi y Leti por darme el aliento necesario para que no haya desistido y por soportar mis ausencias.

A todos, gracias!

RESUMEN

El hierro se encuentra en la naturaleza formando parte de diversos compuestos oxidados, en forma de óxidos, hidróxidos y oxo(hidr)óxidos de Fe (II-III). En la naturaleza son raramente encontrados en estado puro y se encuentran asociados a otros elementos por procesos de co-precipitación o adsorción superficial. Ambos procesos les confiere a estos materiales facultades como agentes secuestrantes de contaminantes.

En suelos y sedimentos, uno de los oxo(hidr)óxidos de Fe mayoritarios es la goetita (α -FeOOH), mientras que en ambientes con alta concentración de iones cloruro, como los marinos, se puede encontrar la akaganeíta (β -FeOOH). La goetita juega un importante rol en la naturaleza debido a su capacidad para actuar como sumidero de cationes metálicos y aniones. La presencia de akaganeíta en el medio ambiente no es tan común, pero debido a que presenta una alta reactividad superficial y un proceso de síntesis sencillo y económico, es considerada un material promisorio en tecnologías de remediación química.

En este trabajo de tesis se llevó a cabo el estudio de la retención de contaminantes metálicos y de arsénico (V) por goetita y akaganeíta. Se estudiaron series de oxo(hidr)óxidos de Fe puros y sustituidos con Cr, Al, Mn, Co, Sn, Cu y Ti. Se realizó una extensa caracterización fisicoquímica, morfológica, estructural y superficial sobre la mayoría de las muestras estudiadas. Se evaluó la influencia de la sustitución, el tiempo de envejecimiento y los diversos métodos de síntesis. Los cationes metálicos se incorporaron a los oxo(hidr)óxidos de Fe en cantidades variables. Conjuntamente el análisis estructural, morfológico y superficial de los sólidos estudiados indicó que la sustitución modifica los parámetros estructurales, la cristalinidad, las dimensiones de las partículas y las áreas superficiales específicas. En todos los casos se pudo comprobar que efectivamente ocurrió el reemplazo parcial de los iones Fe por los metálicos.

Además se estudiaron las propiedades de disolución de goetitas puras y sustituidas, con el objeto de evaluar las propiedades de retención del contaminante en diferentes medios ácidos de reacción. El comportamiento de la disolución fue modelada en todos los casos satisfactoriamente. En particular se estudió en profundidad la reactividad química de varias Cr-goetitas y se determinó que la velocidad de disolución aumenta en presencia de ácido oxálico y Fe(II). Por otra parte, se estableció que la liberación de Fe y Cr disminuye con el aumento en la

sustitución de Cr en los óxidos. El estudio de la reactividad química, se complementó con un análisis comparativo de disolución de goetitas mono-, di- y tri-sustituidas con Cr, Al, Sn, Mn y Co en medio ácido. Los resultados indicaron que la sustitución de Mn favorece la disolución del óxido y que el efecto de este sustituyente prevalece en las muestras di- y tri-sustituidas. Pequeñas incorporaciones de Sn, Al, Co y Cr provocan una disolución mayor con respecto a la goetita pura. En la sustitución de Fe por Cr la constante de velocidad de disolución disminuye drásticamente al aumentar la incorporación del metal y el tiempo de envejecimiento. El estudio de disolución de akaganeítas en medio ácido indicó que sus constantes de velocidad de disolución son mayores en comparación a los valores obtenidos para las goetitas.

Por otro lado, se estudiaron las propiedades de adsorción de As(V) sobre los oxo(hidr)óxidos de interés. Este estudio se profundizó para Al-goetitas, evaluándose la influencia del sustituyente, el pH de reacción y la concentración inicial del adsorbato. Se comprobó que el As fue químicamente adsorbido sobre la superficie y que no ocurre la precipitación superficial de $\text{FeAsO}_4(\text{s})$. La máxima adsorción se logra a pH 5,5 y en una concentración inicial del adsorbato de 25 mg/L. Se determinó que pequeñas sustituciones de Al incrementan notablemente la adsorción por área superficial, y sustituciones mayores la disminuyen.

El trabajo se completó con un análisis sobre la capacidad de adsorción de As(V) en varias $\alpha\text{-FeOOH}$ y $\beta\text{-FeOOH}$ puras y sustituidas, encontrándose que en los dos oxo(hidr)óxidos la sustitución provocó un aumento en la capacidad de adsorción de As(V). Sin embargo la incorporación de un mismo metal en la estructura de $\beta\text{-FeOOH}$ mejora significativamente sus propiedades de adsorción respecto de las $\alpha\text{-FeOOH}$.

El trabajo realizado aporta información relevante sobre la estructura, la reactividad química y las propiedades de adsorción de los oxo(hidr)óxidos en cuestión, aportando datos de interés sobre su rol en la naturaleza como secuestrantes de iones extraños. Los resultados obtenidos permiten extender y optimizar la utilización de goetitas y akaganeítas sintéticas modificadas en tecnologías de remediación.

Palabras claves: Goetitas; Akaganeítas; Propiedades de disolución; Propiedades de adsorción; Cationes metálicos; Arsénico (V).

SUMMARY

Iron is found in nature as part of various oxidized compounds in the form of oxides, hydroxides and oxo(hydr)oxides of Fe (II-III). These compounds are rarely found in nature in pure form and are, instead, associated with other elements due to co-precipitation or surface adsorption. By means of these processes, these materials act as sequestrable agents for contaminants.

In soils and sediments, one of the major found oxo (hydr) oxides is goethite (α -FeOOH), while in environments with high concentrations of chloride ions, such as seafarers, akaganeite (β -FeOOH) can also be found. Goethite plays an important role in nature due to their ability to act as a sink of metal cations and anions. The presence of akaganeite in the environment is less common, but due to its high surface reactivity and its simple and cheap way of synthesis, it is considered a promising material for chemical remediation technologies.

In this thesis a study of retention of metal contaminants and arsenic (V) by goethite and akaganeite has been carried out. A series of pure oxo(hydr)oxides and those replaced with Fe Cr, Al, Mn, Co, Sn, Cu and Ti were investigated, analyzing their physicochemical morphological, structural and surface characteristics. The influence of the substitution, the aging time and the way of synthesis, was also evaluated. It was observed that metal cations were incorporated into the oxo(hydr)oxides of Fe in varying amounts. The analysis indicated that substitutions modified the structural parameters, crystallinity, size of particles, and specific surface areas.

The dissolution properties of pure and replaced goethites were also investigated in order to evaluate the contaminant retention properties in different acidic environments. The chemical reactivity of several Cr-goethites were investigated and it was determined that the dissolution rate increases in the presence of oxalic acid and Fe (II). Moreover, it was established that the release of Fe and Cr decreases with increasing substitution of Cr oxides.

The dissolution behavior was modeled in all cases satisfactory. Particularly studied in depth the chemical reactivity of various Cr-goethites and determined that the dissolution rate increases in the presence of oxalic acid and Fe (II). Moreover, it was established that

the release of Fe and Cr decreases with increasing substitution of Cr oxides. The chemical reactivity study was complemented with a comparative analysis of dissolution goethites mono-, di- and tri-substituted by Cr, Al, Sn, Mn and Co in acid. The results indicated that substitution of Mn oxide favors dissolution and the effect of this substituent prevails in samples di- and tri-substituted. Small additions of Sn, Al, Co and Cr cause a higher dissolution with respect to pure goethite. The substitution of Fe by Cr, made the dissolution rate constant decrease dramatically when the incorporation of the metal and the aging time increased. The comparison of the dissolution rate of akaganeítas in acid indicated that its rate constant was significantly larger in comparison to that presented by goethites.

Furthermore, we studied the adsorption properties of As (V) on the oxo(hydr)oxides of interest. This study was deepened to Al-goethites, evaluating the influence of a substituent, the reaction pH and the initial concentration of the adsorbate. It was proved that As is chemically adsorbed on the surface and no precipitation of FeAsO₄ was seen on the surface. The maximum adsorption was achieved at pH 5.5, and an initial concentration of the adsorbate of 25 mg/L. It was determined that small substitutions of Al adsorption significantly increased surface area, and higher substitutions diminished it. The work was completed with an analysis of the adsorption capacity of As (V) in several pure and replaced α/β -FeOOH, finding that for both oxo(hydr)oxides under studied, the substitution caused an increase in the adsorption capacity As (V). However the incorporation of a single metal in the structure of β -FeOOH is significantly improved in comparison to that of α -FeOOH.

This work provides important information on the structure, chemical reactivity and adsorption properties of the oxo (hydr) oxides analyzed, providing useful information about their role in nature as scavengers of foreign ions. The results obtained may help to extend and optimize the use of synthetic modified akaganeítas and goethites in remediation technologies.

Keywords: goethites; akaganeítas; adsorption and dissolution properties, metal cations, Arsenic (V).

PREFACIO

Este trabajo de tesis esta dividida primeramente en una introducción general que corresponde al **Capítulo I** y luego en tres secciones diferentes. En la **SECCIÓN I** se estudian las propiedades de disolución de varias goetitas puras y sustituidas, con el objeto de evaluar sus propiedades de retención del contaminante. Dentro de esta sección encontramos el **Capítulo II**, que está dedicado a informar sobre las generalidades de la disolución de los oxo(hidr)óxidos de hierro. En el **Capítulo III**, se detallan los resultados obtenidos del estudio exhaustivo de la reactividad química de varias α -Cr-FeOOH (Cr-goetitas) en diferentes medios de disolución. Por último esta sección está integrada por el **Capítulo IV** donde se presentan los resultados de disolución en medio ácido de varias series de goetitas mono-, di- y tri-sustituidas con Cr, Al, Sn, Co, y Mn.

La **SECCIÓN II** está dirigida al estudio de las propiedades de adsorción de As(V) sobre oxo(hidr)óxidos puros y sustituidos. Esta sección está integrada primeramente por el **Capítulo V**, donde se introducen generalidades sobre la adsorción de arseniato en oxo(hidr)óxidos de hierro, que deben ser consideradas para el resto de los capítulos que forman parte de esta sección. En el **Capítulo VI**, se presentan los resultados del estudio profundo de adsorción de As(V) realizado sobre Al-goetitas. Aquí se analiza el efecto de la composición de los adsorbentes, el pH del medio de reacción y la influencia de la concentración inicial de adsorbato. Esta Sección II finaliza con el **Capítulo VII** donde se detallan los resultados obtenidos del estudio de adsorción de As(V) para varias goetitas y akaganeítas (β -FeOOH) puras y sustituidas por diferentes metales.

En la **SECCIÓN III** solo se incluye el **Capítulo VIII** donde se presentan los métodos de síntesis y los métodos de caracterización utilizados sobre las muestras analizadas en este trabajo.

Finalmente se presenta una **CONCLUSIÓN GENERAL** que engloba las conclusiones parciales de cada una de las secciones.

Se incluyen en este trabajo de tesis un **Apéndice**, que cuenta con información de la simulación por el método de Rietveld.

INDICE

<i>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN GENERAL</i>	1
1.1 <i>INTRODUCCIÓN A LOS ÓXIDOS DE HIERRO</i>	2
1.2 <i>ÓXIDOS DE HIERRO EN LA NATURALEZA</i>	3
1.3 <i>MÉTODOS DE SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE HIERRO</i>	6
1.4 <i>OXO(HIDR)ÓXIDOS DE HIERRO</i>	8
1.4.1 <i>Ferrihidrita</i>	8
1.4.2 <i>Goetita</i>	9
1.4.3 <i>Akaganeíta</i>	14
1.5 <i>SUSTITUCIÓN DE METALES EN LA ESTRUCTURA DE LOS OXO(HIDR)ÓXIDOS</i>	19
1.6 <i>CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS</i>	21
1.7 <i>CONTAMINACIÓN POR ARSÉNICO</i>	25
1.8 <i>BIBLIOGRAFÍA</i>	32
<i>SECCIÓN I: ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD QUÍMICA DE OXO(HIDR)ÓXIDOS DE HIERRO PUROS Y SUSTITUIDOS</i>	
<i>OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS DE LA SECCIÓN I</i>	35
<i>CAPÍTULO II: GENERALIDADES SOBRE LA DISOLUCIÓN DE OXO(HIDR)ÓXIDOS DE HIERRO</i>	36
2.1 <i>GENERALIDADES</i>	37
2.2 <i>MECANISMOS DE DISOLUCIÓN DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO</i>	38
2.2.1 <i>Mecanismo de protonación</i>	38
2.2.2 <i>Complejación</i>	40
2.2.3 <i>Reducción</i>	42
2.2.4 <i>Reducción fotoquímica</i>	44
2.2.5 <i>Reducción biológica y otras reacciones</i>	44

2.3 LEYES DE VELOCIDAD APLICADAS A CINÉTICAS DE DISOLUCIÓN	45
2.3.1 Disoluciones con control superficial	46
2.4 METODOLOGÍA DE ESTUDIO EN CINÉTICAS DE DISOLUCIÓN	49
2.5 INFLUENCIA DE DIFERENTES FACTORES EN LA REACTIVIDAD QUÍMICA DE GOETITAS.....	50
2.6 BIBLIOGRAFÍA.....	52
CAPÍTULO III: DISOLUCIÓN DE Cr-GOETITAS. ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN Y EL ENVEJECIMIENTO.....	54
3.1 INTRODUCCIÓN	55
3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE GOETITAS PURAS Y SUSTITUIDAS CON CROMO	57
3.2.1 Experimental	57
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
3.3.1 Caracterización de los sólidos obtenidos.....	58
3.3.1.1 Análisis químico y físico de los sólidos.....	58
3.3.1.2 Análisis morfológico.....	59
3.3.1.3 Análisis estructural por simulación de Rietveld de los datos de difracción de rayos-X	64
3.3.1.4 Análisis de área superficial específica	66
3.4 EXPERIMENTOS DE DISOLUCIÓN.....	69
3.4.1 Reactividad en varios medios ácidos	70
3.4.2 Influencia de la concentración de Fe(II) sobre la disolución	77
3.4.3 Congruencia de la disolución	79
3.4.4 Relación entre la temperatura de disolución y la energía de activación	80
3.4.5 Influencia del tiempo de envejecimiento, cristalinidad y contenido de Cr ...	81
3.5 CONCLUSIONES	82
3.6 BIBLIOGRAFÍA.....	84
CAPÍTULO IV: DISOLUCIÓN DE GOETITAS MONO-, DI-, Y TRI-SUSTITUIDAS	87
4.1 INTRODUCCIÓN	88

4.2 EXPERIENCIAS CINÉTICAS	91
4.2.1 Experiencias cinéticas de las Series I, II y III	91
4.2.2 Experiencias cinéticas de las Series IV, V y VI	91
4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	92
4.3.1 Serie I, α -Sn-FeOOH	92
4.3.1.1 Análisis morfológico y de área superficial específica.....	92
4.3.1.2 Reactividad de Sn-goetitas en HCl 6,08 M a 45,00°C.....	95
4.3.2 Serie II, α -Cr-FeOOH.....	98
4.3.2.1 Análisis morfológico y de área superficial específica.....	98
4.3.2.2 Reactividad de Cr-goetitas en HCl 6,08 M a 45,00°C.....	99
4.3.3 Serie III, α -Al-FeOOH.....	101
4.3.3.1 Análisis morfológico y área superficial específica	102
4.3.3.2 Reactividad de Al-goetitas en HCl 6,08 M a 45,00°C.	105
4.3.4 Serie IV, α -Co,Mn-FeOOH	107
4.3.4.1 Análisis morfológico y área superficial específica	107
4.3.4.2 Reactividad de Co,Mn-goetitas en HCl 6,80 M a 45,00°C.....	110
4.3.5 Serie V, α -Co, Al-FeOOH.....	113
4.3.5.1 Análisis morfológico y área superficial específica.....	113
4.3.5.2 Reactividad de Co,Al,Mn-goetitas en HCl 6,08 M a 45,00°C.....	119
4.3.6 Serie VI, β -Cr-FeOOH: muestras $Ak\alpha_0$ y $Ak\alpha_{Cr_{0,25}}$	122
4.3.6.1 Análisis morfológico y área superficial específica.....	123
4.3.6.2 Reactividad de Cr-akaganeítas en HCl 6,08 M a 45,00°C	126
4.4 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS GOETITAS MONO-, DI- y TRI- SUSTITUIDAS	129
4.5 CONCLUSIONES GENERALES	133
4.6 BIBLIOGRAFÍA	135

SECCIÓN II: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE As(V) SOBRE OXO(HIDR)ÓXIDOS DE HIERRO PUROS Y SUSTITUIDOS	
OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS DE LA SECCIÓN I	137

CAPÍTULO V: GENERALIDADES SOBRE LA ADSORCIÓN DE $As(V)$ SOBRE OXO(HIDR)ÓXIDOS DE HIERRO	138
5.1 GENERALIDADES	139
5.2 QUÍMICA Y DISTRIBUCIÓN DEL ARSÉNICO	140
5.3 MECANISMOS DE INCORPORACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS.....	143
5.3.1 Movilización natural de As	144
5.3.2 Remoción de arsénico por oxo(hidr)óxidos de hierro	147
5.4 MODELOS DE ADSORCIÓN.....	150
5.4.1 Isoterma de Langmuir.....	153
5.4.2 Isoterma de Freundlich	155
5.5 COMPLEJOS SUPERFICIALES ENTRE LOS OXO(HIDR)ÓXIDOS DE HIERRO Y EL $As(V)$	156
5.5.1 Cálculo cristalográfico de los sitios superficiales en goetitas.....	157
5.5.2 Tipos de complejos formados entre la goetita y el arsénico	162
5.6 BIBLIOGRAFÍA.....	164
CAPÍTULO VI: ADSORCIÓN DE $As(V)$ SOBRE Al-GOETITA	166
6.1 INTRODUCCIÓN	167
6.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE GOETITAS PURAS Y SUSTITUIDAS CON ALUMINIO.....	168
6.2.1 Experimental.....	168
6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	168
6.3.1 Caracterización de los sólidos obtenidos.....	168
6.3.1.1 Análisis químico y físico de los sólidos	169
6.3.1.2 Análisis estructural por simulación de Rietveld de los datos de difracción de rayos-X	171
6.3.1.3 Análisis morfológico	173
6.3.1.4 Análisis del área superficial específica.....	175
6.3.1.5 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico	177
6.3.1.6 Análisis por espectroscopia infrarrojo	180

6.3.1.7 Análisis superficial por determinación de PZC.....	182
6.4 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE As(V).....	186
6.4.1 Influencia de pH.....	187
6.4.2 Cinéticas de adsorción e influencia de la sustitución.....	192
6.4.3 Influencia de la concentración inicial de As(V).....	195
6.4.4 Observación morfológica por STEM.....	204
6.5 ADSORCIÓN DE As(V) SOBRE DIASPORO NATURAL (α -AlOOH).....	208
6.6 ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS SUPERFICIALES FORMADOS POR ABSORCIÓN DE RAYOS-X (XAS).....	210
6.7 CONCLUSIONES.....	212
6.8 BIBLIOGRAFÍA.....	215
CAPÍTULO VII: ADSORCIÓN DE As(V) SOBRE GOETITAS Y AKAGANEITAS PURAS Y SUSTITUIDAS.....	217
7.1 INTRODUCCIÓN.....	218
7.2 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN.....	222
7.3 ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE As(V) DE LAS SERIES (I-VI) DE GOETITAS PURAS Y SUSTITUIDAS.....	223
7.3.1 Adsorción de As(V) sobre α -Sn-goetitas (Serie I).....	223
7.3.2 Adsorción de As(V) sobre α -Cr-goetitas (Serie II).....	225
7.3.3 Adsorción de As(V) sobre α -Al-goetitas (Serie III).....	226
7.3.4 Adsorción de As(V) sobre α -Co, Mn-goetitas (Serie IV).....	228
7.3.5 Adsorción de As(V) sobre α -Co, Al, Mn-goetitas (Serie V).....	229
7.3.6 Adsorción de As(V) sobre α -Cd-goetitas (Serie VI).....	231
7.4 COMPARACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE As(V) PARA LAS SERIES I-VI.....	232
7.5 ADSORCIÓN DE As(V) SOBRE AKAGANEÍTAS (SERIES VII-X).....	236
7.5.1 Síntesis y caracterización de akaganeítas puras y sustituidas.....	236
7.5.1.1 Caracterización estructural, morfológica de akaganeítas puras (Serie VII).....	236

7.5.1.2 Adsorción de As(V) sobre β -FeOOH (Serie VII).....	244
7.5.1.3 Caracterización estructural, morfológica de β -Cu-, Cr-, Ti-FeOOH (Serie VIII)	245
7.5.1.4 Adsorción de As(V) sobre β -Cu-, Cr-, Ti-FeOOH (Serie VIII)	247
7.5.1.5 Caracterización estructural, morfológica de β -Co-,Mn-FeOOH (Serie IX).....	248
7.5.1.6 Adsorción de As(V) sobre β -Co-,Mn-FeOOH (Serie IX).....	254
7.5.1.7 Caracterización estructural, morfológica de β -Al-FeOOH (Serie X)	255
7.5.1.8 Adsorción de As(V) sobre β -Al-FeOOH (Serie X)	258
7.6 COMPARACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE As(V) PARA LAS SERIES VII-X	260
7.7 SERIES GOETITAS Y AKAGANEITAS-COMPARACIÓN Y CONCLUSIONES	264
7.8 BIBLIOGRAFÍA.....	267

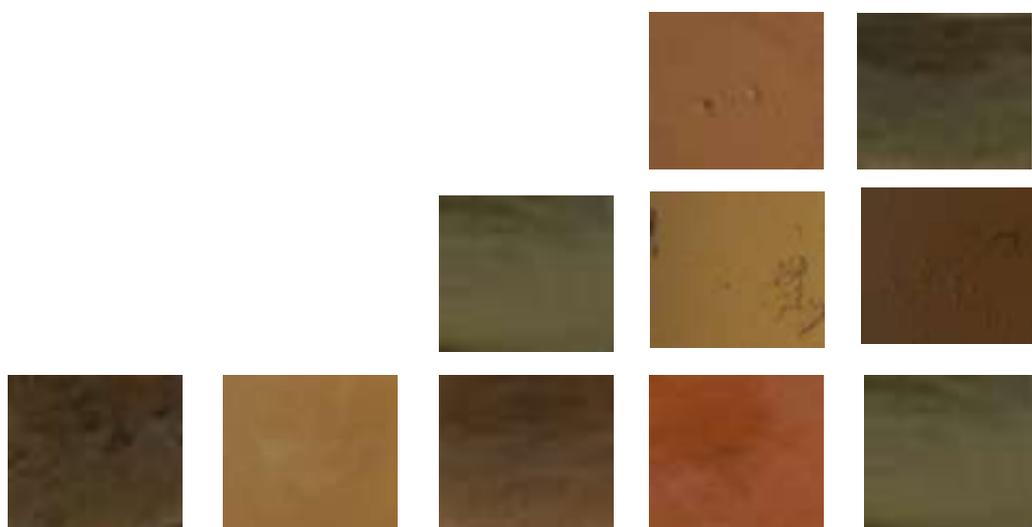
SECCIÓN III: MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO VIII: MÉTODOS DE SÍNTESIS Y DE CARACTERIZACIÓN	270
8.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE GOETITAS.....	271
8.1.1 Síntesis de Cr-goetitas	271
8.1.2 Síntesis de Al-goetitas	272
8.1.3 Síntesis de Sn-goetitas.....	272
8.1.4 Síntesis de Co, Mn-goetitas, Co, Al-goetitas y Co, Al, Mn-goetitas.....	273
8.1.5 Síntesis de Cd-goetitas	274
8.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE AKAGANEÍTAS.....	275
8.2.1 Síntesis de akaganeítas puras y sustituidas con Al, del tipo somatoides y Rod	275
8.2.2 Síntesis de nano akaganeíta.....	276
8.2.3 Síntesis deCo- y Mn-akaganeitas.....	276

8.2.4 Síntesis de akaganeítas puras y dopadas con Al, Cr, Cu y Ti obtenidas en presencia de diferentes concentraciones de urea	277
8.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS EMPLEADOS	278
8.3.1 Determinación del contenido metálico	278
8.3.2 Caracterización morfológica	278
8.3.3 Determinación del área superficial específica (ASE)	279
8.3.4 Caracterización estructural por difracción de rayos-X.....	279
8.3.5 Simulación de Rietveld de los datos de PXRD.....	279
8.3.6 Determinación de potencial zeta	280
8.3.7 Análisis por espectroscopia de infrarroja	280
8.3.8 Análisis termo gravimétrico y térmico diferencial.....	281
8.3.9 Análisis por STEM.....	281
8.3.10 Análisis por absorción de Rayos-X (XAS)	285
8.4 METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE DISOLUCIÓN.....	285
8.4.1 Experimentos de disolución de Cr-goetitas	285
8.4.2 Experimentos de disolución de Cr-, Al- y Sn-goetitas en medio ácido	287
8.4.3 Experimentos de disolución de Co, Mn-, Co, Al-, y Co, Al, Mn-goetitas en medio ácido.....	288
8.5 METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN	288
8.5.1 Experimentos de adsorción de As(V) sobre Al-goetitas	288
8.5.2 Experimentos de adsorción de As(V) sobre goetitas y akaganeítas puras y sustituidas	289
8.6 GLOSARIO DE MUESTRAS	292
8.7 BIBLIOGRAFÍA	297
CONCLUSIONES GENERALES	298
APÉNDICE	301
PRODUCTIVIDAD	312

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN GENERAL



1.1 INTRODUCCIÓN A LOS ÓXIDOS DE HIERRO

Los óxidos de hierro han ganado un creciente interés en los campos de la ciencia y tecnología debido a sus propiedades físico-químicas y a su bajo costo de producción (1). Sus aplicaciones han crecido exponencialmente debido a que una disminución del tamaño de partícula a escalas nanométricas puede modificar enormemente sus propiedades y ajustarlas a la aplicación a la que estén destinados.

El hombre como ser vivo participa en los procesos de redistribución del hierro, ya que utiliza el Fe metálico y sus óxidos en múltiples propósitos de tipo industrial. En la Figura 1.1 pueden observarse algunos de los usos que el hombre le ha dado a los óxidos de hierro. Su naturaleza multidisciplinaria queda destacada al notar su uso como pigmentos para pinturas de alta densidad, como así también sus usos como agente anticorrosivo, catalizadores, materiales magnéticos para el almacenamiento de datos y materiales para el tratamiento de aguas residuales. Últimamente, partículas superparamagnéticas ultrapequeñas (USPIO) derivadas del hierro encuentran una destacada aplicación en el campo de la biomedicina.

En la naturaleza los óxidos de hierro son raramente encontrados en forma pura. Su presencia está generalmente asociada a la de metales pesados u otras sustancias contaminantes que pueden ser incorporados al marco estructural del óxido o bien estar adsorbidas sobre su superficie. La inserción de elementos diferentes al Fe dentro del retículo cristalino puede generar cambios sustanciales en la estructura, en la solubilidad y en las propiedades de adsorción de los óxidos.

Debido a su extrema baja solubilidad en medios acuosos naturales no rigurosos, y a su alta capacidad de adsorción, los oxo(hidr)óxidos de Fe(III) potencialmente pueden actuar como agentes secuestrantes de contaminantes, al limitar la toxicidad y la disponibilidad de elementos extraños.

Uno de los oxo(hidr)óxidos naturales más comunes es la goetita (α -FeOOH) que es encontrada en suelos, donde juega un importante rol dentro de la geoquímica acuosa al co-precipitar y adsorber fácilmente diferentes contaminantes. Estas propiedades determinan que la goetita sea un óxido de hierro que puede actuar como sumidero de cationes metálicos y aniones. Por este hecho, el estudio de goetitas

sintéticas recibe especial atención en este trabajo de tesis como posible material para su uso en tecnologías de remediación química.

En contraposición con la goetita, la akaganeíta (β -FeOOH) no se presenta en forma abundante en el medio ambiente, y también exhibe una gran reactividad superficial y un proceso de síntesis sencillo y económico, por estos motivos también se la incluye en este trabajo como posible remediador medioambiental.

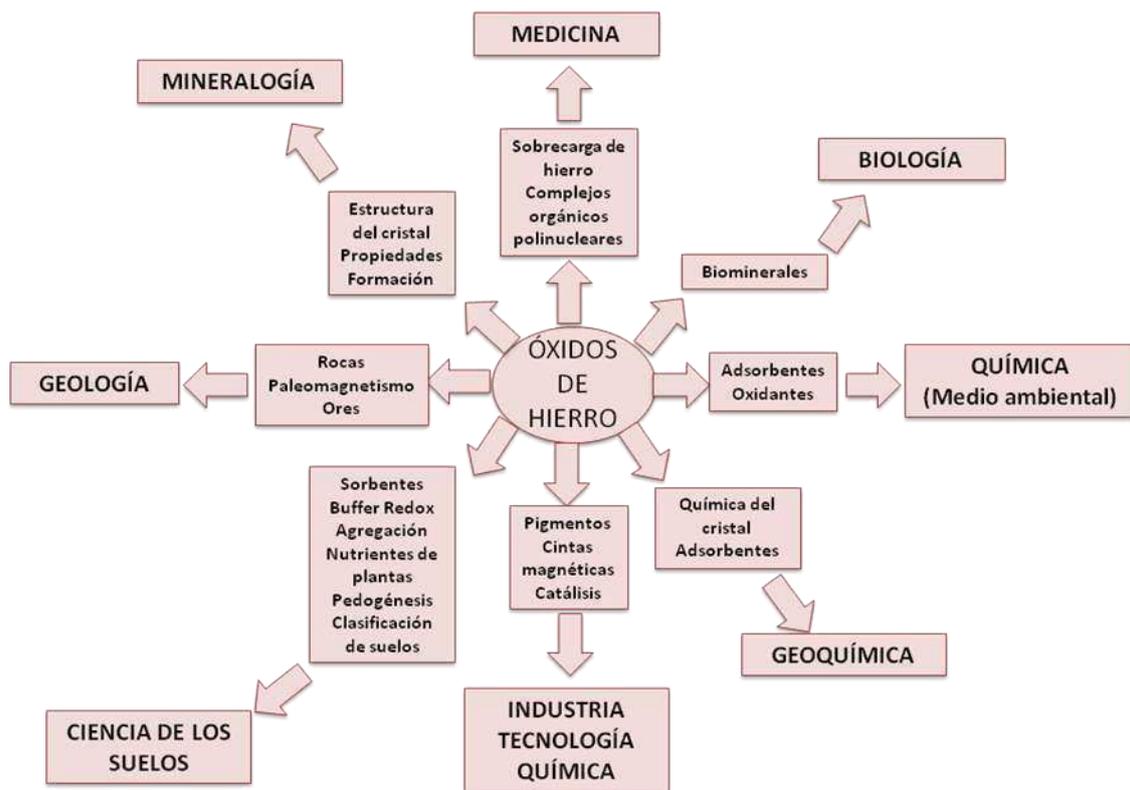


Figura 1.1 Naturaleza multidisciplinaria de los óxidos de hierro (2)

1.2 ÓXIDOS DE HIERRO EN LA NATURALEZA

El silicio, el hierro y el aluminio son elementos muy comunes en las rocas. El silicio constituye un 28% en peso de la corteza terrestre, y un 40% en peso en los

minerales comunes. En particular, las rocas volcánicas contienen un 90% en peso del elemento en cuestión.

El aluminio, en cambio, conforma el 8% en peso de la corteza terrestre y se encuentra en la mayoría de las rocas y en el reino vegetal y animal. Este elemento es más abundante que todos los metales de transición y consecuentemente es más abundante que el hierro, el cual representa un 5% de la corteza terrestre.

Cuando las rocas que contienen estos tres elementos son expuestas a los procesos naturales, experimentan la meteorización que da lugar a la formación de nuevos minerales. Estos nuevos minerales secundarios generalmente contienen Fe y Al como elementos mayoritarios.

El hierro se encuentra distribuido en la naturaleza principalmente en la forma de óxidos, que pueden encontrarse formando parte de la mayoría de los compartimientos del sistema global como la atmósfera, la pedósfera, la biósfera, la hidrósfera y la litósfera (2). La consecuencia lógica de la amplia distribución de los óxidos de hierro es el objetivo de estudio de diferentes disciplinas científicas.

La formación de los óxidos de Fe(III) involucra la erosión aeróbica de las rocas magmáticas tanto en ambientes terrestres como marinos. Este proceso puede continuar en la redistribución en los distintos compartimientos e involucra el transporte por erosión desde la pedósfera a la hidrósfera o a la atmósfera, o más importante aún, la disolución reductiva del óxido el cual puede ser oxidado en un nuevo compartimiento.

Dependiendo de las condiciones de temperatura y humedad de cada ecosistema, el proceso de meteorización genera una familia característica de minerales. La Tabla 1.1 muestra la variedad de óxidos que comúnmente son encontrados en los suelos naturales. Se incluyen óxidos, hidróxidos y oxo(hidr)óxidos de hierro, en los cuales el hierro se encuentra mayoritariamente como Fe(III).

Los oxo(hidr)óxidos de Fe más comúnmente identificados en suelos y sedimentos son: ferrihidrita, goetita y hematita. En ambientes naturales con ciertas características excluyentes como los marinos, que contiene alta concentración de iones cloruro, se puede encontrar la akaganeíta (β -FeOOH), que es un mineral minoritario con respecto a los mencionados anteriormente.

Tabla 1.1 Óxidos de hierro

Hidróxidos y oxo(hidr)óxidos	Óxidos
α -FeOOH (Goetita)	α -Fe ₂ O ₃ (Hematita)
γ -FeOOH (Lepidocrocita)	Fe ₃ O ₄ (Magnetita)
β -FeOOH (Akaganeíta)	γ -Fe ₂ O ₃ (Maghemita)
Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z .nH ₂ O (Schwermanita)	β -Fe ₂ O ₃
δ -FeOOH (sintético) y δ' -FeOOH (Feroxihita)	ϵ -Fe ₂ O ₃
Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O (Ferrihidrita)	FeO (Burstita)
Fe(OH) ₃ (Bernalita)	
Fe(OH) ₂	

La estructura de los óxidos se origina por empaquetamiento compacto de aniones O²⁻ y/o OH⁻. Estos empaquetamientos pueden ser el empaquetamiento hexagonal compacto (*ehc*) o el empaquetamiento cúbico compacto (*ecc*). En estos empaquetamientos los intersticios octaédricos, y en algunos casos los tetraédricos, están parcialmente ocupados con iones Fe (II ó III).

Los distintos óxidos difieren en la disposición que toman las unidades estructurales en el espacio. La goetita y la hematita presentan el empaquetamiento *ehc* y son llamadas fases alfa (α). En cambio las formas *ecc* se encuentran en la lepidocrocita y en la maghemita, las cuales se denominan fases gamma (γ).

En algunos casos pequeñas cantidades de aniones (Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻) pueden también participar en la estructura. Por ejemplo, la akaganeíta presenta un empaquetamiento cúbico que forma túneles (estructura tipo holandita Ba₈(Mn(IV),Mn(II)₈O₁₆), donde el ion Cl⁻, y en algunos casos el F⁻ o el OH⁻, forman parte de la estructura otorgándole una mayor estabilidad.

1.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE HIERRO

Básicamente los métodos preparativos de los óxidos de hierro involucran la precipitación o la transformación en solución acuosa a temperaturas menores de 100°C (2). Los mecanismos básicos para la formación de la mayoría de los óxidos de Fe son:

- La precipitación directa a partir de una solución. Este mecanismo involucra los procesos de nucleación y crecimiento, para lo cual es necesario que la solución alcance un cierto valor crítico de sobresaturación para que la nucleación tenga lugar; a posteriori las especies solubles difunden hacia los núcleos y estos crecen.
- Un proceso dentro de un estado sólido. Este mecanismo puede implicar una nucleación en solución a partir de las unidades de crecimiento aportadas por la disolución de un precursor o un reordenamiento interno dentro de la estructura del precursor que da lugar a una fase cristalina.

La Figura 1.2 detalla las diferentes vías de formación y transformación para la síntesis de la mayoría de los óxidos de hierro. En sistemas acuosos su formación involucra los pasos de hidrólisis, nucleación y crecimiento del cristal. Los procedimientos de síntesis deben realizarse con absoluta precisión, ya que pequeños cambios en las condiciones de reacción pueden impedir que se obtenga el producto deseado.

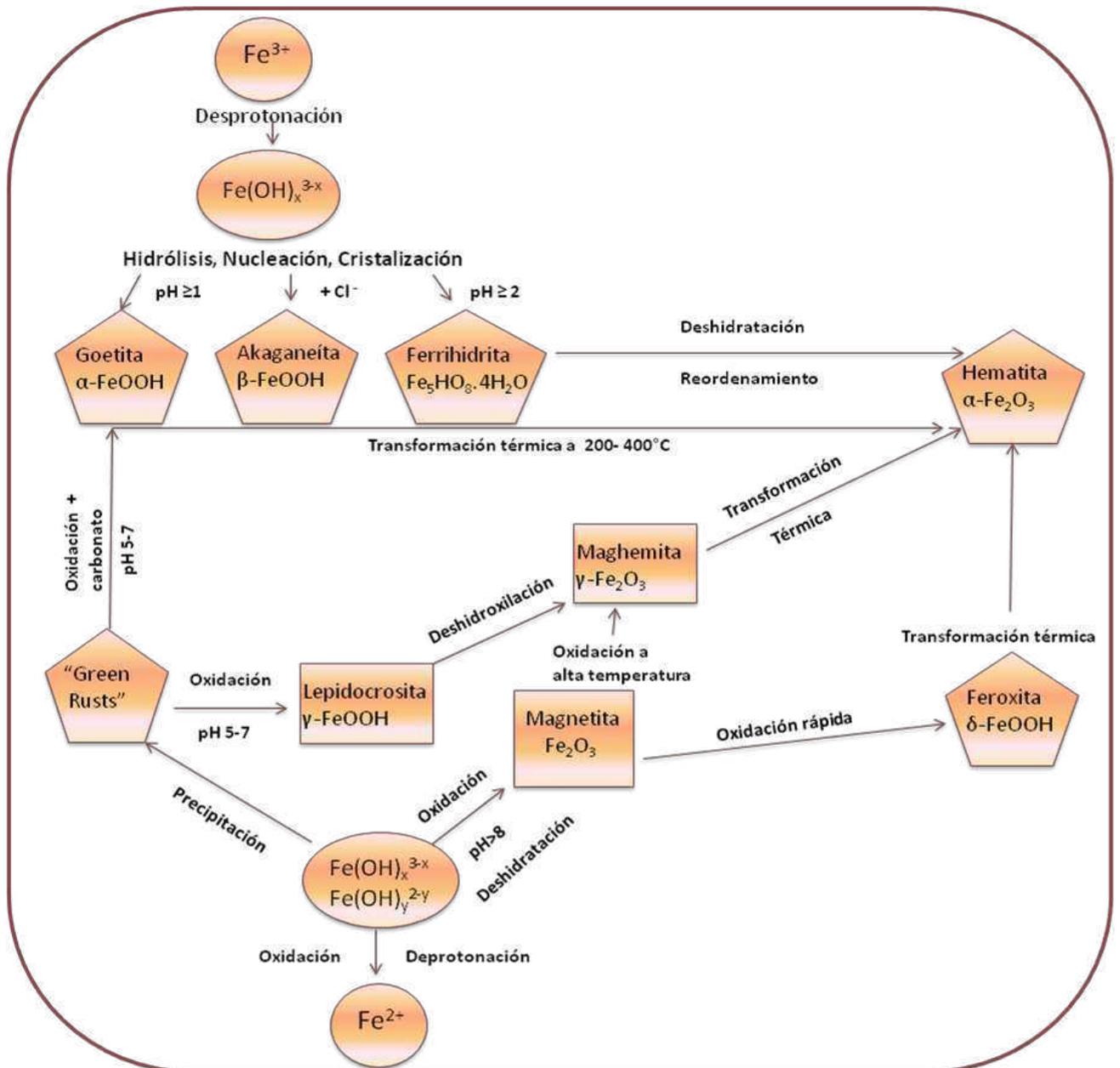


Figura 1.2 Representación de las vías de formación y transformación de los óxidos de hierro (2)

En este trabajo de tesis se estudian varias goetitas puras y sustituidas, que fueron sintetizadas en medio alcalino. Este método implica la obtención de ferrihidrita por basificación de una solución de Fe(III) por una solución alcalina. En el transcurso de varios días, la ferrihidrita se disuelve y libera especies solubles de Fe(III), a partir de las cuales se genera goetita.

En cambio, las akaganeítas que se presentan fueron preparadas por hidrólisis ácidas de soluciones de cloruro de Fe(III), y por hidrólisis de soluciones de FeCl₃ parcialmente neutralizadas (2).

1.4 OXO(HIDR)ÓXIDOS DE HIERRO

A continuación se detallan las características principales de los oxo(hidr)óxidos de hierro que se estudiaron en este trabajo de tesis, la goetita y la akaganeíta. Se incluye asimismo la ferrihidrita que, pese a que no es explorada en este trabajo de tesis, es de particular importancia por ser el precursor principal de la goetita.

1.4.1 Ferrihidrita

La ferrihidrita (Fe₅HO₈·4H₂O), es un mineral ampliamente distribuido en los ambientes naturales y presenta una coloración marrón rojiza. Suele actuar como reservorio de metales contaminantes existiendo evidencias que incorpora Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Co²⁺ y Zn²⁺ por co-precipitación.

La ferrihidrita posee una estructura pobremente ordenada y es metaestable con respecto a la goetita y la hematita, a los que evoluciona con el envejecimiento. Dado a que el grado de ordenamiento es variable, existen las llamadas ferrihidritas de 2 líneas y ferrihidritas de 6 líneas. Estos nombres surgen debido a que el diagrama de difracción de rayos X puede presentar 2 o 6 picos. La ferrihidrita de 6 picos presenta un orden estructural mayor (Figura 1.3). El primer tipo son las ferrihidritas menos estables que contienen regiones coherentemente dispersas compuestas de cuatro octaedros de Fe(O,OH)₆ planares (3).

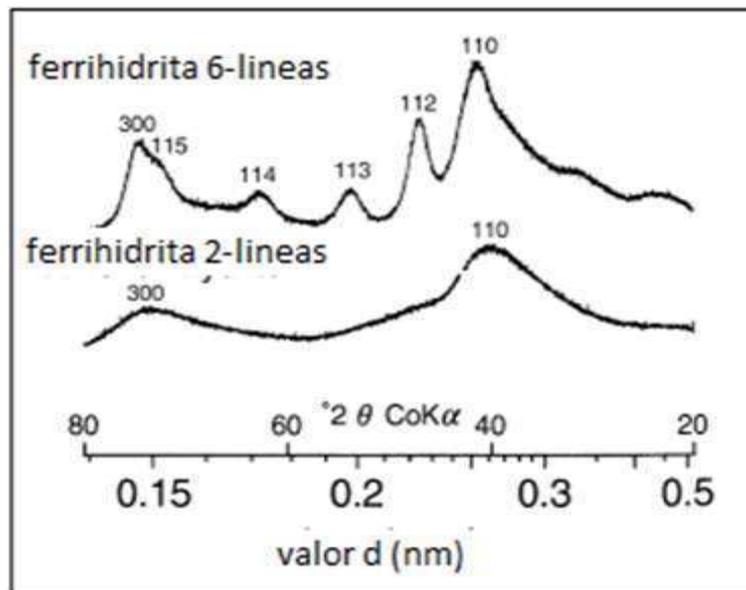


Figura 1.3 Difractograma de rayos X de ferrihidrita de 6-lineas y de 2-lineas (2)

La estructura de la ferrihidrita puede visualizarse como una hematita defectuosa basada en un arreglo *ehc* de aniones, donde algunos sitios de Fe(III) se encuentran vacantes y que además contiene una considerable cantidad de agua (4-9).

La ferrihidrita está considerada como precursor de los óxidos más ordenados. La goetita se forma a partir de este precursor mediante un proceso de disolución, seguido por uno de cristalización, en solución acuosa en un intervalo de pH 3-14. La formación de akaganeíta, por su parte sigue el mismo proceso pero requiere la presencia de iones cloruro y una solución ácida. El proceso de transformación por el cual se forman estos óxidos a partir de ferrihidrita es denominado reconstructivo. En cambio la hematita se genera por un proceso en el estado sólido a través de una transformación topotáctica o de reorganización interna (10).

1.4.2 Goetita

La **goetita** (α -FeOOH) se encuentra distribuida en todos los compartimientos del ecosistema global, siendo uno de los óxidos de hierro termodinámicamente más

estables a temperatura ambiente. Es el producto final de algunas transformaciones dentro de lo que se puede considerar la síntesis natural de los óxidos de hierro. Normalmente, se genera bajo condiciones oxidantes, como producto de meteorización de siderita, pirita, magnetita y glauconita, por acción del agua, del dióxido de carbono, de los ácidos orgánicos y del oxígeno. Es un material natural antiferromagnético ordenado a temperatura ambiente, y puede ser encontrado en diferentes ambientes naturales formando agregados de cristales, de color marrón oscuro o negro, y como polvo policristalino de color amarillo. Posee una fuerte capacidad de pigmentación, por lo que es el material responsable de la coloración ocre de varias rocas, suelos y depósitos. Por su gran capacidad de coloración y por la variedad de pigmentos, que se logran por los diferentes tamaños de cristales así como también por el tipo y la cantidad de sustituyente metálico, las goetitas se han instalado como una de las materias primas más importantes dentro de las industrias dedicadas a la producción de pigmentos (2).

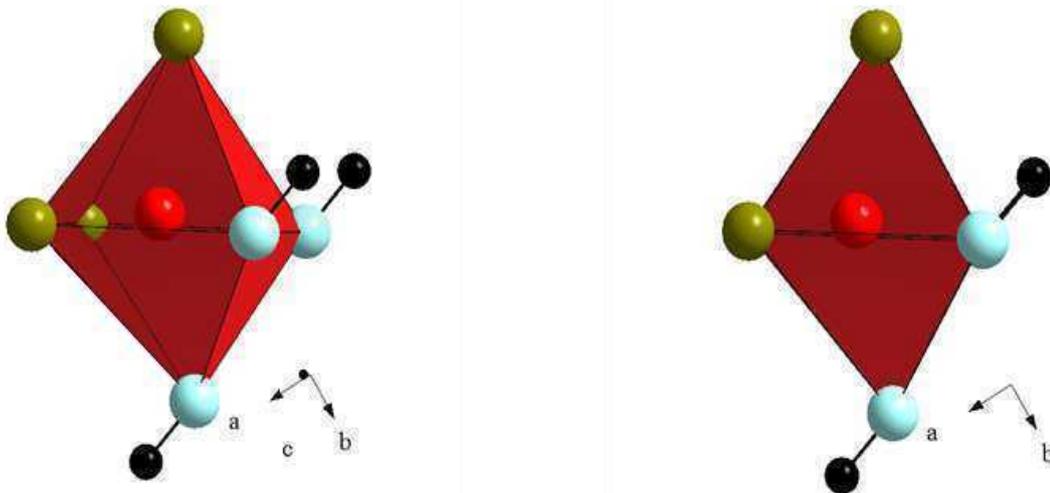


Figura 1.4 Unidad básica del octaedro de la goetita. Empaquetamiento hexagonal compacto de los oxígenos con los hierros distribuidos en los intersticios del octaedro. Los ligantes OI se representan en azul, y los OII se representan en verde

La Figura 1.4 muestra la unidad básica estructural de la goetita. Esta es un octaedro que contiene dos tipos de ligantes aniónicos: tres grupos oxo (O^{2-}) y tres grupos hidroxilo (OH^-) designados como OI y OII.

La Figura 1.5 muestra la estructura de la goetita donde pueden verse cadenas que corren en la dirección c. Las cadenas están formadas por eslabones dobles donde dos octaedros se unen a través de dos grupos OH. La unión entre cadenas se realiza a través de ligantes oxo (OII).

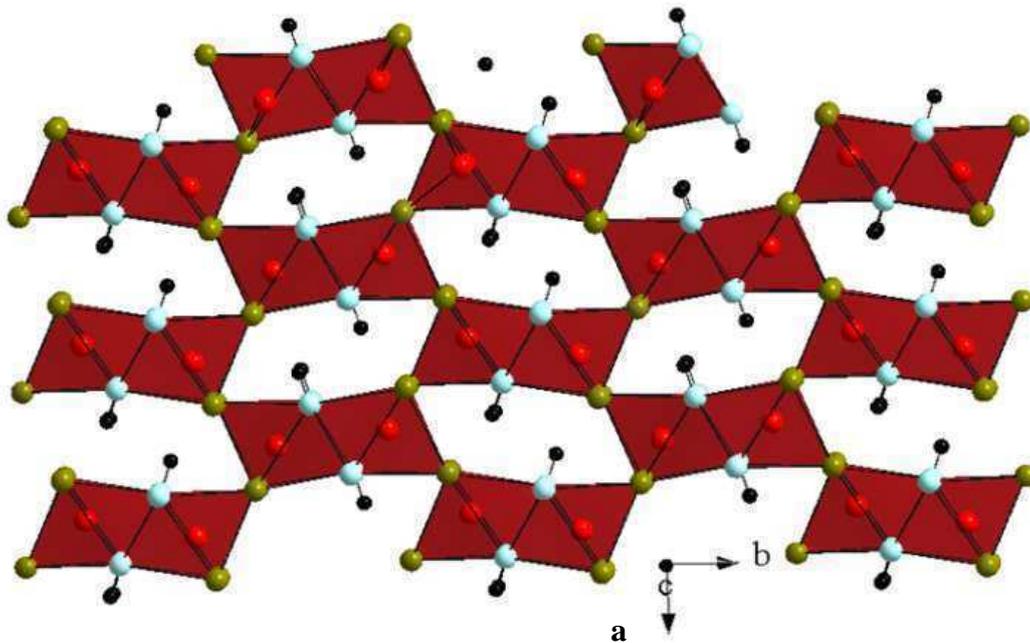


Figura 1.5 Arreglo de cadenas dobles de octaedros que corren en la dirección [001]. Todos los octaedros comparten una arista en común. Se muestran también los hidrógenos que forman el arreglo estructural

Por medio de la técnica de dispersión de neutrones se ha demostrado que la distancia Fe-O es menor que la distancia de unión de Fe-OH. Los poliedros de Fe(III) forman cadenas de filas dobles separadas por filas dobles vacías. Cuando el sólido es descrito por el grupo espacial Pbnm, las cadenas se extienden a lo largo de dirección [001] (Figura 1.5). Las filas dobles vacías también se extienden en la misma dirección y generan canales parcialmente bloqueados por uniones puente de hidrógeno. Estos canales generan estrías sobre la superficie de los cristales (2).

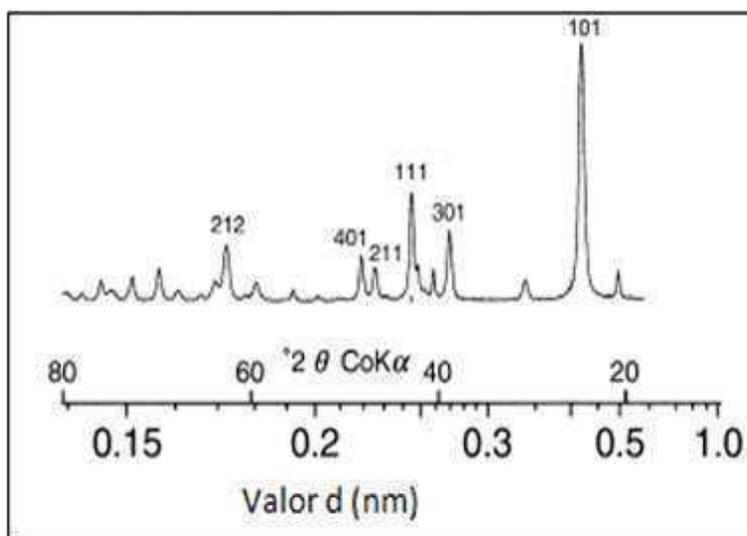


Figura 1.6 Difractograma de rayos X de goetita con alto grado de cristalinidad

La goetita es ortorrómbica y su estructura es descrita por el grupo espacial $Pnma$ ($Z=4$), sin embargo existe una amplia literatura previa donde se la describe con el grupo espacial $Pbnm$. A fin de facilitar comparaciones con trabajos anteriores, en todos los resultados presentados en esta tesis la goetita es descrita con el grupo espacial $Pbnm$.

Con esta descripción, los datos bibliográficos asignan a la goetita las siguientes dimensiones de celda unidad, a : 0,4608 nm, b : 0,9956 nm, y c : 0,30215 nm, con ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La Figura 1.6 muestra un diagrama típico de difracción de rayos X de la goetita (2).

La goetita presenta una gran variedad de formas y tamaños, pero básicamente posee una morfología acicular. La longitud de los cristales aciculares puede variar desde unos pocos nanómetros a varios de micrones (Figura 1.7). En general los cristales se extienden a lo largo de la dirección c .

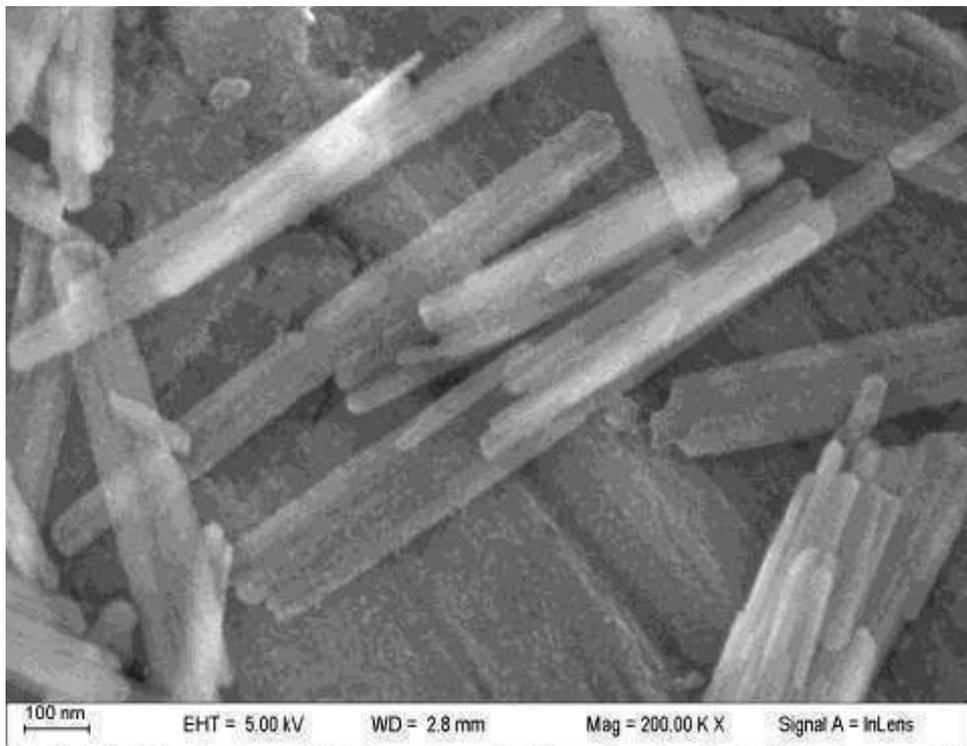


Figura 1.7 Microfotografía SEM de goetita pura, obtenida en este trabajo. Magnificación 200.000X

1.4.3 Akaganeíta

La **akaganeíta** (β -FeOOH) es un mineral natural minoritario. Se encuentra en depósitos de suelos y de salmuera geotérmica como producto de oxidación de la pirita (11). También puede presentarse en el ambiente como producto de la corrosión de minerales naturales y meteoríticos (12, 13). Este oxo(hidr)óxido es formado sobre piezas de hierro que son expuestas en ambientes marinos que contiene cloro (14). En la actualidad, las akaganeítas sintéticas han despertado un interés científico por sus aplicaciones como catalizador en la síntesis de sustancias orgánicas y como sustancia inyectable para el mejoramiento del contraste de imágenes de resonancia magnética nuclear. En el campo de las ciencias de remediación ambiental despierta un especial interés debido a su alta capacidad de adsorción y a su relativamente fácil método de obtención.

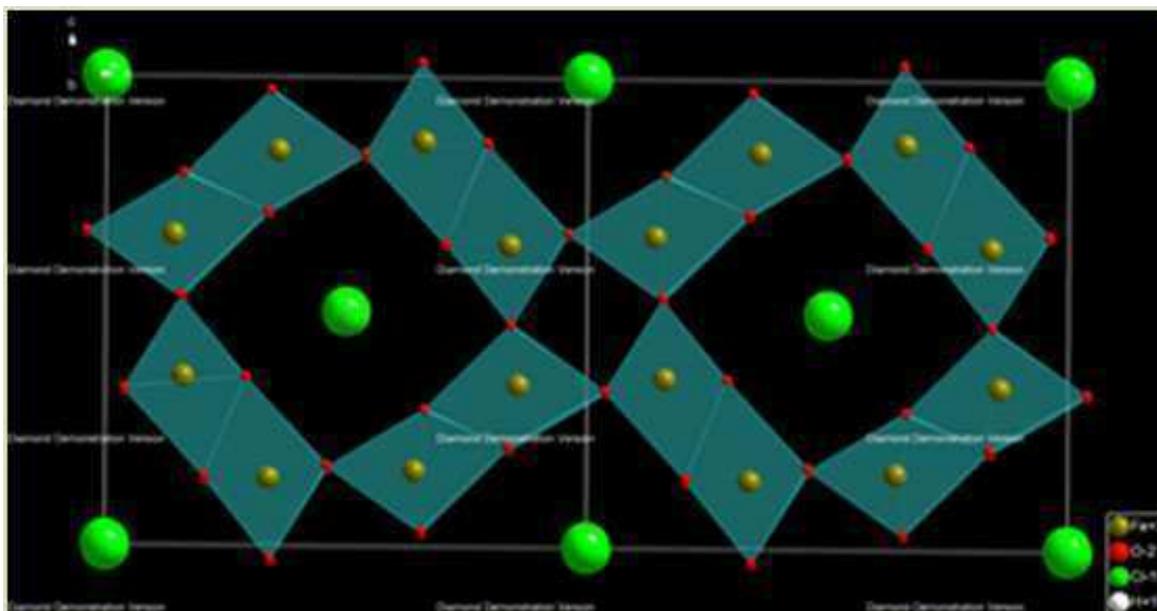


Figura 1.8 Unidad básica estructural de la akaganeíta. Estructura cúbica centrada en el cuerpo, donde los túneles están parcialmente ocupados por iones Cloro (●)

Post y Buchwald (15) han estudiado la estructura de una akaganeíta encontrada en un meteorito de hierro y confirmaron que la estructura es monoclinica ($I2/m$), y no tetragonal como previamente había sido reportado por Keller (16). Las dimensiones de la celda unidad reportadas son, **a**: 1,0546 nm, **b**: 0,3031 nm y **c**: 1,0483 nm y $\beta =$

90.63°. Al igual que la goetita, es un óxido antiferromagnético a temperatura ambiente y también posee una coloración amarilla-marrón que depende del tamaño de las partículas y del tipo de sustitución que pudiera presentar.

La akaganeíta difiere de los demás óxidos y oxo(hidr)óxidos de hierro por el hecho que contiene en su estructura aniones que forman un arreglo cúbico centrado en el cuerpo (en lugar de *ehc* o *ecc*). Estos aniones se encuentran en túneles y por esta razón, la β -FeOOH es menos densa que las formas α - y γ -FeOOH. Este oxo(hidr)óxido es isoestructural con la holandita ($\text{Ba}_8(\text{Mn(IV)}, \text{Mn(II)})_8\text{O}_{16}$).

Los iones Fe(III) ocupan sitios octaédricos y forman eslabones dobles, donde 4 de estos eslabones conforman la estructura cuadrangular que delimita un túnel (Figura 1.8). La sección transversal del túnel es de aproximadamente 0,5 nm (Figura 1.9) y las estructuras cuadrangulares se unen entre sí a través de ligantes oxo(OII).

Dependiendo de la naturaleza del precursor, el túnel puede estar parcialmente ocupado por Cl^- o por aniones similares tales como OH^- o F^- ; se cree que estos aniones son esenciales para la estabilización de la estructura (17, 18).

Los aniones que se encuentran en los túneles pueden ser intercambiados (19). Stahl y col. han propuesto que la β -FeOOH puede ser representada por la fórmula $(\text{FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x)$, y demostraron que la estructura no contiene moléculas de agua (20). Cuando la akaganeíta es sintetizada en soluciones ácidas los ligantes oxo pueden tomar protones generando vacancias catiónicas para mantener el balance eléctrico, lo mismo puede ocurrir para balancear la carga de los aniones Cl^- en los canales o para balancear la carga de cationes sustituyentes del Fe(III).

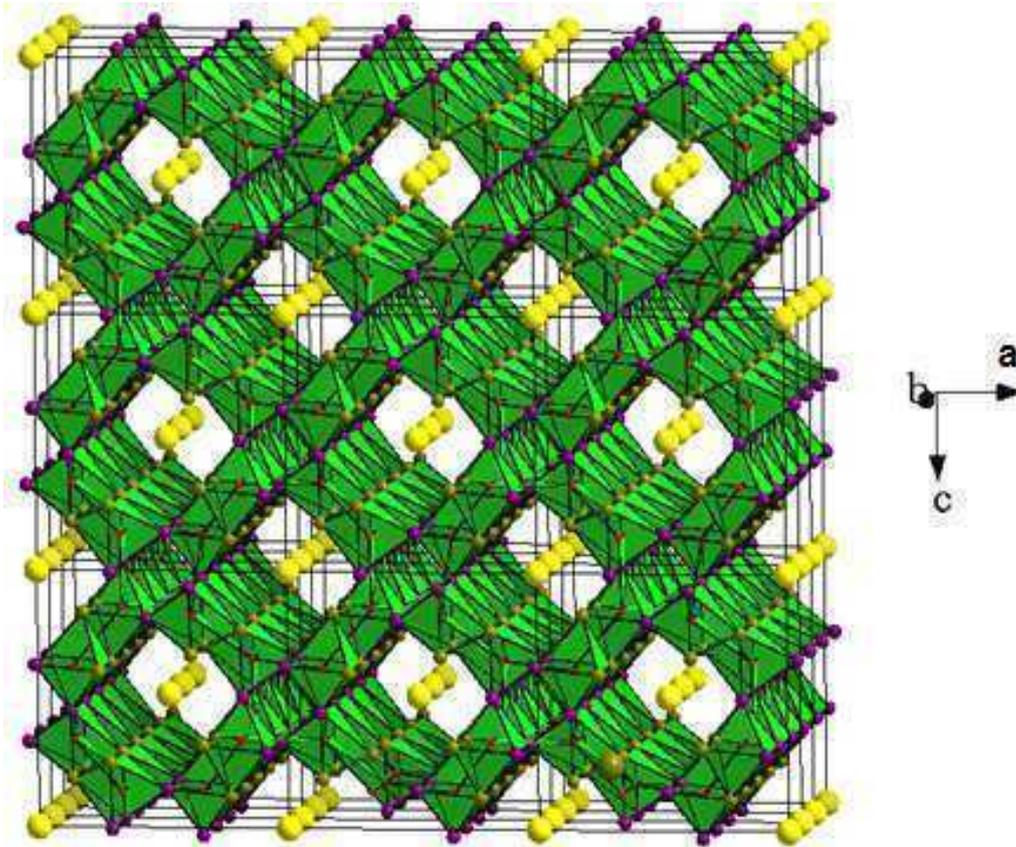


Figura 1.9 Estructura de akaganeíta en la dirección b. Los iones cloruro se muestran en color amarillo

Post y *col.* (21), usando difracción de neutrones, demostraron que los ligantes OH y los iones Cl forman enlaces de hidrogeno que estabilizan la estructura. Además demostraron que los iones cloruros llenan aproximadamente el 2/3 de los sitios del túnel, sugiriendo un esquema de ordenamiento en el túnel con un sitio vacante cada 3 posiciones esperables. El octaedro del Fe(III) en β -FeOOH es distorsionado presentando uniones Fe-O y Fe-OH con distancias aproximadas a 1,94 y 2,13 Å (22).

La Figura 1.10 presenta un difractograma de rayos X para una muestra cristalina de akaganeíta reportado en la literatura (2).

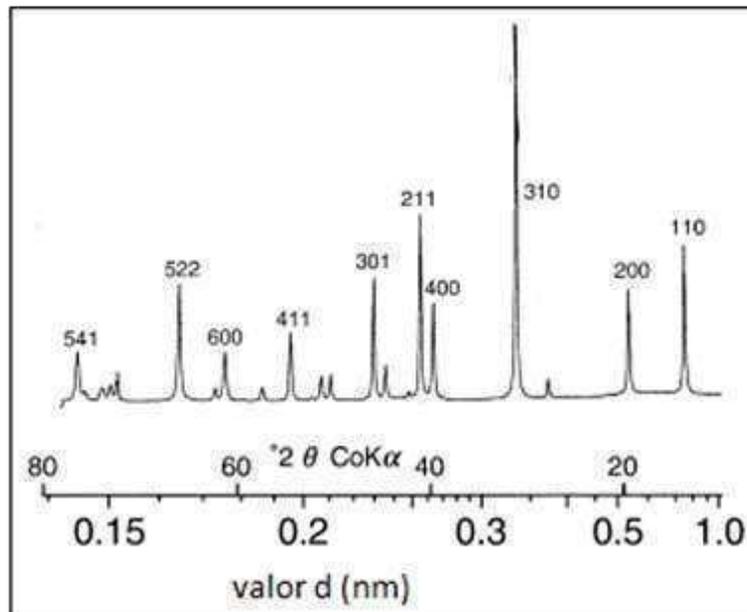


Figura 1.10 Difractograma de rayos X, de akaganeíta cristalina

La akaganeíta presenta dos formas básicas de morfología, el tipo somatoide y el tipo rod que en general se presentan con gran variedad en los tamaños.

Las partículas de tipo somatoide son similares a “granos de arroz” y su longitud raramente excede los 0,5 micrones (2). En la Figura 1.11, se puede observar un ejemplo de estas partículas para una muestra de akaganeíta pura obtenida durante este trabajo de tesis. Las flechas que aparecen sobre la figura indican la presencia de partículas que evidencia el fenómeno de twinning.

Por otro lado las partículas del tipo rod, tiene una morfología de tipo varillas muy finas. Este tipo de cristales se forman a partir de soluciones parcialmente neutralizadas de Fe(III). Por lo general son monodispersas, con dimensiones aproximadas a 50 nm de longitud y 6 nm de anchura, y son elongadas en la dirección [010]. En suspensiones concentradas, estas barras se asocian para formar tactoides, en forma de huso, con 0,2 mm de longitud (2).

En la Figura 1.12 se muestra una microfotografía de una akaganeíta pura tipo rod que fue obtenida durante este trabajo de tesis. Se puede observar que las partículas son mucho menores que las somatoides y que forman agregados para dar partículas más grandes.

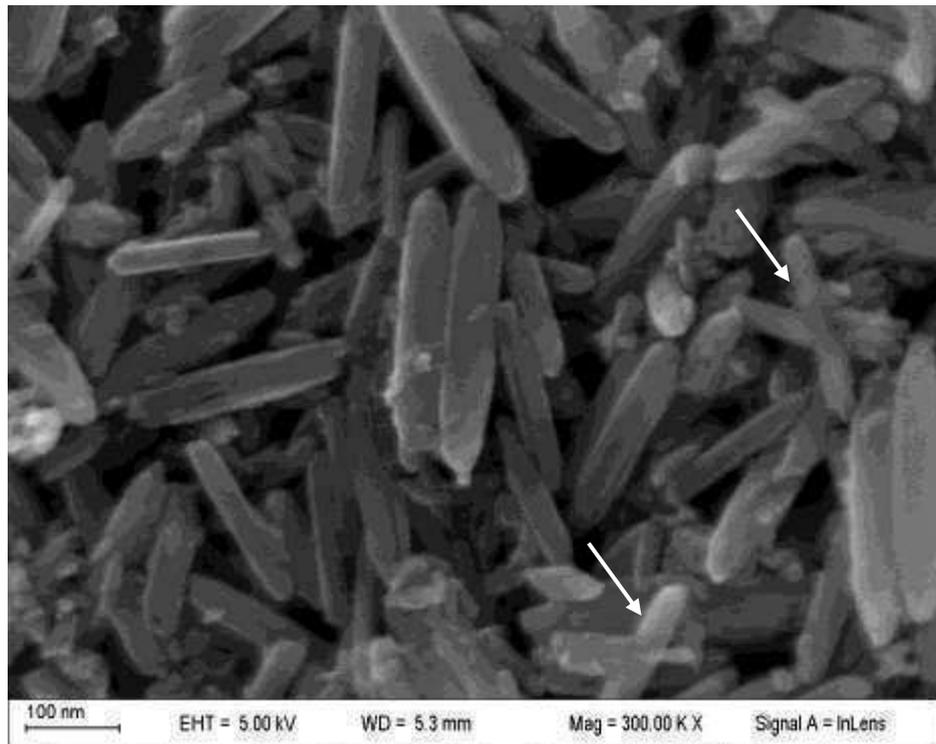


Figura 1.11 Microfotografía SEM de akaganeíta pura (somatoide) obtenida en este trabajo
Magnificación 300.000X

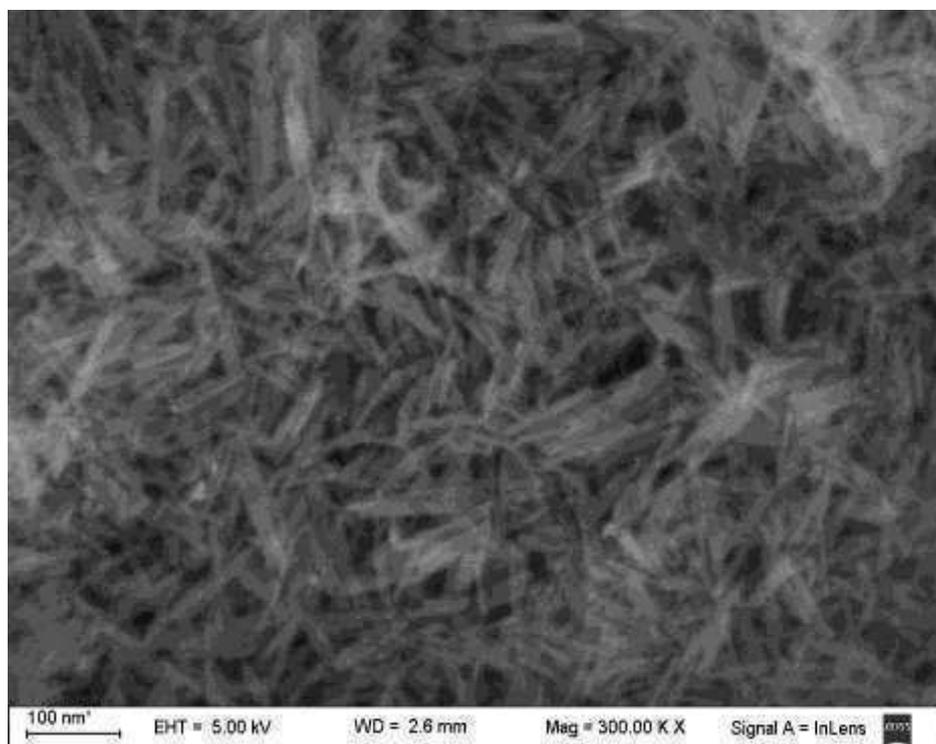


Figura 1.12 Microfotografía SEM de akaganeíta pura del tipo rod, obtenida en este trabajo.
Magnificación 300.000X

1.5 SUSTITUCIÓN DE METALES EN LA ESTRUCTURA DE LOS OXO(HIDR)ÓXIDOS

Como ya se mencionó anteriormente, los procesos naturales de erosión de rocas y de disolución de minerales liberan iones metálicos al medio. Estos procesos determinan que la síntesis natural de goetita puede involucrar diferentes iones metálicos, los cuales quedan atrapados dentro de la estructura del óxido formado. La consecuencia directa de estos procesos naturales es que la α -FeOOH natural generalmente no se encuentra formando fases puras, sino que usualmente contiene elementos extraños (23-28). La fácil incorporación de estos iones extraños, es el resultado de la atracción ejercida por la superficie altamente hidroxilada de las ferrihidritas (precursora de la goetita) sobre los cationes metálicos (29). El resultado de la sustitución de los iones Fe(III) dentro de la estructura del óxido afecta a las propiedades fisicoquímicas del mismo, como ser el tamaño de la celda unidad, el contenido estructural de OH, las propiedades térmicas y magnéticas, y el comportamiento de disolución y adsorción (30-33).

La sustitución en goetitas sintéticas es fácilmente alcanzada y la mayoría de las investigaciones sobre goetitas sustituidas han sido dirigidas a la sustitución de Fe(III) por Al(III), ya que ésta es la incorporación más común en los suelos (31, 34). Sin embargo otros elementos también pueden ser incorporados fácilmente. Se ha reportado la incorporación de cromo (III) (35-38), manganeso (13, 32, 39-41) cobalto (42, 43), vanadio (44), níquel, cobre (45), zinc (46), cadmio (47), plomo (48), galio, titanio (38) y estaño (49, 50).

Varios óxidos de hierro tienen equivalentes isoestructurales en los cuales otros cationes distintos al Fe, ocupan los intersticios del marco del oxígeno. Por ejemplo la estructura la α - es adoptada por el diasporo (α -AlOOH), la groutita (α -MnOOH), la bracewellita (α -CrOOH) y la nantroseite (α -VOOH). Todos estos oxo(hidr)óxidos existen como minerales puros aunque son mucho más raros que la goetita. También existen fases sintéticas como ScOOH y GaOOH, con estructura de diásporo análoga a la goetita.

La probabilidad de la sustitución depende de la similitud del radio iónico y del estado de oxidación de los cationes (51). Cuando los cationes sustituyentes son incorporados a la estructura pueden hacerlo sustituyendo aleatoriamente al Fe(III) o formando pequeños agregados o clústeres de una fase distinta en el interior de los cristales, o sobre la superficie de las partículas. Cuando ocurre la sustitución isomórfica de metales catiónicos Fe-por-Me, no se ve modificada la simetría de la estructura, pero si se ve afectado el tamaño de la celda unidad (52). Por lo tanto, si se observan cambios en las dimensiones de la celda unidad de un óxido de Fe puede ser indicativo de que la sustitución ha ocurrido.

Además del radio iónico, un factor que influye en la tendencia de los cationes al reemplazo del Fe(III) en los óxidos, es su contribución a la energía de estabilización del campo cristalino y a la energía de la red cristalina (53). Los problemas de balance de carga aumentan con la sustitución por cationes, y se ha sugerido que la incorporación o liberación de protones podría explicar la incorporación de cationes di o tetravalentes, respectivamente (54, 55).

Las especies catiónicas Me(III) son las más apropiadas y la estructura tolera una variación en el radio del sustituyente de aproximadamente $\pm 18\%$ del radio de Fe(III) de espín alto en coordinación octaédrica. Por lo tanto, un gran número de cationes pueden ser incorporados dentro de la estructura de los oxo(hidr)óxidos de hierro, localizándose en los sitios octaédricos. El nivel de sustitución puede ser relacionado, al menos en parte, a la coincidencia entre el radio y la valencia del ion huésped y de los Fe(III).

Para el tamaño de la celda unidad de óxidos sustituidos con Me(III), se ha postulado una relación lineal entre el óxido de Fe y el análogo estructural apropiado que se conoce como ley de Vegard (56). Además de los cationes Me(III), los cationes Me(II) y Me(IV) pueden incorporarse también a la estructura del óxido de Fe(III), pero su incorporación es comúnmente menor que $0,1 \text{ mol mol}^{-1}$. El grado de sustitución de Fe(III) por un catión Me usualmente se expresa como $\text{Me}/(\text{Me}+\text{Fe}) \text{ (mol mol}^{-1}\text{)}$ (57).

La mayor parte de las investigaciones científicas se han llevado a cabo sobre muestras sintéticas de óxidos de hierro con sustitución parcial por diferentes cationes metálicos. Un método común de síntesis de óxidos Me-sustituidos, particularmente de

goetita, akaganeíta y hematita está basado en la mezcla de solución de sales de Me-Fe para la precipitación de ferrihidrita asociada a Me. La mayoría de los iones Me(II) no cambian su estado de oxidación, pero la incorporación de Mn(II) y Co(II) dentro de goetita está precedida por la oxidación de estos iones al estado trivalente (58).

1.6 CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS

Los metales pesados procedentes de fuentes naturales o como producto de la actividad antropogénica son frecuentemente detectados en los sedimentos y en cuerpos de agua. La contaminación por metales pesados (MP) se ha convertido en una preocupación a nivel mundial. Los contaminantes pueden existir como especies solubles en ambientes acuáticos, como coloides (en formas suspendidas) y dentro de las fases sedimentarias. Dentro de este último compartimiento, pueden estar ocluidos en materiales amorfos, adsorbidos sobre oxo(hidr)óxidos de Fe o Mn, en minerales primarios (silicatos, etc), en minerales secundarios (carbonatos, sulfatos y óxidos) o bien complejados con la materia orgánica. La re-movilización desde cada uno de estos compartimientos presenta un diferente efecto en la disponibilidad y toxicidad del contaminante. Con la variación de las características físico-químicas del agua, parte de los metales retenidos en el sedimento pueden reingresar al agua volviéndose disponibles para los organismos vivos o bien participar de reacciones químicas.

A diferencia de los contaminantes orgánicos, los procesos naturales de descomposición no pueden eliminar los metales pesados, los cuales son altamente tóxicos para los organismos acuáticos. Existen organismos capaces de (bio)acumular los contaminantes y transferirlos a los humanos a través de la cadena alimentaria, provocando efectos adversos sobre la salud humana.

Como ya ha sido comentado, en la naturaleza los óxidos de hierro pueden actuar como sumideros para metales pesados potencialmente tóxicos del tipo Me(II), Me(III) y Me(IV). Investigaciones sobre el fenómeno de la sustitución isomórfica han ayudado a establecer un mejor entendimiento de los caminos geoquímicos y ambientales que sigue el aluminio y varios de los elementos trazas. Entre los cationes

metálicos potencialmente tóxicos presentes en los suelos y acuíferos se encuentran el Al, Cd, Cu, Ni, Zn, Sn, Cr y el Mn, entre muchos otros. La fuente de estos metales puede ser natural o antropogénica y, aunque por ejemplo, el Cd, Cu, Ni, y Zn presentan una abundancia baja o moderada en la corteza terrestre, se han detectado zonas geoquímicamente ricas que presentan 30, 2000, 8000 y hasta más de 10.000 mg de metal por Kg. de suelo, respectivamente. Todos estos metales pueden no ser nocivos en bajas concentraciones, pero cuando la cantidad disuelta en agua de consumo supera los límites permitidos estos pueden representar un riesgo alto para la salud humana y para todo el ecosistema en donde se encuentren.

Según el código alimentario argentino, los artículos 982 al 1073 determinan la cantidad máxima permitida de sustancias inorgánicas. Los valores máximos permitidos para algunos de los metales pesados pueden observarse en la Tabla 1.2.

Dentro de las innumerables actividades antropogénicas que introducen estos metales al medio ambiente se encuentran:

- actividades agrícolas con productos químicos, como insecticidas,
- actividades de minería y fundición,
- generación de electricidad por procesos de combustión,
- actividades industriales asociadas a la fabricación de baterías,
- industrias textiles y de curtiembres,
- actividades industriales asociadas a la metalúrgica (soldadura y galvanización),
- producción de aleaciones,
- producción de pigmentos, pinturas,
- industrias eléctrica y automovilística, etc.

Durante la ejecución de este trabajo de tesis, se llevó a cabo el estudio exhaustivo de dos sustituciones en particular, la sustitución de Fe-por-Cr y de Fe-por-Al. Por este motivo, se introducirán a continuación, algunos conceptos referidos tanto al cromo como al aluminio.

El cromo es uno de los metales contaminantes antropogénicos más tóxicos que han sido introducidos en el ambiente acuático a lo largo de los años. Su presencia se debe a su uso extendido en el curtido de pieles, conservación de la madera y en la

fabricación de acero (59-61). Bajo condiciones oxidantes, el cromo está presente como cromato de hidrogeno (HCrO_4^-) o cromato (CrO_4^{2-}), que pueden ser tóxicos y carcinogénicos en ciertos niveles de concentración (62). Bajo condiciones anóxicas, las especies CrO_4^{2-} y HCrO_4^- son reducidas a Cr(III) por especies químicas y microbianas. En particular, la materia orgánica ha mostrado jugar un rol significativo en la movilidad de cromo en los suelos debido a que ésta puede reducir el Cr(VI) móvil a Cr(III) que es relativamente inmóvil (63). El cromo (III) es menos tóxico y menos soluble que el Cr(VI), y con frecuencia se adsorbe en partículas orgánicas, silicatos minerales o hidróxidos amorfos de Fe(III), incluso a pH muy bajos (64). Como la mayoría de los sedimentos son anóxicos, la re-oxidación a Cr(VI) no es fácilmente alcanzada bajo las condiciones que se presentan en los ambientes naturales de las aguas subterráneas. Por esta razón, es posible que goetita sustituida con Cr(III) sea encontrada en la naturaleza, formando parte de los sedimentos de acuíferos o aguas superficiales.

Tabla 1.2 Límite máximo permitido por el código alimentario argentino de metales en aguas para el consumo humano

Metal	Límite máximo permitido (mg/L)
Aluminio residual	0,200
Cadmio	0,005
Cinc	5,000
Cobre	1,000
Cromo	0,050
Hierro	0,300
Manganeso	0,100
Mercurio	0,001
Níquel	0,020
Plata	0,050
Plomo	0,050
Selenio	0,050

El aluminio se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza. Su abundancia natural es de 8% de la superficie terrestre y lo ubica en el primer lugar de abundancia relativa entre los metales y el tercero entre todos los elementos de la corteza. Se obtiene principalmente de la bauxita, un mineral muy abundante. El Al es liviano, fuerte en aleación con otros metales, muy dúctil y maleable. Estas propiedades lo convierten en un elemento con numerosas aplicaciones industriales diversas.

El elemento se encuentra en el suelo formando parte de la estructura química de los aluminosilicatos presentes en muchos minerales y rocas. Estos compuestos son muy estables y, por lo tanto, insolubles en el medio ambiente natural. Los factores atmosféricos promueven cambios físicos y químicos que provocan la ruptura de las rocas superficiales. De esta forma se originan minerales arcillosos que luego se transforman en hidróxidos de aluminio, más solubles. La actividad industrial desecha aluminio al ambiente en altas concentraciones. En general las industrias que participan de esta actividad son las refinerías, fundiciones, canteras y minas (65).

Durante muchos años el aluminio fue considerado inocuo para los seres humanos. Debido a esta suposición se impulsó la fabricación masiva de muchos productos que contenían este metal. Las investigaciones que se llevaron a cabo para estudiar la toxicidad del aluminio, demostraron que puede producir efectos adversos en plantas, animales acuáticos y seres humanos.

Dentro de la investigación científica, dedicada la sustitución isomórfica de los oxo(hidr)óxidos de hierro, uno de los objetivos más explorados ha sido el intercambio de iones de Fe^{3+} por iones Al^{3+} . Esta incorporación ocurre a pesar que el Al es un 17% más pequeño que el Fe (III). Alrededor de un 1/3 del Fe(III) de la goetita puede ser reemplazado por Al y la máxima sustitución encontrada en goetitas naturales es de 33% mol mol^{-1} . Una de las razones de esta sustitución es la ubicuidad y abundancia de Al en rocas y suelos que son movilizados junto con el Fe durante los procesos de erosión. Aunque la mayoría del Al es subsecuentemente separado del Fe por la formación de aluminio silicatos (arcillas), una significativa porción es siempre incorporada dentro de los óxidos de Fe (2).

1.7 CONTAMINACIÓN POR ARSÉNICO

El arsénico (As) es ubicuo y ocupa el vigésimo lugar en abundancia natural, constituyendo aproximadamente un 5×10^{-4} en peso de la corteza terrestre; en el agua de mar ocupa el décimo cuarto lugar. Es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrósfera y la biósfera. La concentración de este elemento en la mayoría de las rocas varía de 0,5 a 2,5 mg/kg, aunque es posible encontrar concentraciones mayores en sedimentos arcillosos y fosforitas (66, 67). Se presenta en estado sólido principalmente en forma de sulfuros. Posee propiedades intermedias entre los metales y los no metales, por lo que se lo suele denominar como metaloide.

Si bien una gran cantidad de As en el medio ambiente proviene de fuentes naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), existe una importante contribución a partir de actividades antropogénicas, tales como procesos mineros, la fundición de metales, la combustión de combustibles fósiles, el uso de pesticidas, herbicidas, biocidas, desecantes de cultivos y su uso para la conservación de la madera.

Las fuentes comunes de As en ambientes naturales son las rocas volcánicas, específicamente los productos de erosión y cenizas, rocas sedimentarias marinas, depósitos minerales hidrotermales y las aguas geotermales asociadas, así como combustibles fósiles, incluyendo carbón y petróleo.

El pH típico de las aguas subterráneas (pH 6,5-8,5) favorece la movilización del As desde la fase sólida (minerales o superficie de rocas) en la que está retenido hacia la fase móvil (agua). Normalmente puede encontrarse formando parte de minerales de cobalto, o bien sobre la superficie de las rocas combinado con azufre u otros metales como Mn, Fe, Co, Ni, Ag o Sn. El principal mineral del As es el FeAsS (arsenopirita); otros arseniuros metálicos son los minerales FeAs₂ (lolingita), NiAs (niccolita), CoAsS (cobalto brillante), NiAsS (gersdorfita) y CoAs₂ (esmaltita) (68).

Entre los contaminantes presentes en aguas subterráneas y superficiales, el As ocupa un lugar relevante debido al impacto sobre la salud que trae aparejada su ingesta. El As es un “veneno invisible” ya que no se lo puede detectar ni por olor, ni por

color ni sabor. Este metaloide es absorbido por vía sanguínea acumulándose preferentemente en pulmones, hígado, riñones, piel, dientes, pelos y uñas.

Los efectos en humanos a una exposición crónica a agua de bebida con elevadas concentraciones de arsénico inorgánico, pueden ser múltiples y se agrupan bajo la enfermedad crónica denominada hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), que se manifiesta principalmente por alteraciones dermatológicas como melanodermia, leucodermia y/o queratosis palmoplantar (69). La guía de la Organización Mundial de la Salud fijó como valor máximo permitido de As: 10 ppb (0,01 mg/L). Este valor guía ha sido adoptado por el Código Alimentario Argentina (CAA) para aguas potables y de consumo. La diseminación de HACRE en la población, ocurre a nivel mundial, lo cual ha llevado a que los países se preocupen por cuantificar As en sus aguas subterráneas, superficiales y de consumo, con el fin poseer una distribución geográfica del contaminante. Esta decisión hizo visible la problemática de la contaminación por As en las aguas de consumo desatando el alerta en las poblaciones que residen en zonas altamente contaminadas (70).

Algunos de los países que han llevado a cabo esta práctica son: EE.UU., China, Chile, Bangladesh, Taiwán, México, Argentina, Polonia, Canadá, Hungría, Nueva Zelanda, Japón y la India entre otros. Existen países donde la contaminación por As es totalmente desconocida y la población se encuentra potencialmente en riesgo (ver Figura 1.12) (70).

En la Figura 1.12 se presenta la distribución geográfica del arsénico en el mundo. Se muestran los acuíferos afectados por contaminación natural, así como también la contaminación asociada a la actividad minera y el As asociado a las actividades geotermales naturales. En esta figura se muestran solamente los puntos que han sido muestreados, es decir existen grandes regiones donde la concentración y el medio de contaminación por As es aún desconocido.



Figura 1.12 Distribución de arsénico en el mundo. Acuíferos afectados por As (■), As relacionado con actividad minera (●), As relacionado con sistemas geotermiales (●) (71)

La Figura 1.12 pone en relieve la gran zona afectada por el As en la República Argentina. La mayor parte del arsénico contenido en el agua subterránea de nuestro país tiene origen natural y proviene de la disolución de minerales arsenicosos vinculados a las erupciones volcánicas y a la actividad hidrotermal, principalmente de la Cordillera de los Andes. Diferentes zonas de las provincias de San Juan, Chubut, Tucumán, Formosa, Jujuy, Mendoza, Córdoba, La Pampa y Buenos Aires presentan un contenido de As menor a 0,05 mg/L. Además se destaca una franja de orientación meridiana que se extiende desde el Chaco hasta La Pampa, pasando por el Oeste de Santa Fe, y SE y SO de Córdoba que presenta contenidos mayores a 0,10 mg/L de As. Estos contenidos elevados se presentan también en sectores muy localizados de la Provincia de Buenos Aires (Junín, Chacabuco, Pehuajó, Carlos Casares y Lobos entre otros).

Los niveles de As en el ambiente son variables ya que el As pueden adsorberse sobre partículas y cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno o con otras especies del aire, del agua o del suelo, o por acción de microorganismos. De allí

proviene su particular disposición a estar presente en muchos espacios ambientales, incluida la atmósfera.

El ingreso de este contaminante al medioambiente es principalmente a través de fuentes naturales, asociadas a procesos geológicos, como la meteorización a partir de rocas parentales o las emisiones volcánicas. Específicamente a través de los productos de erosión y cenizas, rocas sedimentarias marinas, depósitos minerales hidrotermales y las aguas geotermales asociadas, así como combustibles fósiles, incluyendo carbón y petróleo. La cordillera de los Andes que encuentra en gran parte de América Latina, es responsable de la contaminación natural de As. Minoritariamente el ingreso también se debe a actividades antropogénicas como la minería, fundición de metales, o su uso en fórmulas de pesticidas y conservantes de la madera. En la Figura 1.13 se presenta el mapa de los países con los niveles más alto de As dentro de América Latina y la población que se ve afectada (70). Como puede observarse al menos cuatro millones de personas están expuestas a concentraciones de As mayor a los 50 µg/L, y en particular los países más afectados son Argentina, Chile y Perú, donde el problema se conoce desde hace décadas.

En términos generales, bajo condiciones oxidantes, el estado As(V) predomina sobre el As(III), encontrándose fundamentalmente con H_2AsO_4^- a valores de pH menores que 6,9, mientras que a valores altos de pH, la especie dominante es HAsO_4^{2-} . En condiciones de extrema acidez, la especie dominante será H_3AsO_4 , mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-} . En condiciones reductoras, con pH inferior a 9,2 predomina la especie neutra.

En aguas naturales, generalmente el As se encuentra en formas oxidadas extremadamente tóxicas. La especie química en la que se encuentre el As define la toxicidad del cuerpo de agua. Incluyendo las especies orgánicas de As, el As(III) es considerado unas 60 veces más tóxico que el As(V).

La especie más difundida en el medio ambiente (suelos y aguas) es el arseniato (As(V)).

El arsenito (As(III)) está minoritariamente distribuido en aguas, suelos y seres vivos. Se estima que del total de arsénico contenido en los diferentes reservorios naturales (rocas, océanos, suelos, biota, atmosfera), más del 99% está asociado con rocas y minerales. Respecto a los minerales, en los sulfuros pueden encontrarse concentraciones de arsénico superiores a 105 mg/kg y en los óxidos de hierro pueden superarse concentraciones de $7,6 \times 10^4$ mg/kg.

La adsorción de As sobre óxidos de hierro, de manganeso y de aluminio se debe a la gran cantidad natural de los mismos y a su elevada reactividad química superficial. La presencia de cationes como Ca y Mg en el medio puede facilitar la adsorción de especies de As(V) cargadas negativamente sobre las fases sólidas. Un efecto similar puede tener el Al en aguas ácidas y el Fe^{2+} en aguas reductoras (72).

La movilización del As en agua, está controlada por procesos geoquímicos de interacción agua-fase sólida. Estos procesos son las reacciones de sorción–desorción y las reacciones de precipitación–disolución de la fase sólida.

De acuerdo con la información publicada, los principales mecanismos geoquímicos de liberación y movilización de arsénico a las aguas son:

- Oxidación de sulfuros.
- Disolución de minerales. Esto explica, en parte, las elevadas concentraciones de As presentes en el drenaje ácido de minas o en agua subterránea bajo condiciones fuertemente reductoras.
- Desorción a pH elevado bajo condiciones oxidantes. La marcada naturaleza no lineal de la isoterma de adsorción para As(V) determina que la cantidad de As adsorbido sea relativamente elevada aun cuando las concentraciones de As disuelto sean bajas.

El mecanismo de sorción por óxidos naturales de Fe, Mn y Al, ocurre porque éstos poseen superficies cargadas positivamente y, por lo tanto, pueden adsorber los oxoaniones del As trivalente y pentavalente. Además existe una relación compleja entre las propiedades de la superficie del sólido, el pH, la concentración de As y los

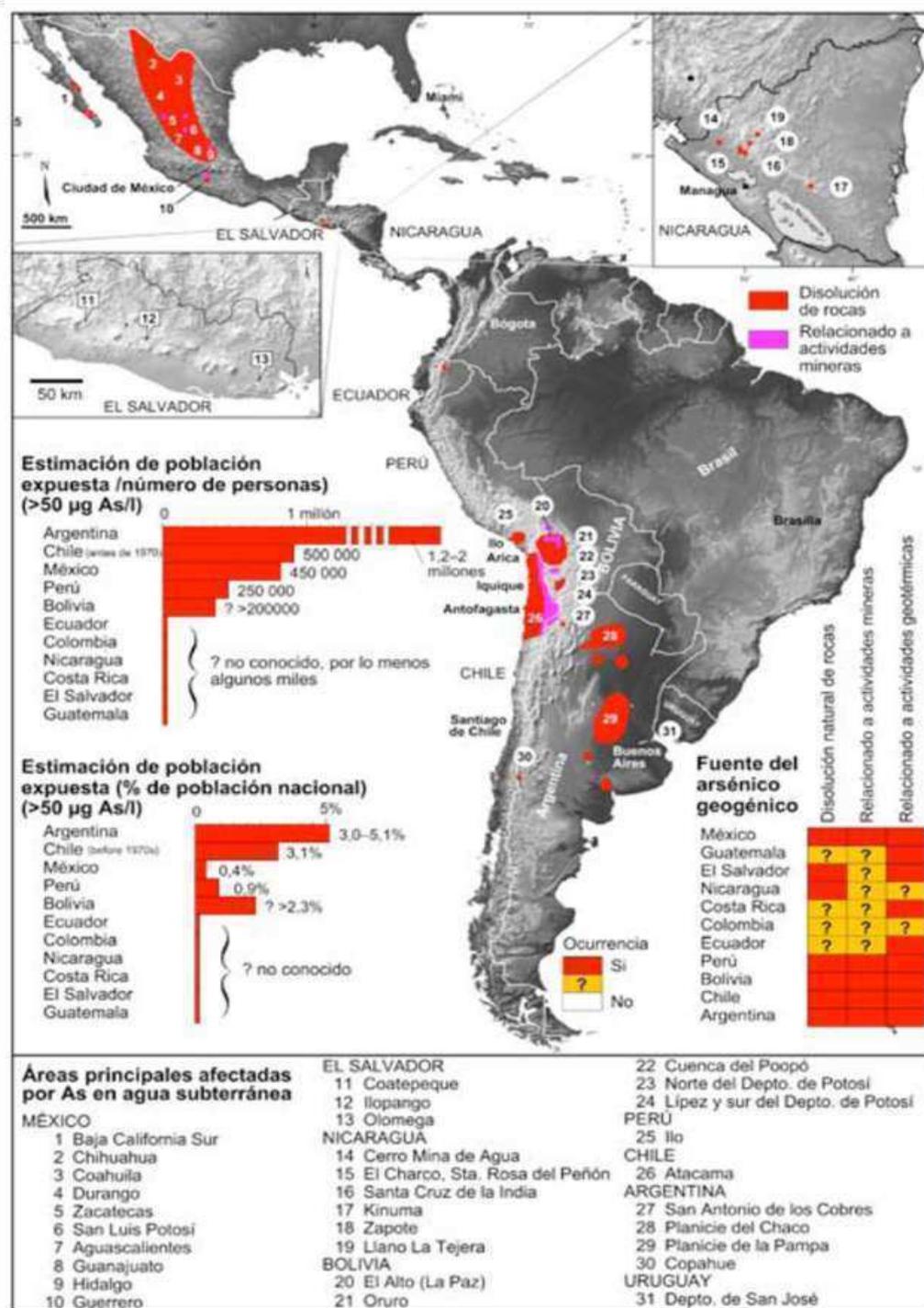


Figura 1.13 Mapa de distribución de arsénico en aguas subterráneas y superficiales en América Latina. Se presentan también los datos de la población expuesta en cada país (66)

iones competidores, así como del equilibrio de especiación de arsénico. Ejemplos de los iones competitivos son el fosfato, el bicarbonato, el silicato y la materia orgánica que en altas concentraciones pueden ayudar a desorber al As. La adsorción de arseniatos por los hidróxidos de hierro puede ser apreciable incluso a bajas concentración de arsénico en solución, mientras que en hidróxidos de aluminio y manganeso la sorción puede ser importante si estos óxidos se encuentran en cantidades importantes. La retención de As por óxidos hidratados de hierro ocurre generalmente cuando estos se encuentran como materiales coloidales en aguas naturales, suelos y sedimentos. El metaloide es fuertemente adsorbido por este tipo de óxidos, especialmente a bajo pH y bajas concentraciones, pero es desorbido cuando el pH se incrementa debido al aumento de las fuerzas electrostáticas de repulsión. La típica isoterma de adsorción para el arseniato es, por tanto, claramente no lineal, y puede ser aproximadamente representada por la isoterma pH-dependiente de Freundlich. Según esto, la pendiente de la adsorción decrece marcadamente con el incremento de la concentración de arsénico.

El As (V) es la especie más estable bajo condiciones aeróbicas y se adsorbe fuertemente a la superficie de óxidos de hierro en aguas acídicas y a valores de pH cercanos al neutro (67). La fuerte adsorción de As sobre estos minerales está considerado como un importante mecanismo de atenuación natural de la contaminación por arsénico en suelos, ambientes acuáticos, drenaje de minas y en ambientes marinos (73-75). La mayoría de los estudios de adsorción de arsénico en ambientes naturales indicaron a los óxidos de hierro como el mejor adsorbente (76-78).

1.8 BIBLIOGRAFÍA

1. J. Corredor Acuña, F. Echeverría Echeverría, *Síntesis de Óxidos de Hierro Nanoparticulados*. vol. 4. (2007),
2. U. Schwertmann, R. M. Cornell, in *Iron Oxides in the Laboratory*. Wiley-VCH Verlag GmbH, pp. i-xviii (2007).
3. M. Alvarez, E. E. Sileo, E. H. Rueda, *Chemical Geology* **216**, 89 (2005).
4. W. Feitknecht, R. Giovanoli, W. Michaelis, M. Müller, *Helvetica Chimica Acta* **56**, 2847 (1973).
5. F. V. Chukhrov, *Chemical Geology* **12**, 67 (1973).
6. Y. Guyodo *et al.*, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **154**, 222 (2006).
7. F. M. Michel, L. Ehm, G. Liu, W. Q. Han, S. M. Antao, P. J. Chupas, P. L. Lee, K. Knorr, H. Eulert, J. Kim, C. P. Grey, A. J. Celestian, J. Gillow, M. A. A. Schoonen, D. R. Strongin, J. B. Parise, *Chemistry of Materials* **19**, 1489 (2007).
8. F. M. Michel L. Ehm, S. M. Antao, P. L. Lee, P. J. Chupas, G. Liu, D. R. Strongin, M. A. A. Schoonen, B. L. Phillips, J. B. Parise, *Science* **316**, 1726 (2007).
9. A. C. Cismasu, F. M. Michel, A. P. Tcaciuc, T. Tylliszczak, J. G. E. Brown, *Comptes Rendus Geoscience* **343**, 210 (2011).
10. Y. Cudennec, A. Lecerf, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 716 (2006).
11. N. G. Holm, M. J. Dowler, T. Wadsten, G. Arrhenius, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 1465 (1983).
12. D. Holtstam, *GFF* **128**, 69 (2006/03/01, 2006).
13. C. Rémazeilles, P. Refait, *Corrosion Science* **49**, 844 (2007).
14. V. F. Buchwald, R. S. Clarke Jr, *American Mineralogist* **74**, 656 (1989).
15. J. E. Post, V. F. Buchwald, *American Mineralogist* **76**, 272 (February 1, 1991, 1991).
16. P. Keller, *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen* **113**, 29 (1970).
17. J. Bernal, D. Dasgupta, A. Mackay, *Clay Miner. Bull* **4**, 15 (1959).
18. A. Mackay, *Minerological Magazine* **32**, 545 (1960).
19. J. Cai, J. Liu, Z. Gao, A. Navrotsky, S. L. Suib, *Chemistry of Materials* **13**, 4595 (2001).
20. K. Ståhl, K. Nielsen, J. Jiang, B. Lebech, J. C. Hanson, P. Norby, J. van Lanschot, *Corrosion Science* **45**, 2563 (2003).
21. J. E. Post, P. J. Heaney, R. B. Von Dreele, J. C. Hanson, *American Mineralogist* **88**, 782 (May-June).
22. E. Murad, *Clay Minerals* **45**, 413 (2010).
23. M. L. Carvalho-e-Silva, A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, J. Enzweiler, S. M. Netto, A. M. do Carmo Martins Alves, *American Mineralogist* **88**, 876 (2003).
24. D. Lewis, U. Schwertmann, *Clay Miner* **14**, 115 (1979).
25. A. Manceau, M. L. Schlegel, M. Musso, V. A. Sole, C. Gauthier, P. E. Petit, F. Trolard, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 3643 (2000).
26. K. Norrish, *Geochemistry and Mineralogy of Trace Elements*. Academic Press, New York, vol. 55 (1975).
27. U. Schwertmann, R. M. Taylor, *Minerals in Soil Environments*, 379 (1989).

28. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-vch, (2003).
29. U. G. Gasser, R. Nueesch, M. J. Singer, E. Jeanroy, *Clay Minerals* **34**, 291 (1999).
30. E. Murad, U. Schwertmann, *Clay Miner* **18**, 301 (1983).
31. U. Schwertmann, *Clay Minerals* **19**, 9 (1984).
32. M. Alvarez, E. H. Rueda, E. E. Sileo, *Chemical Geology* **231**, 288 (2006).
33. R. Lim-Nunez, R. Gilkes, in *Proceedings of the International Clay Conference*. pp. 197-204 (1985).
34. H. Ruan, R. Gilkes, *Clays and clay minerals* **43**, 196 (1995).
35. U. Schwertmann, U. Gasser, H. Sticher, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 1293 (1989).
36. E. E. Sileo, A. Y. Ramos, G. E. Magaz, M. A. Blesa, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 3053 (2004).
37. B. Singh, D. Sherman, R. Gilkes, M. Wells, J. Mosselmans, *Clay Minerals* **37**, 639 (2002).
38. M. Wells, R. Fitzpatrick, R. Gilkes, *Clays and Clay Minerals* **54**, 176 (2006).
39. W. Stiers, U. Schwertmann, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1909 (1985).
40. E. E. Sileo, M. Alvarez, E. H. Rueda, *International Journal of Inorganic Materials* **3**, 271 (2001).
41. M. Alvarez, E. H. Rueda, E. E. Sileo, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 1009 (2007).
42. M. Alvarez, E. E. Sileo, E. H. Rueda, *American Mineralogist* **93**, 584 (2008).
43. R. Pozas, T. C. Rojas, M. Ocaña, C. J. Serna, *Clays and Clay Minerals* **52**, 760 (2004).
44. N. Kaur, B. Singh, B. J. Kennedy, M. Gräfe, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 582 (2009).
45. N. Kaur, B. Singh, B. Kennedy, *Clay Minerals* **44**, 293 (2009).
46. N. Kaur, B. Singh, B. J. Kennedy, *Clays and Clay Minerals* **58**, 415 (2010).
47. N. Kaur, M. Gräfe, B. Singh, B. Kennedy, *Clays and Clay Minerals* **57**, 234 (2009).
48. J. Gerth, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 363 (1990).
49. F. J. Berry, O. Helgason, A. Bohórquez, J. F. Marco, J. McManus, E. A. Moore, S. Mørup, P. G. Wynn, *J. Mater. Chem.* **10**, 1643 (2000).
50. A. Larralde, C. P. Ramos, B. Arcondo, A. E. Tufo, C. Saragovi, E. E. Sileo, *Materials Chemistry and Physics*, (2012).
51. V. M. Goldschmidt, *J. Chem. Soc.*, 655 (1937).
52. J. Muller, J. Joubert, *Journal of Solid State Chemistry* **11**, 79 (1974).
53. B. S. Dawson, J. E. Fergusson, A. S. Campbell, E. J. Cutler, *Geoderma* **35**, 127 (1985).
54. L. R. Bernstein, G. A. Waychunas, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 623 (1987).
55. R. Cornell, W. Schneider, R. Giovanoli, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **53**, 73 (1992).
56. L. Vegard, *Z. Kristallogr* **67**, 239 (1928).
57. B. Singh, M. Gräfe, N. Kaur, A. Liese, *Developments in Soil Science* **34**, 199 (2010).

58. R. Giovanoli, R. M. Cornell, *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* **155**, 455 (1992).
59. J. Hingston, C. Collins, R. Murphy, J. Lester, *Environmental Pollution* **111**, 53 (2001).
60. B. I. Khan, J. Jambeck, H. M. Solo-Gabriele, T. G. Townsend, Y. Cai, *Environmental science & technology* **40**, 994 (2006).
61. A. Hasan *et al.*, *Environmental Pollution* **158**, 1479 (2010).
62. A. R. Usman, Y. Kuzyakov, K. Lorenz, K. Stahr, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **169**, 205 (2006).
63. M. Banks, A. Schwab, C. Henderson, *Chemosphere* **62**, 255 (2006).
64. K. H. Gayer, *Journal of Chemical Education* **54**, A429 (1977/10/01, 1977).
65. A. Nesse, G. Garbossa, G. Pérez, D. Vittori, N. Pregi, *Revista Química Viva Vol2*, (2003).
66. J. Bundschuh, A. Pérez Carrera, M. Litter, *Buenos Aires: CYTED*, 5 (2008).
67. J. F. Ferguson, J. Gavis, *Water Research* **6**, 1259 (1972).
68. L. Carlson, J. Bigham, U. Schwertmann, A. Kyek, F. Wagner, *Environmental Science & Technology* **36**, 1712 (2002).
69. T. Pichler, J. Veizer, G. E. Hall, *Environmental Science & Technology* **33**, 1373 (1999).
70. B. A. Manning, S. E. Fendorf, B. Bostick, D. L. Suarez, *Environmental Science & Technology* **36**, 976 (2002).
71. D. M. Sherman, S. R. Randall, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 4223 (2003).
72. A. Manceau, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3647 (1995).
73. D. Mohan, C. U. Pittman, *Journal of Hazardous Materials* **142**, 1 (2007).
74. P. R. Bloom, E. A. Nater, *Rates of Soil Chemical Processes*, 151 (1991).
75. M. A. Blesa, P. J. Morando, A. E. Regazzoni, *Chemical Dissolution of Metal Oxides*. CRC Press, (1994).
76. P. Persson, K. Axe, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 541 (2005).
77. D. L. Sparks, *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, (2003).
78. M. A. Blesa, H. A. Marinovich, E. C. Baumgartner, A. J. Maroto, *Inorganic Chemistry* **26**, 3713 (1987).

SECCIÓN I

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD QUÍMICA DE OXO(HIDR)ÓXIDOS DE HIERRO PUROS Y SUSTITUIDOS



ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD QUÍMICA DE OXO(HIDR)ÓXIDOS DE HIERRO PUROS Y SUSTITUIDOS

Objetivos generales:

- Esta Sección I está dedicada al estudio de la reactividad química de varios óxidos de hierro puros y sustituidos. Se pretende determinar en qué condiciones son liberados al medio los metales potencialmente tóxicos que han sido incorporados en la estructura de los sólidos. Se busca determinar como la sustitución de metales extraños a la goetita afecta en las propiedades de disolución de las mismas. En el **CAPÍTULO II** se presentaran las **Generalidades sobre la disolución de oxo(hidr)óxidos de hierro**.

Objetivos específicos:

CAPÍTULO III: Disolución de goetitas puras y sustituidas con cromo. Efecto del envejecimiento y de la composición

- Estudiar de la reactividad de una serie de goetitas puras y sustituidas con cromo. Determinar la influencia del sustituyente, y del envejecimiento en las propiedades de disolución de los sólidos.
- Determinar el medio de reacción más favorable para la disolución de los óxidos utilizando medios ácidos, complejantes y reductores.
- Examinar varios modelos cinéticos y encontrar el que mejor represente el comportamiento de disolución.

CAPÍTULO IV: Disolución de goetitas mono- di- y tri sustituidas

- Estudiar la disolución en medio ácido de varias goetitas mono-, di- y tri-sustituidas con Cr, Al, Sn, Co y Mn.
- Determinar el efecto del sustituyente sobre las propiedades de disolución.
- Comparar la capacidad de liberación de metales que han sido secuestrados por estructuras de goetitas y akaganeítas.

CAPÍTULO II

GENERALIDADES SOBRE LA DISOLUCIÓN DE OXO(HIDR)ÓXIDOS DE HIERRO



2.1 GENERALIDADES

El hierro se encuentra comúnmente en la naturaleza en la forma de óxidos de Fe(III). Estos compuestos presentan en general baja solubilidad, la cual es mayor en las formas que contienen Fe(II). Sin embargo, y a pesar de su baja solubilidad, el ion Fe(III) es movilizado y su circulación es relevante en la movilización de otros elementos naturales en todas las subpartes de los ecosistemas. En los ambientes naturales la circulación del hierro puede estar originada por procesos de complejación del ion Fe por los compuestos exudados por las raíces de las plantas, por bacterias y hongos, por los llamados sideróforos y por la reducción de ferritina dentro de la biota (1).

Los óxidos de Fe presentes en suspensión y en sedimentos están caracterizados por una alta superficie específica, y por poseer grupos funcionales superficiales que son capaces de interactuar químicamente con metales, protones y ligantes tales como fosfatos, silicatos y carboxilatos orgánicos. Las principales fases encontradas en aguas naturales que presentan estas características son la hematita (α -Fe₂O₃), la goetita (α -FeOOH), la lepidocrocita (γ -FeOOH), la maghemita (γ -Fe₂O₃), la magnetita (Fe₃O₄), y la ferrihidrita (Fe₂O₃ · nH₂O) (1, 2).

La disolución de los óxidos de Fe en aguas naturales ocurre predominantemente,

- cerca de la interfase sedimento-agua, en la capa límite óxica-anóxica por disolución reductiva originada por reductores orgánicos, y por disoluciones catalizadas por Fe(II);
- en la capa óxica por reacciones asistidas por la luz, o por reacciones redox inducidas por la luz.

La disolución está favorecida por la presencia de iones H⁺ (3, 4), ligantes orgánicos y especies reductoras. La biota puede proveer estas especies por exudación o por descomposición de materia orgánica. Algunos ligantes especialmente indicados para estos procesos son los ácidos hidroxicarboxílicos, los dicarboxílicos, los difenoles o compuestos que contienen grupos tiol que puedan formar complejos superficiales con

la superficie de los óxidos de Fe. La presencia del ion Fe(II) o de complejos Fe(II)-ligante también aceleran notablemente la disolución de los óxidos (5-9). Aunque el Fe(III) es el ion predominante en ambientes acuosos y oxigenados, debe tenerse en cuenta que la concentración de Fe(II) aumenta con la profundidad del sedimento y la presencia de microorganismos reductores (10-12).

La fuerza impulsora de la disolución es la baja saturación del ion en los sistemas, y es una condición necesaria para la disolución, de la misma forma que la super saturación es una condición necesaria para la precipitación.

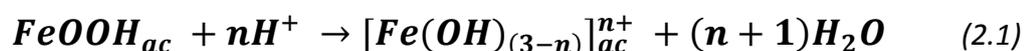
El proceso de disolución se produce en varios pasos o etapas, siendo el paso más lento, el que normalmente determina la velocidad. La clasificación derivada de acuerdo al paso limitante de la velocidad da lugar a dos mecanismos distintos: *disolución controlada por difusión* y *disolución con control superficial* (13-16). Se ha demostrado que el control cinético de la disolución global de los óxidos de Fe depende fundamentalmente de las interacciones de los procesos de coordinación superficiales (4), por lo que se considera que mayormente presentan un control superficial y no un control por difusión.

2.2 MECANISMOS DE DISOLUCIÓN DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO

A continuación se hará un resumen de los diferentes caminos por los que puede proceder el mecanismo de disolución de los óxidos de hierro. Estos comprenden: la protonación, la complejación, la reducción química, la reducción fotoquímica y la reducción biológica (1).

2.2.1 Mecanismo de protonación

La protonación superficial de un oxo(hidr)óxido de Fe(III) puede ser representada por ecuación 2.1:



El mecanismo detallado para este proceso general de disolución promovido por protones ha sido propuesto por Stumm y Furrer (17), y es descrito por varias etapas elementales: 1) adsorción consecutiva de tres protones (H^+) sobre la superficie del óxido, 2) desprendimiento de Fe(III) desde el sólido o bulk (paso lento determinante de la velocidad) y 3) regeneración rápida del sitio superficial por protonación.

En la Figura 2.1 se esquematizan los pasos consecutivos que ocurren en la disolución promovida por protones.

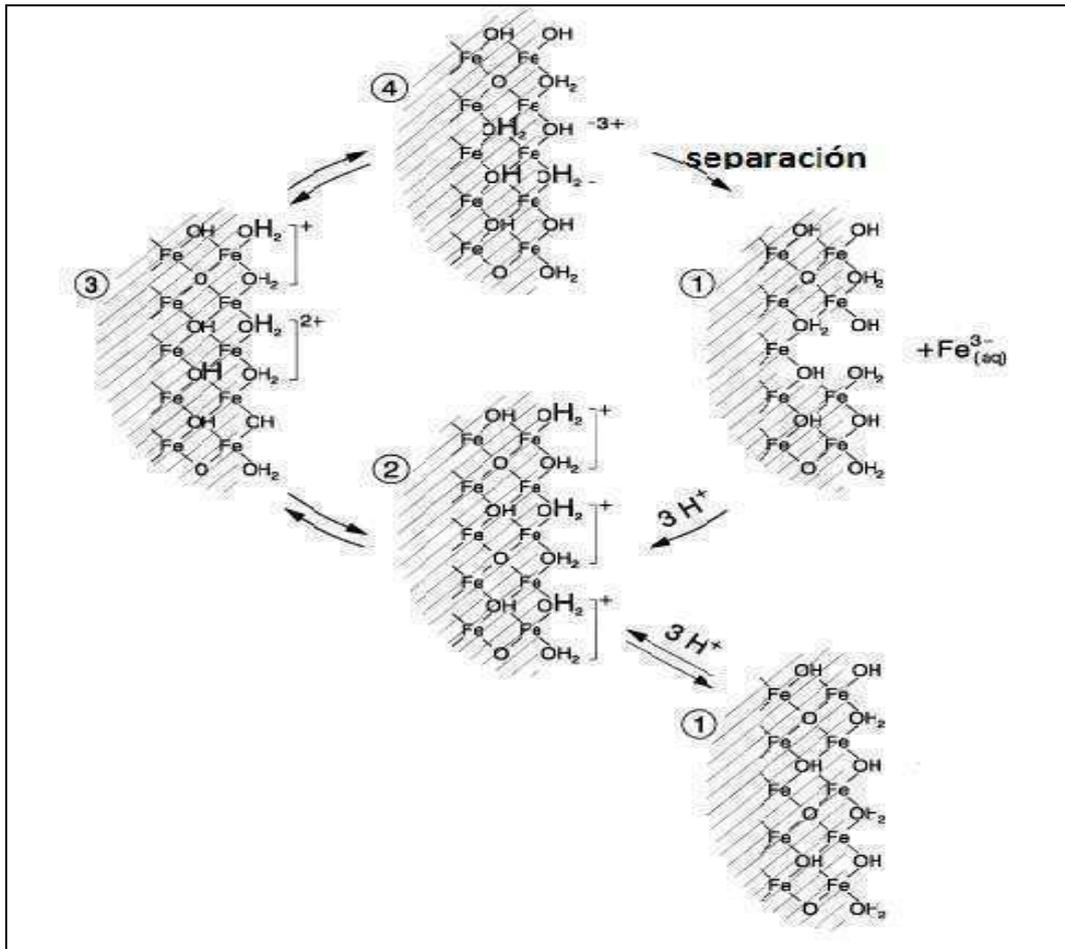


Figura 2.1 Representación esquemática de los pasos consecutivos que ocurren en la disolución de un óxido de Fe(III) promovida por protones

La protonación superficial tiende a incrementar la velocidad debido a que tres protones se unen a grupos OH superficiales (ver paso 1 en Figura 2.1). Luego se producen reorganizaciones internas en las cercanías de algún Fe(III) cercano a la superficie, formando uniones altamente polarizadas (ver pasos 2, 3 y 4 en Figura 2.1).

Esto provoca el debilitamiento del enlace Fe-O y facilita el desprendimiento del catión trivalente.

Finalmente la superficie se reacomoda rápidamente por la adsorción de protones y el proceso comienza nuevamente. En el esquema se observa que luego de la liberación del Fe(III) y de la adsorción de 3 H⁺, la estructura vuelve a ser idéntica a la del paso 1.

En procesos cooperativos, los iones cloruro o sulfato pueden formar complejos superficiales junto con los protones, acelerando la velocidad de disolución cuando la adsorción ocurre por debajo del punto de carga cero del óxido. La presencia de iones cloruro adsorbidos provoca la disminución de la carga superficial positiva facilitando la protonación. Además, la formación del complejo superficial *Fe-Cl* debilita la unión entre el Fe y los iones vecinos dentro del bulk.

Estos aniones tienen un efecto similar en la disolución tanto de goetitas naturales como de sintéticas. La velocidad de disolución de goetita en HCl se describe por la ecuación 2.2 (18):

$$\frac{dFe}{dt} = k [H^+] \frac{K[N][Cl^-]}{(1+K [Cl^-])} \quad (2.2)$$

Donde, k= constante de velocidad de la reacción, K= constante de adsorción para el Cl⁻ y [N]= número de sitios superficiales reactivos. La concentración del complejo *Cl-superficie* es descrita por la ecuación de Langmuir, la cual toma en cuenta el hecho que cuando la superficie está completamente saturada con iones Cl⁻ adsorbidos, la velocidad es insensible a la concentración de Cl⁻ en la solución (1).

2.2.2 Complejación

Los complejos formados por ligantes orgánicos o inorgánicos con los grupos funcionales superficiales pueden modificar sustancialmente la velocidad de disolución de los oxo(hidr)óxidos de Fe. La presencia de estos ligantes puede acelerar, retrasar, o

incluso bloquear la disolución. La reacción general para la disolución promovida por un ligante puede ser descripta por la ecuación 2.3:



Como ejemplo de ligantes orgánicos que aceleran la disolución se incluye al oxalato que promueve la disolución de goetita, hematita y ferrihidrita en el intervalo de pH 3-5 (1).

Stumm y Ferrer (17) propusieron que la disolución de un óxido de Me(III) por un ligante orgánico involucra tres reacciones consecutivas: adsorción del ligante, liberación del metal y adsorción de un protón seguida por la restauración de la superficie. El proceso es esquematizado en la Figura 2.2.

El proceso se inicia con la adsorción de un ligante sobre la superficie del óxido para formar un complejo Fe-L. La formación de este complejo debilita el enlace Fe-O y conduce a la separación del complejo *Fe(III)-ligante* (paso lento) y a la ruptura del enlace con el oxígeno. A continuación y por la adsorción de un H⁺, se produce la restauración del sitio.

Los protones también facilitan el proceso de disolución por protonación de los grupos OH, contribuyendo así al debilitamiento del enlace Fe-O y, en menor medida, provocando un aumento de la carga positiva de la superficie del óxido y promoviendo así la adsorción de otro ligante. Por otra parte, cuando el pH disminuye la protonación del ligante en solución aumenta y su grado de adsorción disminuye, como así también es menor la formación de los complejos, por lo tanto la velocidad de disolución disminuye.

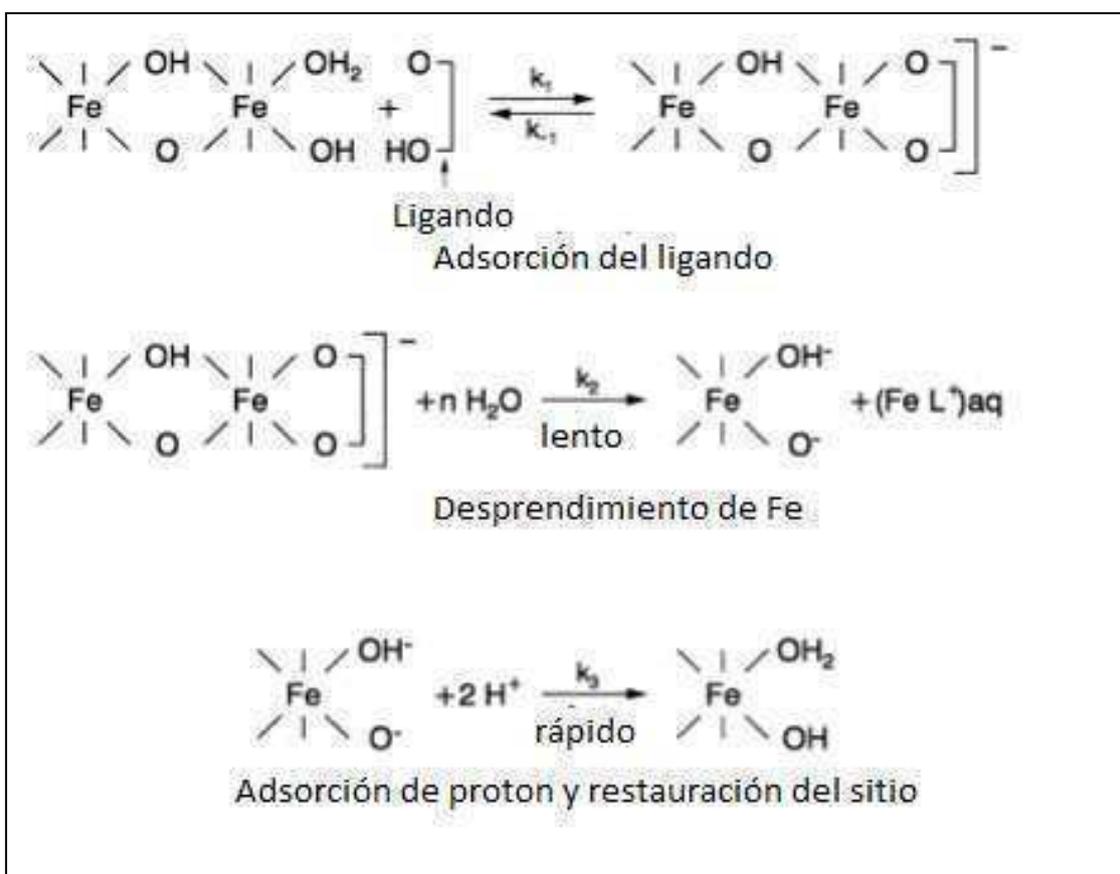


Figura 2.2 Mecanismo de disolución por ligante orgánico. Se muestran los tres pasos: adsorción del ligante, desprendimiento de Fe, protonación y restauración del sitio superficial

2.2.3 Reducción

Un tercer mecanismo por el cual los enlaces de Fe-O pueden debilitarse en los óxidos de Fe implica la reducción de Fe(III) estructural a Fe(II). En ambientes naturales, la disolución reductiva está mediada por sistemas bióticos y abióticos. Los principales donantes de electrones provienen de la oxidación metabólica de los compuestos orgánicos en condiciones deficientes en O_2 . En los sistemas anaeróbicos, los electrones provienen de la degradación de la biomasa muerta y de contaminantes orgánicos.

Este mecanismo es más complejo que los anteriores, ya que implica un proceso de transferencia de electrones entre dos especies. En el caso de los óxidos de Fe esto implica que los sitios de Fe(III) sobre la superficie del sustrato ganan un electrón del agente de disolución adsorbido y se reducen a Fe(II). Este Fe(II) superficial forma

enlaces menos estables con el O que el Fe(III), y así el metal reducido se desprende más fácilmente que el Fe(III) original. Si el agente reductor no tiene poder complejante, la presencia de un ligante aniónico facilita la disolución al impedir la reversibilidad de la reacción de transferencia electrónica por formación del complejo Fe(II)-ligante. La disolución es también asistida por protones y la dependencia de la velocidad de disolución con el pH es compleja e involucra varios factores.

Dentro de las sustancias reductoras investigadas se encuentran los ácidos tioglicólico, ascórbico, fúlvico, y H₂S entre otros. También deben mencionarse al ion tiocianato, la hidracina, la hidroquinona, el H₂, el Fe(II), la fructosa, la sacarosa y la biomasa/bacterias. En condiciones apropiadas, la disolución reductiva puede verse afectada fotoquímicamente.

Al igual que con la protonación, el grado de reducción puede estar fuertemente influido por el ligante y la adsorción de protones en la superficie de óxido (19-22).

Se estima que el desprendimiento de Fe es el determinante de la velocidad, aunque no se puede descartar que también lo sea la transferencia de electrones, como ha sido sugerida para óxidos de Mn (23). Nuevamente la liberación de Fe estructural es facilitada por la protonación. Debido a que el ligante reductor es una especie cargada, el pH tiene un fuerte efecto sobre la velocidad de disolución reductiva. Esta será una función tanto del pH como de la concentración de ligante en solución (1).

Los aditivos orgánicos e inorgánicos pueden afectar positiva o negativamente a la velocidad de disolución. En el caso de la adición de iones oxalato y Fe²⁺, se produce un efecto positivo donde se acelera la disolución de los óxidos de Fe (7, 13-16). En general, el mecanismo está dado por la formación de un complejo *Fe(II)-oxalato* soluble que se adsorbe en un sitio superficial de Fe(III). El complejo *Fe(II)-oxalato* se considera que es un reductor mucho más fuerte que el Fe(II). Tras la adsorción, un electrón es transferido desde el complejo superficial *Fe(II)-oxalato* a Fe(III) superficial. De este modo se induce la separación de Fe desde el bulk y se crea un nuevo sitio en la superficie.

2.2.4 Reducción fotoquímica

La disolución reductiva promovida por el suministro de energía puede ocurrir por efecto de una radiación que posea una longitud de onda apropiada para que ocurra la transferencia de carga. Con frecuencia, los ligantes tales como oxalato, citrato y tioglicólico, que promueven la disolución por complejación, pueden ser activados fotoquímicamente, y disolver óxidos de hierro por vía reductiva. Cuando esto ocurre la disolución es acelerada. El resultado de la aceleración en la velocidad de disolución está dado conjuntamente por la presencia de ligantes y protones.

El estudio de la disolución fotoquímica de goetita en una solución de oxalato, irradiada por luz UV no filtrada mostró que la liberación de Fe(III) consume dos moles de H⁺ y de CO₂, procedente de la descomposición de oxalato. La adición de Fe(II) al inicio de la reacción elimina el período de inducción de la disolución pero posteriormente puede no acelerar la reacción (18).

2.2.5 Reducción biológica y otras reacciones

Existen numerosos estudios de laboratorio sobre la reducción microbiológica de óxidos de hierro por ciertas bacterias, bajo condiciones controladas. El principio detrás de este mecanismo es el potencial del Fe(III) de los óxidos para aceptar electrones provenientes de la disimilación biogénica (oxidación) de los compuestos orgánicos. Esto se produce una vez que el oxígeno ya no está presente como un aceptor de electrones, es decir, en condiciones anóxicas.

Los productos de la oxidación son los electrones y los metabolitos generados por la oxidación completa hasta CO₂ y H₂O. Como se describió anteriormente, tanto los electrones como los protones pueden ser transferidos a la superficie de óxido, causando la formación y posterior desprendimiento de Fe(II). Esta reacción es descrita por la ecuación 2.4, donde CH₂O representa la biomasa:



2.3 LEYES DE VELOCIDAD APLICADAS A CINÉTICAS DE DISOLUCIÓN

La disolución y la precipitación son las reacciones químicas que determinan el destino de los componentes inorgánicos de los minerales en los suelos. Durante la formación de los suelos, los procesos de erosión, y movilidad de contaminantes son afectados por los equilibrios de disolución-precipitación de la fase sólida. La disolución ocurre solamente cuando la solución del suelo esta insaturada con respecto a los componentes inorgánicos de los minerales. Esto indica que los suelos se encuentran en estado continuo de disolución. En el caso particular de los óxidos de Fe(III), los datos termodinámicos indican que estos poseen una solubilidad extremadamente baja (24), y un proceso de disolución muy lento debido al fuerte enlace entre el hierro y el oxígeno.

La velocidad de la disolución está determinada por un número de parámetros, dentro de los cuales se encuentran las variables de la solución (el Eh, el pH, la concentración de los reactivos y la temperatura) y las variables de fase sólida (tipo de óxido, área superficial, cristalinidad, defectos superficiales, etc.) (25).

Los estudios cinéticos de disolución de los óxidos de hierro naturales se han utilizado para entender los mecanismos de liberación de los cationes incluidos en los minerales (26, 27). Sparks indica que existen dos razones por las cuales es importante la investigación de las velocidades de los procesos químicos de los suelos: 1) para poder determinar cuán rápido se alcanza el equilibrio, y 2) para inferir la información de los mecanismos de reacción (28).

El mecanismo de una reacción y todos los parámetros que afectan la velocidad de disolución son descritos por una ley de velocidad (15, 29, 30). La ley de velocidad es una ecuación derivada empíricamente para los procesos de disolución que contiene la constante de velocidad (k) y la concentración de reactivos. La constante de velocidad es un parámetro que depende del tipo de reacción y de la temperatura, y es independiente de la concentración de los reactivos. Puesto que la constante de velocidad depende del tipo de reacción, hay leyes de velocidad diferentes para las disoluciones controladas por difusión y por superficie.

Como ya ha sido mencionado anteriormente, las velocidades de disolución de muchos minerales presentan un control superficial (15, 31-33), debido a este hecho, solo se detallarán a continuación las características de las disoluciones con control superficial.

2.3.1 Disoluciones con control superficial

Cuando los procesos de disolución son controlados por superficie, las leyes de velocidad se basan en la suposición que la sorción de reactantes sobre los sitios superficiales es rápida, pero que el desprendimiento de las especies metálicas desde la superficie a la solución es lento (34). Por lo que, este último es el paso limitante de la velocidad (15). En estos casos, el mecanismo de disolución se describe por el modelo de complejación superficial.

Este modelo predice, considerando las condiciones de estado estacionario, una velocidad de disolución estable para reacciones bajo condiciones alejadas de la situación de equilibrio y en las cuales las concentraciones de los reactantes no se agotan durante el curso de la reacción. Cuando este es el caso, la ley de velocidad para la disolución no depende de la concentración de las especies superficiales (15), y la velocidad será proporcional al área superficial (A) del sólido:

$$\text{Velocidad} = \frac{dc}{dt} = k \cdot A \quad (2.6)$$

Esta expresión indica que la velocidad de reacción tiene una dependencia de primer orden con el área superficial remanente, y una ley de velocidad del tipo:

$$(1 - \alpha) = e^{-kt} \quad (2.7)$$

donde α indica la proporción de sólido disuelto a tiempo t . Puesto que el área superficial de una partícula está relacionada con su forma, tamaño y propiedades cristalinas (defectos, sustituciones, número de sitios reactivos), es difícil desarrollar un

modelo general que tenga todos los factores en cuenta. Cuando se consideran tipos específicos de partículas, la disolución controlada por la superficie puede modelarse exitosamente. Algunos modelos aplicados comúnmente se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Ecuaciones de velocidad aplicables a reacciones de disolución (1)

Ecuación	Tipo	Significado físico
$[-\ln(1-\alpha)] = kt$	Desaceleratorio	Nucleación aleatoria (primer orden)
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt$	Sigmoidal	Nucleación aleatoria 3D (Avrami-Erofejev)
$\ln \ln(1-\alpha) = a \ln k + a \ln t$	Variable	Primer orden modificada (Kabai)
$1-(1-\alpha)^{1/3} = kt$	Geométrico	Esfera en contracción
$1-(1-\alpha)^{1/2} = kt$	Geométrico	Cilindro en contracción
$\alpha^{1/n} = kt$	Aceleratorio	Aceleratoria

α = avance de la reacción; a= constante

El tipo de modelo aplicado estará relacionado con el comportamiento de las especies disueltas, con el tiempo o con los cambios en la geometría del sólido durante la disolución. Por ejemplo, para la disolución isotrópica, donde la forma de la partícula se mantiene durante la disolución, la ley de velocidad cúbica es la mejor aproximación para las cinéticas:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = kt \quad (2.8)$$

A pesar que el modelo fue derivado para partículas cúbicas y esféricas, la ley de velocidad cúbica es generalmente aplicada para la disolución de goetita y lepidocrocita, minerales que presentan morfologías tipo acicular o en forma de plateleta (1).

Cuando las curvas de disolución tienen una forma sigmoidal, las cinéticas son adecuadamente descritas por la ley de Avrami-Erofejev. En este modelo el paso determinante de la velocidad es el proceso de nucleación aleatoria en un plano bidimensional. La ecuación de Avrami-Erofejev,

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{3}} = kt \quad (2.9)$$

se ha aplicado a la disolución de akaganeíta y de hematita ya que ambas muestran las curvas sigmoideas de disolución.

Otra ecuación que se ha aplicada a reacciones con una cinética sigmoidea es la ecuación Kabai (35):

$$1 - \alpha = e^{-(kt)^a} \quad (2.10)$$

Donde a es una constante del material (constante de orden promedio Kabai (35)). Esta ecuación proporciona una forma flexible de resumir los datos experimentales, pero no proporciona una explicación física para k y a . Para $a > 1$ la curva cinética es sigmoidea, por ejemplo aceleratoria en su primer parte, y para $a < 1$ la curva es desaceleratoria. Para distintos óxidos de hierro, a varía entre 0,5 y 2 (34). A través de la transformación lineal de la ecuación 2.11 puede obtenerse el valor de k :

$$\ln \ln(1 - \alpha) = a \ln k + a \ln t \quad (2.11)$$

Cuando es necesario incorporar varios factores en la velocidad de disolución, tales como el cambio en el tamaño de cristal, la morfología y la densidad de sitios, puede utilizarse la ecuación provista por Postma (36). Esta expresión también permite incluir el efecto de la composición de la solución, y su expresión es:

$$\left(\frac{J}{m_0}\right) = k \cdot \left(\frac{m_t}{m_0}\right)^\gamma \quad (2.12)$$

donde J/m_0 es la velocidad normalizada por masa inicial de óxido (m_0), m es la masa disuelta en el tiempo t , k es la constante de velocidad y γ es una constante del material que incluye los cambios en las propiedades (volumen, área superficial, densidad de sitios reactivos y distribución de tamaño) durante la disolución. Para esferas y cubos el

valor de ν es igual a 2/3, valor derivado de la relación entre volumen y área superficial. Este modelo describe la disolución para partículas de tamaño de grano y morfología específicos. Para mezclas de partículas, el modelo debe expandirse:

$$\left(\frac{J}{m_0}\right) = \frac{\nu}{a} \cdot \left(\frac{m}{m_0}\right)^{1+\left(\frac{1}{\nu}\right)} \quad (2.13)$$

donde ν y a son parámetros libres que representan las características morfológicas de la muestra (comparable a ν), con ν/a representando la constante de velocidad aparente para la mezcla mientras que el exponente $1+(1/\nu)$ es característico para la reactividad de especies disueltas. Los modelos de Postma se han aplicado exitosamente en estudios de disolución de ferrihidrita, sulfatos y óxidos de Fe, así como en goetita sustituida (36).

Estos modelos de disolución proporcionan un resumen de la reacción de disolución y su cinética. Por lo general, el coeficiente de correlación, R^2 , proporcionado por la relación entre los valores medidos y los predichos por el modelo se toma como el criterio de la idoneidad de un modelo particular. A menudo, sin embargo, el principio o el final de la curva de disolución no está incluido en el modelo, ya sea porque los datos no existen o porque no se ajusta correctamente. El hecho que una reacción siga una ley de velocidad particular, no garantiza que describa los procesos físicos que tienen lugar en dicha reacción. En algunos casos, una ley de velocidad aparente es el resultado de la interacción entre una serie de procesos diversos. También se debe tener en cuenta que la forma de la curva cinética y el grado en que se cumple una ley de velocidad particular, están influidas por la distribución del tamaño de partícula de la muestra. Mientras más amplia es la distribución del tamaño, más rápida es la etapa inicial de la reacción y más lenta es la última parte.

2.4 METODOLOGÍA DE ESTUDIO EN CINÉTICAS DE DISOLUCIÓN

Existen varias metodologías que han sido utilizadas para los estudios de disolución de sólidos. En estos estudios debe observarse la concentración del sólido

disuelto en función del tiempo. La forma de realizar los estudios es utilizando una técnica batch o un monitoreo continuo.

La técnica discontinua (batch) ha sido la más utilizada para el estudio de cinéticas de disolución. Básicamente, en esta técnica se coloca el óxido en una serie de tubos con un determinado volumen del medio disolvente. Estos recipientes son sometidos a agitación y a tiempos específicos un tubo es retirado de la agitación y se somete a un método de filtración o centrifugación. Luego de este proceso, sobre el sobrenadante obtenido se mide la concentración de la especie disuelta.

Los métodos de monitoreo continuo, son similares a la cromatografía en fase líquida, pero poseen agitación continua. Esta técnica permite un estudio más real del proceso que se desea estudiar. El método consiste en bombear el medio de disolución a un reactor en agitación constante, que contiene al óxido en estudio. A lo largo de la experiencia un colector de fracciones toma alícuotas a tiempos específicos. Estas alícuotas son filtradas y sobre el sobrenadante se determina la concentración de la especie disuelta.

Con la utilización de cualquiera de los dos métodos se obtienen los valores de concentración de la especie disuelta que cuando son graficados en función del tiempo, arrojan curvas que permiten inferir relaciones. Estas relaciones deben compararse con las leyes de velocidad (6).

2.5 INFLUENCIA DE DIFERENTES FACTORES EN LA REACTIVIDAD QUÍMICA DE GOETITAS

Hay varios factores que influyen sobre la velocidad de disolución de las goetitas. Entre ellos se destacan la cristalinidad, el tiempo de envejecimiento, la sustitución parcial, el área superficial y su tendencia a formar complejos superficiales. Debe tenerse en cuenta además la presencia de defectos en el cristal que pueden ser creados durante la sustitución, por ejemplo la existencia de vacancias.

Cuando las condiciones de reacción (como la temperatura, la concentración de ácido, etc.) son idénticas, las velocidades de disolución de las diferentes muestras

dependen de otros factores tales como el tamaño de cristalito, el área superficial y la sustitución. Como estos factores están interrelacionados, es difícil aislar el efecto de cada uno de ellos.

La asociación de óxidos de hierro a metales pesados es de suma importancia en la naturaleza, ya que esta asociación puede limitar la toxicidad y la biodisponibilidad de los metales pesados en suelos y acuíferos. Iones metálicos tales como Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn tienden a coprecipitar con el Fe para formar inclusiones y/o óxidos sustituidos isomórficamente, entre los cuales se encuentra la goetita. En estos procesos los cationes extraños se encuentran recluidos en la estructura del sólido, y serán liberados sólo si el óxido se disuelve. Por esto mismo resulta interesante estudiar el comportamiento de estos óxidos cuando han sido mono-, di- y multi-sustituidos por diferentes metales. En el caso particular de suelos contaminados con cromo, es necesario un conocimiento profundo de las propiedades de disolución de la goetita presente para poder evaluar sus tasas naturales de lixiviación, y su posible uso en procesos de remediación.

2.6 BIBLIOGRAFÍA

1. U. Schwertmann, R. M. Cornell, in *Iron Oxides in The Laboratory*. Wiley-VCH Verlag GmbH, pp. i-xviii. (2007).
2. M. Abdullah, M. Reis, in *International Conf. On Arsenic Pollution of ground water in Bangladesh: causes, Effects and Remedies*. pp. 8-12. (1998).
3. P. R. Bloom, E. A. Nater, *Rates of Soil Chemical Processes*, 151 (1991).
4. M. A. Blesa, P. J. Morando, A. E. Regazzoni, *Chemical Dissoln of Metal Oxides*. CRC Press, (1994).
5. P. Persson, K. Axe, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 541 (2005).
6. D. L. Sparks, *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, (2003).
7. M. A. Blesa, H. A. Marinovich, E. C. Baumgartner, A. J. Maroto, *Inorganic Chemistry* **26**, 3713 (1987).
8. E. Borghi, A. Regazzoni, A. Maroto, M. Blesa, *Journal of Colloid and Interface science* **130**, 299 (1989).
9. A. T. Stone. ACS Publications, vol. 323, pp. 446. (1986).
10. A. G. Williams, M. M. Scherer, *Environmental Science & Technology* **38**, 4782 (2004).
11. D. E. Cummings, A. W. March, B. Bostick, S. Spring, F. Caccavo, S. Fendorf, R. F. Rosenzweig. *Applied and Environmental Microbiology* **66**, 154 (2000).
12. D. R. Lovley, D. E. Holmes, K. P. Nevin, *Advances in Microbial Physiology* **49**, 219 (2004).
13. E. Baumgartner, M. A. Blesa, A. J. Maroto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1649 (1982).
14. M. Blesa A. D. Weisz, P. J. Morando, J.A. Salfity, G.E. Magaz, A. E. Regazonni. *Coordination Chemistry Reviews* **196**, 31 (2000).
15. J. Hering, W. Stumm, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **23**, 427 (1990).
16. E. Baumgartner, M. Blesa, H. Marinovich, A. Maroto, *Inorganic Chemistry* **22**, 2224 (1983).
17. W. Stumm, G. Furrer, *IN: Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. John Wiley and Sons, New York. (1987).
18. R. Cornell, A. Posner, J. Quirk, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **38**, 563 (1976).
19. W. Miller, L. Zelazny, D. Martens, *Geoderma* **37**, 1 (1986).
20. R. Chiarizia, E. Horwitz, *Hydrometallurgy* **27**, 339 (1991).
21. E. H. Rueda, R. L. Grassi, M. Blesa, *Journal of Colloid and Interface Science* **106**, 243 (1985).
22. E. H. Rueda, M. C. Ballesteros, R. L. Grassi, M. A. Blesa, *Clays and Clay Minerals* **40**, 575 (1992).
23. A. T. Stone, J. J. Morgan, *IN: Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. John Wiley and Sons, New York. 1987. p 221-254, 12 fig, 1 tab, 34 ref. NSF Grant, (1987).
24. D. M. Cwiertny, G. J. Hunter, J. M. Pettibone, M. M. Scherer, V. H. Grassian, *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 2175 (2008).
25. U. Schwertmann, *Plant and Soil* **130**, 1 (1991).
26. B. Singh, R. Gilkes, *Clay Miner* **26**, 463 (1991).

27. G. Sposito, U. Schwertmann, *Clays and Clay Minerals* **43**, 29 (1995).
28. D. L. Sparks, *Kinetics of Soil Chemical Processes*. Academic Press, (1989).
29. W. Stumm, B. Sulzberger, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3233 (1992).
30. M. Atkins, F. Glasser, A. Kindness, in *MRS Proceedings*. Cambridge Univ Press, vol. 212. (1990).
31. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *Reactions, Occurrence and Uses*. VCH, Weinheim, (1996).
32. B. Sulzberger, D. Suter, C. Siffert, S. Banwart, W. Stumm, *Marine Chemistry* **28**, 127 (1989).
33. G. Sposito, *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press New York, vol. 469. (2004).
34. U. Schwertmann, P. Cambier, E. Murad, *Clays and Clay Minerals* **33**, 369 (1985).
35. J. Kabai, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae* **78**, 57 (1973).
36. D. Postma, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 5027 (1993).

CAPÍTULO III

DISOLUCIÓN DE Cr-GOETITAS. ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN Y EL ENVEJECIMIENTO



3.1 INTRODUCCIÓN

Como ya ha sido mencionado (*Capítulo I*), la incorporación de metales a la estructura de los oxo(hidr)óxidos de hierro es el resultado de la atracción ejercida por la superficie altamente hidroxilada de las ferrihidritas (precuroras de la goetita) sobre los cationes metálicos. Esta fuerte atracción ferrihidrita-Me promueve la formación de estructuras donde los iones Fe(III) están parcialmente sustituidos por metales extraños. La sustitución altera las propiedades fisicoquímicas de los óxidos entre las que se encuentran el tamaño de la celda unidad, el contenido estructural de OH, las propiedades térmicas y magnéticas, y el comportamiento de disolución y adsorción (1-4).

La sustitución en goetitas es fácilmente lograda en el laboratorio y se han reportado goetitas sintéticas con incorporaciones de Al(III) (2, 5), Cr(III) (6-9), manganeso (3, 10-13), cobalto (14, 15), vanadio (16), níquel, cobre (17), zinc (18), cadmio (19, 20), plomo (21), galio, titanio (9) y estaño (22, 23). También ha sido reportada la multi-sustitución (16-19, 24).

Debido a que la *SECCIÓN I* de esta tesis está enfocada al estudio de la reactividad de goetitas, particularmente al estudio de la liberación de metales desde goetitas sustituidas, en este *Capítulo III* se analizará la reactividad de varias goetitas sustituidas con diferentes cantidades de Cr, y que además han experimentado diferente tiempo de envejecimiento. El interés en este tipo de materiales surge del hecho que es importante conocer como migran naturalmente los metales en los suelos contaminados con Cr. Aunque ha sido establecido que las goetitas sustituidas con Cr presentan menor solubilidad que las goetitas puras (6, 25), la influencia del contenido de Cr, el tiempo de envejecimiento de la ferrihidrita en presencia de soluciones de Cr(III), y la cristalinidad de las muestras sobre la velocidad de disolución de Cr-goetitas no ha sido explorado.

El interés en el cromo surge debido a que es uno de los metales contaminantes antropogénicos más tóxicos que han sido introducidos en el ambiente acuático. Su presencia se debe al uso extendido en las curtiembres de cuero, como agente conservante de maderas y en la fabricación de acero (26-28).

Bajo condiciones óxicas, el Cr está presente como hidrógeno cromato (HCrO_4^-) o cromato (CrO_4^{2-}); ambas especies pueden ser carcinogénicas cuando alcanzan ciertos niveles de concentración (30). En condiciones anóxicas, tanto el HCrO_4^- como el CrO_4^{2-} son fácilmente reducidos a Cr(III) por varias especies químicas y por especies microbianas. En particular la materia orgánica demostró jugar un papel importante en la movilidad de Cr en suelos debido a su tendencia a reducir el Cr(VI) móvil a Cr(III), que es relativamente más inmóvil (30).

El cromo (III) es menos tóxico y menos soluble que el Cr(VI), y con frecuencia se adsorbe sobre partículas orgánicas, silicatos minerales e hidróxidos amorfos de Fe(III), incluso a pH muy bajos (31). Debido a que la mayoría de los sedimentos son anóxicos, la re-oxidación de Cr(III) a Cr(VI) no es fácilmente alcanzada en las condiciones que se presentan en las aguas subterráneas naturales, por lo que es posible encontrar goetitas sustituida con Cr(III) en ese tipo de ambiente.

Como ya se ha comentado, la biodisponibilidad de Fe está limitada por la baja solubilidad de sus óxidos. Sin embargo la formación de complejos superficiales Fe(III)-ligante acelera la disolución de los mismos (32, 33). De igual forma la presencia de Fe(II) o de complejos Fe(II)-ligante también acelera fuertemente la disolución de los óxidos de Fe (34-38). Por lo que la presencia de especies reductoras debe tenerse en cuenta ya, que aunque el Fe(III) es el estado predominante en ambientes acuosos y oxigenados, la concentración de Fe(II) aumenta con la profundidad del sedimento y con la presencia de algunos microorganismos reductores (39-41).

En este capítulo se presentan los resultados del estudio realizado sobre la liberación de metales en la oscuridad de una serie de goetitas puras y sustituidas con Cr, que han sido obtenidas a partir de diferentes ferrihidritas. Se analiza también la influencia del pH de preparación y del tiempo de envejecimiento del oxo(hidr)óxido sobre las propiedades de disolución.

Con el objeto de determinar la influencia del medio sobre la liberación de los metales se realizaron disoluciones en medio muy ácido no reductor (HCl 3,98 M), en presencia de un ligante orgánico complejante (ácido oxálico, H_2Oxal), y en presencia de un reductor y un ácido orgánico ($\text{H}_2\text{Oxal}/\text{Fe(II)}$).

La morfología de las partículas obtenidas, los cambios estructurales y la cristalinidad fueron también analizadas como función del contenido de Cr y del tiempo de envejecimiento.

3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE GOETITAS PURAS Y SUSTITUIDAS CON CROMO

3.2.1 Experimental

Se sintetizaron en medio altamente básico 6 muestras de goetitas puras y adicionadas con Cr(III). Las preparaciones se realizaron en medio básico por el agregado de KOH 1,00 M o 3,00 M. Las muestras se envejecieron a temperatura constante por diferentes lapsos de tiempo. Los sólidos obtenidos fueron sometidos a un proceso de extracción de amorfos con el objeto de asegurar la presencia de una única fase goetita en las mediciones realizadas.

Los productos finales se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y por mediciones de diagramas de rayos-X. Con el objeto de determinar variaciones estructurales y detectar cambios en la cristalinidad de las muestras, se obtuvieron los diagramas de difracción en condiciones adecuadas para lograr una satisfactoria simulación por el método de Rietveld (42). Se calcularon las áreas superficiales específicas de las muestras por el método de adsorción de N₂ utilizando el método de B.E.T (43).

Los experimentos de disolución se realizaron en diferentes medios y a distintas temperaturas.

Todos los métodos experimentales de síntesis y de análisis utilizados para la caracterización de los sólidos obtenidos se presentan en forma detallada en el *Capítulo VIII*.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 *Caracterización de los sólidos obtenidos*

3.3.1.1 *Análisis químico y físico de los sólidos*

La Tabla 3.1 muestra los resultados de los análisis químicos y físicos realizados a las muestras. Pueden verse las concentraciones de Cr en las soluciones de partida y el contenido real de Cr incorporado a la muestra final. Teniendo en cuenta estos resultados se detallan a continuación las muestras preparadas y la notación utilizada para denominarlas:

- **GCr₀-60hs:** goetita pura preparada con KOH 1,00 M y envejecida a 70,0°C por 60hs.
- **GCr₀-20:** goetita pura preparada con KOH 3,00 M y envejecida a 70,0°C por 20 días.
- **GCr₅-20:** Cr-goetita preparada a partir de una solución que contenía Cr e KOH ($\mu\text{Cr}=6,2\pm 0,2 / \text{mol mol}^{-1}$, KOH 3,00 M), con un proceso de envejecimiento de 20 días a 70,0°C.
- **GCr₇-20:** Cr-goetita preparada a partir de una solución que contenía Cr e KOH ($\mu\text{Cr}=10,0\pm 0,2 / \text{mol mol}^{-1}$, KOH 3,00 M), con un proceso de envejecimiento de 20 días a 70,0°C.
- **GCr₇-20A:** Cr-goetita preparada a partir de una solución que contenía Cr e KOH ($\mu\text{Cr}=37,5\pm 0,2 / \text{mol mol}^{-1}$, KOH 3,00 M), con un proceso de envejecimiento de 20 días a 70,0°C.
- **GCr_{11,2}-145:** Cr-goetita preparada a partir de una solución que contenía Cr e KOH ($\mu\text{Cr}=6,5\pm 0,2 / \text{mol mol}^{-1}$, KOH 3,00 M), con un proceso de envejecimiento de 145 días a 70,0°C.

Las muestras son denominadas por su contenido de Cr y su tiempo de envejecimiento. El subíndice indica la concentración real de Cr incorporado expresado como μCr , donde $\mu\text{Cr} = 100 \times [\text{Cr}] / ([\text{Cr}] + [\text{Fe}]) / \text{mol mol}^{-1}$. El número después del

guión indica el tiempo de envejecimiento; por ejemplo la notación **GCr₀-60hs** indica que la concentración de Cr es nula (goetita pura) y que el tiempo de envejecimiento fue de 60 horas. La notación para la muestra **GCr₅-20** indica que $\mu\text{Cr} = 5 / \text{mol mol}^{-1}$, y que la muestra fue envejecida durante 20 días.

Los resultados de los análisis químicos (ver Tabla 3.1) y las mediciones de rayos-X indicaron que las goetitas **GCr₇-20** y **GCr_{7A}-20**, preparadas a partir de diferentes soluciones con valores de $\mu\text{Cr} = 10,0$ y $37,5 \pm 0,2 / \text{mol mol}^{-1}$, presentan un porcentaje de incorporación de Cr idéntico cuando son envejecidas por 20 días a $70,0^\circ\text{C}$, esta incorporación fue de $7,0 \pm 0,2 / \text{mol mol}^{-1}$. Por este motivo la muestra GCr_{7A}-20 no se incluyó en las experiencias posteriores.

Por otro lado la Tabla 3.1 muestra que la goetita **GCr_{11,2}-145**, preparada a partir de una solución con un valor de $\mu\text{Cr} = 26,5 \pm 0,2 / \text{mol mol}^{-1}$, es decir, más diluida que la utilizada para la preparación de la muestra **GCr_{7A}-20**, presenta una concentración molar final de Cr de $11,2 \pm 0,2 / \text{mol mol}^{-1}$ cuando es envejecida por 145 días a $70,0^\circ\text{C}$. Estos resultados permitieron deducir que la incorporación de Cr a la estructura del oxo(hidr)óxido aumenta con el tiempo de contacto entre el óxido y el contaminante, o sea con el tiempo de envejecimiento.

3.3.1.2 Análisis morfológico

La Figura 3.1 muestra micrografías de SEM tomadas a 100.000X de todas las muestras estudiadas. Se observa que las partículas obtenidas en ausencia de Cr presentan un hábito acicular, y que las dimensiones de las partículas varían con la concentración de KOH utilizado en su síntesis. Esta morfología acicular cambia con la incorporación de Cr y con el aumento en su concentración, produciéndose un acortamiento y un ensanchamiento de las partículas.

Tabla 3.1 Contenido molar de cromo, longitud-anchura de las partículas, parámetros de celda, MCP, factores de acuerdo del refinamiento de Rietveld y áreas superficiales específicas de las goetitas

Muestra	GCr ₀ -60hs	GCr ₀ -20	GCr ₅ -20	GCr ₇ -20	GCr ₇ -20A	GCr _{11,2} -145	α-CrOOH
μCr nominal (✓ mol mol ⁻¹)	0	0	6,2±0,2	10,0±0,2	37,5±0,2	26,5±0,2	–
μCr ICPS (✓ mol mol ⁻¹)	0	0	5,0±0,2	7,0±0,2	7,0±0,2	11,2±0,2	–
Anchura- longitud(nm)	1980–102	850–85	620–110	590–116	–	850–230	–
a (Å)	4,6092(2)	4,6134(2)	4,6117(2)	4,6057(1)	–	4,5965(2)	4,492(3)
b (Å)	9,9582(2)	9,9601(2)	9,9580(2)	9,9551(2)	–	9,9516(2)	9,860(5)
c (Å)	3,0237(1)	3,0243(1)	3,0217(1)	3,0203(1)	–	3,0172(1)	2,974(2)
Volumen (Å ³)	138,787(8)	138,967(10)	138,737(4)	138,481(11)	–	138,017(8)	131,722(24)
L _{paral} (nm)	41	42	40	40	–	49	–
L _{perp} (nm)	139	185	312	513	–	786	–
wRp	5,74	9,67	8,40	11,37	–	8,68	–
Rp	4,81	7,69	6,85	8,14	–	7,06	–
Chi ²	1,22	1,30	1,46	1,46	–	1,80	–
R _{Bragg}	3,78	4,55	4,14	4,60	–	4,85	–
ASE (m ² g ⁻¹)	38,81±3,29	36,06±3,06	14,72±1,25	18,52±1,57	–	23,92±2,03	–

Notas: Rp= $100\sum |I_o - I_c| / \sum I_o$; wRp= $100[\sum w_i(I_o - I_c)^2 / \sum (w_i I_o)^2]^{0.5}$; R_{Bragg}= $100\sum |I_{ko} - I_{kc}| / \sum I_{ko}$; Chi²= $\sum w_i(I_o - I_c)^2 / (N - P)$. I_o y I_c = intensidades observadas y calculadas. W_i = Peso asignado a cada pico. I_{ko} y I_{kc} = Intensidades observadas y calculadas para la reflexión k de Bragg. N y P = número de datos en el diagrama y número de parámetros refinados. Los valores dentro de los paréntesis corresponden a la desviación estándar de las cifras significativas, los valores de la desviación estándar se toman del último ciclo del refinamiento de Rietveld.

Con el objeto de analizar estas variaciones se realizó el análisis de las micrografías haciendo uso del programa Image J (44) (ver detalle *Capítulo VIII*), pudiéndose así establecer las dimensiones promedio de las partículas (ver Tabla 3.1). La goetita pura (GCr₀-60hs) obtenida utilizando KOH 1 M presenta las partículas de mayor longitud (1980×102 nm) a pesar que su tiempo de envejecimiento fue solamente de 60 hs (Figura 3.1-(a)). En cambio, las partículas de goetita pura envejecidas durante 20 días y obtenidas usando KOH 3 M, son más cortas y estrechas (850×85 nm) que las de GCr₀-60 hs (ver Figura 3.1-(b)), esto indica una mayor velocidad de nucleación. Este hecho pone en evidencia que el crecimiento de las

partículas es en gran medida determinado por la concentración de OH de la solución parental de hierro y que las partículas obtenidas se hacen más grandes a menor sobresaturación de OH⁻.

La Figura 3.2 muestra una micrografía de la muestra **GCr₀-60 hs** tomada a 200.000X. Puede verse que las partículas aciculares están formadas por sub-unidades apiladas de aproximadamente 40 nm de espesor.

La relación entre la anchura y la longitud de las partículas es mayor en las Cr goetitas (ver Tabla 3.1) que en las goetitas puras y aumenta con el contenido de cromo (ver Figura 3.1-(c) y (d)). La tendencia es opuesta a la que encontró Sileo y *col.*, para la sustitución de Mn en α -FeOOH (12).

La alteración en la morfología observada a partir de las micrografías, ha sido atribuida a la adsorción preferencial de los iones metálicos. Esto indica que en presencia de Cr(III) o de Mn(III) el crecimiento de las goetitas presenta diferentes sitios preferenciales para la incorporación de octaedros de Fe, determinando un desarrollo diferente de las caras cristalinas.

Wells y *col.* (9) atribuyeron los cambios morfológicos de las Mn-goetitas a la variación estructural asociada con la incorporación de Mn(III) que distorsiona el octaedro de coordinación. Ellos consideran que esta distorsión puede inhibir el desarrollo lateral de las cadenas dobles, resultando en un alargamiento en la dirección c (es decir, la longitud), y produciendo cristales más largos.

Las micrografías de Cr-goetitas muestran alteraciones en la superficie, posiblemente producidas por el proceso de extracción utilizado para disolver las fases amorfas de hierro y cromo (oxalato de amonio 0,20 M, pH 3,0 en oscuridad y disolución en H₂SO₄ 2,00 M a 80°C por 2 hs, ver *Capítulo VIII*). Este ataque provocado por la extracción es mayor en la muestra con mayor contenido de cromo. En la Figura 3.1 (d) las flechas sobre la muestra **GCr_{11.2}-145** destacan las irregularidades observadas en la superficie de las partículas.

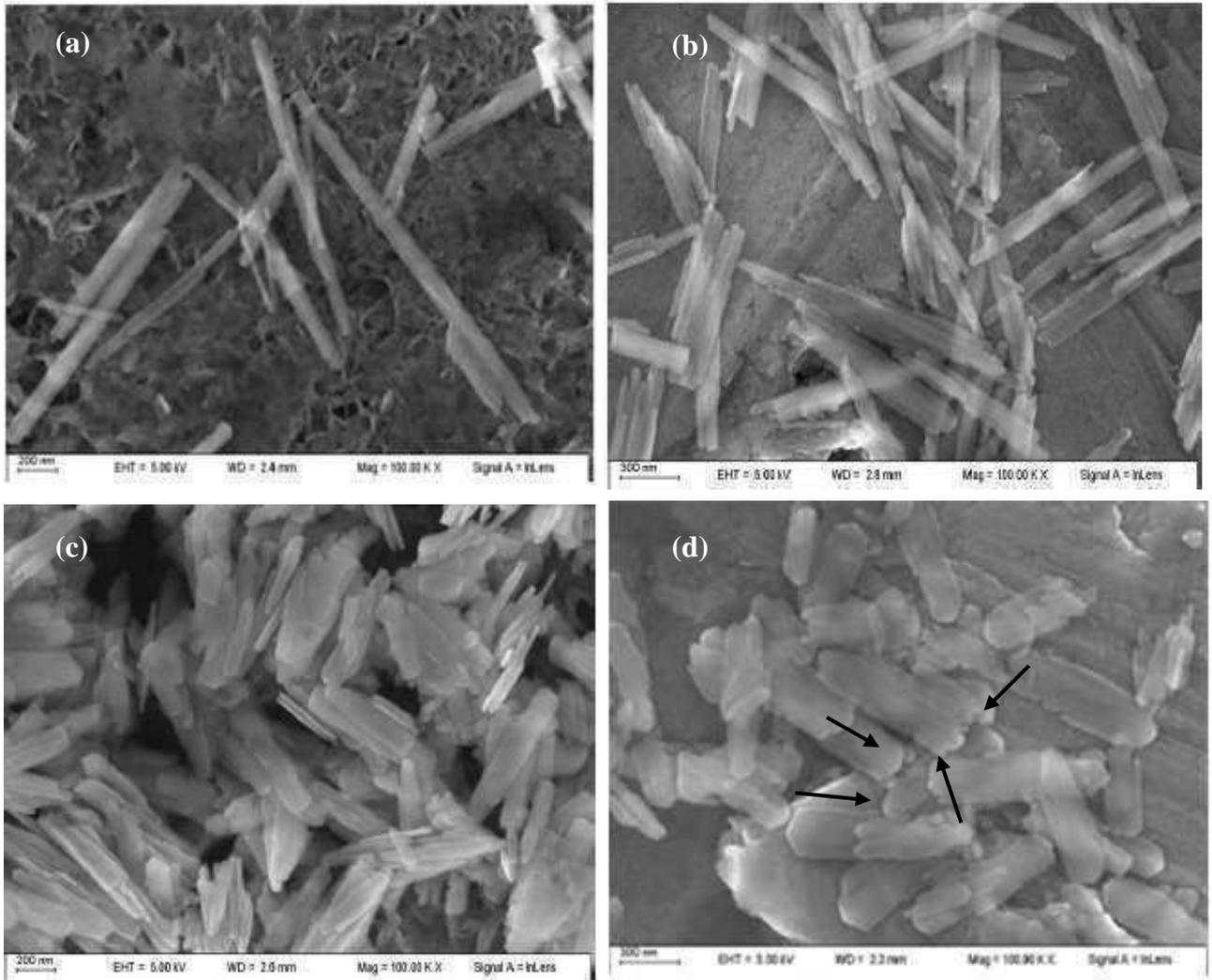
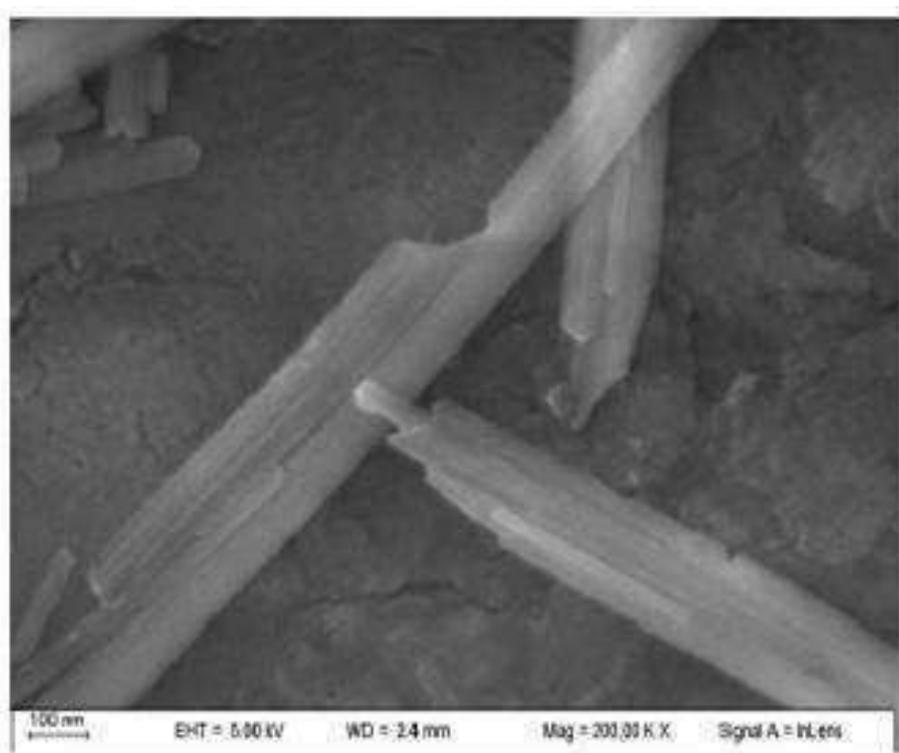


Figura 3.1 Micrografías a 100.000X de las muestras sintetizadas: (a) **GCr₀-60 hs**, tamaño promedio 1980 x 102 nm, (b) **GCr₀-20**, tamaño promedio 850 x 85 nm, (c) **GCr₅-20**, tamaño promedio 620 x 110 nm, (d) **GCr_{11,2}-145**, tamaño promedio 850 x 230 nm. Los tamaños promedio fueron obtenidos por la medición de aproximadamente 50 partículas para cada muestra. Las flechas muestran las alteraciones de la superficie



Figura

Micrografía de **GCr₀-60 hs**, ampliación 200.000 X

3.2

3.3.1.3 Análisis estructural por simulación de Rietveld de los datos de difracción de rayos-X

Los perfiles de difracción mostraron que la única fase cristalina formada fue, en todos los casos, goetita. Los resultados de la simulación de Rietveld son presentados en la Tabla 3.1, junto con los parámetros de celda de bracewellite, α -CrOOH, estructura de Cr isomórfica a la de goetita (45). La calidad de los refinamientos es similar para todas las muestras, y los factores de confiabilidad en los intervalos de: w_{Rp} = 5,74–11,37; R_p = 4,81–8,14 y R_B = 3,78–4,85, y $\chi^2 = 1,22$ –1,86, son adecuados.

Todas las muestras presentan parámetros de red y tamaños de cristalito o dimensiones de MCP (MCP: Mean Coherence Path) diferentes. La goetita pura preparada usando KOH 1,00 M, muestra un volumen de celda más pequeño que la preparada utilizando KOH 3,00 M. Los parámetros de celda de las muestras sustituidas decrecen de acuerdo con el aumento en el contenido del metal mostrando que los valores de celda tienden a los de bracewellita. Esta disminución fue tomada como evidencia de la sustitución de Cr por Fe (46, 47). En los diagramas de difracción no fueron detectados los picos correspondientes bracewellite, lo que indica que la fase pura de α -CrOOH no se formó, y que los iones de Cr se incorporaron en la estructura de goetita.

Estos datos muestran que las goetitas puras con metodología de preparación diversa, pueden presentar parámetros de celda distintos. Este hecho pone en evidencia la necesidad de utilizar siempre un patrón de goetita pura para comparar y aseverar fenómenos de sustitución, particularmente en casos como el presente, donde los radios iónicos del Cr(III) y del Fe(III) son muy parecidos (0,615 Å (48, 49) vs. 0,645 Å (50, 51)).

Un análisis de los anchos de picos de difracción muestra que éstos no varían en forma monótona, sino que los picos correspondientes a los planos (110) presentan un ensanchamiento anisotrópico. Se obtuvieron las dimensiones de MCP a partir del refinamiento por el método de Rietveld (52), y estas dimensiones reflejaron el tamaño de dominio o tamaño cristalino paralelo (L_{paral}), y perpendicular (L_{perp}) al eje de anisotropía [110], que es normal a la familia de planos {110} del cristal. Los valores son presentados en la Tabla 3.1. En todos los casos las dimensiones de L_{paral} y L_{perp} son

más pequeñas que las dimensiones de las partículas mostradas en la Figura 3.1. Esto indica que las partículas son agregados de unidades menores o multidomínicas.

Todas las muestras presentan valores de L_{paral} similares (intervalo 40 a 49 nm), sin embargo los valores de L_{perp} aumentan desde 139 a 786 nm con el contenido de cromo y el tiempo de envejecimiento. Esto indica un crecimiento elongado de los dominios de difracción. Debe notarse que el valor promedio de L_{paral} es muy cercano al tamaño de las subunidades paralelas mostradas en la Figura 3.2. Las variaciones en el promedio de los valores de ancho y largo de las partículas, y el incremento de las dimensiones calculadas de MCP indican que el número de dominios cristalinos por partícula es mucho menor en las muestras envejecidas por un período mayor y en las muestras con un mayor valor de μCr (**GCr_{11,2}-145**).

Los datos presentados en la Tabla 3.1 confirman que los parámetros de red y la cristalinidad dependen no solamente sobre la sustitución de Fe por Cr sino también de las condiciones de pH preparativo y del tiempo de envejecimiento.

En la Figura 3.3 se muestra la relación existente entre el contenido de cromo y el volumen de la celda unidad calculado. Se observa que la incorporación de Cr(III) a la estructura de goetita disminuye el volumen de la celda. Puede observarse que la relación no es lineal, como indica la ley de Vegard (52) sino que presenta desviaciones positivas probablemente asociadas a diferente carácter covalente de las uniones Fe-O y Cr-O. Esto confirma el reemplazo efectivo de Fe-por-Cr.

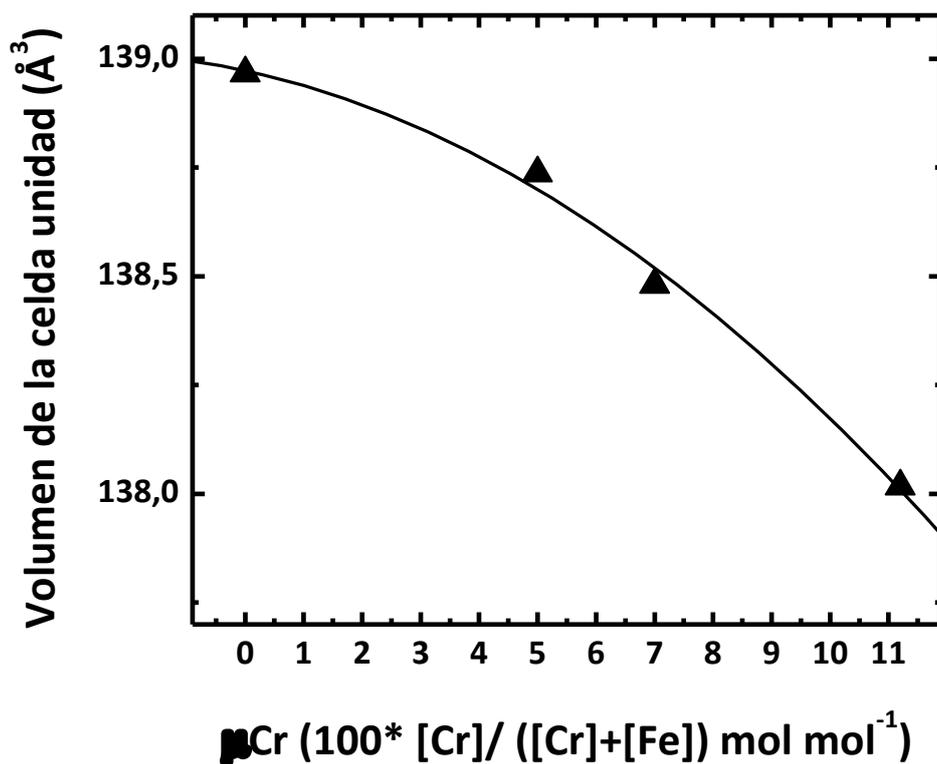


Figura 3.3 Volumen de la celda unidad vs. μ_{Cr} para la serie de Cr-goetitas

3.3.1.4 Análisis del área superficial específica

Las áreas superficiales específicas fueron obtenidas utilizando el método de B.E.T. (53). Este método permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, generalmente N_2 , a baja temperatura. Como este método puede determinar la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. En la Figura 3.4 se muestra una típica isoterma de adsorción de N_2 para las goetitas, en este caso en particular se muestra para **GCr_{11,2}-145**. Todas las determinaciones se realizaron con un sortómetro Micromeritics ASAP 2020, utilizando una masa aproximada de 0,500 g. Las rampas de temperatura utilizadas para el desgasado no superó los 60°C, para evitar posibles cambios de fase (ver mayor detalle en el *Capítulo VIII*).

La isoterma típica de adsorción-desorción de N₂ resultante para las Cr-goetitas presenta un perfil “tipo IV”, y con un ciclo de histéresis pequeño, a altas presiones relativas (54). Este tipo de isotermas indican la formación de una capa adsorbida del gas, cuyo espesor aumenta progresivamente con el aumento de la presión relativa hasta P/P₀= 1.

La Tabla 3.1 presenta los valores de las áreas superficiales específicas (ASE) para todas las muestras obtenidos aplicando el método B.E.T. En el caso de las goetitas puras se observa que **GCr₀-60 hs** presenta un mayor tamaño de partícula, y un menor tamaño de dominio cristalino y un valor de ASE de 38,81 m²g⁻¹. En cambio, **GCr₀-20** presenta un valor de ASE levemente menor (36,06 m²g⁻¹). Quizás esta diferencia radique en el hecho que una velocidad mayor de nucleación es alcanzada por la muestra envejecida por 60hs, pudiendo generar un número mayor de defectos superficiales. En general estos defectos provocan un aumento en el valor de área superficial.

Los valores de ASE encontrados en las muestras sustituidas indicó que el reemplazo parcial de Fe por Cr provoca en general, una disminución en el área superficial específica. En todos los casos las ASE obtenidas fueron menores con respecto a las presentadas por las goetitas puras (ver Tabla 3.1). Esto concuerda con las dimensiones de MCP calculadas por el refinamiento por método de Rietveld y consecuentemente con el aumento de la cristalinidad. Sin embargo dentro de la serie de α-Cr,FeOOH los valores de ASE aumentan con el incremento en la incorporación de Cr, siguiendo la secuencia:

$$\mathbf{GCr_5-20 (14,72\pm 1,25) < GCr_7-20 (18,52\pm 1,57) < GCr_{11,2}-145 (23,92\pm 2,03 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1})}$$

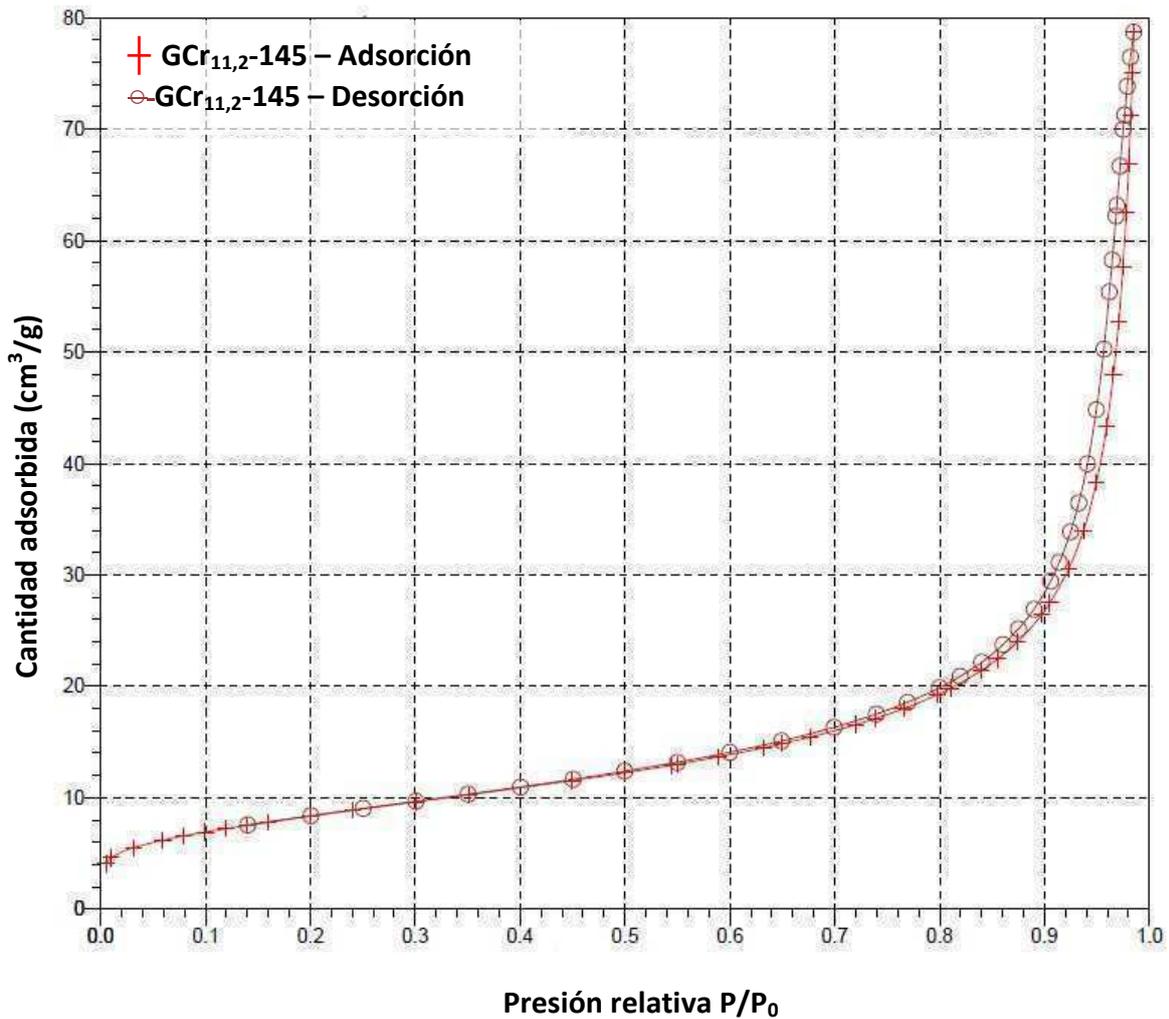


Figura 3.4 Isotherma típica de adsorción-desorción de N₂ obtenida para las mediciones de área superficial específica. Se presenta como ejemplo la curva obtenida para **GCr_{11,2}-145**

Esta variación puede ser atribuida al aumento en la rugosidad, observada en la Figura 3.1, que es producida por el proceso de extracción de amorfos realizado sobre las Cr goetitas. Como el valor de ASE aumenta con el contenido de Cr, la tendencia observada muestra que existe una competencia entre la cristalinidad creciente (que conduce a valor menor de ASE), y el daño de la superficie (que conduce a un valor mayor de ASE).

3.4 EXPERIMENTOS DE DISOLUCIÓN

Las experiencias de disolución se realizaron en celdas de vidrio con pared doble, entre las cuales se hizo circular agua a temperatura controlada. Las celdas permitían la incorporación de sensores de pH y temperatura, como así también el agregado de reactivos y la entrada y salida de gases. Los experimentos se realizaron bajo agitación magnética constante, en oscuridad, bajo atmósfera de nitrógeno, y con una fuerza iónica ajustada con 0,50 M utilizando NaClO_4 . La agitación magnética fue fijada a una velocidad de 250 rpm para asegurar que el proceso de disolución no fuera limitado por difusión. Cornell y *col.* indicaron que, para velocidades mayores de 200 rpm, la disolución no es controlada por difusión y depende solamente de la velocidad de reacción superficial (55). Las mediciones se realizaron a $70,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$, y con el objeto de determinar la energía de activación (E_a) de los procesos de disolución, se realizaron medidas cinéticas a $40,00$; $50,00$ y $60,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$. Las corridas cinéticas iniciales se realizaron en HCl 0,10 M, pero debido a que sólo pudo detectarse espectrofotométricamente Fe disuelto solo después de 46 hs, el resto de las medidas cinéticas en medio de ácido mineral se realizaron en HCl 3,98 M.

En un experimento típico la reacción fue iniciada por adición de óxido (20 mg) a 100 mL de una solución de ácido HCl 3,98 M u ácido H_2Oxal 0,10 M. A continuación y usando una micropipeta, se tomaron aproximadamente 15 alícuotas de 1 mL a tiempos determinados. Las alícuotas fueron filtradas a través de una membrana de acetato de celulosa con tamaño de poro de $0,20 \mu\text{m}$. En los experimentos diseñados para probar la influencia de las sales ferrosas se agregaron cantidades adecuadas de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (3–35 mg), a las soluciones de ácido H_2Oxal 0,10 M. Este agregado se efectuó en la oscuridad, y bajo atmósfera de N_2 . Debido a que estudios previos indicaban que la máxima velocidad de disolución de los óxidos de Fe se lograba a valores de pH cercanos a 3,5 (46, 56), en las experiencias de disolución con ácido H_2Oxal o con $\text{H}_2\text{Oxal}/\text{Fe}(\text{II})$, los valores de pH se ajustaron a este valor con soluciones de NaOH. La concentración de hierro disuelto fue determinado espectrofotométricamente utilizando el método de ácido tioglicólico (57) y las concentraciones de Cr fueron medidas por espectrometría atómica de plasma

acoplado inducido usando un equipo Shimadzu ICPS-1000 III. En las muestras donde se alcanzó disolución total, no se detectó re-precipitación de los metales disueltos. Esto indicó que la concentración de reactivos fue adecuada para mantener los iones metálicos en forma de complejos solubles. Otros autores han utilizado relaciones solución:sólido (mL/g) en el intervalo 250-2000:1 (55, 58, 59), para la disolución de goetitas, en estos estudios se utilizó una relación 5000:1.

Todos los experimentos cinéticos fueron realizados por triplicado y los datos presentados en las diferentes figuras son valores promedio de tres corridas cinéticas.

3.4.1 Reactividad en varios medios ácidos

Se realizaron estudios cinéticos en medio HCl 3,98 M; en medio H₂Oxal 0,10 M (pH 3,5) y en medio H₂Oxal 0,10 M /5,12×10⁻⁴ M Fe(II) (pH 3,5).

La Figura 3.5 muestra las curvas típicas de disolución para la muestra **GCr₀-20** obtenidas en diferentes medios de reacción. Se representa la fracción de Fe disuelto, f_{Fe} a 70,00±0,02°C, en función del tiempo t , expresado en min. El avance de la reacción, f_{Fe} fue definido como f_{Fe} = masa de Fe disuelto/masa total de Fe.

Como puede observarse, todos los experimentos cinéticos exhibieron perfiles desaceleratorios. Teniendo en cuenta este comportamiento los datos experimentales fueron ajustados usando tres modelos: el modelo de esfera en contracción (geometría tridimensional, comúnmente denominado modelo de raíz cúbica (60)), el modelo de cilindro en contracción (geometría bidimensional, comúnmente llamado de raíz cuadrada (60)), y la ecuación de Kabai (61). Estos tres modelos fueron descritos con detalle en el *Capítulo II*. La ecuación de Kabai fue utilizada debido a que dicha ecuación describió satisfactoriamente la disolución de varias goetitas (3, 13, 14), sin embargo en este caso, la característica sigmoidea del modelo no ajusta el perfil de la curva experimental, por lo que fue descartado.

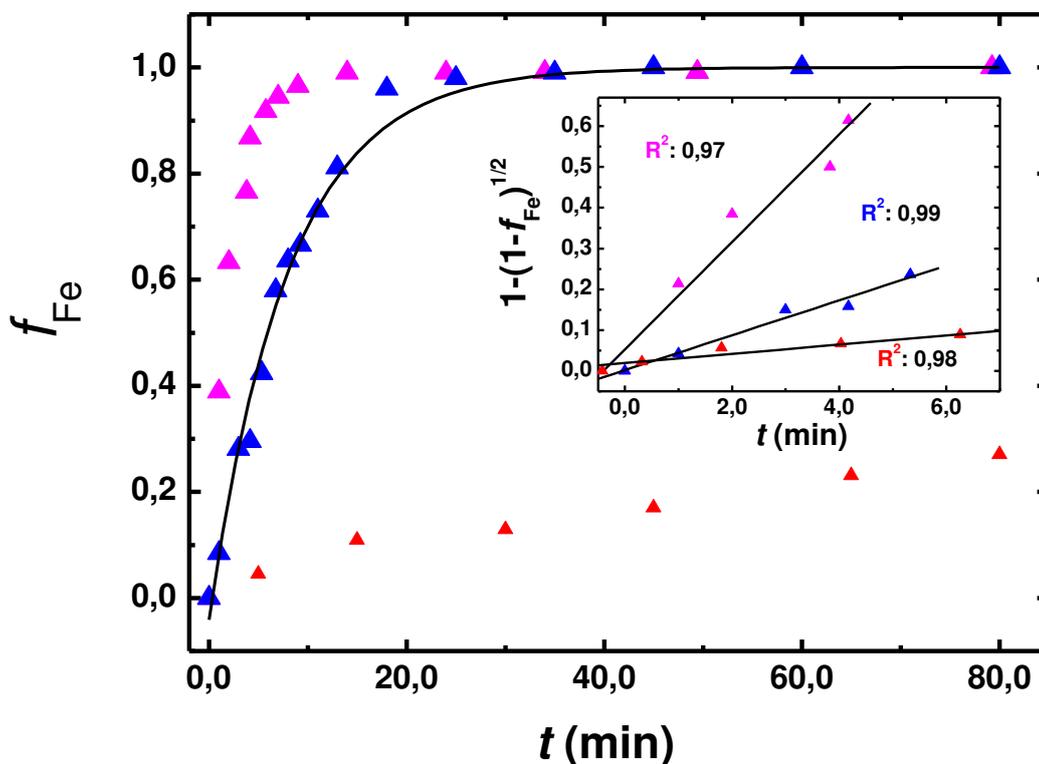


Figura 3.5 Perfiles de f_{Fe} versus t (min) para $\text{GCr}_0\text{-20}$ en H_2Oxal 0,10 M, pH 3,5 (\blacktriangle); HCl 3,98 M (\blacktriangle) y H_2Oxal 0,10 M/ Fe (II) $5,12 \times 10^{-4}$ M, pH 3,5 (\blacktriangle) a $70,00^\circ\text{C}$. La línea continua muestra el comportamiento desaceleratorio. La aplicación del modelo de contracción bidimensional se muestra en el recuadro (los valores de tiempo para (\blacktriangle) y (\blacktriangle) se multiplicaron por un factor de 10 con fines comparativos). Los datos mostrados son datos promedio de 3 corridas cinéticas

La aplicación de los modelos restantes demostró que el modelo de geometría bidimensional era el que mejor describía el comportamiento cinético. En el recuadro insertado en la Figura 3.5 se muestra como el ajuste de los datos a la ley de raíz cuadrada produce rectas con valores de coeficiente de correlación R^2 muy cercanos a 1, cuando el modelo de contracción bidimensional es aplicado.

En la Tabla 3.2, se presentan las constantes calculadas para todas las corridas cinéticas expresadas en min^{-1} y normalizadas por $\text{mol Fe s}^{-1}\text{m}^{-2}$. También se presentan las condiciones experimentales para cada experimento de disolución.

Estos resultados no conciben con lo reportado en bibliografía para las curvas de disolución de las goetitas, que son comúnmente bien modeladas por la ley de velocidad de

raíz cúbica y por la ecuación de Kabai, y no lo son por el modelo de contracción bidimensional (59, 62, 63). Por ejemplo, Cornell y Schindler (64) encontraron que la disolución de goetita en medio oxalato, presencia de luz y temperatura ambiente, puede ser descrita por el modelo cinético de raíz cúbica, los autores no analizan la morfología de los cristales. En nuestro caso particular el mecanismo de disolución está dado por reducción y complejación (ver *Capítulo II*), y además debe tenerse en cuenta que la ley de raíz cúbica describe el 90% de las reacciones de disolución para goetitas cuando se parte de muestras monodispersas, pero solo el 60% para muestras con una distribución amplia de tamaños, según lo reportado por Segal y Sellers (65).

Por otro lado, Schwertmann y *col.* (66) encontraron que la disolución de goetita pura efectuada en HCl 2,00 M y a temperatura ambiente, es descrita por la ecuación de Kabai, a través del mecanismo de protonación.

Para las Mn-goetitas disueltas en HCl 6,00 M, Alvarez y *col.* encontraron que el comportamiento de disolución obedece a una ley de raíz cuadrada (3). Estos resultados concuerdan con los encontrados para las mismas goetitas por Rueda y *col.* (67). Con respecto a este último modelo, es necesario comentar que, según Barrón y Torrent (68), los cristales aciculares de goetita pueden presentar diferente reactividad según la cara cristalina mayormente expuesta.

Por último, Schwertmann comenta que en la mayoría de los trabajos, los modelos no son aplicados a los primeros puntos experimentales ni a los últimos, razón por la cual resulta fácil conseguir buenos coeficientes de correlación R^2 para modelos diversos. Es conocido el hecho que un modelo puede proveer información acerca del paso determinante de la velocidad, pero que una reacción siga una ley de velocidad particular no es garantía que ésta describa el proceso físico que ocurre (60). El mismo autor hace notar que su comentario está basado en sus investigaciones, durante las cuales detectó que la disolución es anisotrópica para muestras con morfología del tipo acicular, y que el ataque que sufren las partículas de este tipo provoca un incremento neto en el área superficial durante los primeros estadios de la disolución y esto puede explicar la obtención de curvas de disolución sigmoideas (69).

Tabla 3.2 Condiciones experimentales y valores de las constantes de velocidad k (min^{-1}) y k' normalizados por m^2 . Se presentan los valores calculados a 20°C para las diferentes corridas cinéticas

Muestra	HCl (M)	H ₂ Oxal (M)	Fe(II) (M)	T (°C)	k (min^{-1})	k' ($\text{mol Fe s}^{-1} \text{m}^{-2}$)
GCr ₀ -60 hs	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	70	$2,21 \times 10^{-1}$	$1,07 \times 10^{-6}$
GCr ₀ -60 hs	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	60	$1,35 \times 10^{-1}$	$6,52 \times 10^{-7}$
GCr ₀ -60 hs	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	50	$8,15 \times 10^{-2}$	$3,94 \times 10^{-7}$
GCr ₀ -60 hs	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	20	$1,42 \times 10^{-2a}$	$6,86 \times 10^{-8a}$
GCr ₀ -20	0,10	0	0	70	$< 1,92 \times 10^{-6}$	$< 1,0 \times 10^{-11}$
GCr ₀ -20	3,98	0	0	70	$3,21 \times 10^{-2}$	$1,67 \times 10^{-7}$
GCr ₀ -20	3,98	0	0	40	$4,02 \times 10^{-3}$	$2,09 \times 10^{-8}$
GCr ₀ -20	0	0,10	0	70	$1,38 \times 10^{-3}$	$7,16 \times 10^{-9}$
GCr ₀ -20	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	70	$1,90 \times 10^{-1}$	$9,88 \times 10^{-7}$
GCr ₀ -20	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	60	$1,26 \times 10^{-1}$	$6,58 \times 10^{-7}$
GCr ₀ -20	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	50	$7,25 \times 10^{-2}$	$3,77 \times 10^{-7}$
GCr ₀ -20	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	20	$1,33 \times 10^{-2a}$	$6,94 \times 10^{-8a}$
GCr ₅ -20	3,98	0	0	70	$7,16 \times 10^{-4}$	$9,14 \times 10^{-9}$
GCr ₅ -20	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	70	$6,29 \times 10^{-2}$	$8,03 \times 10^{-7}$
GCr ₅ -20	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	60	$3,21 \times 10^{-2}$	$4,10 \times 10^{-7}$
GCr ₅ -20	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	50	$2,25 \times 10^{-2}$	$2,87 \times 10^{-7}$
GCr ₅ -20	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	20	$3,70 \times 10^{-3a}$	$4,73 \times 10^{-8a}$
GCr ₇ -20	0	0,10	$7,11 \times 10^{-5}$	70	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{-7}$
GCr ₇ -20	0	0,10	$1,32 \times 10^{-4}$	70	$2,14 \times 10^{-2}$	$2,17 \times 10^{-7}$
GCr ₇ -20	0	0,10	$2,74 \times 10^{-4}$	70	$3,54 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-7}$
GCr ₇ -20	0	0,10	$6,35 \times 10^{-4}$	70	$4,43 \times 10^{-2}$	$4,50 \times 10^{-7}$
GCr ₇ -20	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	70	$5,33 \times 10^{-2}$	$5,42 \times 10^{-7}$
GCr ₇ -20	0	0,10	$8,92 \times 10^{-4}$	70	$4,84 \times 10^{-2}$	$4,92 \times 10^{-7}$
GCr ₇ -20	0	0,10	$7,66 \times 10^{-4}$	70	$5,03 \times 10^{-2}$	$5,11 \times 10^{-7}$
GCr ₇ -20	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	60	$2,50 \times 10^{-2}$	$2,54 \times 10^{-7}$
GCr ₇ -20	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	50	$1,64 \times 10^{-2}$	$1,67 \times 10^{-7}$
GCr ₇ -20	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	20	$1,38 \times 10^{-2a}$	$14,00 \times 10^{-8a}$
GCr _{11,2} -145	0	0,10	$2,57 \times 10^{-4}$	70	$6,50 \times 10^{-3}$	$5,12 \times 10^{-8}$
GCr _{11,2} -145	0	0,10	$3,82 \times 10^{-4}$	70	$1,24 \times 10^{-2}$	$9,77 \times 10^{-8}$
GCr _{11,2} -145	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	70	$1,31 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-7}$
GCr _{11,2} -145	0	0,10	$6,37 \times 10^{-4}$	70	$1,65 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-7}$
GCr _{11,2} -145	0	0,10	$7,67 \times 10^{-4}$	70	$1,84 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{-7}$
GCr _{11,2} -145	0	0,10	$8,99 \times 10^{-4}$	70	$1,84 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{-7}$
GCr _{11,2} -145	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	50	$3,48 \times 10^{-3}$	$2,74 \times 10^{-8}$
GCr _{11,2} -145	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	40	$9,80 \times 10^{-4}$	$7,72 \times 10^{-9}$
GCr _{11,2} -145	0	0,10	$5,12 \times 10^{-4}$	20	$1,95 \times 10^{-4a}$	$1,54 \times 10^{-9a}$

a: Valores de k y k' calculados. Los datos presentados son el resultado del promedio de los valores obtenidos por triplicado, para cada uno de los experimentos

Por todo lo antes mencionado, los resultados encontrados en este trabajo de tesis para las Cr-goetitas pueden estar gobernados por varias características siendo muy bien representados los perfiles de disolución por el modelo de contracción bidimensional. Esto puede ser consecuencia de la morfología de las partículas, del efecto del sustituyente, de la cristalinidad así como también de las caras preferencialmente expuestas por los cristales de goetitas, entre otras características que modifiquen la reactividad superficial de las partículas. La determinación de cuál de todas estas características es dominante sobre el comportamiento en la reacción de disolución de las Cr-goetitas se discute a lo largo de este capítulo.

Es bien conocido que el tipo de modelo aplicado al desarrollo de las disoluciones está relacionado con el comportamiento de las especies disueltas, con el tiempo o con los cambios en la geometría del sólido durante la disolución. Encontramos que el buen ajuste por el modelo de raíz cuadrada concuerda con las observaciones realizadas por SEM que indican una morfología acicular elongada para todas las partículas. Dentro de este modelo de cilindro en contracción, la ley de velocidad que supone una disolución isotrópica que ocurre a velocidad constante hacia el interior de la partícula, se expresa como:

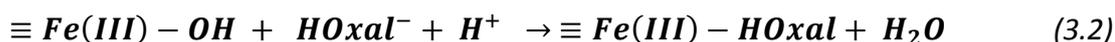
$$1 - (1 - f)^{\frac{1}{2}} = kt \quad (3.1)$$

Donde k , expresada en min^{-1} , es la constante de velocidad de disolución y representa el avance de la reacción sobre la superficie de la partícula.

Con la finalidad de comparar las disoluciones en ácidos HCl y H₂Oxal, algunas muestras fueron disueltas en HCl 0,10 M, y en 0,10 M H₂Oxal, pH 3,5 a 70,00°C. Cuando la disolución se realizó en HCl 0,10 M, solo se detectó Fe disuelto al cabo de 46 hs de contacto. En cambio, cuando la disolución se realizó en ácido oxálico, se alcanzó la disolución total del sólido en aproximadamente 2 horas obteniéndose un valor de k' de $7,16 \times 10^{-9} \text{ molFe s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Estos resultados indican que en medio ácido H₂Oxal la superficie del sólido reacciona más rápidamente. Este dato encontrado está en

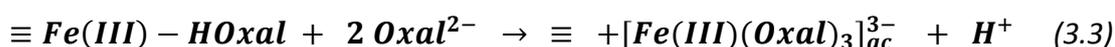
concordancia con los reportados en la bibliografía (8, 46, 70, 71), que indican una mayor reactividad de los óxidos de Fe en medio complejante.

El aumento en la reactividad puede ser interpretado en términos del modelo de complejación superficial (72, 73), basado en la adsorción inicial del ion HOxal^- sobre las partículas de óxidos suspendidas (ecuación 3.2).



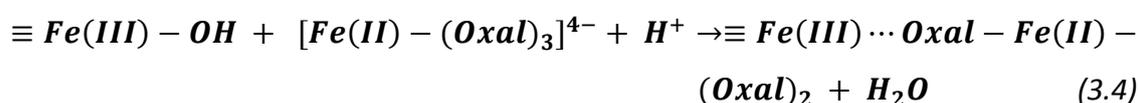
Donde \equiv denota la superficie del sólido.

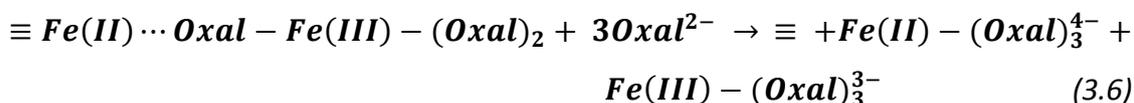
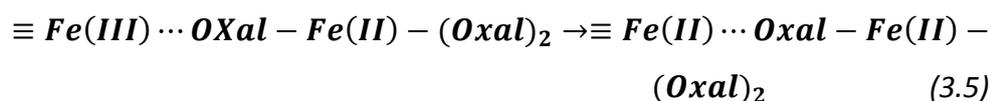
A continuación se adicionan dos ligantes que forman un complejo estable de Fe(III), el cual finalmente se desprende de la superficie, facilitando la disolución.



Los valores obtenidos para las constantes de velocidad de disolución se encuentran en el intervalo $1 \times 10^{-11} - 1,67 \times 10^{-7} \text{ molFe s}^{-1} \text{m}^{-2}$ y se presentan en la Tabla 3.2. A partir de la observación de los datos medidos se concluye que la goetita y las Cr-goetitas presentan un comportamiento de reactividad superficial diferente frente a los medios ácidos y complejante. Por otra parte la baja reactividad en HCl 0,10 M, observada para la muestra **GCr₀-20**, coincide con la reconocida inercia química de las goetitas frente a ácidos minerales.

Los experimentos realizados en presencia de mezclas $\text{H}_2\text{Oxal-Fe(II)}$ permitieron explorar la influencia del catión reductor sobre la disolución. En la Tabla 3.2 se observa el notorio efecto acelerador del ión Fe(II), ya que por ejemplo, una concentración de $5,12 \times 10^{-4} \text{ M}$ fue capaz de aumentar dos órdenes de magnitud la constante de velocidad, a $70,00^\circ\text{C}$, de la muestra **GCr₀-20**. Como se dijo anteriormente, el efecto acelerador del ión Fe(II) ya fue observado para otros óxidos de hierro, explicándose el mismo a partir de un mecanismo reductor, con la formación de un complejo de valencia mixta, tal como se muestra en las ecuaciones 3.4-3.6 (74, 75).





Las muestras de goetita pura **GCr₀-60 hs** y **GCr₀-20** presentan constantes de velocidad similares en presencia de Fe(II) y a 70,00°C. Este resultado indica que tanto el tiempo de envejecimiento como el pH de síntesis no juegan un rol significativo en el proceso de disolución. Para el caso de las muestras sustituidas, se obtuvieron valores de k' a 70,00°C que decrece con el contenido de Cr desde 8,03×10⁻⁷ (**GCr₅-20**) a 1,03×10⁻⁷ molFes⁻¹m⁻² (**GCr_{11,2}-145**). Estos valores k indican que el Cr provoca un efecto retardante en la disolución, incluso en un medio reductor.

A partir de los datos presentados en la Tabla 3.2 se extrae también que las velocidades de disolución de la muestra **GCr₀-20** en diferentes ácidos y condiciones similares (concentración de ácido= 0,10 M, 70,00°C), siguen la tendencia:



Se observa claramente que al variar el medio, el valor de k aumenta en dos órdenes de magnitud. Aunque el comportamiento de la disolución de las demás muestras en HCl 0,10 M y/o en H₂Oxal 0,10 M a pH 3,5 no fue explorada en este trabajo, la misma tendencia en la disolución puede ser extrapolada para las muestras con mayor contenido de Cr, debido a que es conocido que los óxidos de hierro presentan una mayor reactividad que los óxidos sustituidos con cromo (45, 76) y que la reactividad de la mezcla de óxidos es intermedia entre cada uno de los miembros de la serie (76). El gran incremento en la velocidad de disolución en H₂Oxal/Fe(II), es un resultado relevante ya que en los suelos naturales pueden encontrarse ácidos complejantes (por ejemplo los ácidos húmicos) y Fe (II) en concentraciones considerables. La presencia conjunta de estos dos compuestos provocará un aumento considerable de la disolución de las goetitas presentes en los suelos.

3.4.2 Influencia de la concentración de Fe(II) sobre la disolución

Con la finalidad de observar la influencia de la concentración de Fe(II) en las disoluciones con ácido oxálico, las muestras **GCr₇₋₂₀** y **GCr_{11,2-145}** se disolvieron en ácido oxálico 0,10 M, pH 3,5, a 70,00°C, utilizando varias concentraciones del reductor. Los datos recolectados se muestran en la Figura 3.6, donde se puede observar que a bajos valores de [Fe(II)], ambas muestras presentan un comportamiento desaceleratorio con valores de k que aumentan con la concentración de ion ferroso. En cambio, a concentraciones altas de Fe(II) las dos muestras presentan un efecto de saturación.

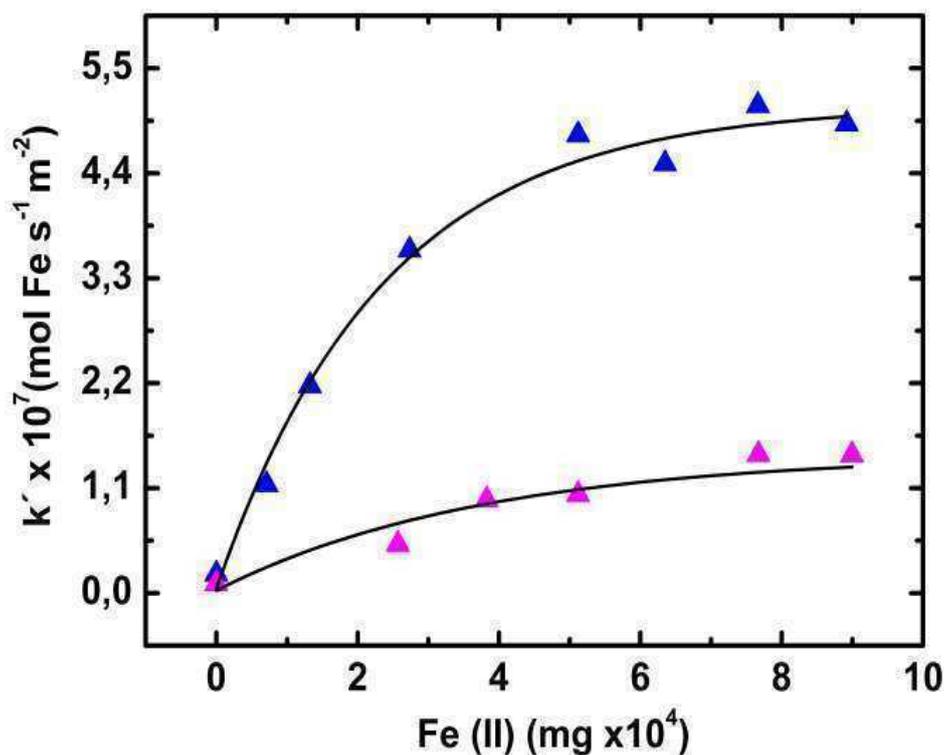


Figura 3.6 Valores de constantes de disolución de las muestras del **GCr₇₋₂₀** (▲) y **GCr_{11,2-145}** (▲) a 70,00°C en ácido oxálico 0,1 M, pH 3,5 en función de la concentración de Fe^{2+} . Los puntos representan datos experimentales y las líneas sólidas se calcularon de acuerdo con la ecuación 3.7. Los datos mostrados son datos promedio de 3 corridas cinéticas

Los resultados presentados en la Figura 3.7, fueron modelados usando la ecuación modificada de Langmuir – Hinshelwood (ecuación 3.7). En esta ecuación de puede observar la dependencia entre k y la concentración de Fe(II):

$$k = k_0 + \frac{k_{max}K_{af}[Fe(II)]}{(1+K_{af}[Fe(II)])} \quad (3.7)$$

Donde k_0 es el valor de k en ausencia de Fe(II), k_{max} está relacionada con la máxima cantidad de Fe(II) que puede ser adsorbida para proveer un cubrimiento de monocapa sobre la partícula del óxido, y K_{af} es una medida de la afinidad del adsorbato (Fe(II)) por el adsorbente (partículas de goetita). Los valores calculados de k_0 , k_{max} y K_{af} para las muestras **GCr₇-20** y **GCr_{11,2}-145** son mostradas en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Constantes de disolución k_0 , k_{max} , K_{af} , coeficientes de correlación (R^2) y valores calculados de energía de activación (E_a) para las muestras del **GCr₇-20** y **GCr_{11,2}-145**

Muestra	GCr ₀ -60hs	GCr ₀ -20	GCr ₅ -20	GCr ₇ -20	GCr _{11,2} -145
k_0 (molFe s ⁻¹ m ⁻²)	–	–	–	2,00×10 ⁻⁸	1,00×10 ⁻⁸
k_{max} (molFe s ⁻¹ m ⁻²)	–	–	–	6,30×10 ⁻⁷	2,70×10 ⁻⁷
K_{af}	–	–	–	4000	1200
E_a (kJ mol ⁻¹)	45,92 (R ² : 0,99)	44,38 (R ² : 0,99)	47,32 (R ² : 0,99)	54,15 (R ² : 0,97)	70,22 (R ² : 0,96)

Los valores de k_0 , k_{max} y K_{af} mostrados por **GCr_{11,2}-145** son menores a los de **GCr₇-20**, e indican una menor reactividad de la muestra con mayor sustitución de Cr(III). Esta disminución puede ser atribuida a una menor concentración del complejo superficial del tipo, =Fe(III)....Oxal–Fe(II) –(Oxal)₂ (ver ecuación (3,4), disminuido por una menor relación Fe/Cr en la muestra **GCr_{11,2}-145** cuando se la compara con la **GCr₇-20**.

3.4.3 Congruencia de la disolución

Con el objeto de explorar la distribución de Cr dentro de los cristales formados, se obtuvieron gráficos de fracción de Fe disuelto versus fracción de Cr disuelto. Estas representaciones son una medida indirecta de analizar la distribución del contaminante dentro de las partículas.

En todos los casos se encontró una relación constante entre f_{Fe} / f_{Cr} , lo que indica una idéntica velocidad de disolución para Fe y Cr. Esta característica se conoce como “congruencia” y las líneas rectas obtenidas indican que el Cr(III) se encuentra distribuido uniformemente dentro todas las partículas (77, 78).

La Figura 3.7 muestra la congruencia en la disolución para la muestra **GCr_{11,2}-145**, para la cual el ajuste lineal arrojó un coeficiente de correlación R^2 de 0,99.

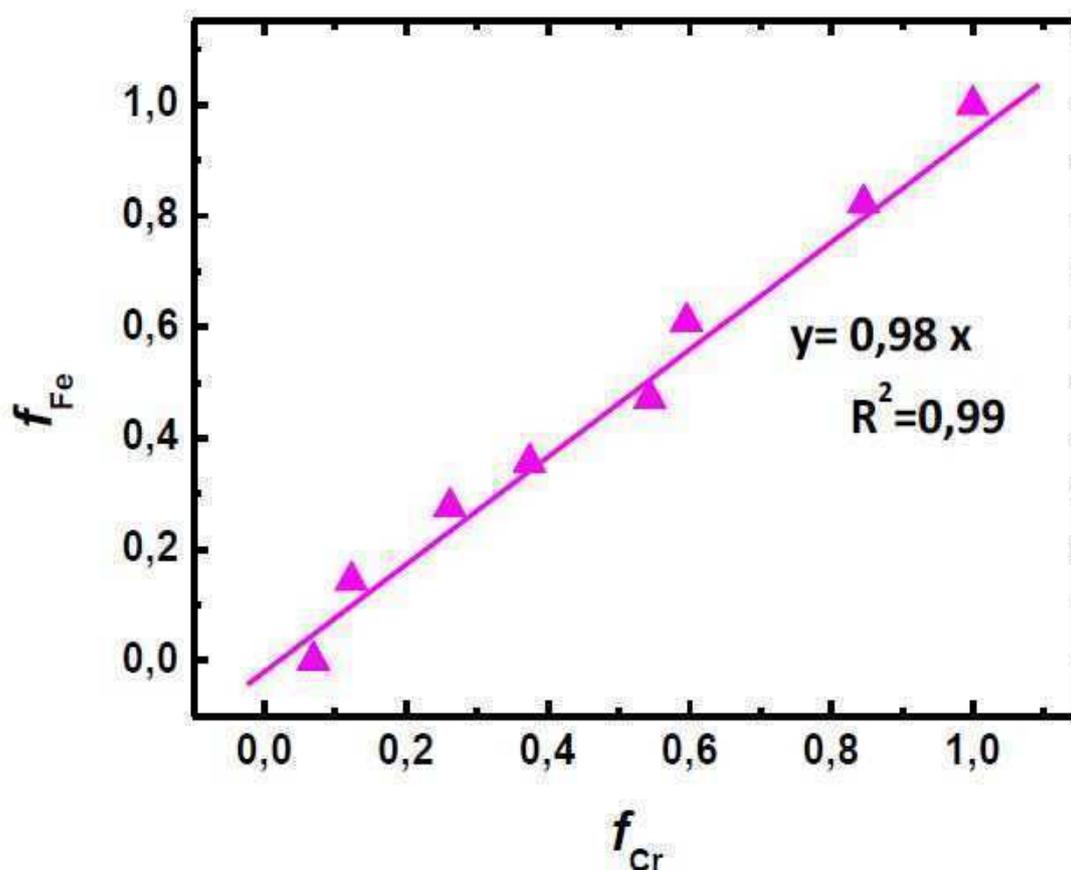


Figura 3.7 Representación de f_{Fe} vs f_{Cr} para **GCr_{11,2}-145** a 70,00°C en H₂Oxal 0,1M/Fe(II) 5,12x10⁻⁴ M, pH 3,5. Los datos reportados son valores promedio de 3 mediciones

Esto indica que ambos iones se liberan al mismo tiempo, y aunque es conocido que los óxidos de Cr(III) y Fe(III) presentan diferente reactividad hacia la disolución ácida, la lixiviación simultánea de ambos iones puede ser atribuible a la disrupción de la red cristalina producida por la disolución del Fe(III) que quiebra el marco estructural, y debilita el enlace Cr(III)-O, facilitando la liberación de Cr(III) a la solución. Resultados similares fueron informados por García Rodenas y *col.* (76) y Sileo y *col.* (79) para varias ferritas sustituidas.

3.4.4 Relación entre la temperatura de disolución y la energía de activación

Se calcularon las energías de activación (E_a) para los procesos de disolución de la muestras usando la ecuación de Arrhenius (ecuación 3.8), los valores hallados son presentados en la Tabla 3.3.

$$K = A e^{-E_a/RT} \quad (3.8)$$

Las E_a obtenidas permitieron calcular los valores de k' a 20,0°C, presentados en la Tabla 3.2.

La magnitud de E_a contiene información sobre el mecanismo de reacción, y trabajos previos (80-83) han indicado que las reacciones controladas por difusión presentan valores de E_a menores a 21 kJmol⁻¹.

Para el caso de las Cr-goetitas los valores para las energías de activación (ver Tabla 3.3) se encuentran en el intervalo de 45,92 a 70,22 kJmol⁻¹, por lo tanto descartan un control difusional y confirman el control de la reacción superficial sobre el régimen de disolución.

Los valores de E_a presentados por las muestras de goetitas puras de **GCr₀-60 hs** y **GCr₀-20** (45,92 y 44,38 kJmol⁻¹, respectivamente) no difieren mucho y pueden ser considerados iguales dentro del error experimental. Este hecho apunta a la independencia de la E_a con el tiempo de envejecimiento, y nos permite analizar los

valores de E_a en las muestras de goetitas sustituidas solamente como una función de la incorporación de Cr, incluyendo de esta manera a la muestra **GCr_{11,2}-145** dentro del mismo análisis. Los valores de la Tabla 3.3 indican que E_a aumenta con el contenido de Cr, mostrando que la formación de los complejos activados esta inhibida en presencia de una superficie que contenga alto contenido de Cr(III).

3.4.5 Influencia del tiempo de envejecimiento, cristalinidad y contenido de Cr

Como ya se vio anteriormente, el pH de preparación tiene una gran influencia en la morfología de las muestras, y se obtienen partículas mayores cuando las muestras se preparan utilizando concentraciones de KOH menores. La síntesis también influye en el tamaño de cristalito o en las dimensiones del MCP (Mean Coherence Path), y la muestra **GCr₀-60hs** con el mayor tamaño de partícula (1980 × 102 nm), presenta un valor de MCP (41 × 139 nm) menor a la muestra **GCr₀-20** (MCP: 42 × 185 nm). A pesar que el tamaño de sus partículas es mayor, **GCr₀-60hs** presenta una constante de velocidad de disolución mayor que **GCr₀-20**, ya que los valores de k' son expresados por unidad de área, el resultado indica que la disolución se ve más afectada por la cristalinidad que por el tamaño de partícula.

Los resultados mostrados en la Tabla 3.2 también revelan que la sustitución de Fe por Cr, provoca una disminución en las constantes de disolución de las goetitas sustituidas. Este resultado está de acuerdo con lo obtenido por García Rodenas y *col.* (76) para la disolución de ferritas de $MeFe_2O_4$ (donde Me indica al metal sustituyente). Estos autores encontraron que la velocidad de disolución de las ferritas es intermedia entre la del óxido de Fe y el óxido del metal sustituyente (Fe_2O_3 y MeO).

Los valores de k' calculados también muestran que la velocidad de disolución disminuye con la sustitución de Fe-por-Cr. Este hecho está relacionado con la concentración del ion más reactivo en la superficie de la partícula a disolverse. En las muestras estudiadas, la concentración de la especie más reactiva (Fe(III)) decrece con el aumento de la concentración de Cr, observándose una disminución en la velocidad

de la disolución. En las goetitas sustituidas, con valores de μCr en el intervalo 5,0 a 11,2 / mol mol⁻¹, la capacidad de inmovilización de Cr aumenta con el contenido de Cr. Los valores de K también indican que a 20,0°C en un medio reductor y complejante, las goetitas puras se disuelven alrededor de 7 y 76 veces más rápido que las goetitas con un contenido de Cr de 7,1 y 11,2 / mol mol⁻¹.

3.5 CONCLUSIONES

★ La incorporación de Cr en las goetitas aumenta con el tiempo de contacto, o envejecimiento en el seno de la solución parental conteniendo Cr. La máxima incorporación de Cr en las muestras envejecidas por 20 días fue de 7,0 / mol mol⁻¹, y en muestras envejecidas por 145 días fue de 11,2 / mol mol⁻¹.

★ La sustitución de Fe por Cr modifica el aspecto de las partículas, y la incorporación de Cr provoca un ensanchamiento y un acortamiento de las partículas.

★ Las dimensiones de la celda unidad y la cristalinidad dependen no solo de la sustitución de Fe por Cr sino también de los valores de pH en las síntesis, y del tiempo de envejecimiento de las muestras.

★ El contenido de Cr también modifica el MCP, o tamaño de cristalito, que son elongados y crecen paralelos al plano (110). El tamaño de los dominios es mayor en las muestras más sustituidas.

★ Los tamaños de las partículas sintetizadas varían con el pH de preparación y se obtienen tamaños mayores a concentraciones menores de KOH.

★ Las goetitas presentan una buena capacidad para la inmovilización de iones Cr incorporado. Los bajos valores de las constantes K presentados en este trabajo muestran la estabilidad de la goetita pura y de las Cr-goetitas en medio de ácido mineral y complejante.

★ La liberación de Fe y Cr decrece con la sustitución de Cr. De esta manera las goetitas altamente sustituidas retienen más efectivamente al Cr que las $\alpha\text{-Cr,FeOOH}$ con bajos niveles de Cr.

★ El estudio de disolución en diferentes medios permitió determinar que la velocidad de disolución aumenta en presencia de ácido oxálico y Fe(II) el cual afecta la movilización de Fe(III) y Cr(III), aunque los valores de constante de velocidad son todavía bajos. En similares concentraciones de ácido, la disolución sigue la tendencia:



★ La efectividad en la incorporación de Cr y la inercia detectada en la disolución indicaron que la contaminación de Cr puede ser naturalmente atenuada por la presencia de goetita en acuíferos. Si en ambientes naturales contaminados con Cr, se forma goetita, ésta podría retener 6,5mg de Cr por gramo de goetita. Sin embargo, habiéndose comprobado en este trabajo que aumentan su reactividad en medios reductores y complejantes, esa atenuación puede ser peligrosamente revertida en un medio reductor y la presencia de ácidos complejantes como los ácidos fúlvicos o los húmicos.

3.6 BIBLIOGRAFÍA

1. E. Murad, U. Schwertmann, *Clay Minerals* **18**, 301 (1983).
2. U. Schwertmann, *Clay Minerals* **19**, 9 (1984).
3. M. Alvarez, E. H. Rueda, E. E. Sileo, *Chemical Geology* **231**, 288 (2006).
4. R. Lim-Nunez, R. Gilkes, en *Proceedings of the International Clay Conference*. (1985), pp. 197-204.
5. H. Ruan, R. Gilkes, *Clays and Clay Minerals* **43**, 196 (1995).
6. U. Schwertmann, U. Gasser, H. Sticher, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 1293 (1989).
7. E. E. Sileo, A. Y. Ramos, G. E. Magaz, M. A. Blesa, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 3053 (2004).
8. B. Singh, D. Sherman, R. Gilkes, M. Wells, J. Mosselmans, *Clay Minerals* **37**, 639 (2002).
9. M. Wells, R. Fitzpatrick, R. Gilkes, *Clays and Clay Minerals* **54**, 176 (2006).
10. C. Rémazeilles, P. Refait, *Corrosion Science* **49**, 844 (2007).
11. W. Stiers, U. Schwertmann, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1909 (1985).
12. E. E. Sileo, M. Alvarez, E. H. Rueda, *International Journal of Inorganic Materials* **3**, 271 (2001).
13. M. Alvarez, E. H. Rueda, E. E. Sileo, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 1009 (2007).
14. M. Alvarez, E. E. Sileo, E. H. Rueda, *American Mineralogist* **93**, 584 (2008).
15. R. Pozas, T. C. Rojas, M. Ocaña, C. J. Serna, *Clays and Clay Minerals* **52**, 760 (2004).
16. N. Kaur, B. Singh, B. J. Kennedy, M. Gräfe, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 582 (2009).
17. N. Kaur, B. Singh, B. Kennedy, *Clay Minerals* **44**, 293 (2009).
18. N. Kaur, B. Singh, B. J. Kennedy, *Clays and Clay Minerals* **58**, 415 (2010).
19. N. Kaur, M. Gräfe, B. Singh, B. Kennedy, *Clays and Clay Minerals* **57**, 234 (2009).
20. E. Sileo, P. Solís, C. Paiva-Santos, *Powder Diffraction* **18**, 50 (2003).
21. J. Gerth, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 363 (1990).
22. F. J. Berry, Ö. Helgason, A. Bohórquez, J. F. Marco, J. McManus, E. Moore, S. Mørup, Paul. G. Wynn, *J. Mater. Chem.* **10**, 1643 (2000).
23. A.L. Larralde, C.P. Ramos, B. Arcondo, A.E. Tufo, C. Saragovi, E.E. Sileo, *Materials Chemistry and Physics* **133**, 735 (2012).
24. B. Singh, M. Gräfe, N. Kaur, A. Liese, *Developments in Soil Science* **34**, 199 (2010).
25. L. L. Skovbjerg, S. L. S. Stipp, S. Utsunomiya, R. Ewing, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 3582 (2006).
26. J. Hingston, C. Collins, R. Murphy, J. Lester, *Environmental Pollution* **111**, 53 (2001).
27. B. I. Khan, J. Jambeck, H. M. Solo-Gabriele, T. G. Townsend, Y. Cai, *Environmental Science & Technology* **40**, 994 (2006).
28. A. Hasan, L. Hu, H. Solo-Gabriele, L. Fieber, Y. Cai, T. Townsend, *Environmental Pollution* **158**, 1479 (2010).

29. P. C. Grevatt, *Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS)*, US Environmental Protection Agency Washington DC, US (1998).
30. M. Banks, A. Schwab, C. Henderson, *Chemosphere* **62**, 255 (2006).
31. K. H. Gayer, *Journal of Chemical Education* **54**, A429 (1977/10/01, 1977).
32. P. Persson, K. Axe, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 541 (2005).
33. D. L. Sparks, *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press (2003).
34. M. A. Blesa, H. A. Marinovich, E. C. Baumgartner, A. J. Maroto, *Inorganic Chemistry* **26**, 3713 (1987).
35. E. Borghi, A. Regazzoni, A. Maroto, M. Blesa, *Journal of Colloid and Interface Science* **130**, 299 (1989).
36. A. T. Stone. ACS Publications, **323** (1986) pp. 446.
37. D. Suter, C. Siffert, B. Sulzberger, W. Stumm, *Naturwissenschaften* **75**, 571 (1988).
38. A. G. Williams, M. M. Scherer, *Environmental Science & Technology* **38**, 4782 (2004).
39. D. E. Cummings, A. W. March, B. Bostick, S. Spring, F. Caccavo, S. Fendorf, R. F. Rosenzweig, *Applied and Environmental Microbiology* **66**, 154 (2000).
40. D. R. Lovley, D. E. Holmes, K. P. Nevin, *Advances in Microbial Physiology* **49**, 219 (2004).
41. K. A. Weber, L. A. Achenbach, J. D. Coates, *Nature Reviews Microbiology* **4**, 752 (2006).
42. H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **2**(2), 65–71 (1969).
43. S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, *J. AIChE* **62**, 137 (1938).
44. M. D. Abràmoff, P. J. Magalhães, S. J. Ram, *Biophotonics International* **11**, 36 (2004).
45. C. Milton, D. E. Appleman, M. H. Appleman, E. C. T. Chao, F. Cuttitta, J. Dinnin, E. J. Dwornik, B. L. Ingram, H. L. Rose, *Merumite--a Complex Assemblage of Chromium Minerals from Guyana*. US Government Printing Office, (1976).
46. E. Baumgartner, M. A. Blesa, A. J. Maroto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1649 (1982).
47. U. Schwertmann, R. M. Taylor, *Minerals in Soil Environments*, 379 (1989).
48. R. V. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*. Wiley-VCH (2005).
49. R. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **32**, 751 (1976).
50. G. S. Rohrer, *Structure and Bonding in Crystalline Materials*. Cambridge University Press (2001).
51. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: an Introduction to Modern Structural Chemistry*. Ithaca, NY, Cornell University Press **18** (1960).
52. L. Vegard, *Z. Kristallogr* **67**, 239 (1928).
53. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J Am Chem Soc* **60**, 309 (1938).
54. J. Rouquerol, F. Rouquerol, K. S. Sing, *Absorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press (1998).
55. R. Cornell, A. Posner, J. Quirk, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **36**, 1937 (1974).

56. E. Baumgartner, M. Blesa, H. Marinovich, A. Maroto, *Inorganic Chemistry* **22**, 2224 (1983).
57. D. L. Leussing, L. Newman, *Journal of the American Chemical Society* **78**, 552 (1956).
58. P. Sidhu, R. Gilkes, R. Cornell, A. Posner, J. Quirk, *Clays and Clay Minerals* **29**, 269 (1981).
59. R. Lim-Nunez, R. Gilkes, *Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana* (1987).
60. U. Schwertmann, R. M. Cornell, en *Iron Oxides in the Laboratory*. Wiley-VCH Verlag GmbH pp. i-xviii. (2007).
61. J. Kabai, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae* **78**, 57 (1973).
62. R. M. Cornell, A. N. M. Posner, J. P. Quirk, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* **25**, 701 (1975).
63. R. Chiarizia, E. Horwitz, *Hydrometallurgy* **27**, 339 (1991).
64. R. Cornell, P. Schindler, *Clays and Clay Minerals* **35**, 347 (1987).
65. M. G. Segal, R. M. Sellers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **78**, 1149 (1982).
66. U. Schwertmann, L. Carlson, E. Murad, *Clays Clay Minerals* **35**, 297 (1987).
67. E. H. Rueda, M. C. Ballesteros, R. L. Grassi, M. A. Blesa, *Clays and Clay Minerals* **40**, 575 (1992).
68. V. Barrón, J. Torrent, *Journal of Colloid and Interface Science* **177**, 407 (1996).
69. U. Schwertmann, P. Cambier, E. Murad, *Clays and Clay Minerals* **33**, 369 (1985).
70. M. Dos Santos Afonso, W. Stumm, *Langmuir* **8**, 1671 (1992).
71. C. A. Figueroa, E. E. Sileo, P. J. Morando, M. A. Blesa, *Journal of Colloid and Interface Science* **225**, 403 (2000).
72. M. A. Blesa, P. J. Morando, A. E. Regazzoni, *Chemical Dissolution of Metal Oxides*. CRC Press (1994).
73. W. Stumm, J. J. Morgan, *John Wiley & Sons, NY, USA* (1995).
74. M. Blesa, A.D. Weisz, P.J. Morando, J.A. Salfity, G.E. Magaz, A.E. Regazzoni, *Coordination Chemistry Reviews* **196**, 31 (2000).
75. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley New York, **5** (1988).
76. L. A. García Rodenas, M. A. Blesa, P. J. Morando, *Journal of Solid State Chemistry* **181**, 2350 (2008).
77. B. Singh, R. Gilkes, *Journal of Soil Science* **43**, 77 (2006).
78. M. A. Wells, *Mineral, Chemical and Magnetic Properties of Synthetic Metal-substituted Goethite and Hematite*. University of Western Australia (1998).
79. E. E. Sileo, L. García Rodenas, C. O. Paiva-Santos, P. W. Stephens, P. J. Morando, M. A. Blesa, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 2237 (2006).
80. K. J. Laidler, Ed., *Chemical Kinetics*, New York (1964).
81. M. J. Pilling, P.W. Seakins. *Reaction Kinetics*. O. U. Press, Ed., New York (1995).
82. M. Spiro, in *Chemical Kinetics*. Elsevier, Amsterdam **28** (1989).
83. C. Su, R. W. Puls, *Environmental Science & Technology* **33**, 163 (1999).

CAPÍTULO IV

DISOLUCIÓN DE GOETITAS MONO-, DI- Y TRI-SUSTITUIDAS



4.1 INTRODUCCIÓN

Entre los varios cationes metálicos que pueden incorporarse a los oxo(hidr)óxidos de hierro se encuentran el Cr, Al, Cd, Cu, Sn, Mn y Co. Aunque la presencia de estos metales, en bajas concentraciones, en aguas de consumo, puede no ser nociva, en concentraciones que superan los límites permitidos, la salubridad y el ecosistema son expuestos a un alto riesgo (1).

Con el fin de evaluar el riesgo potencial, y también su posible uso como agente de remediación, en este capítulo se explorará como varios cationes insertados en estructuras de oxo(hidr)óxidos de Fe, se liberan por procesos de disolución en medio ácido. Se analizarán varias goetitas puras y sustituidas y dos muestras de akaganeítas (una muestra pura (β -FeOOH) y una sustituida con Cr (β -Cr-FeOOH)).

La inclusión de las akaganeítas en este capítulo surge del hecho que han despertado un creciente interés en el campo de las ciencias de remediación ambiental debido a su alta capacidad como adsorbente, propiedad derivada de su gran área superficial específica (2), presentando además un fácil procedimiento de síntesis y un alto rendimiento (3). Las akaganeítas, al igual que las goetitas, son susceptibles a la incorporación de especies extrañas en su estructura, las cuales pueden influir en su reactividad química y en sus propiedades superficiales.

Existen varios trabajos de disolución de goetitas puras y sustituidas, sin embargo las comparaciones directas son difíciles de realizar ya que las disoluciones se han realizado en diferente medio y a distinta temperatura. Además, no siempre los oxo(hidr)óxidos son directamente comparables entre sí, ya que algunos son naturales, y los sintéticos fueron obtenidos por procedimientos de síntesis diferentes. La literatura muestra trabajos donde se disuelven goetitas que fueron extraídas y otras que no lo fueron, lo que puede influir en su comportamiento de disolución debido a la presencia de los amorfos. Además, como ya se vio, el envejecimiento influye en la cristalinidad y esta puede influir en la reactividad química, y a menudo las muestras reportadas presentan tiempos de envejecimiento distinto o directamente no es reportada.

Teniendo esto en cuenta, se presenta a continuación un estudio cinético realizado a 45,00°C, en medio HCl 6,08 M, de múltiples muestras de goetitas y

akaganeítas. Se utiliza en todos los casos el mismo procedimiento de disolución y la misma temperatura. Todas las goetitas estudiadas fueron sintetizadas a partir de ferrihidritas en medio básico. Con excepción de las muestras con sustitución múltiple, que se envejecieron a 60,0°C por 15 días, se incluye en este estudio goetitas que fueron envejecidas a 70,0°C por 20 días. Esto simplifica el análisis directo del comportamiento de disolución.

Las muestras a analizar comprenden varias series de goetitas mono-sustituidas, como así también series que presentan multi-sustitución simultánea. Las series mono-sustituidas están formadas por goetitas sustituidas con Sn, Cr y Al. Las Sn-goetitas fueron sintetizadas y caracterizadas por Larralde y *col.* (4); y las Al- y Cr-goetitas fueron sintetizadas durante la ejecución de este trabajo de tesis. Se completa el estudio con el análisis y comparación de los datos de disolución brindados por Zenobi y *col.** de varias goetitas mono-, di-, y tri-sustituidas con Co-, Mn- y Al-, que han sido obtenidas a partir de diferentes ferrihidritas.

La caracterización de las Cr-goetitas ya fue descrita en el *Capítulo III*, donde estas muestras recibieron especial atención. Por otro lado, el *Capítulo VI*, está dedicado al estudio de las propiedades de adsorción de As(V) sobre Al-goetitas; allí se realiza una caracterización exhaustiva de esta serie de muestra. La serie de akaganeítas es investigada con mayor detalle en el *Capítulo VII*, donde se estudian las propiedades de adsorción de As(V). En este capítulo solo se describen los resultados de la caracterización que son relevantes para las conclusiones sobre la disolución en medio ácido.

Todas las muestras han sido caracterizadas morfológica y superficialmente durante este trabajo. La observación morfológica permitió observar la forma de las partículas a ser disueltas, como así también explorar la posible presencia de morfologías particulares, tales como partículas en forma de estrella, o con forma de letras X o Y, y la posible presencia de materiales amorfos que no son detectados por las medidas de difracción de rayos-X. También se observó el tamaño y aspecto general de las partículas. Las morfologías particulares se producen cuando ocurre el fenómeno de "twinning" y la formación de estrellas de goetita es bastante común y ha sido reportada para goetitas puras (5) y Cd-goetitas (6). También ha sido reportado que las

* Zenobi y *col.*, en redacción.

formas “twins” se disuelven más rápidamente ya que las zonas donde empiezan a desarrollarse los “twins” son más reactivas. La observación morfológica también contribuyó en la elección del modelo cinético de disolución. Asimismo, se obtuvieron los valores de área superficial específica de todas las series. Esto permitió calcular las constantes de velocidad k' normalizadas por el valor de área para cada una de ellas. Esta normalización permite comprobar si las diferentes goetitas se comportan superficialmente de manera similar o distinta.

Se analiza además como el contenido de los diferentes sustituyentes Me incorporados, varía la morfología de las partículas, el área superficial específica, y la reactividad en medio ácido. Los estudios de reactividad comprendieron las seis series de muestras que se presentan a continuación,

- Serie I α -Sn-FeOOH: muestras **G**Sn₀, **G**Sn_{2,1} y **G**Sn_{5,5},
- Serie II α -Cr-FeOOH: muestras **G**Cr₅₋₂₀, **G**Cr₇₋₂₀ y **G**Cr_{11,2-145},
- Serie III α -Al-FeOOH: muestras **G**Al_{3,78} y **G**Al_{7,61},
- Serie IV α -Co,Mn-FeOOH: muestras **G**Co₇, **G**Co₆Mn₂, **G**Co₅Mn₅, **G**Co₂Mn₈ y **G**Mn₁₀,
- Serie V α -Co,Al,Mn-FeOOH: muestras **G**Co₇Al₃, **G**Co₄Al₄, **G**Co₂Al₇, **G**Al₁₁ y **G**Co₂Al₃Mn₃,
- Serie VI β -Cr-FeOOH: muestras **A**ka₀ y **A**kaCr_{0,25}

Nuevamente, en la notación utilizada, el subíndice indica la concentración del sustituyente expresada como μMe e igual a $100 \times [\text{Me}]/[\text{Me total}]$ (mol mol^{-1}). Por ejemplo, la muestra **G**Al_{3,78}, indica que es una goetita (**G**) sustituida con Al, que ha incorporado un $3,78 \text{ mol mol}^{-1}$ del sustituyente. En el caso de la Serie II, Cr-goetitas se especifica además el tiempo de envejecimiento. Los métodos de síntesis y de caracterización son detallados en el *Capítulo VIII*.

4.2 EXPERIENCIAS CINÉTICAS

4.2.1 *Experiencias cinéticas de las Series I, II, III y VI*

En la bibliografía se describen varios métodos para el estudio de la disolución de óxidos de hierro. Dentro de estos el más utilizado es método en batch, el cual fue elegido para los experimentos llevados a cabo en este trabajo de tesis (7-12). Las experiencias de disolución se realizaron en celdas de vidrio con pared doble, por donde se hizo circular agua a temperatura constante. Las celdas contaban con las perforaciones necesarias para incorporar al sistema sensores de pH, temperatura, entrada y salida de gases y reactivos. Los experimentos se realizaron bajo agitación magnética continua a una velocidad apropiada (300 rpm) que aseguró que el proceso de disolución no fuera limitado por difusión. Cornell y *col.* (13) indicaron que, para velocidades mayores de 200 rpm, la disolución no es controlada por difusión y depende solamente de la velocidad de reacción superficial. La temperatura de trabajo fue de $45,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$. En un experimento típico la reacción fue iniciada por adición de óxido (20mg) a 50 mL de una solución de HCl 6,08 M. Se extrajeron aproximadamente 15 alícuotas de 1 mL a intervalos de tiempo regulares, usando una micropipeta. Las alícuotas fueron filtradas a través de una membrana de acetato de celulosa con un tamaño de poro de $0,20 \mu\text{m}$. La concentración de hierro disuelto fue determinado espectrofotométricamente utilizando el método de ácido tioglicólico (14). Este método colorimétrico fue comparado con medidas de concentración obtenidas por espectrofotometría de absorción atómica, encontrándose discordancias menores al 3/.

4.2.2 *Experiencias cinéticas de las Series IV y V*

Los experimentos de disolución de las muestras correspondientes a las Series IV y V, se obtuvieron de bibliografía. El procedimiento de disolución usado por Zenobi y *col.** es similar al descrito, y las condiciones de temperatura y medio de disolución

* Zenobi y *col.*, en redacción.

utilizados fueron $45,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$, y HCl 6,00 M. La masa de óxido disuelta por corrida cinética fue de aproximadamente 300 mg.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1 Serie I, α -Sn-FeOOH

La información sobre α -FeOOH sustituida por Sn es escasa. Berry y *col.* han informado la incorporación de estaño en goetita usando un método a alta temperatura y presión (15). El estudio de la disolución de sólidos donde el Fe ha sido sustituido por Sn, resulta novedoso. Se han reportado resultados de la disolución de goetitas que contienen varios elementos traza, entre los cuales se encuentra el Sn; los autores reportan que la presencia de estos elementos traza disminuye la velocidad de disolución del sólido (16, 17). En este *Capítulo* se presentan estudios de reactividad química de tres muestras de goetitas con diferente contenido de Sn(IV) sintetizadas y caracterizadas por Larralde y *col.* (4). Estas muestras son de particular importancia ya que ha sido determinado por medidas de Mössbauer de Fe y Sn que el reemplazo de 4 Fe(III) por 3 Sn(IV) produce vacancias que no fueron compensadas por la presencia de Sn(II) o Fe(II).

La concentración de estaño en las muestras es expresada en la forma habitual como μSn , y las muestras estudiadas fueron **GSn₀** (goetita pura), y dos muestras sustituidas con composición **GSn_{2,1}** y **GSn_{5,5}**. Esta goetita pura se incorpora a este estudio con fines comparativos generales. Las tres muestras han sido preparadas a presión atmosférica y envejecidas a $70,0^\circ\text{C}$ por 20 días. En este aspecto, no difieren con el resto de las muestras a estudiar. Se midieron además las áreas superficiales específicas de las goetitas en estudio.

4.3.1.1 Análisis morfológico y de área superficial específica

La Figura 4.1 muestra las micrografías de SEM para las tres muestras tomadas a

50.000X y 400.000X. Como puede observarse las partículas presentan forma alargada y su morfología cambia con el contenido de Sn. Los valores promedios de longitud y anchura de las partículas son reportados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Contenido molar de Sn incorporado, tamaño promedio de las partículas y valores de área superficial específica de las Sn-goetitas

Muestras	GSn ₀	GSn _{2,1}	GSn _{5,5}
μSn (∕ mol mol ⁻¹)	0,0	2,1±0,2	5,5±0,1
Longitud L (nm)	880	760	445
Anchura A (nm)	106	95	89
Relación L/A	8,3	8,0	5,0
ASE (m ² g ⁻¹)	36,60±2,6	54,90±1,7	17,18±5,5

μSn expresado como $100 \times [\text{Sn}] / ([\text{Sn}] + [\text{Fe}])$ (∕ mol mol⁻¹). Los valores promedios de longitud y anchura de las partículas fueron obtenidos por medición de aproximadamente 50 partículas.

La goetita pura (GSn₀) presenta las partículas más largas con dimensiones promedio de longitud y de anchura cercano a 880 y 106 nm (Figura 4.1 (a)). Con la incorporación de Sn (muestra GSn_{2,1}) se observan partículas más cortas, más finas y con mayor espesor que las obtenidas para goetita pura (GSn₀, ver Figura 4.1 (b) y (e)). Las dimensiones promedio medidas para estas partículas fueron de 760 y 95 nm. La muestra más concentrada en estaño, GSn_{5,5}, presenta las partículas más pequeñas con valores de longitud y anchura promedios de 445 y 89 nm.

La micrografía 4.1 (f) muestra claramente un cambio sustancial en la morfología de GSn_{5,5} y partículas en forma de barra con un corte transversal de forma casi rectangular. La micrografía 4.1 (d), tomada a 400.000X, muestra que las partículas están formadas por el apilamiento de sub-unidades paralelas de menor espesor.

La relación longitud/anchura disminuye desde 8,3 a 5 con la incorporación de Sn, mostrando un significativo cambio en el tamaño y forma de las partículas. Larralde y *col.* (4) han demostrado que las Sn-goetitas presentan un ensanchamiento anisotrópico de los picos de difracción correspondientes a los planos (111). Esta anisotropía aumenta con el contenido del dopante, e indica que la cristalinidad, o tamaño de cristalito en la serie sigue la secuencia GSn₀ < GSn_{2,1} < GSn_{5,5}.

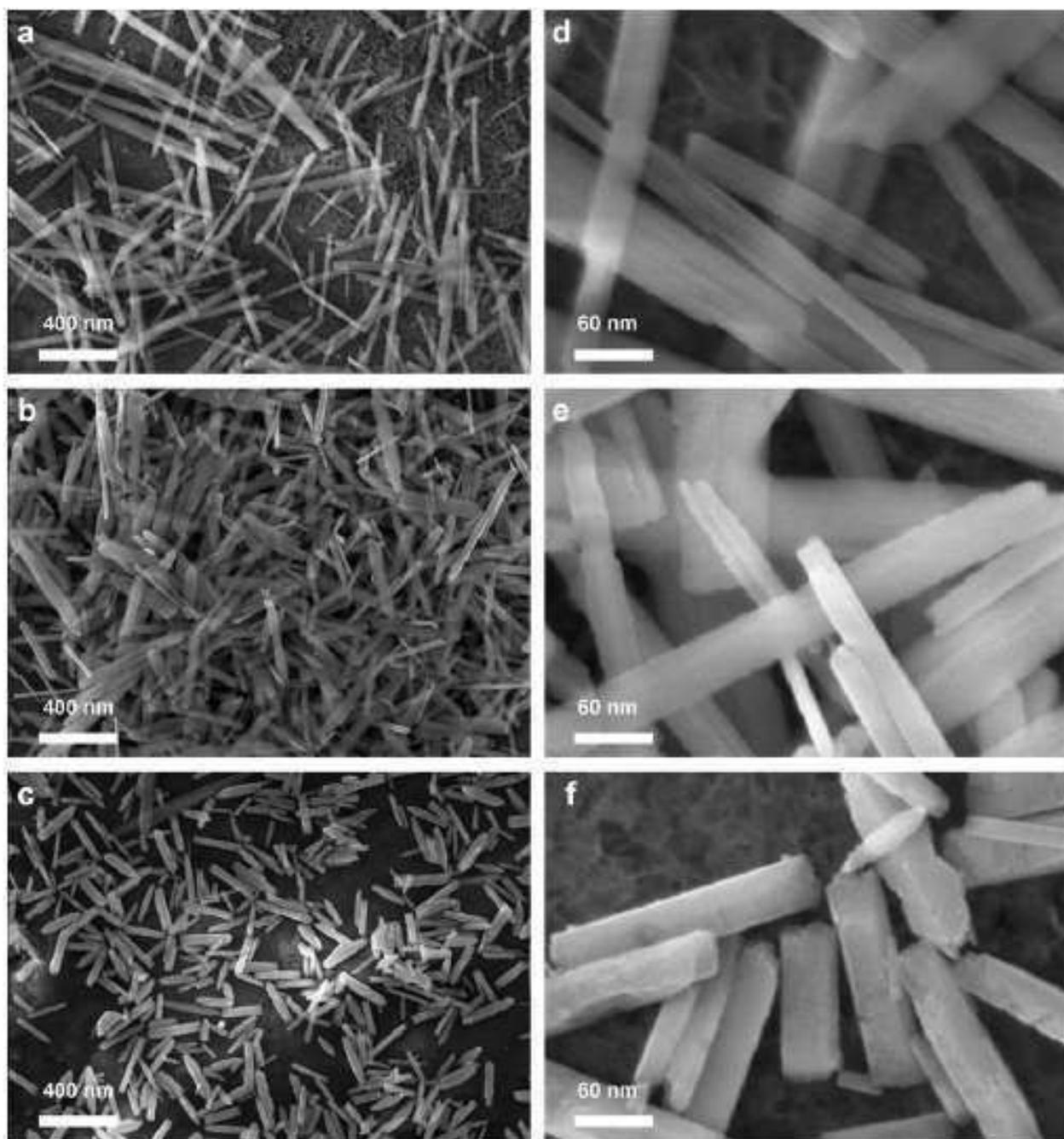


Figura 4.1 Micrografías SEM a 50.000X de: a) GSn_0 , b) $\text{GSn}_{2,1}$, c) $\text{GSn}_{5,5}$ y a 400.000X de: d) GSn_0 , e) $\text{GSn}_{2,1}$ y f) $\text{GSn}_{5,5}$ (4)

Si el tamaño de cristalito, o cristalinidad, fuera el factor determinante de las velocidades de disolución, las constantes k de disolución presentarían una secuencia inversa a la anterior, o sea $G_{Sn_0} > G_{Sn_{2,1}} > G_{Sn_{5,5}}$, ya que un sólido con cristalitos menores se disolvería más rápidamente.

Por otro lado, los valores de ASE indican que $G_{Sn_{2,1}}$ presenta el mayor área, y los valores de áreas superficiales específicas siguen la secuencia:

$$G_{Sn_{5,5}} (17,18 \pm 5,5) < G_{Sn_0} (36,60 \pm 2,6) < G_{Sn_{2,1}} (54,90 \pm 1,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1})$$

Este orden no esperable indica que el área superficial está determinada por un juego de factores entre los cuales se encuentra el proceso de extracción (que aumenta el área al formar complejos superficiales que son removidos), variaciones en la cristalinidad (la cual aumenta con el contenido de Sn y disminuiría el área superficial) y finalmente la disminución en el volumen de las partículas, que aumenta el área superficial.

4.3.1.2 Reactividad de Sn-goetitas en HCl 6,08 M a 45,00°C

Con el fin de realizar una comparación de las reactividades de todas las muestras en condiciones similares, se realizaron experiencias de disolución en HCl 6,08 M y a 45,00°C. Los perfiles cinéticos de f_{Fe} en función del tiempo t (min), donde f_{Fe} está definido como $f_{Fe} = \text{masa de Fe disuelto} / \text{masa total de Fe}$, para las Sn-goetitas se muestran en la Figura 4.2, donde los datos reportados son valores promedio obtenidos de tres corridas cinéticas. Se observa que los perfiles de disolución tienden a un comportamiento sigmoideo a medida que aumenta el contenido de Sn incorporado en las goetitas. Puede observarse también que la disolución total se alcanza en aproximadamente 120 minutos para las muestras sustituidas. Este resultado es similar al reportado en bibliografía para muestras sustituidas con Al (18-20).

Los datos experimentales fueron ajustados usando el modelo de esfera en contracción (geometría esférica), cilindro en contracción (geometría bidimensional), y la ecuación de Kabai (1, 21). Solo la aplicación del modelo de geometría bidimensional

describió el comportamiento cinético en forma apropiada (es decir, produjo una línea recta cuando se aplicó la ley de raíz cuadrada), aun para **GSn_{5,5}** que presentó un comportamiento sigmoideo de la disolución. En la ecuación 4.1, se muestra la forma lineal del modelo utilizado.

$$1 - (1 - f)^{\frac{1}{2}} = kt \quad (4.1)$$

Este resultado concuerda con las observaciones realizadas por SEM que indican una morfología elongada para todas las Sn-goetitas.

En la Tabla 4.2, se presentan los coeficientes de correlación (R^2) obtenidos del ajuste por el modelo bidimensional, junto con los valores de las constantes de velocidad k (min^{-1}) y de k' ($\text{mol Fe s}^{-1} \text{m}^{-2}$). Se observa que el ajuste fue exitoso y que los valores de R^2 son muy cercanos a 1.

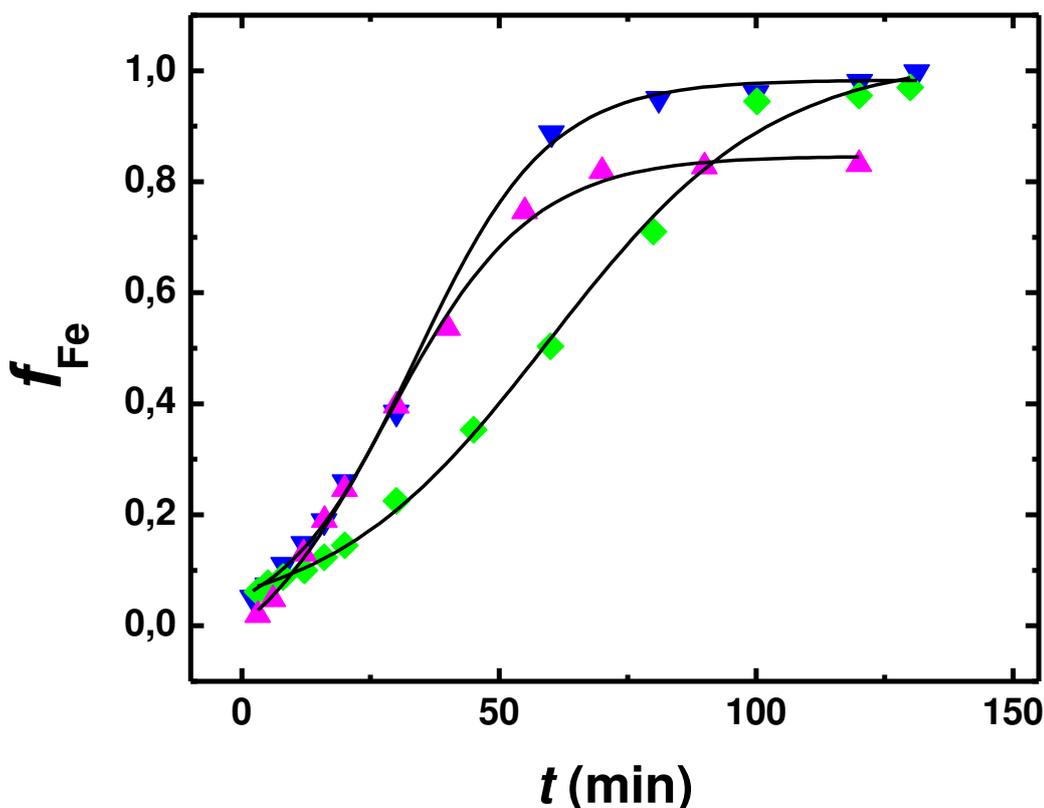


Figura 4.2 Curvas de f_{Fe} vs. t (min) para las muestras (\blacktriangle) GSn₀; (\blacktriangledown) GSn_{2,1} y (\blacklozenge) GSn_{5,5} disueltas en HCl 6,08 M a 45,00°C. Los datos en cada curva son valores promedio obtenidos de tres corridas cinéticas

Los valores obtenidos de las constantes de velocidad (k) siguen la siguiente secuencia:

$$\mathbf{GSn_0 (7,37 \times 10^{-3}) > GSn_{2,1} (6,93 \times 10^{-3}) > GSn_{5,5} (3,96 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1})}$$

Esto indica que la incorporación de Sn, disminuye la velocidad de disolución, ya que las Sn-goetitas presentan menores constantes de velocidad k, expresada en min^{-1} , que la muestra pura, o sea que las Sn-goetitas se disuelven más lentamente.

Los valores de k, que representan el avance de la reacción sobre la superficie de la partícula, permiten calcular las constantes de velocidad por unidad de área (k'), que siguen la siguiente secuencia:

$$\mathbf{GSn_{2,1} (7,70 \times 10^{-8}) > GSn_0 (3,78 \times 10^{-8}) > GSn_{5,5} (1,32 \times 10^{-8} \text{ mol Fe s}^{-1} \text{ m}^{-2})}$$

Como puede observarse, la goetita $\mathbf{GSn_{2,1}}$ muestra el máximo valor de k' , e indica que la superficie de la muestra más diluida en Sn es más reactiva que la de goetita pura. Por otro lado, un aumento en concentración de Sn(IV) provoca una caída en la reactividad por unidad de área. Este tipo de reactividad aumentada en muestras de goetitas sustituidas fue adjudicado a la posible presencia de desorden estructural superficial y a la presencia de microporos.

Teniendo en cuenta que Larralde y *col.* determinaron que la sustitución parcial de Sn(IV) por Fe(III) aumenta la cristalinidad de las partículas, lo que disminuiría la reactividad; y que las micrografías muestran que el tamaño de partícula disminuye visiblemente con el agregado de Sn, lo que facilitaría la disolución, el orden hallado no es adjudicable a variaciones en la cristalinidad, o a variaciones en las dimensiones. El orden concuerda con los valores de área específica, $\mathbf{GSn_{5,5} (17,18 \pm 5,5) < GSn_0 (36,60 \pm 2,6) < GSn_{2,1} (54,90 \pm 1,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1})}$.

Tabla 4.2 Áreas superficiales específicas, coeficientes de correlación y constantes de velocidad de disolución de las Sn-goetitas

Muestras	ASE (m ² g ⁻¹)	k (min ⁻¹)*	R ²	k' (mol Fe s ⁻¹ m ⁻²)
GSn ₀	36,60±2,6	7,37x10 ⁻³	0,98	3,78x10 ⁻⁸
GSn _{2,1}	54,90±1,7	6,93x10 ⁻³	0,99	7,70x10 ⁻⁸
GSn _{5,5}	17,18±5,5	3,96x10 ⁻³	0,99	1,32x10 ⁻⁸

*Aplicación del modelo de contracción geométrica bidimensional, ecuación 4.1 $(1-(1-f))^{1/2}$

En esta serie **GSn_{2,1}** presenta un área sensiblemente mayor al resto (54,90±1,7m²g⁻¹), aun así el valor de k' es grande indicando una alta reactividad de la superficie del oxo(hidr)óxido. Por otro lado la disolución disminuye por la sustitución en la muestra **GSn_{5,5}** (k: 3,96x10⁻³min⁻¹), este hecho está compensado por su bajo valor de ASE (17,18±5,5 m² g⁻¹), causado probablemente por su alta cristalinidad.

Como puede observarse, la reactividad está marcada por el tipo de sustituyente, que en este caso genera vacancias, y por la extensión en la cristalinidad.

4.3.2 Serie II, α-Cr-FeOOH

4.3.2.1 Análisis morfológico y de área superficial específica

Esta serie está formada por las muestras, **GCr₅-20**, **GCr₇-20** y **GCr_{11,2}-145**. La notación utilizada para la concentración del dopante ya fue aclarada, pero en estas muestras se aclara además el número de días que fueron envejecidas a 70,0°C. La caracterización de esta serie, que incluye caracterización química, y estructural con aplicación del método de Rietveld (22), fue presentada en el *Capítulo III*. Aquí se detallan los resultados relevantes obtenidos de las observaciones morfológicas presentadas en dicho capítulo, y las mediciones de área superficial, que servirán para justificar los resultados obtenidos del estudio de reactividad en HCl 6,08 M.

A través del análisis morfológico se determinó que las Cr-goetitas presentan morfologías aciculares, cuyas dimensiones (longitud-anchura) varían en los siguientes intervalos:

GCr₅-20 (620–110nm); GCr₇-20 (590–116nm); GCr_{11,2}-145 (850–230nm)

También se determinó que la relación anchura/longitud de las partículas es mayor cuando aumenta la cantidad de Cr incorporado. Asimismo se observó un aumento en la rugosidad de las partículas, que es el resultado del severo proceso de extracción realizado. Los valores determinados de las áreas superficiales específicas de las muestras sustituidas indicó que el reemplazo parcial de Fe por Cr provoca una disminución en el ASE y que estos valores aumentan con el incremento en la incorporación de Cr, de la siguiente manera:

GCr₅-20 (14,72±1,3) < GCr₇-20 (18,52±1,6) < GCr_{11,2}-145 (23,92±2,0 m² g⁻¹)

4.3.2.2 Reactividad de Cr-goetitas en HCl 6,08 M a 45,00°C

Los perfiles cinéticos de f_{Fe} en función del tiempo t (min), donde f_{Fe} está definido como $f_{Fe} = \text{masa de Fe disuelto} / \text{masa total de Fe}$, para las Cr-goetitas con diferente contenido de Cr, y diferente tiempo de envejecimiento se muestran en la Figura 4.3, donde los datos reportados son valores promedio obtenidos de tres corridas cinéticas. Se observa que las goetitas con mayor contenido de Cr, y mayor tiempo de envejecimiento, no alcanzan disolución total dentro de un lapso de 6000 min.

Los datos experimentales fueron ajustados usando el modelo de esfera en contracción (geometría esférica), cilindro en contracción (geometría bidimensional), y la ecuación de Kabai (1, 21). A semejanza de los estudios cinéticos de las Cr-goetitas realizadas a menor concentración de HCl (ver *Capítulo III*), se determinó que la ley de velocidad bidimensional es la mejor aproximación para describir los experimentos cinéticos de estos oxo(hidr)óxidos Cr-sustituidos.

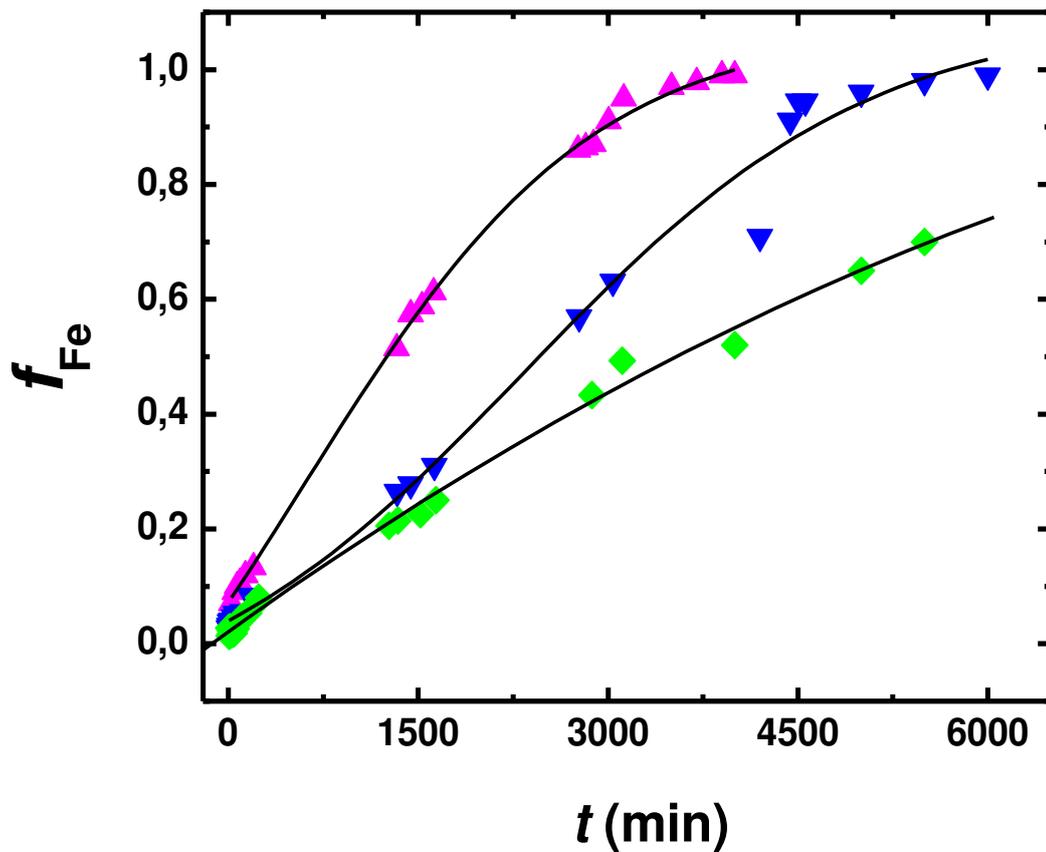


Figura 4.3 Curvas de f_{Fe} vs. t (min) para las muestras (\blacktriangle) GCr₅-20; (\blacktriangledown) GCr₇-20 y (\blacklozenge) GCr_{11,2}-145 disueltas en HCl 6,08 M a 45,00°C. Los datos en cada curva son valores promedio obtenidos de tres corridas cinéticas

En la Tabla 4.3 se presentan los resultados de coeficiente de correlación del ajuste por el modelo de contracción bidimensional junto con los valores de las constantes de velocidad determinadas en cada caso.

Tabla 4.3 Áreas superficiales, coeficientes de correlación y constantes de velocidad de disolución de las Cr-goetitas

Muestras	ASE (m ² g ⁻¹)	k (min ⁻¹)*	R ²	k' (mol Fe s ⁻¹ m ⁻²)
GCr ₅ -20	14,72±1,3	2,37x10 ⁻⁴	0,97	3,03x10 ⁻⁹
GCr ₇ -20	18,52±1,6	1,16x10 ⁻⁴	0,97	1,18x10 ⁻⁹
GCr _{11,2} -145	23,92±2,0	9,00x10 ⁻⁵	0,98	7,09x10 ⁻¹⁰

*Aplicación del modelo de contracción geométrica bidimensional, ecuación 4.1 $(1-(1-f)^{1/2})$

Como era esperable, el análisis de las constantes cinéticas indica que la sustitución de Cr por Fe, estabiliza el sólido frente a la disolución, de igual manera a lo observado en el *Capítulo III* donde la disolución de las Cr-goetitas fue estudiada en HCl 3,98 M. Se observa que a medida que la concentración de Cr incorporado es mayor, la constante k disminuye, siguiendo la secuencia (se incluye el valor de goetita pura, muestra **GSn₀**):

$$\mathbf{GSn_0 (7,37 \times 10^{-3})} > \mathbf{GCr_5-20 (2,37 \times 10^{-4})} > \mathbf{GCr_7-20 (1,16 \times 10^{-4})} > \mathbf{GCr_{11,2}-145 (9,00 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1})}$$

Esta secuencia es similar a la encontrada para las constantes k' , normalizadas por área superficial específica:

$$\mathbf{GSn_0 (3,78 \times 10^{-8})} > \mathbf{GCr_5-20 (3,03 \times 10^{-9})} > \mathbf{GCr_7-20 (1,18 \times 10^{-9})} > \mathbf{GCr_{11,2}-145 (7,09 \times 10^{-10} \text{ mol Fe s}^{-1} \text{ m}^{-2})}$$

Los datos indican que la superficie más reactiva es la de goetita pura, seguida en reactividad por la goetita con menor contenido en Cr, **GCr₅-20**. Este resultado ya se analizó en el *Capítulo III*, donde se determinó que la muestra menos reactiva es la que contiene mayor concentración de Cr, y es además la envejecida por mayor lapso de tiempo y la que posee un mayor tamaño de cristalito. La reactividad por área superficial se ve disminuida por la presencia de una mayor cantidad de Cr incorporada homogéneamente dentro de la estructura de la goetita.

4.3.3 Serie III, α -Al-FeOOH

El interés particular en esta serie surge del hecho que el aluminio está presente en los suelos naturales formando parte de la estructura química de los aluminosilicatos presentes en minerales, rocas y suelos. La meteorización de los aluminosilicatos libera Fe(III) y Al(III) por lo que la sustitución de Fe por Al es una de las más comunes encontradas para las goetitas naturales (1). Esta Serie III está formada dos muestras sustituidas, **GAl_{3,78}** y **GAl_{7,61}**. Se pretende determinar como la sustitución por aluminio afecta a las propiedades de disolución de las goetitas.

Ambas muestras fueron envejecidas por 20 días a 70,0°C, y la concentración de Al en las mismas, es expresada como μAl , siendo del 3,78 / y 7,61 / mol mol^{-1} de acuerdo a la convención usada a lo largo de este trabajo. La caracterización de esta serie, que incluye caracterización química, y estructural con aplicación del método de Rietveld, determinación de potencial zeta, análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectroscopia IR, es presentada en el *Capítulo VI*. Se detallan a continuación las observaciones morfológicas y las mediciones de área superficial.

4.3.3.1 Análisis morfológico y área superficial específica

La Figura 4.4 presenta las micrografías de las muestras tomadas a un aumento de 400.000X, donde se incluye una micrografía de goetita pura (**GSn₀**) con fines comparativos. Todas las partículas presentan una morfología acicular. Se observa que la forma de los cristales es alterada por la presencia de Al, detectándose un acortamiento y un ensanchamiento de las partículas con el aumento en la incorporación del sustituyente.

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados de ASE y las dimensiones provenientes del análisis morfológico a partir de las micrografías por la utilización del programa Image J (23).

La longitud y anchura de las partículas disminuyen con el aumento de la concentración de Al en las muestras sustituidas (**GAl_{3,78}**: 515-88 y **GAl_{7,61}**: 484-80 nm). No se observan variaciones muy marcadas al aumentar el contenido de sustituyente. Esta tendencia es similar a la encontrada por Sileo y col. (24), para la sustitución de Mn en $\alpha\text{-FeOOH}$ pero es opuesta a la presentada por las Cr-goetitas analizadas en este trabajo de tesis.

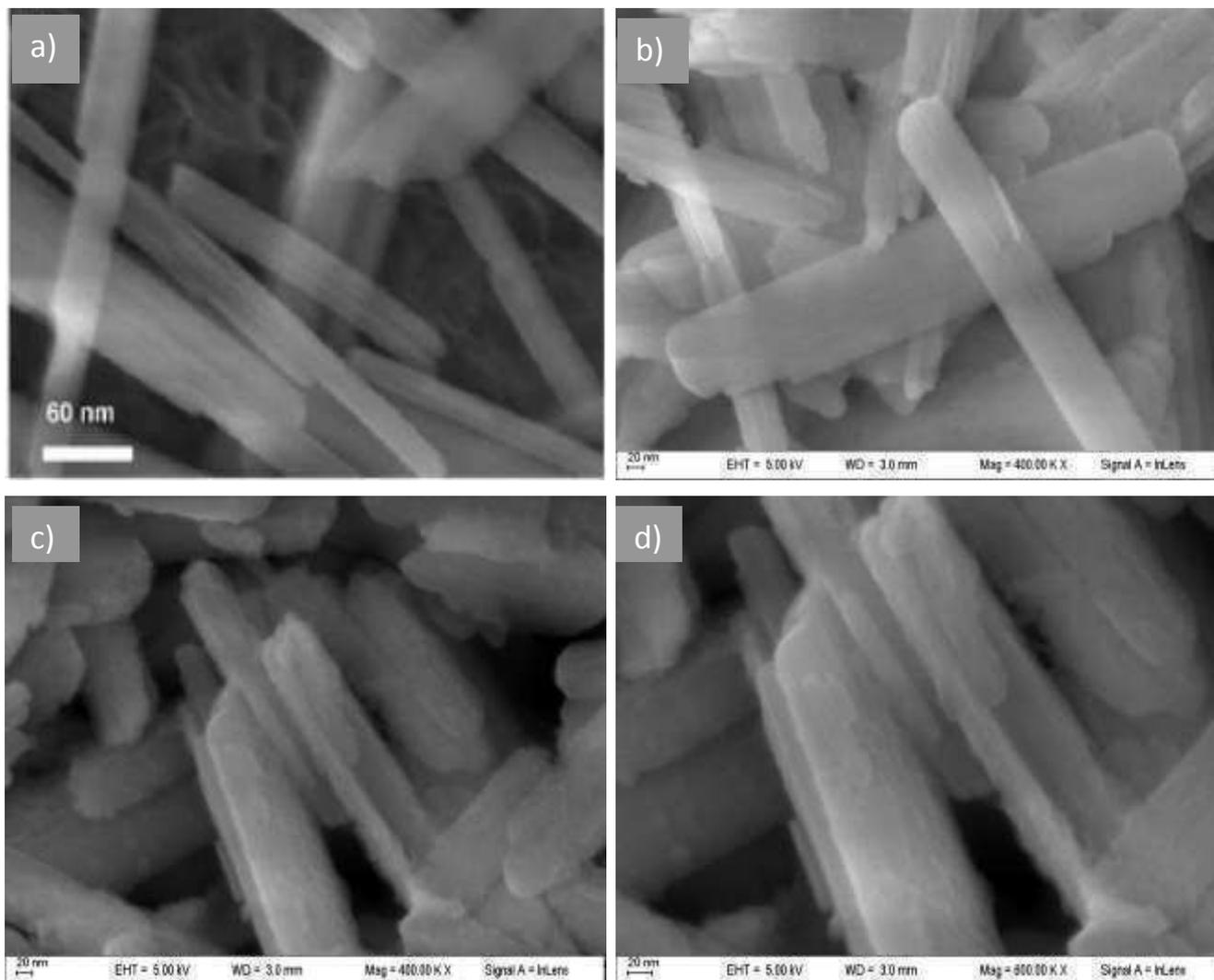


Figura 4.4 Micrografías SEM a 400.000X de: a) GSn_0 , b) $\text{GAl}_{3,78}$ y c) $\text{GAl}_{7,61}$. Micrografía SEM tomada a 600.000X para $\text{GAl}_{7,61}$

En la Figura 4.4 se también muestra una micrografía a 600.000X de la muestra **GAl_{7,61}** donde puede observarse una mayor irregularidad en la superficie. Se estima que las irregularidades superficiales observadas fueron ocasionadas por los procesos de extracción con oxalato de amonio 0,20 M y con KOH 1,00 M. En este caso, se observó que al igual que para las Cr-goetitas, existe un aumento en la rugosidad superficial de las partículas, resultado del proceso de extracción para las muestras con mayor contenido de sustituyente.

Los valores de área superficial específica se muestran en la Tabla 4.4, donde se incluyó el valor de ASE para la goetita pura.

Tabla 4.4 Contenido molar de Al incorporado, tamaño promedio de las partículas y valores de área superficial específica de las Al-goetitas

Muestras	GAl _{3,78}	GAl _{7,61}	GSn ₀
μAl ($\% \text{ mol mol}^{-1}$)	3,78 \pm 0,02	7,61 \pm 0,02	0
Longitud L (nm)	515	484	880
Anchura A (nm)	88	80	106
Relación L/A	5,8	6,0	8,3
ASE ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	20,44 \pm 0,1	25,34 \pm 0,2	36,60 \pm 2,6

μAl expresado como $100 \times [\text{Al}]/([\text{Al}] + [\text{Fe}])$ ($\% \text{ mol mol}^{-1}$). Los valores promedios de longitud y anchura de las partículas fueron obtenidos por medición de aproximadamente 50 partículas

Los valores hallados indican que el área superficial disminuye con la incorporación de Al, pero no sufre grandes variaciones cuando la incorporación de Al es incrementada.

Schwertmann y *col.* encontraron que el Al reduce tanto la velocidad de crecimiento como el tamaño del cristal, por lo tanto el área superficial puede verse influida por estos efectos. Generalmente uno de estos factores se vuelve el predominante e influye en mayor medida sobre la superficie del óxido (1). En nuestro caso, el aumento de ASE observado en **GAl_{7,61}** puede ser atribuido a la superficie dentada observada en la Figura 4.4 (d).

4.3.3.2 Reactividad de Al-goetitas en HCl 6,08 M a 45,00°C

En la Figura 4.5 se presentan las curvas de disolución para las muestras de Al-goetitas con diferente concentración ($\text{GAl}_{3,78}$ y $\text{GAl}_{7,61}$). La forma de las curvas indica un comportamiento desaceleratorio, y puede observarse que en 275 min no se alcanza la disolución total de los óxidos. Estos resultados concuerdan con los reportados por Álvarez y col. (8) donde la disolución completa de una muestra extraída de Al-goetita y con un tiempo de envejecimiento de aproximadamente 20 días, se alcanzó a los 1300 min.

Schwertmann reporta la disolución de Al-goetita en medio HCl 6,00 M a 24°C, encontrando un tiempo de disolución de aproximadamente 120 min. Dichas goetitas no fueron extraídas y fueron envejecidas a 70,0°C durante 14 días (25). Debe recordarse que en nuestro caso las muestras sufrieron un proceso de extracción y el envejecimiento por 20 días a 70,0°C, que provocó un aumento en la cristalinidad, la cual puede disminuir la velocidad de disolución del óxido (ver variación de la cristalinidad de estas Al-goetitas en *Capítulo VI*).

Como en el caso de las Cr-goetitas, los datos de disolución fueron ajustados usando el modelo de contracción bi y tridimensional y por la ecuación de Kabai. Otra vez el modelo bidimensional presenta los mejores índices de acuerdo. La Tabla 4.5 muestra los valores de ASE, los coeficientes de correlación de los ajustes (R^2) y las constantes cinéticas (k (min^{-1}) y de k' ($\text{mol Fe s}^{-1} \text{m}^{-2}$)). Puede verse que los valores de R^2 son muy cercanos a 1.

Una comparación de las constantes k , donde se incluye la goetita pura, es presentada a continuación y puede verse que las muestras $\text{GAl}_{3,78}$ y $\text{GAl}_{7,61}$ presentan menor reactividad que la goetita pura,

$$\text{GSn}_0 (7,37 \times 10^{-3}) > \text{GAl}_{3,78} (4,58 \times 10^{-3}) > \text{GAl}_{7,61} (6,95 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1})$$

Esta secuencia concuerda con el orden de las constantes de velocidad, k' normalizadas por área:

$$\text{GSn}_0 (3,78 \times 10^{-8}) > \text{GAl}_{3,78} (4,26 \times 10^{-8}) > \text{GAl}_{7,61} (5,49 \times 10^{-9} \text{ mol Fe s}^{-1} \text{m}^{-2})$$

Tabla 4.5 Áreas superficiales específicas, coeficientes de correlación y constantes de velocidad de disolución de las Al-goetitas

Muestras	ASE ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	k (min^{-1})*	R^2	k' ($\text{mol Fe s}^{-1} \text{m}^{-2}$)
GAl _{3,78}	20,44±0,1	4,58x10 ⁻³	0,99	4,26x10 ⁻⁸
GAl _{7,61}	25,34±0,2	6,95x10 ⁻⁴	0,99	5,49x10 ⁻⁹

*Aplicación del modelo de contracción geométrica bidimensional, ecuación 4.1 $(1-(1-f)^{1/2})$

Indicando que la reactividad superficial de las muestras sustituidas con cantidades crecientes de Al es menor que la exhibida por la goetita pura.

Por lo tanto, la sustitución de Fe por Al dentro del oxo(hidr)óxido estabiliza el sólido hacia la disolución aun con sustitución de solo 3,78 / . Cuando la cantidad de Al es del 7,61 / existe una disminución más notoria en la velocidad de disolución. Resultados similares son reportados en la bibliografía, donde el aumento en el contenido de Al, disminuye la disolución de los óxidos sustituidos. Esta disminución puede ser debida a una mayor resistencia a la ruptura del enlace Al-O, comparado con el enlace Fe-O. Debe tenerse en cuenta que los grupos OH de la superficie pueden estar doblemente coordinados a dos Al(III) en la superficie y la carga es neutralizada no estando disponible para el intercambio de ligantes (8, 25-29).

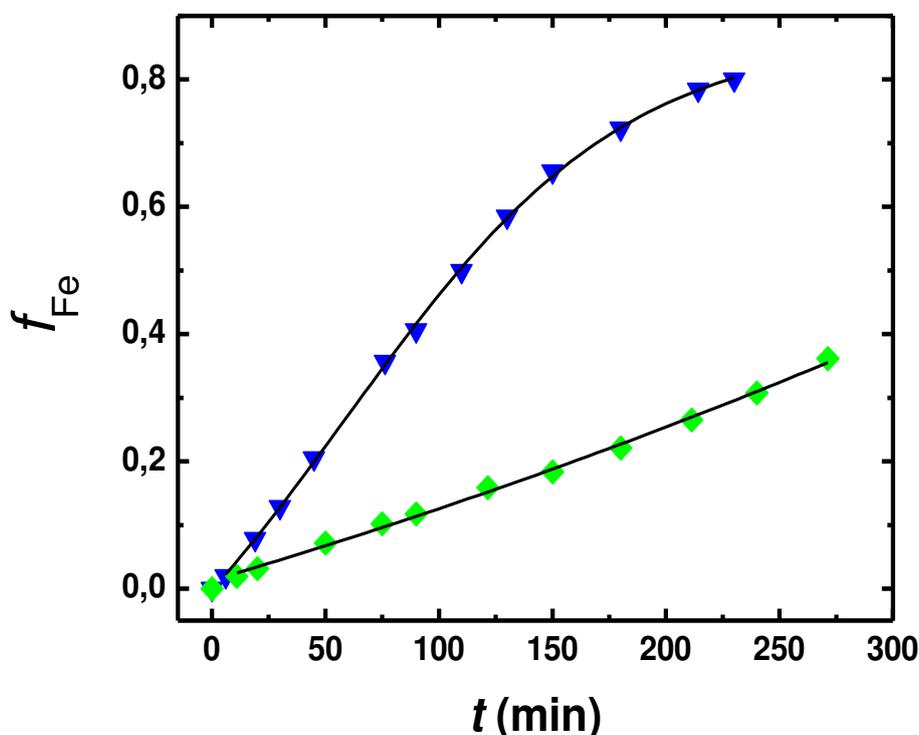


Figura 4.5 Curvas de f_{Fe} vs. t (min) para las muestras (\blacktriangledown) GAl_{3,78} y (\blacklozenge) GAl_{7,61} disueltas en HCl 6,08 M a 45,00°C. Los datos en cada curva son valores promedio obtenidos de tres corridas cinéticas

4.3.4 Serie IV, α -Co,Mn-FeOOH

Los óxidos de hierro naturales pueden contener varios cationes extraños en su estructura (16, 30-32). La incorporación simultánea de varios iones en goetitas sintéticas ha sido poco estudiada. Se encuentra una cita de Cornell (33) donde informa que logró la sustitución de Mn, Ni y Co en goetita formada a partir de ferrihidrita; y un trabajo de Kaur y col. donde reportan di-sustituciones simultáneas (34). Sin embargo el conocimiento de los mecanismos mediante los cuales los metales traza se asocian con goetita en sistemas multi-elemento es esencial para evaluar sus biodisponibilidades y poder esclarecer el rol desempeñado por la goetita en el control de estos procesos bajo condiciones naturales. Con esto *in mente*, Zenobi y col.* han estudiado la incorporación simultánea de Co y Mn en goetitas. La interacción entre estos dos metales es de particular importancia ya que es posible encontrar Co asociado con óxidos e hidróxidos de Mn presentes en suelos lateríticos, que por meteorización forman goetitas sustituidas.

En este trabajo de tesis se realizó el estudio de las propiedades morfológicas y de área superficial de una serie de goetitas mono- y disustituidas con Co y Mn, sintetizadas y químicamente caracterizadas por Zenobi y col. Las muestras analizadas se denominaron **GCo₇**, **GCo₆Mn₂**, **GCo₅Mn₅**, **GCo₂Mn₈** y **GMn₁₀**, donde el subíndice indica el valor de μMe del metal incorporado, expresado en $\mu\text{mol mol}^{-1}$. Los mismos autores, han analizado la congruencia en la disolución de estas muestras y detectaron que en la muestra **GCo₅Mn₅** el cobalto se encuentra distribuido homogéneamente dentro de la estructura de goetita. En cambio el Mn se encuentra concentrado en las capas más internas de las partículas del óxido.

4.3.4.1 Análisis morfológico y área superficial específica

La Figura 4.6 muestra micrografías de SEM de las muestras **GMn₁₀**, **GCo₇**, y **GCo₅Mn₅** obtenidas a 100.000X. La muestra de **GCo₇**, presenta una morfología acicular con partículas largas y finas con dimensiones promedio aproximadas de 29-576 nm. La

* Zenobi y col, trabajo a ser publicado

muestra **GMn₁₀** presenta características similares, aunque sus partículas son más anchas y con mayor longitud (61-884 nm).

La goetita di-sustituida, **GCo₅Mn₅** (Fig. 4.6 (c)) presenta heterogeneidad en los tamaños y morfología de las partículas. Este tipo de poli-dispersión morfológica fue detectado por Alvarez y *col.* en Al,Mn-goetitas (8).

El grupo de partículas se presenta como agujas que aumentan en longitud y disminuyen en anchura a medida que se incorpora Mn(III) y disminuyen ambas dimensiones cuando se incorpora Co. En nuestro caso, el efecto de la sustitución múltiple provoca un mayor elongamiento de las partículas por el efecto conjunto del Co y Mn.

En la Tabla 4.7 se muestran los valores de ASE y las dimensiones promedio de las partículas. Se incluyen los datos de **GSn₀** (goetita pura) con fines comparativos.

Todas las muestras sustituidas, con excepción de **GMn₁₀**, presentan mayor área superficial que la goetita pura. Los valores de ASE obtenido por el método B.E.T indican que la mono-sustitución de Fe por Co, genera partículas con gran área superficial ($109,45 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Contrariamente a lo obtenido con Co, las partículas que contienen solo Mn presentan el menor valor de ASE ($27,89 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

En cuanto a las muestras di-sustituidas intermedias, la goetita **GCo₆Mn₂** presenta un valor de ASE notablemente disminuido con respecto al de **GCo₇**. Esta disminución aumenta a medida que se incorpora Mn, en concordancia a lo observado para la sustitución simple de cada uno de los metales.

Tabla 4.7 Contenido molar / de Co y Mn incorporado, tamaño promedio de las partículas y valores de área superficial específica de las Co,Mn-goetitas

Muestra	GCo ₇	GCo ₆ Mn ₂	GCo ₅ Mn ₅	GCo ₂ Mn ₈	GMn ₁₀	GSn ₀
μCo	7	6	5	2	0	-
μMn	0	2	5	8	10	-
(/ mol mol ⁻¹)						
Anchura A (nm)	29	39	44	58	61	106
Longitud L (nm)	567	452	693	827	884	880
Relación L/A	19,5	11,6	15,7	14,3	13,8	8,3
ASE (m ² g ⁻¹)	109,45±0,2	58,36±0,1	54,97±0,3	42,45±0,3	27,89±0,2	36,60±2,6

μMe expresado como $100 \times [\text{Me}] / ([\text{Me}] + [\text{Fe}])$ (/ mol mol⁻¹). Los valores promedios de longitud y anchura de las partículas fueron obtenidos por medición de aproximadamente 50 partículas

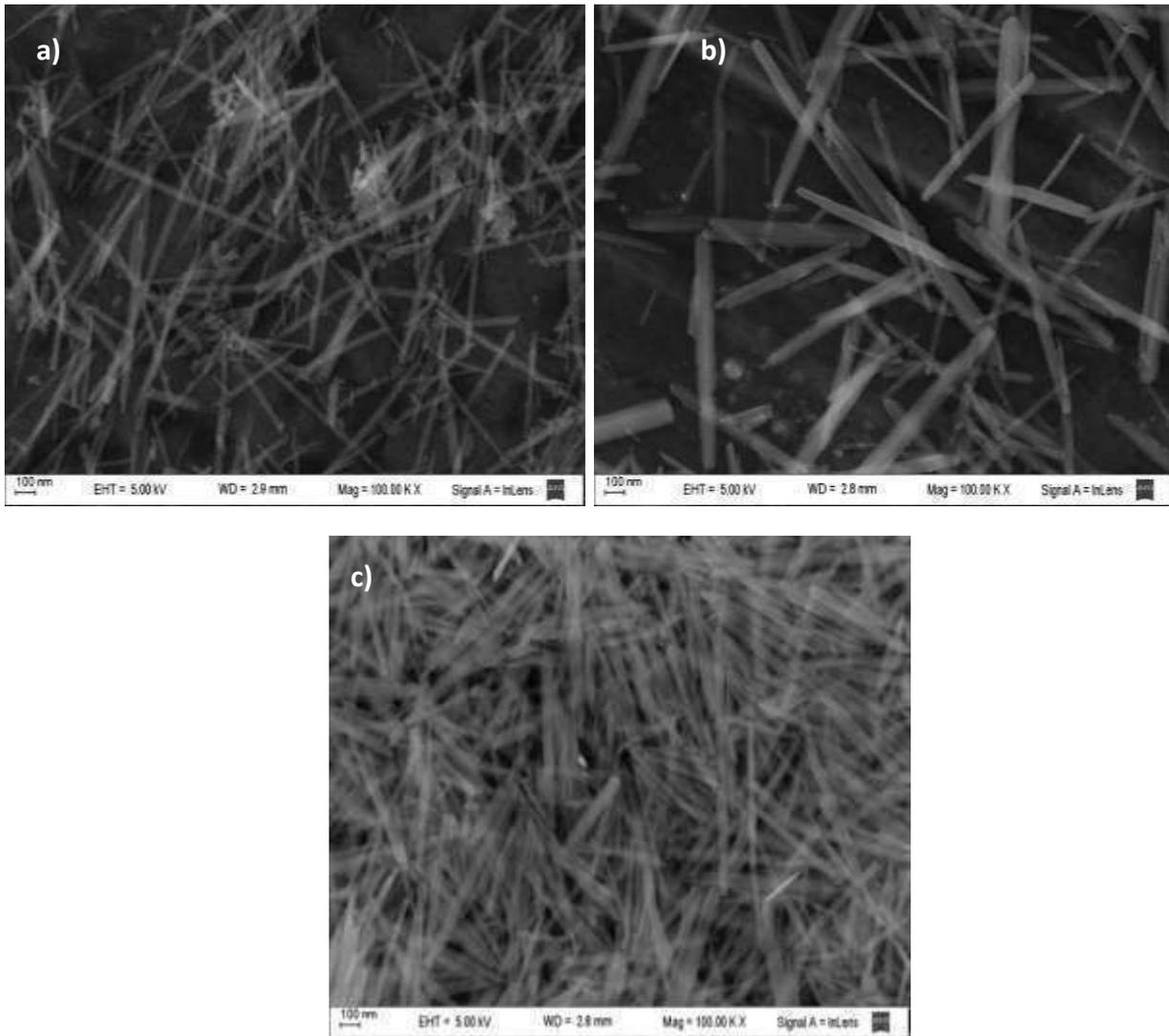


Figura 4.6 Micrográficas SEM a 100.000X de: a) GCo_7 , b) GMn_{10} , c) GCo_5Mn_5

Los valores de ASE siguen la secuencia:

$$\text{GCo}_7 (109,45 \pm 0,2) > \text{GCo}_6\text{Mn}_2 (58,36 \pm 0,1) > \text{GCo}_2\text{Mn}_8 (42,45 \pm 0,3) > \text{GSn}_0 (36,60 \pm 2,6) > \text{GMn}_{10} (27,89 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1})$$

La sustitución Fe-por-Co o Fe-por-Mn afecta notablemente la morfología y el área superficial específica de las goetitas. Cuando ocurre la sustitución doble de Fe por Co,Mn la morfología y el área sufren modificaciones que tienden a asemejar a las producidas por la sustitución simple del metal (Co o Mn) mayoritario incorporado a la estructura.

La Co-goetita presenta un valor de ASE que triplica al de la muestra pura. Esto concuerda con lo observado en literatura (7) donde se reporta que cantidades crecientes de Co en la estructura de goetita generan altos valores de área específica. En el caso de la muestra sustituida con Mn, su valor de ASE es menor al de la goetita pura, y se produce probablemente por un aumento en la cristalinidad.

4.3.4.2 Reactividad de Co,Mn-goetitas en HCl 6,0 M a 45,00°C

La Figura 4.7 muestra los perfiles cinéticos, obtenidos de bibliografía, para algunas muestras de la serie de Co,Mn-goetitas. Como en los casos anteriores, se muestran los valores de f_{Fe} en función del tiempo t (min). En general, el perfil de disolución que exhiben las Co,Mn-goetitas es similar para todas y las muestras alcanzan disolución total antes de los 100 minutos. Los resultados permiten inferir que estas muestras tienen una reactividad mayor que las ya analizadas para las Series I, II y III, en medio ácido. Por lo tanto, la cantidad de metal que retienen al incorporarlo a su estructura es fácilmente liberado si estos óxidos son expuestos a condiciones de extrema acidez.

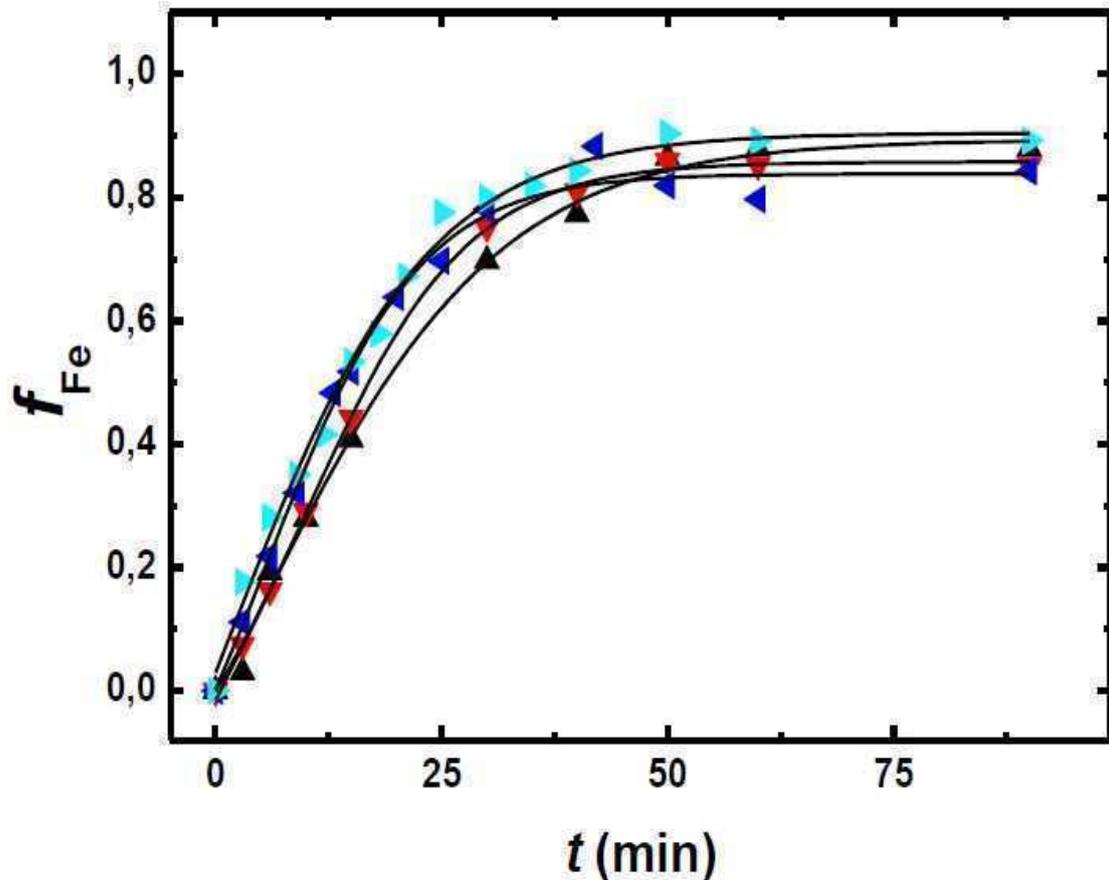


Figura 4.7 Curvas de f_{Fe} vs. t (min) para las muestras (\blacktriangle) GMn_{10} , (\blacktriangleright) GCo_7 , (\blacktriangleleft) GCo_6Mn_2 , (\blacktriangledown) GCo_2Mn_8 disueltas en HCl 6,0 M a 45,00°C. Los datos en cada curva son valores promedio obtenidos de tres corridas cinéticas

La observación morfológica de las partículas sugirió nuevamente la aplicación del modelo de geometría cilíndrica en contracción, sobre los datos experimentales. La aplicación del modelo presentó buenos factores de correlación para todas las muestras de esta serie.

La Tabla 4.8 muestra los valores de k y k' , obtenidos por el ajuste del modelo y los coeficientes R^2 , obtenidos en cada caso, junto con los valores de área superficial específica determinados durante este trabajo de tesis.

Los valores de k siguen la secuencia,

$$GCo_7 (18,69 \times 10^{-3}) > GCo_6Mn_2 (16,11 \times 10^{-3}) > GCo_2Mn_8 (13,32 \times 10^{-3}) > GMn_{10} (12,94 \times 10^{-3}) > GSn_0 (7,37 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$$

Indicando que la muestras con mayor contenido de Co son las que antes alcanzan la disolución, y que todas las goetitas sustituidas se disuelven más rápidamente que la goetita pura.

Tabla 4.8 Áreas superficiales específicas, coeficientes de correlación y constantes de velocidad de disolución para las Co,Mn-goetitas

Muestras	ASE ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	k (min^{-1})*	R^2	k' ($\text{mol Fe s}^{-1} \text{m}^{-2}$)
GMn₁₀	27,89±0,2	12,94x10⁻³	0,99	8,71x10⁻⁸
GCo₂Mn₈	42,45±0,3	13,32x10⁻³	0,98	5,89x10⁻⁸
GCo₆Mn₂	58,36±0,1	16,11x10⁻³	0,99	5,17x10⁻⁸
GCo₇	109,45±0,2	18,69x10⁻³	0,99	3,20x10⁻⁸
GSn₀	36,60±2,6	7,37x10⁻³	0,98	3,78x10⁻⁸

*Aplicación del modelo de contracción geométrica bidimensional, ecuación 4.1 $(1-(1-f)^{1/2})$

Los valores de k' siguen la secuencia:

$$\mathbf{GMn_{10} (8,71x10^{-8}) > GCo_2Mn_8 (5,89x10^{-8}) > GCo_6Mn_2 (5,17x10^{-8}) > GSn_0 (3,78x10^{-8}) > GCo_7 (3,20x10^{-8} \text{ mol Fe s}^{-1} \text{ m}^{-2})}$$

Puede observarse la influencia del área superficial en los valores de k' , particularmente en **GMn₁₀** y **GCo₇**. La muestra **GMn₁₀** que presenta los valores mínimos de k y de ASE, presenta el máximo valor de k' , mientras que **GCo₇**, que es la muestra que se disuelve más rápido, presenta el mínimo valor de k' causado por su alto valor de área superficial específica. Queda claro que aunque la velocidad de disolución por m^2 sea la mayor de la serie, no significa que la muestra se disolverá más rápidamente, y que en casos de dos muestras con reactividad superficial semejante, es el valor de ASE lo que determina su velocidad de disolución.

Estas tendencias particulares de los óxidos influyen en los valores encontrados en las muestras mixtas intermedias. En la serie se detecta que en general la reactividad por área disminuye con la sustitución de Fe por Co.

En cuanto a reactividad por m^2 , la **GMn₁₀** presenta la superficie más reactiva con respecto a las demás muestras comparadas en esta serie.

4.3.5 Serie V, α -Co, Al, Mn-FeOOH

Se analizaron las propiedades morfológicas y las áreas superficiales de una serie de goetitas mono- y di-sustituidas con Co y Al y se incluye la muestra tri-sustituida con Co, Al y Mn.^{*} Las muestras analizadas son **GCo₇Al₃**, **Co₄Al₄**, **Co₂Al₇**, **GAl₁₁** y **GCo₂Al₃Mn₃** son denominadas usando la notación habitual en este trabajo. Zenobi y col.[†] han analizado la congruencia en la disolución de estas muestras y detectaron que la muestra **Co₄Al₄** contiene al Co en las capas más externas de las partículas, se observa el mismo efecto para el Al aunque el efecto no es tan marcado.

4.3.5.1 Análisis morfológico y área superficial específica

La Tabla 4.9 muestra el contenido molar de Co y Al incorporados, el tamaño promedio de las partículas y los valores de área superficial específica de las Co,Al-goetitas. Debe destacarse que en esta serie algunas muestras contienen más de una fase, habiéndose determinado que las muestras con mayor contenido de Co (**GCo₇Al₃** y **GCo₄Al₄**) presentan la formación minoritaria de CoFe₂O₄, como se indica en la Tabla 4.9.

El Al alcanza el mayor grado de incorporación con un valor de $\mu_{Al} = 11 / \text{mol mol}^{-1}$. Una comparación entre las muestras mono-sustituidas recientemente discutidas permite observar que la tendencia de incorporación de metal en la estructura de la goetita es la siguiente:



Esto indica que en síntesis similares con concentraciones idénticas de Al, Mn y Co, el Al(III) es el que más fácilmente sustituye al Fe, seguido por el Mn y finalmente por el Co. Esto da una idea de la facilidad con que estos cationes pueden sustituir al Fe en las goetitas naturales.

^{*} Zenobi y col, trabajo a ser publicado

[†] Zenobi y col. comunicación personal

Este resultado es similar a datos reportados (8) donde se encontró que la máxima incorporación de Al en goetita fue de 12 / mol mol⁻¹ y la de Mn fue de 8,6 / mol mol⁻¹.

Tabla 4.9 Contenido molar / de Co y Al incorporados, tamaño promedio de las partículas y valores de área superficial específica de las Co,Al-goetitas

Muestra	GCo ₇ Al ₃		GCo ₄ Al ₄		GCo ₂ Al ₇	GAl ₁₁	GCo ₇	GSn ₀
μCo	7		4		2	0	7	-
μAl	3		4		7	11	0	
(/ mol mol ⁻¹)								
Anchura A (nm)	91		59		50	91	29	106
Longitud L (nm)	515		419		304	386	567	880
Relación L/A	5,6		7,1		6,1	4,2	19,5	8,3
/ fases	Goetita	CoFe ₂ O ₄	Goetita	CoFe ₂ O ₄	Goetita	Goetita	Goetita	Goetita
(g/100 muestra)*	90,11/	9,89/	93,5/	8,39/	100/	100/	100/	100/
ASE (m ² g ⁻¹)	38,24±0,2		43,15±0,2		36,38±0,2	26,39±0,1	109,45±0,2	36,6±2,6

μMe expresado como 100 x [Me]/[Me]+[Fe] (/ mol mol⁻¹). Los valores promedios de longitud y anchura de las partículas fueron obtenidos por medición de aproximadamente 50 partículas.

Se incluye la muestra GCo₇ y GSn₀ con fines comparativos.

*Datos de referencia Zenobi y col.

La Figura 4.8 muestra micrografías de SEM de las muestras GAl₁₁, GCo₄Al₄ y GCo₇ obtenidas a 100.000X.

La Tabla 4.9 muestra las dimensiones de las partículas y su relación longitud/anchura. Puede verse que esta relación disminuye a medida que aumenta la concentración de Al incorporado. Una comparación entre GAl₁₁ y GCo₇ muestra que la goetita de Co está formada por partículas mucho más largas y finas que la goetita de Al (GAl₁₁).

La Figura 4.8 muestra la morfología comparada de ambas muestras donde el aspecto de las agujas finas de GCo₇ (Figura 4.8, b)) se contrapone al de agujas achatadas de GAl₁₁ (Figura 4.8, a)).

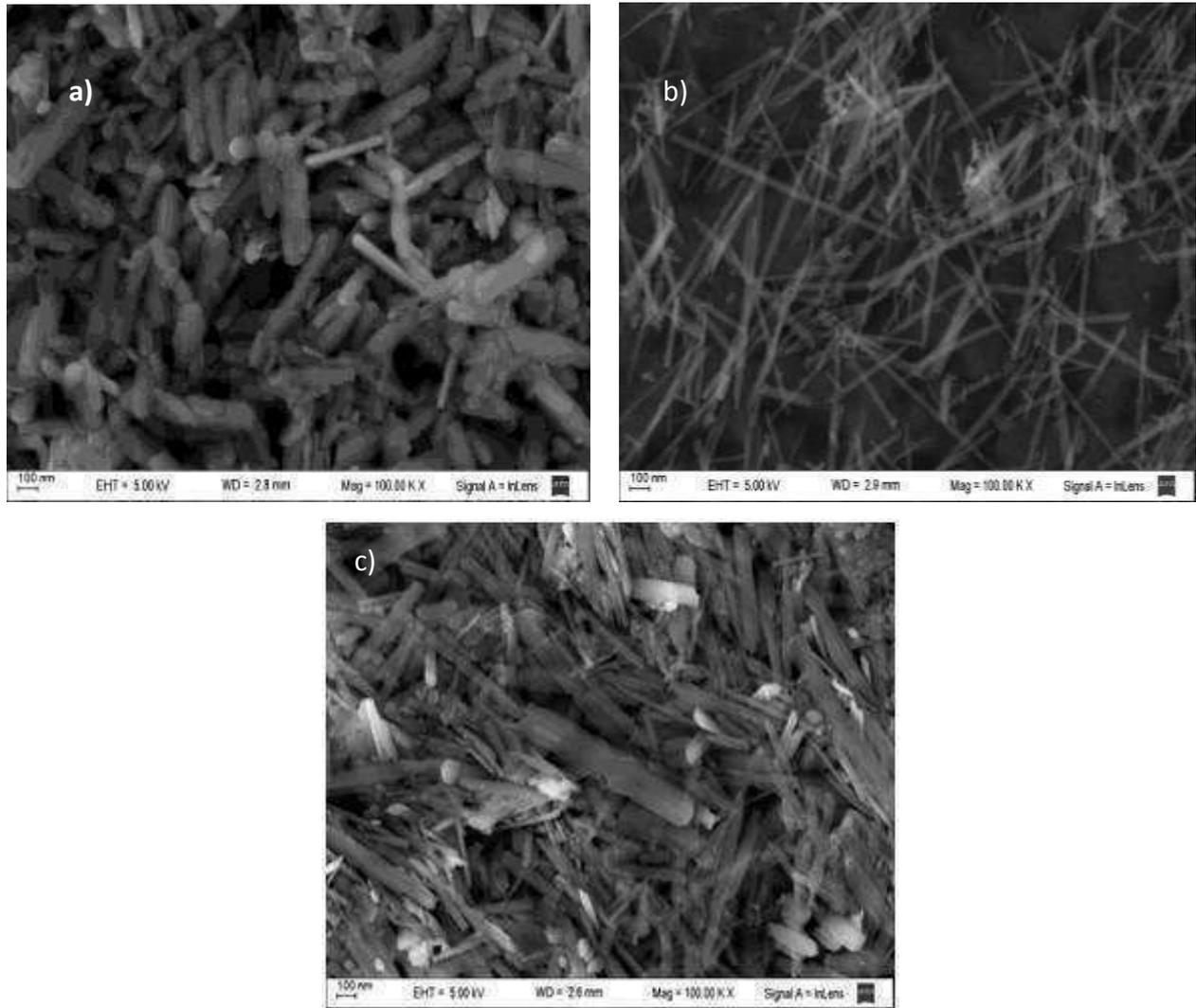


Figura 4.8 Micrografías SEM tomadas a 100.000X: a) GAl_{11} , b) GCo_7 y c) GCo_4Al_4

La muestra di-sustituida presenta diferentes tipos de partículas, algunas son alargadas y finas, otras son cortas y ensanchadas, otras presentan una morfología intermedia (Figura 4.8, c)).

Los valores de ASE, mostrados en la Tabla 4.9 indican que, contrariamente a lo que ocurre con el Co, la mono-sustitución de Fe por Al genera partículas con área superficial disminuida ($26,39 \pm 0,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). El valor de área superficial específica de las muestras doblemente sustituidas disminuye al aumentar la concentración del Al incorporado, siguiendo la secuencia:

$$\mathbf{GCo_7Al_3(38,24 \pm 0,2) > GCo_4Al_4(43,15 \pm 0,2) > GSn_0(36,60 \pm 2,6) > GCo_2Al_7(36,38 \pm 0,2) > GAl_{11}(26,39 \pm 0,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1})}$$

En esta serie de goetitas sustituidas se incluyó una muestra tri-sustituida con incorporación simultáneamente de Co, Al y Mn, con la siguiente composición: **GCo₂Al₃Mn₃***. La Tabla 4.10 muestra las dimensiones de estas partículas y su valor de área superficial específica. Se incluyen las muestras **GCo₇**, **GAl₁₁**, **GMn₁₀** y **GSn₀** con fines comparativos.

Durante la síntesis de este sólido las concentraciones nominales para cada uno de los metales fueron iguales y fijas a un valor de $4 / \text{mol mol}^{-1}$. A pesar que la concentración de partida fue la misma, la concentración con la que se incorporaron los cationes metálicos, indica que el Al y el Mn lo hicieron en iguales cantidades ($0,03 \text{ mol mol}^{-1}$) (ver Tabla 4.10) y la incorporación de Co fue menor ($0,02 \text{ mol mol}^{-1}$). Este resultado indica que la estructura de goetita accede más fácilmente a la sustitución por Al y Mn. En cambio, la sustitución por Co, es menor y como se vio anteriormente puede generar en presencia de Al, pequeños porcentajes de una nueva fase de ferrita de cobalto. La Figura 4.9 muestra micrografías de SEM de la muestra **GCo₂Al₃Mn₃** obtenidas a 100.000 y 200.000X.

* Zenobi y col, trabajo a ser publicado

Tabla 4.10 Contenido molar / de Co, Al y Mn incorporados, tamaño promedio de las partículas y valores de área superficial específica de varias goetitas

Muestra	GCo ₂ Al ₃ Mn ₃	GCo ₇	GAl ₁₁	GMn ₁₀	GSn ₀
μCo	2	7	0	0	-
μAl	3	0	11	0	-
μMn	3	0	0	10	-
(/ mol mol ⁻¹) ICPS					
Anchura A (nm)	80	29	91	61	106
Longitud L (nm)	643	567	386	884	880
Longitud/anchura	8,0	19,5	4,2	14,5	8,3
ASE (m ² g ⁻¹)	63,62±0,2	109,45±0,2	26,39±0,1	27,89±0,2	36,60±2,6

μMe expresado como 100 x [Me]/([Me]+[Fe]) (/ mol mol⁻¹). Los valores promedios de longitud y anchura de las partículas fueron obtenidos por medición de aproximadamente 50 partículas. Se presentan los resultados de la caracterización de GCo₇, GAl₁₁, GMn₁₀ y GSn₀ para fines comparativos.

Las partículas tienen morfología irregular. Son considerablemente anchas y largas presentando dimensiones promedio de 80-643 nm, donde los valores de anchura son cercanos a los obtenidos por la sustitución de Fe por Al. Por otro lado su considerable longitud (643 nm) puede ser adjudicada a la presencia de Mn que provoca partículas sumamente elongadas. El valor de la relación longitud/anchura en GCo₂Al₃Mn₃ (8,0) se encuentra entre los valores obtenidos para GAl₁₁ (4,2) y GMn₁₀ (14,5).

El valor del área superficial específica (63,62 m²g⁻¹) es alto y pone en evidencia la presencia de Co, que aunque es minoritario con respecto al Al y el Mn, determina un área superficial grande.

Los valores de ASE en la Tabla 4.10 siguen la secuencia:

$$\text{GCo}_7 (109,45\pm 0,2) > \text{GCo}_2\text{Al}_3\text{Mn}_3 (63,62\pm 0,2) > \text{GSn}_0 (36,60\pm 2,6) > \text{GMn}_{10} (27,89\pm 0,2) > \text{GAl}_{11} (26,39\pm 0,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1})$$

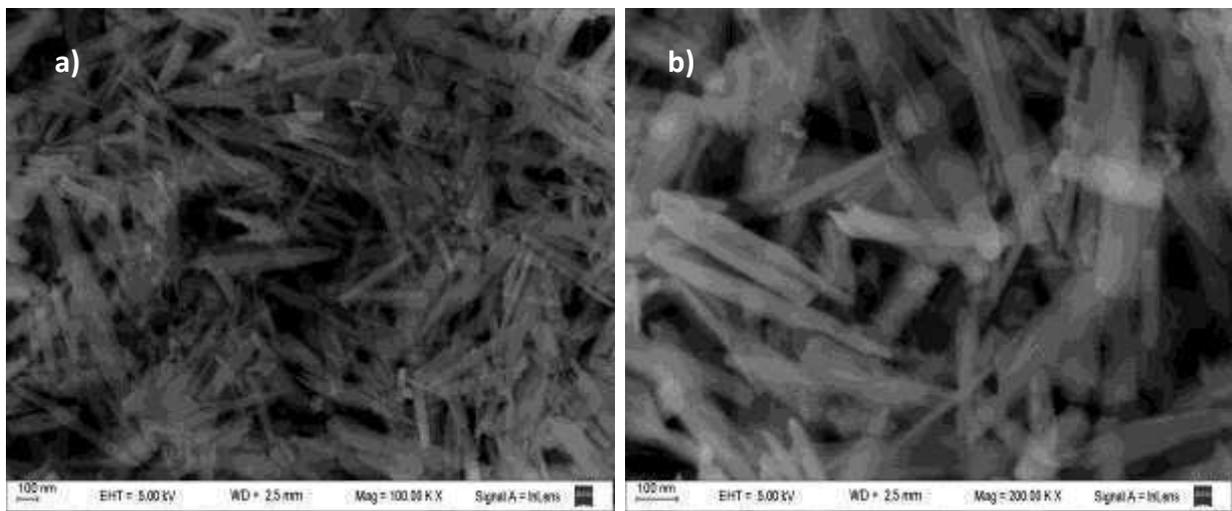


Figura 4.9 Micrografías SEM de la muestra $\text{GCo}_2\text{Al}_3\text{Mn}_3$. a) Imágen a 100.00X y b) imagen a 200.00X

La mono-sustitución de Fe por Co genera valores de ASE altos. Pero la inclusión de Al y Mn disminuye este valor significativamente. La muestra tri-sustituida a pesar de contener una concentración mayor de Al y Mn, exhibe un valor de ASE un 42% mayor que las respectivas muestras mono-sustituidas. Este aumento en el área superficial está asociado a la influencia de la baja pero importante cantidad de Co que ha sido incorporada al óxido.

4.3.5.2 Reactividad de Co,Al, Mn-goetitas en HCl 6,0 M a 45,00°C

La Figura 4.10 muestra los perfiles cinéticos para la serie de Co,Al-goetitas. Como en los casos anteriores, se muestran los valores de f_{Fe} en función del tiempo t (min). En la Tabla 4.11 se presentan los valores obtenidos de la aplicación del modelo de contracción geométrica bidimensional para las muestras correspondientes a esta serie. El modelado fue adecuado y los coeficientes de correlación (R^2) fueron cercanos a 1.

Los valores obtenidos de constante de velocidad k , siguen la secuencia:

$$\begin{aligned} GCo_7 (18,69 \times 10^{-3}) > GCo_7Al_3 (2,53 \times 10^{-3}) > GSn_0 (7,37 \times 10^{-3}) > \\ GCo_4Al_4 (2,08 \times 10^{-3}) > GCo_2Al_7 (1,18 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}) \end{aligned}$$

La muestra mono-sustituida con Co presenta la mayor velocidad de disolución. En las goetitas di-sustituidas, disminuye la velocidad a medida que disminuye la concentración de Co y aumenta la cantidad de Al incorporado a la estructura del óxido. En la muestra **GCo₄Al₄** ya se detecta el efecto retardador del Al.

La tendencia obtenida para las constantes de velocidad normalizadas por m^2 es:

$$\begin{aligned} GSn_0 (3,78 \times 10^{-8}) > GCo_7 (3,20 \times 10^{-8}) > GCo_4Al_4 (9,15 \times 10^{-9}) > GCo_7Al_3 (7,41 \times 10^{-9}) > \\ GCo_2Al_7 (6,22 \times 10^{-9} \text{ mol Fe s}^{-1} \text{ m}^{-2}) \end{aligned}$$

Esta última secuencia muestra que la superficie más reactiva es la de goetita pura, e indica que la sustitución de Fe por Al en las Co-goetitas estabiliza el sólido hacia la disolución, ya que ésta disminuye a medida que aumenta la concentración de Al. En

cambio, el reemplazo de Fe por Co desestabiliza la estructura de la goetita ya que cuando mayor es el contenido de este metal menor es la velocidad de disolución.

Tabla 4.11 Áreas superficiales específicas, coeficientes de correlación y constantes de velocidad de disolución para las Co,Al-goetitas

Muestras	ASE ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	k (min^{-1})*	R^2	k' ($\text{mol Fe s}^{-1} \text{m}^{-2}$)
GCo ₂ Al ₇	36,38±0,2	1,18x10 ⁻³	0,99	6,22x10 ⁻⁹
GCo ₄ Al ₄	43,15±0,2	2,08x10 ⁻³	0,99	9,15x10 ⁻⁹
GCo ₇ Al ₃	38,24±0,2	2,53x10 ⁻³	0,98	7,41x10 ⁻⁹
GCo ₇	109,45±0,2	18,69x10 ⁻³	0,99	3,20x10 ⁻⁸
GSn ₀	36,60±2,6	7,37x10 ⁻³	0,98	3,78x10 ⁻⁸

*Aplicación del modelo de contracción geométrica bidimensional, ecuación 4.1 $(1-(1-f)^{1/2})$

El orden detectado puede ser adjudicado a la reactividad de los sitios superficiales, que son más reactivos cuando la cantidad de Co en las capas exteriores de las partículas es mayor. En cambio cuando la sustitución de Co disminuye y aumenta la concentración de Al, quedan expuestos mayor número de sitios superficiales que son menos reactivos y en consecuencia la disolución disminuye.

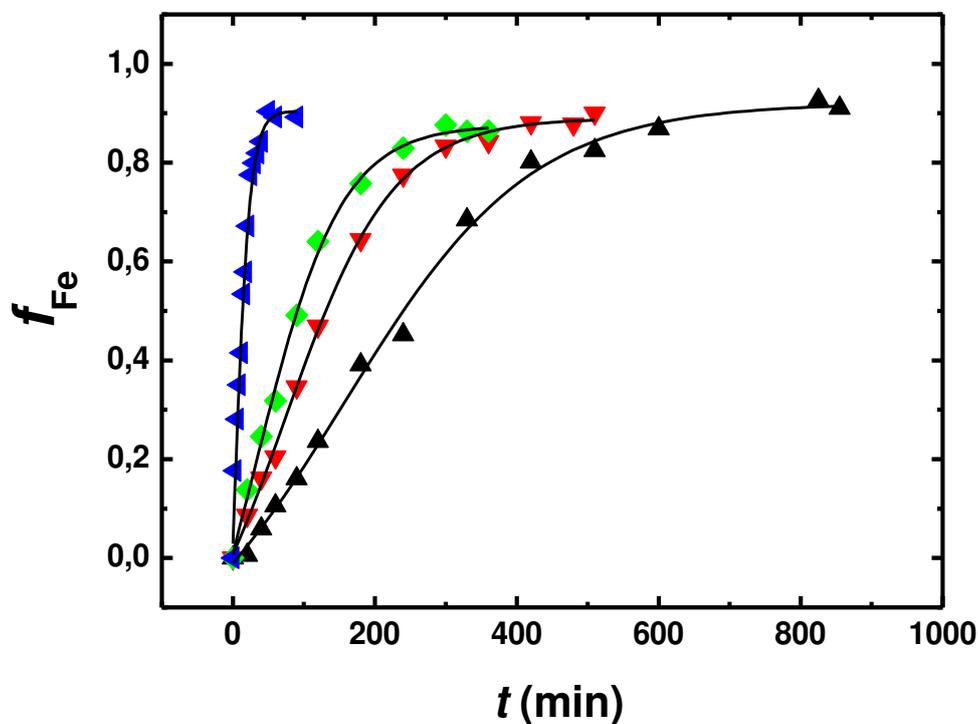


Figura 4.10 Curvas de f_{Fe} vs. t (min) en HCl 6,0 M y 45,00°C para las muestras: (\blacktriangle) GCo₂Al₇, (\blacklozenge) GCo₇Al₃, (\blacktriangleleft) GCo₇, (\blacktriangledown) GCo₄Al₄. Los datos en cada curva son valores promedio obtenidos de tres corridas cinéticas

El análisis de congruencia de la disolución realizado por Zenobi y *col.* de la muestra tri-sustituida indicó que el Co y el Mn se ubican en las capas más externas de las partículas y, que en cambio el Al tiende a ubicarse hacia el interior. Esto indicaría que al principio la disolución es más rápida y gradualmente se torna más lenta por exposición de los grupos con Al.

La Figura 4.11 muestra el perfil cinético para Co,Al,Mn-goetita. Como en los casos anteriores, se muestran los valores de f_{Fe} en función del tiempo t (min). La Tabla 4.12 presenta los valores obtenidos de la aplicación del modelo de contracción geométrica bidimensional. El ajuste por este modelo fue satisfactorio y el coeficiente de correlación (R^2) fue cercano a 1. Los modelos de contracción tridimensional y la ecuación de Kabai, no modelaron satisfactoriamente los datos experimentales.

Tabla 4.12 Áreas superficiales específicas, coeficientes de correlación y constantes de velocidad de disolución para las Co,Al,Mn-goetitas

Muestras	ASE ($m^2 g^{-1}$)	k (min^{-1})*	R^2	k' ($mol Fe s^{-1} m^{-2}$)
GCo ₂ Al ₃ Mn ₃	63,62±0,2	3,10x10 ⁻³	0,99	4,26x10 ⁻⁸
GCo ₇	109,45±0,2	18,69x10 ⁻³	0,99	3,20x10 ⁻⁸
GMn ₁₀	27,89±0,2	12,94x10 ⁻³	0,99	8,71x10 ⁻⁸
GSn ₀	36,60±2,6	7,37x10 ⁻³	0,98	3,78x10 ⁻⁸

*Aplicación del modelo de contracción geométrica bidimensional, ecuación 4.1 $(1-(1-f))^{1/2}$

El análisis de los resultados indica que la velocidad de disolución de la muestra tri-sustituida es menor a la de goetita pura, e incluso es menor que las de las muestras mono-sustituidas, GCo₇ y GMn₁₀. Cabe aclarar que el estudio cinético de GAl₁₁ no fue reportado.

Las constantes de velocidad k, siguen la secuencia,

$$GCo_2Al_3Mn_3 (3,1 \times 10^{-3}) < GSn_0 (7,37 \times 10^{-3}) < GMn_{10} (12,94 \times 10^{-3}) < GCo_7 (18,69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$$

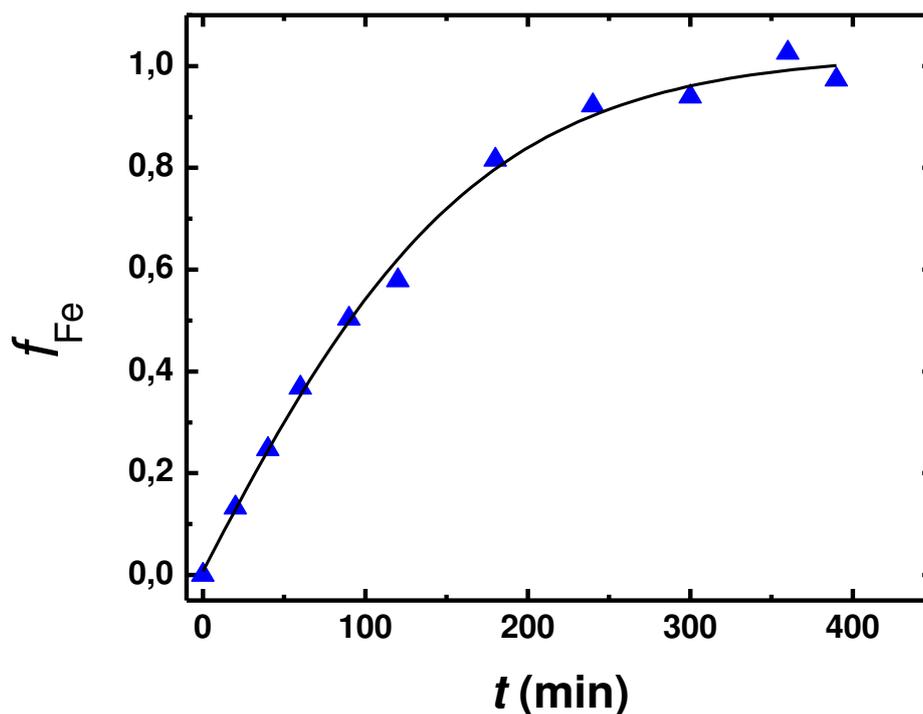


Figura 4.11 Curvas de f_{Fe} vs. t (min) en HCl 6,0 M y 45,00°C para las muestras: (▲) $\text{GCo}_2\text{Al}_3\text{Mn}_3$, Los datos en cada curva son valores promedio obtenidos de tres corridas cinéticas

La muestra tri-sustituida presenta la menor constante de velocidad, y se disuelve más lentamente que la goetita pura, y que las goetitas mono-sustituidas.

Las constantes de velocidad k' , normalizadas por área, siguen la secuencia,

$$\text{GMn}_{10} (8,71 \times 10^{-8}) > \text{GCo}_2\text{Al}_3\text{Mn}_3 (4,26 \times 10^{-8}) > \text{GSn}_0 (3,78 \times 10^{-8}) > \text{GCo}_7 (3,20 \times 10^{-8} \text{ mol Fe s}^{-1}\text{m}^{-2})$$

Los valores normalizados se invierten indicando que la reactividad superficial de la muestra tri-sustituida es intermedia. Salvo para la Mn-goetita, los valores de k' no difieren demasiado.

4.3.6 Serie VI, β -Cr-FeOOH: muestras Aka_0 y $\text{AkaCr}_{0,25}$

La akaganeíta (β -FeOOH) es un mineral poco común en la naturaleza, y este oxo(hidr)óxido es a menudo detectado, como producto de corrosión, sobre objetos de

hierro expuestos a cloruros contenidos en ambientes marinos (35, 36). Este óxido de hierro, al igual que la goetita, es susceptible a la sustitución de elementos extraños en la estructura cristalina, y estas sustituciones por lo general afectan, entre otros, los parámetros de la celda unitaria, la reactividad química, la cristalinidad y las propiedades superficiales (37). García y *col.* han sintetizado varias akaganeítas sustituidas con Al(III), Cr(III), Cu(II) y Ti(IV). Los autores informaron que el oxo(hidr)óxido formado solo presenta diferencias sutiles cristalográficas y en sus propiedades hiperfinas (38).

La disolución de goetitas en medio HCl se ha estudiado intensamente (7, 8, 13, 25, 39-41), en cambio los estudios de disolución de akaganeítas son escasos (42, 43). Sidhu y *col.* han reportado que la β -FeOOH se disuelve en medio HCl por un mecanismo similar al de goetita (43). Teniendo esto en cuenta se propuso dilucidar las diferencias del comportamiento de disolución de goetitas y akaganeítas. Ya que ambos oxo(hidr)óxidos pueden actuar como agentes adsorbentes de contaminantes, y que ambos pueden incorporar metales a su estructura, siendo señalados como remediadores ambientales, nos interesa conocer y comparar la estabilidad de ambos en solución.

Por lo tanto como punto final de este estudio de disolución, se presentan a continuación los resultados de la reactividad en HCl 6,08 M de dos muestras de akaganeítas del tipo somatoides (ver *Capítulo I*, página 16, Figura 1.11) sintetizadas por García y *col.* (38). Los sólidos corresponden a una muestra pura (**Aka₀**) y una sustituida con Cr (**AkaCr_{0,25}**). Debe tenerse en cuenta que, como se verá en el *Capítulo VII*, las sustituciones en goetitas se producen en un grado mucho mayor que en akaganeíta. En este Capítulo se presentan la caracterización morfológica y de área superficial de las muestras. En los *Capítulos VII* y *VIII* se presentan los resultados de una caracterización más profunda de los sólidos y los métodos de síntesis.

4.3.6.1 Análisis morfológico y área superficial específica

En la Figura 4.12 se muestran las micrografías tomadas a un aumento de 300.000X para las muestras **Aka₀** y **AkaCr_{0,25}**. Las partículas presentan una morfología

típica siendo alargadas y similares a “granos de arroz”. No se observa la formación de twins.

En la Figura 4.12 c) se presenta una micrografía tomada a 600.000X de la muestra **AkaCr_{0,25}**, donde puede observarse que las partículas están formadas por el apilamiento de sub-unidades menores.

En la Tabla 4.13 se presentan los resultados de la caracterización química, morfológica y de área superficial específica para las dos muestras correspondientes a esta serie. Se observa que la relación longitud/anchura aumenta con la incorporación de Cr a la estructura de akaganeíta, con un valor que va de 4,7 para **Aka₀** a 5,2 para **AkaCr_{0,25}**, dando lugar a la formación de partículas más anchas.

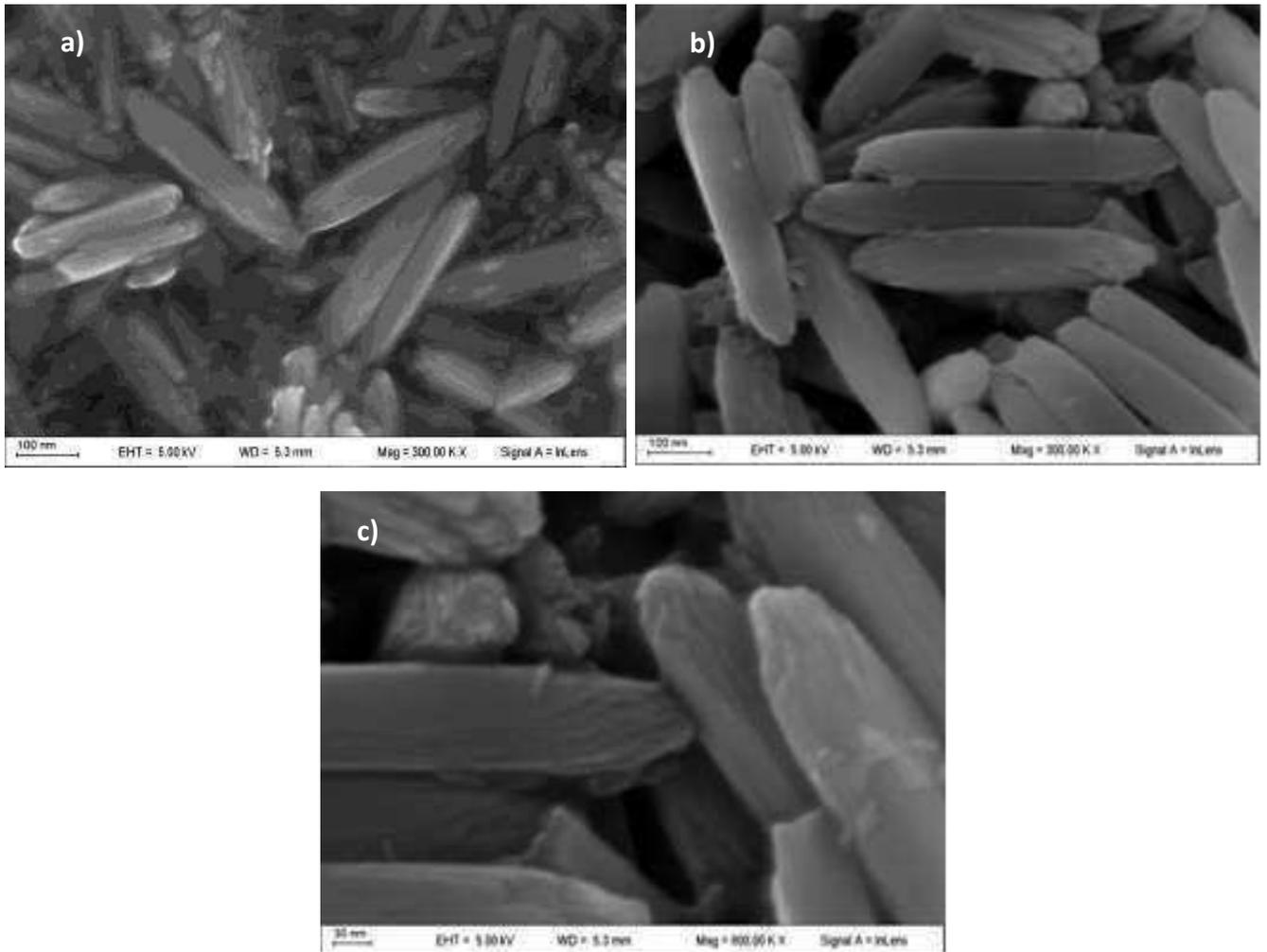


Figura 4.12 Micrografías a 300.000X: a) Aka_0 y b) $AkaCr_{0,25}$. Micrografía a 600.000X: c) $AkaCr_{0,25}$

El área superficial también varía y disminuye con la incorporación de Cr, donde:

$$Aka_0 (30,95 \pm 0,1) > AkaCr_{0,25} (23,53 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1})$$

García y *col.* detectaron solo una ligera disminución de los parámetros de celda a y b y una ligera expansión del parámetro de celda unidad c , esto fue adjudicado a la sustitución de Fe-por-Cr en la estructura (38).

Tabla 4.13 Contenido molar de Cr incorporado, tamaño promedio de las partículas y valores de área superficial específica de las akaganeítas

Muestra	Aka ₀	AkaCr _{0,25}
μCr	-	0,25
(✓ mol mol ⁻¹) EDS		
Anchura A (nm)	75,5	91,5
Longitud L (nm)	352,5	474,5
Longitud/anchura	4,7	5,2
ASE (m ² g ⁻¹)	30,95±0,1	23,53±0,1

μMe expresado como $100 \times [Me]/([Me]+[Fe])$ (✓ mol mol⁻¹). Los valores promedios de longitud y anchura de las partículas fueron obtenidos por medición de aproximadamente 50 partículas.

4.3.6.2 Reactividad de Cr-akaganeítas en HCl 6,08 M a 45,00°C

La Figura 4.13 muestra los perfiles cinéticos para las muestras **Aka₀** y **AkaCr_{0,25}**. Se muestran los valores de f_{Fe} en función del tiempo t (min).

Como puede observarse el perfil varía en la muestra con Cr incorporado. Se probaron las funciones habituales para modelar los datos encontrándose que el modelo de contracción bidimensional simula adecuadamente la muestra **Aka₀** mientras que el de contracción tridimensional interpreta mejor la muestra **AkaCr_{0,25}**.

Se observa que las cinéticas son rápidas, ya que se alcanza la disolución total alrededor de los 15 min para la muestra pura y 35 min para la muestra sustituida con Cr.

En el caso de las goetitas la disolución total más rápida se encontró para la Serie IV, las Co,Mn-goetitas, en aproximadamente 50 min.

El ajuste de los datos experimentales, por el modelo bidimensional para la akaganeíta pura presenta un índice de acuerdo ligeramente menor, en cambio para la muestra sustituida con Cr se encontró un buen coeficiente de correlación. Estos resultados son presentados en la Tabla 4.14.

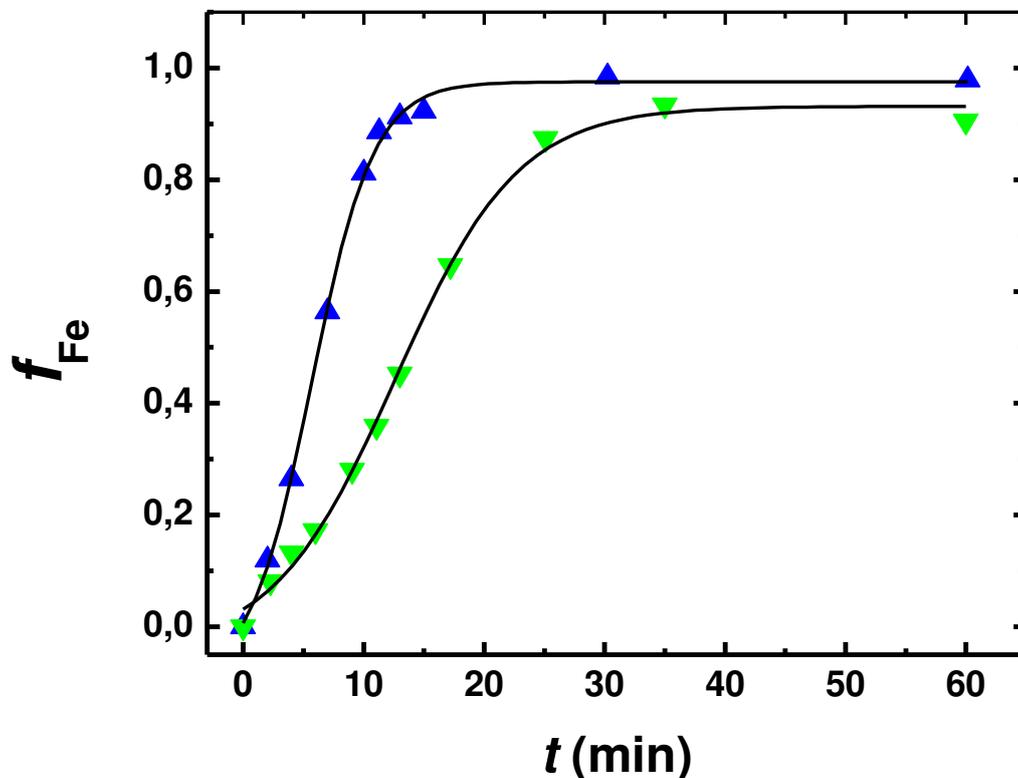


Figura 4.13 Curvas de f_{Fe} vs. t (min) en HCl 6,08 M y 45,00°C para las muestras: (▲) Aka_0 y (▼) $AkaCr_{0,25}$. Los datos en cada curva son valores promedio obtenidos de tres corridas cinéticas

Los valores de k siguen la secuencia:

$$Aka_0 (5,46 \times 10^{-2}) > AkaCr_{0,25} (1,59 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}) > GSn_0 (7,37 \times 10^{-3}) > GCr_{5-20} (2,37 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1})$$

Las akaganeítas se disuelven mucho más rápidamente que las goetitas y la incorporación de Cr disminuye la velocidad de disolución en ambas.

Tabla 4.14 Áreas superficiales específicas, coeficientes de correlación y constantes de velocidad de disolución para Aka₀ y AkaCr_{0,25}

Muestras	ASE (m ² g ⁻¹)	k (min ⁻¹)*	R ²	k' (mol Fe s ⁻¹ m ⁻²)
Aka ₀	30,95±0,1	5,46x10 ⁻²	0,95	3,31x10 ⁻⁷
AkaCr _{0,25}	23,53±0,1	1,59x10 ⁻²	0,99	9,41x10 ⁻⁸
GSn ₀	36,60±2,6	7,37x10 ⁻³	0,98	3,78x10 ⁻⁸
GCr ₅₋₂₀	14,72±1,3	2,37x10 ⁻⁴	0,97	3,03x10 ⁻⁹

*Aplicación del modelo de contracción geométrica bidimensional, ecuación 4.1 (1-(1-f)^{1/2})
Se agregaron a esta tabla, los resultados obtenidos para las muestras GSn₀ y GCr₅₋₂₀ a modo de comparación.

Las constantes normalizadas por área superficial (k') siguen la secuencia,

$$\text{Aka}_0 (3,31 \times 10^{-7}) > \text{AkaCr}_{0,25} (9,41 \times 10^{-8}) > \text{GSn}_0 (3,78 \times 10^{-8}) > \text{GCr}_{5-20} (3,03 \times 10^{-9} \text{ mol Fe s}^{-1} \text{ m}^{-2})$$

Los valores obtenidos indican que la akaganeíta pura presenta un valor de k' que supera en un orden de magnitud a la goetita pura. Este resultado está de acuerdo a lo encontrado por Sidhu y col., que encuentra que la tendencia de las velocidades de disolución es que la akaganeíta > goetita (43). En cuanto a las muestras Cr-sustituidas se observa que también difieren un orden de magnitud.

A pesar de las diferencias en las constantes de velocidad entre las akaganeítas y goetitas, el efecto presentado por la sustitución de Cr es el mismo. Se observa una disminución de la velocidad de disolución del sólido generado por la incorporación de Cr a la estructura del oxo(hidr)óxido.

Debe destacarse que las akaganeítas son menos resistentes que las goetitas a la disolución en medio ácido. Es decir fácilmente pueden liberar el metal retenido en su estructura. Este resultado debe ser considerado durante el estudio de las propiedades de retención de contaminantes, ya sea por inclusión o adsorción sobre akaganeítas.

4.4 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS GOETITAS MONO-, DI- y TRI-SUSTITUIDAS

Se realiza a continuación un análisis comparativo de las propiedades de analizadas. La observación morfológica permitió corroborar que, en general, la forma de las partículas a ser disueltas puede ser aproximada a un cilindro. No se detectaron partículas con otras morfologías, como ser estrellas, o con forma de letras X o Y. Las morfologías observadas confirmaron que el modelo de cilindro en contracción, utilizado para describir el comportamiento cinético, es adecuado en la gran mayoría de los casos.

Las áreas superficiales siguieron la siguiente secuencia:

$$\begin{aligned} & \text{GCo}_7 (109,45 \pm 0,2) > \text{GCo}_6\text{Mn}_2 (58,36 \pm 0,1) > \text{GSn}_{2,1} (54,90 \pm 1,7) > \text{GCo}_4\text{Al}_4 (43,15 \pm 0,2) > \\ & \text{GCo}_2\text{Mn}_8 (42,45 \pm 0,3) > \text{GCo}_7\text{Al}_3 (38,24 \pm 0,2) > \text{GSn}_0 (36,60 \pm 2,6) > \text{GCo}_2\text{Al}_7 (36,38 \pm 0,2) > \\ & \text{Aka}_0 (30,95 \pm 0,1) > \text{GMn}_{10} (27,89 \pm 0,2) > \text{GAl}_{11} (26,39 \pm 0,1) > \text{GAl}_{7,61} (25,34 \pm 0,2) > \\ & \text{GCr}_{11,2-145} (23,92 \pm 2,0) > \text{AkaCr}_{0,25} (23,53 \pm 0,1) > \text{GAl}_{3,78} (20,44 \pm 0,1) > \\ & \text{GCr}_7-20 (18,52 \pm 1,6) > \text{GSn}_{5,5} (17,18 \pm 5,5) > \text{GCr}_5-20 (14,72 \pm 1,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}) \end{aligned}$$

Esta secuencia se encuentra graficada en la Figura 4.14. Se puede observar que el valor de ASE varía desde 109,45 para **GCo₇** a 14,72 m²/g para **GCr₅-20**. Como se discutió anteriormente la incorporación de Co a la estructura de goetita provoca un aumento notable en los valores de ASE. En cambio la sustitución por Al o Cr provoca una disminución también muy marcada.

El modelado de los datos experimentales permitió obtener los valores de las constantes de velocidad de disolución k en min⁻¹ que presentan la siguiente tendencia:

$$\begin{aligned} & \text{Aka}_0 (5,46 \times 10^{-2}) > \text{GCo}_7 (18,69 \times 10^{-3}) > \text{GCo}_6\text{Mn}_2 (16,11 \times 10^{-3}) > \text{AkaCr}_{0,25} (1,59 \times 10^{-2}) > \\ & \text{GCo}_2\text{Mn}_8 (13,32 \times 10^{-3}) > \text{GMn}_{10} (12,94 \times 10^{-3}) > \text{GSn}_{2,1} (6,93 \times 10^{-3}) > \text{GAl}_{3,78} (4,58 \times 10^{-3}) > \\ & \text{GSn}_{5,5} (3,96 \times 10^{-3}) > \text{GCo}_2\text{Al}_3\text{Mn}_3 (3,1 \times 10^{-3}) > \text{GCo}_7\text{Al}_3 (2,53 \times 10^{-3}) > \text{GCo}_4\text{Al}_4 (2,08 \times 10^{-3}) > \\ & \text{GSn}_0 (7,37 \times 10^{-3}) > \text{GCo}_2\text{Al}_7 (1,18 \times 10^{-3}) > \text{GCr}_5-20 (2,37 \times 10^{-4}) > \text{GCr}_7-20 (1,16 \times 10^{-4}) > \\ & \text{GAl}_{7,61} (6,95 \times 10^{-4}) > \text{GCr}_{11,2-145} (9,00 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}) \end{aligned}$$

Los valores de las constantes de velocidad son representados en la Figura 4.15.

Puede observarse que las akaganeítas presentan constantes de velocidad k que superan los valores obtenidos para la mayoría de las muestras de goetitas. Dentro de estas últimas, solo **GCo₇**, **GCo₆Mn₂**, **GCo₂Mn₈** y **GMn₁₀** superan el valor de k (min^{-1}) obtenido para la muestra pura (**GSn₀**), es decir se disuelven más rápido. El resto de las muestras analizadas presentan valores de k menores con respecto a goetita pura.

Considerando los valores determinados de ASE y de k (min^{-1}), las k' normalizadas por m^2 , presentan la siguiente tendencia:

$$\begin{aligned} & \mathbf{Aka_0 (3,31 \times 10^{-7})} > \mathbf{AkaCr_{0,25} (9,41 \times 10^{-8})} > \mathbf{GMn_{10} (8,71 \times 10^{-8})} > \mathbf{GSn_{2,1} (7,70 \times 10^{-8})} > \\ & \mathbf{GCo_2Mn_8 (5,89 \times 10^{-8})} > \mathbf{GAl_{7,61} (5,49 \times 10^{-9})} > \mathbf{GCo_2Al_3Mn_3 (4,26 \times 10^{-8})} > \mathbf{GAl_{3,78} (4,26 \times 10^{-8})} > \\ & \mathbf{GSn_0 (3,78 \times 10^{-8})} > \mathbf{GCo_7 (3,20 \times 10^{-8})} > \mathbf{GSn_{5,5} (1,32 \times 10^{-8})} > \mathbf{GCo_4Al_4 (9,15 \times 10^{-9})} > \\ & \mathbf{GCo_7Al_3 (7,41 \times 10^{-9})} > \mathbf{GCo_6Mn_2 (5,17 \times 10^{-8})} > \mathbf{GCo_2Al_7 (6,22 \times 10^{-9})} > \mathbf{GCr_5-20 (3,03 \times 10^{-9})} > \\ & \mathbf{GCr_7-20 (1,18 \times 10^{-9})} > \mathbf{GCr_{11,2}-145 (7,09 \times 10^{-10} \text{ mol Fe s}^{-1} \text{ m}^{-2})} \end{aligned}$$

Estos últimos datos que son representados en la Figura 4.16.

La Figura 4.16 muestra la alta reactividad de la akaganeíta pura, y su brusca caída con la incorporación de Cr. A continuación se encuentra la goetita de Mn que es la más reactiva, seguida por la Sn-goetita que presenta vacancias. Estos valores caen con la incorporación de Co y Al, hasta llegar a las Cr-goetitas más envejecidas y con mayor concentración de Cr.

La goetita pura (**GSn₀**) presenta un comportamiento que tiende hacia el extremo inferior de k' , revelando que algunas sustituciones con cationes potencialmente tóxicos pueden estabilizarla o labilizarla en medio ácido. Este resultado, es relevante ya que debe tenerse en cuenta en aplicaciones como remediador, que algunos metales pueden ser liberados al medio circundante fácilmente en condiciones de extrema acidez y a una temperatura de 45,00°C.

Por todo lo mencionado anteriormente, podemos decir las goetitas son buenos materiales para la retención de contaminantes potencialmente tóxicos. Particularmente Cr. En el caso de las akaganeítas, se ve que la Cr-sustitución limita su solubilidad, pero este estudio es insuficiente para sacar tendencias más generales.

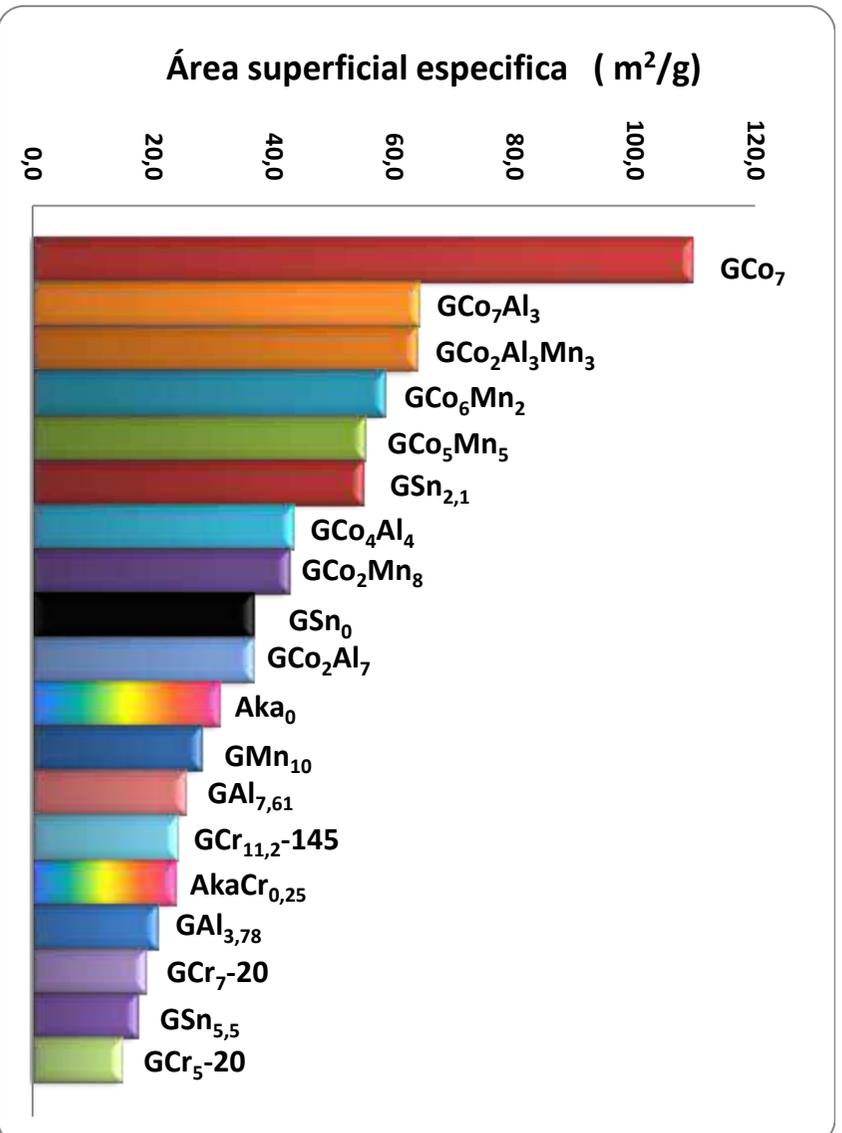


Figura 4.14 Áreas superficiales específicas de todas las series de goetitas estudiadas

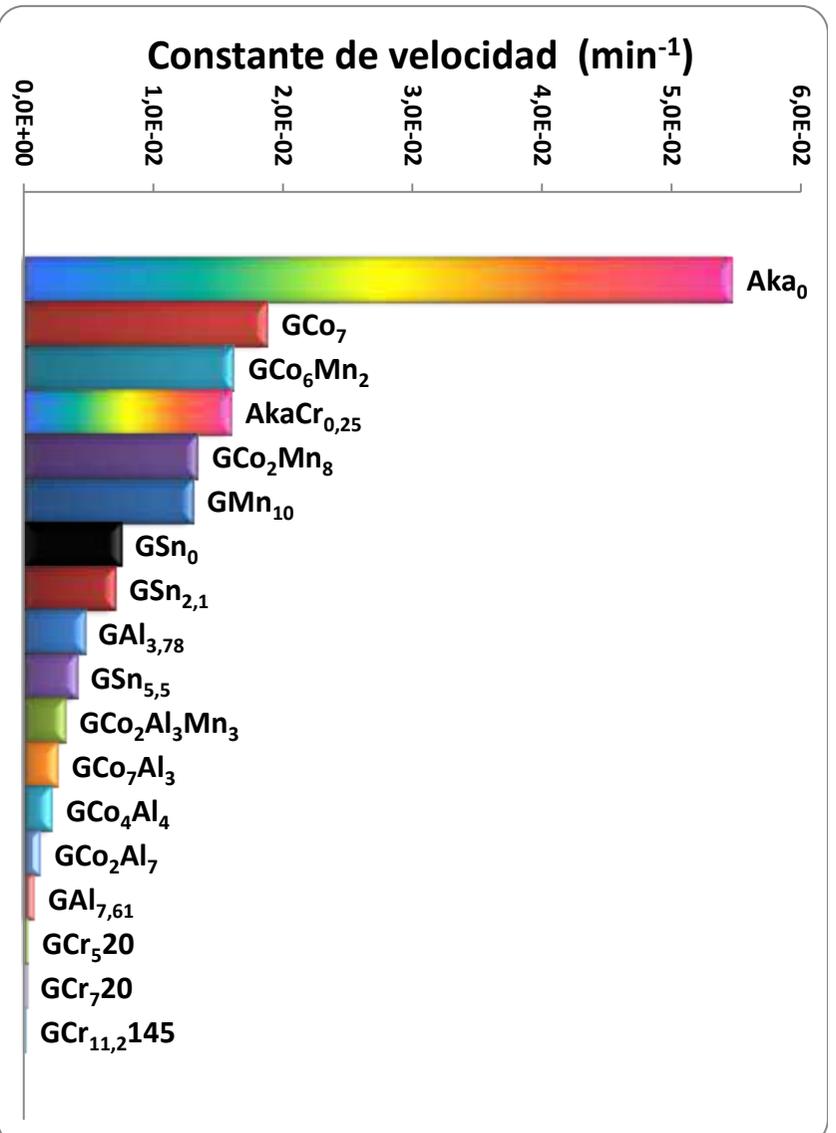


Figura 4.15 Velocidades de disolución en min⁻¹ de todas las muestras estudiadas en HCl 6,08 y 6,00 M a 45,00°C

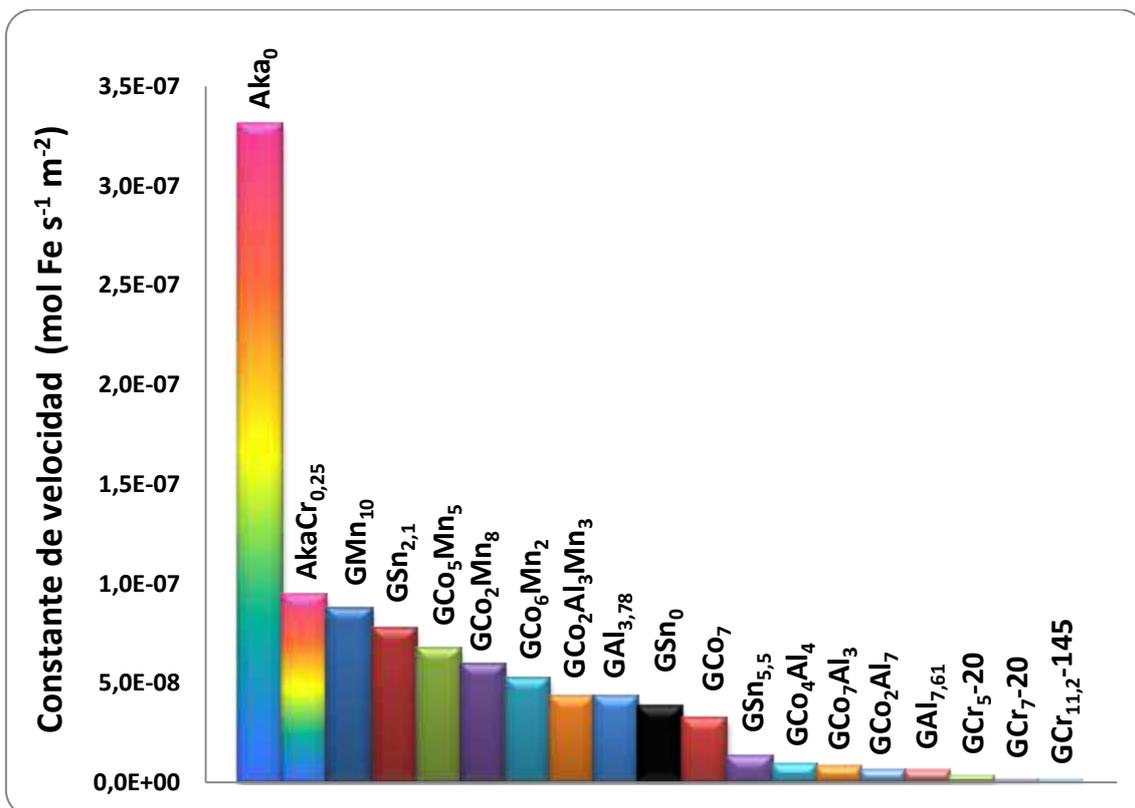


Figura 4.16 Velocidades de disolución normalizada por m² de todas las muestras estudiadas en HCl ≈6,08 y 6,00 M a 45,00°C

4.5 CONCLUSIONES GENERALES

- ★ La retención estructural de contaminantes metálicos por goetitas y akaganeítas provoca modificaciones en su estructura, morfología y área superficial específica.
- ★ La incorporación de los metales estudiados tiene diferentes efectos sobre la morfología de las partículas de goetitas:
 - El aumento en la incorporación de Cr incrementa la relación entre las dimensiones de las partículas. Lo mismo ocurre para el área superficial específica.
 - Cantidades crecientes de Al disminuyen la relación longitud/anchura y provocan un aumento en los valores de área superficial específica obtenidos.
 - Incorporaciones progresivas de Sn disminuyen las dimensiones de las partículas. Con una sustitución del 2,1 / se logra un aumento en el área superficial específica y con una sustitución del 5,5 / mol mol⁻¹, disminuye con respecto a la muestra pura.
 - Para las sustituciones de Co, Al y Mn se determinó que el Co y el Mn aumentan la relación entre la longitud/anchura de las partículas y el Al la disminuye con respecto a la muestra de goetita pura.
 - El área superficial específica aumenta notablemente por el reemplazo parcial de Fe por Co, en cambio no varía mucho para la sustitución por Al y Mn.
 - En el caso de las sustituciones múltiples de Co+Al y Co+Mn, se determinó que a medida que disminuye la sustitución por Co y aumenta la de Al o Mn, las dimensiones y el área superficial de las partículas disminuye tendiendo a los valores obtenidos para la mono-sustitución por Al o Mn. La muestra tri-sustituida presentó un comportamiento intermedio.
- ★ Los resultados del estudio de disolución en medio ácido y a temperatura de 45,00°C fueron modelados con éxito en la mayoría de los casos por el modelo de contracción bidimensional, obteniéndose coeficientes de correlación cercanos a 1.

- ★ El ajuste de los datos experimentales de disolución para la muestra $\text{AkaCr}_{0,25}$, fue exitoso utilizando el modelo de contracción esférica o modelo tridimensional.
- ★ Las curvas presentadas en la mayoría de las series de muestras estudiadas fue del tipo desaceleratorias.
- ★ La sustitución de Mn favorece la disolución del óxido, alcanzando la mayor velocidad de disolución con respecto a las demás muestras.
- ★ En las muestras di-sustituidas con Co y Mn, prevalece el efecto del Mn que genera altas velocidades de disolución alta. Esto también se observa para la muestra tri-sustituida.
- ★ Pequeñas incorporaciones de Sn, Al y Co (2,1; 3,78 y 7 / mol mol^{-1} respectivamente) provocan una disolución mayor con respecto a la goetita pura.
- ★ Cuando la incorporación de Sn (5,5 / mol mol^{-1}) la velocidad es igual a la lograda para la muestra pura.
- ★ Cuando la incorporación de Al aumenta (7,61 / mol mol^{-1}), la velocidad disminuye con respecto a la pura. Esto indica que la presencia de Al en la estructura del óxido disminuye la reactividad superficial del óxido. Este efecto es observado también en las muestras di-sustituidas con Co y Al, donde el incremento en la cantidad de Al incorporado, disminuye notoriamente la velocidad de disolución.
- ★ Por último, el reemplazo parcial de Cr por Fe, disminuye drásticamente la reactividad superficial de la goetita. Este efecto se acentúa con mayores incorporaciones del metal y el tiempo de envejecimiento.

4.6 BIBLIOGRAFÍA

1. U. Schwertmann, R. M. Cornell, en *Iron Oxides in the Laboratory*. Wiley-VCH Verlag GmbH pp. i-xviii. (2007).
2. J. Bundschuh, A. Pérez Carrera, M. Litter, Buenos Aires: CYTED, 5 (2008).
3. U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: preparation and characterization*. Wiley-VCH, Weinheim (2000).
4. A.L. Larralde, C.P. Ramos, B. Arcondo, A.E. Tufo, C. Saragovi, E.E. Sileo, *Materials Chemistry and Physics* **133**, 735 (2012).
5. U. Schwertmann, E. Murad, *Clays and Clay Minerals* **31**, 277 (1983).
6. E. Sileo, P. Solís, C. Paiva-Santos, *Powder Diffraction* **18**, 50 (2003).
7. M. Alvarez, E. E. Sileo, E. H. Rueda, *American Mineralogist* **93**, 584 (2008).
8. M. Alvarez, E. H. Rueda, E. E. Sileo, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 1009 (2007).
9. J. Manjanna, G. Venkateswaran, B. Sherigara, P. Nayak, *Hydrometallurgy* **60**, 155 (2001).
10. D. Suter, C. Siffert, B. Sulzberger, W. Stumm, *Naturwissenschaften* **75**, 571 (1988).
11. A. J. Frierdich, J. G. Catalano, *Environmental Science & Technology* **46**, 1519 (2012).
12. A. J. Frierdich, M. M. Scherer, J. E. Bachman, M. H. Engelhard, B. W. Rapponotti, J. G. Catalano, *Environmental Science & Technology* **46**, 10031 (2012).
13. R. Cornell, A. Posner, J. Quirk, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **36**, 1937 (1974).
14. D. L. Leussing, L. Newman, *Journal of the American Chemical Society* **78**, 552 (1956).
15. F. J. Berry, O. Helgason, A. Bohórquez, J. F. Marco, J. McManus, A. E. Moore, S. Mørup, P. G. Wynn, *J. Mater. Chem.* **10**, 1643 (2000).
16. B. Singh, R. Gilkes, *Journal of Soil Science* **43**, 77 (1992).
17. F. Trolard, G. Bourrie, E. Jeanroy, A. J. Herbillon, H. Martin, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1285 (1995).
18. R. A. Berner, *Rev. Mineral. United States* **8** 111-134 (1981)
19. L. L. Stillings, S. L. Brantley, M. L. Machesky, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1473 (1995).
20. P.-K. F. Chin, G. L. Mills, *Chemical Geology* **90**, 307 (1991).
21. J. Kabai, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae* **78**, 57 (1973).
22. H. Rietveld, *Acta Crystallographyca* **21**, A228 (1966).
23. M. D. Abràmoff, P. J. Magalhães, S. J. Ram, *Biophotonics International* **11**, 36 (2004).
24. E. E. Sileo, A. Y. Ramos, G. E. Magaz, M. A. Blesa, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 3053 (2004).
25. U. Schwertmann, *Clay Minerals* **19**, 9 (1984).
26. P. Huang, M. Wang, N. Kämpf, D. Schulze, J. Dixon, *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, 261 (2002).
27. Y. Masue, R. H. Loeppert, T. A. Kramer, *Environmental Science & Technology* **41**, 837 (2007).

28. N. Bousserhine, U. Gasser, E. Jeanroy, J. Berthelin, *Geomicrobiology Journal* **16**, 245 (1999).
29. J. Torrent, U. Schwertmann, V. Barron, *Clay Minerals* **22**, 329 (1987).
30. R. Kühnel, H. Roorda, J. Steensma, *Bull. BRGM II* **3**, 191 (1978).
31. E. Cardoso Fonseca, H. Martin, *Journal of Geochemical Exploration* **26**, 231 (1986).
32. F. Trolard, Y. Tardy, *Clay Minerals* **24**, 1 (1989).
33. R. Cornell, *Clay Minerals* **26**, 427 (1991).
34. N. Kaur, B. Singh, M. Gräfe, B. J. Kennedy, in *The 18th World Congress of Soil Science* (2006).
35. A. Doménech, M. Lastras, F. Rodríguez, L. Osete, *Microchemical Journal*, (2012).
36. C. Rémazeilles, P. Refait, *Corrosion Science* **49**, 844 (2007).
37. T. Ishikawa, M. Kumagai, A. Yasukawa, K. Kandori, *Corrosion* **57**, 346 (2001).
38. K. García, C. Barrero, A. Morales, J. Greneche, *Materials Chemistry and Physics* **112**, 120 (2008).
39. R. Cornell, A. Posner, J. Quirk, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **38**, 563 (1976).
40. R. M. Cornell, A. N. Posner, J. P. Quirk, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* **25**, 701 (1975).
41. R. Lim-Nunez, R. Gilkes, in *Proceedings of the International Clay Conference*. pp. 197-204. (1985).
42. R. Cornell, R. Giovanoli, *Clays and Clay Minerals* **36**, 385 (1988).
43. P. Sidhu, R. Gilkes, R. Cornell, A. Posner, J. Quirk, *Clays and Clay Minerals* **29**, 269 (1981).

SECCIÓN II

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE As(V) SOBRE OXO(HIDR)ÓXIDOS DE HIERRO PUROS Y SUSTITUIDOS



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE As(V) SOBRE OXO(HIDR)ÓXIDOS DE HIERRO PUROS Y SUSTITUIDOS

Objetivos generales:

- Esta sección está dedicada al estudio de las propiedades de adsorción de As(V) de varios óxidos de hierro puros y sustituidos. Se pretende determinar cómo se ven influenciadas las propiedades superficiales de adsorción de varias goetitas y akaganeítas puras y sustituidas. Se analizará que óxidos posee propiedades de adsorción más eficientes para la remoción de arseniato, indagando sobre la influencia de la sustitución de metales extraños en su estructura. En el **CAPÍTULO V** se presentaran las **Generalidades sobre la adsorción de As(V) sobre oxo(hidr)óxidos de hierro.**

Objetivos específicos:

CAPÍTULO VI: Adsorción de As(V) sobre Al-goetitas

- Estudiar de las propiedades de adsorción de una serie de goetitas puras y sustituidas con aluminio.
- Determinar la influencia del sustituyente, del pH de reacción y de la concentración inicial de adsorbato.
- Examinar varios modelos cinéticos y encontrar el que mejor represente el comportamiento de adsorción.

CAPÍTULO VII: Adsorción de As(V) sobre goetitas y akaganeítas puras y sustituidas

- Estudiar las propiedades de adsorción de As(V) sobre una series de goetitas y akaganeítas puras y sustituidas.
- Determinar el efecto del sustituyente sobre las propiedades de adsorción.
- Comparar la capacidad de remoción de arseniato por goetitas y akaganeítas.

CAPÍTULO V

GENERALIDADES SOBRE LA ADSORCIÓN DE $As(V)$ SOBRE OXO(HIDR)ÓXIDOS DE HIERRO



5.1 GENERALIDADES

El agua es un recurso estratégico, multifuncional y escaso, y su fácil acceso la convierte en un factor decisivo de la calidad de vida. Tanto la disponibilidad de agua de calidad como la conservación de los recursos hídricos son temas relevantes en la actualidad. En el año 2010, la Asamblea General de las Naciones Unidas reconoció explícitamente el derecho humano al agua y al saneamiento, reafirmando que un agua potable limpia y el saneamiento son esenciales para la realización de todos los derechos humanos (1).

El arsénico es uno de los contaminantes más nocivos de las aguas naturales, y estudios epidemiológicos muestran que los riesgos potenciales para la salud, que surgen de la exposición al arsénico natural en agua de consumo, son graves. Es por esto que la problemática de la contaminación con arsénico se ha vuelto uno de los temas de interés creciente en el último decenio, ya que el arsénico está presente en elevadas concentraciones en extensas regiones del mundo (2).

Las fuentes naturales comunes de As son las rocas volcánicas, específicamente los productos de erosión y cenizas, rocas sedimentarias marinas, depósitos minerales hidrotermales y las aguas geotermales asociadas, así como combustibles fósiles, incluyendo carbón y petróleo. La contaminación con arsénico puede provenir de fuentes naturales y de aportes que provienen de la actividad ocasionada por el hombre. Algunas de las fuentes antropogénicas se deben al uso de compuestos de arsénico, utilizados como insecticidas o herbicidas para cultivos, a su uso como fungicida en el tratamiento de maderas, como subproducto en la fundición de algunos metales, en la combustión del coke, y en la industria de semiconductores (1).

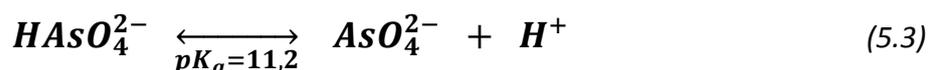
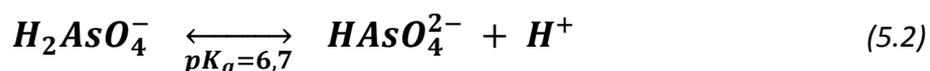
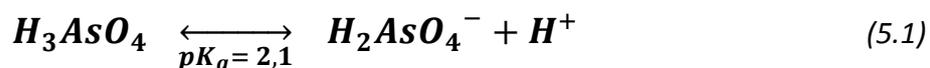
El As es un “veneno invisible” ya que no se lo puede detectar por el olor, el color ni el sabor. El elemento es absorbido por vía sanguínea acumulándose preferentemente en pulmones, hígado, riñones, piel, dientes, pelos y uñas. Los efectos en humanos que han sido expuestos a la ingesta crónica de agua con elevadas concentraciones de arsénico inorgánico, pueden ser múltiples y se agrupan bajo la enfermedad crónica denominada hidroarsenicismo crónico regional endémico

(HACRE). El HACRE se manifiesta principalmente por alteraciones dermatológicas como melanodermia, leucodermia y/o queratosis palmoplantar (3).

La guía de la Organización Mundial de la Salud fijó un valor máximo de 10 ppb (0,01 mg/L) al contenido de As en aguas de consumo. Este valor guía ha sido adoptado por el Código Alimentario Argentina (CAA) para aguas potables y de consumo. La diseminación de HACRE en la población, ocurre a nivel mundial, lo cual ha llevado a que los países se preocupen por cuantificar el As en sus aguas subterráneas, superficiales y de consumo, con el fin poseer una distribución geográfica del contaminante. Esta decisión hizo visible la problemática de la contaminación por As en las aguas de consumo desatando el alerta en las poblaciones que residen en zonas altamente contaminadas (4).

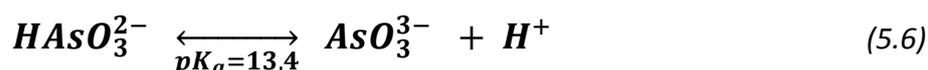
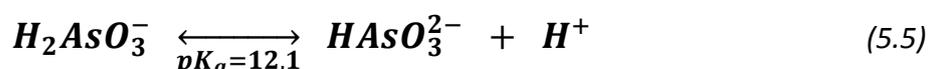
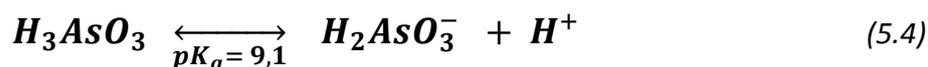
5.2 QUÍMICA Y DISTRIBUCIÓN DEL ARSÉNICO

En aguas naturales, el As se encuentra en general como especie disuelta, formando oxoaniones. Los estados de oxidación que predominan son As(III) y As(V) y, con menor frecuencia, As(0) y As(-III). En la Figura 5.1 (a) se presenta el diagrama de especiación del ion arseniato (AsO_4^{3-}). Los correspondientes equilibrios en solución acuosa se muestran en las ecuaciones 5.1, 5.2 y 5.3:



A los valores de pH de las aguas naturales la especie predominante es la forma $H_2AsO_4^-$. Las demás especies ocurren a pH altos o bajos, lo cual es poco común en las aguas subterráneas.

La Figura 5.1 (b) muestra el diagrama de especiación del ion arsenito (AsO_3^{3-}). Los correspondientes equilibrios en solución acuosa se muestran en las ecuaciones 5.4, 5.5 y 5.6 (5).



En términos generales, bajo condiciones oxidantes, el As(V) predomina sobre el As(III), encontrándose fundamentalmente como $H_2AsO_4^-$ a valores de pH menores a 6,9, mientras que a valores de pH mayores la especie dominante es $HAsO_4^{2-}$.

En condiciones de extrema acidez, la especie predominante es $H_3AsO_4^-$, mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie predominante será AsO_4^{3-} . En condiciones reductoras, a pH inferior a 9,2 predominará la especie neutra (Figura 5.2) (1).

El estado de oxidación del As y, por lo tanto, su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH (Figura 5.2). Tanto el As(V) como el As(III) son móviles en el medio, aunque este último es el estado de mayor movilidad y toxicidad (1). El As(V) es el estado arsenical más difundido en el medio ambiente, y el estado de oxidación mayoritario en agua y suelos (Figura 5.2).

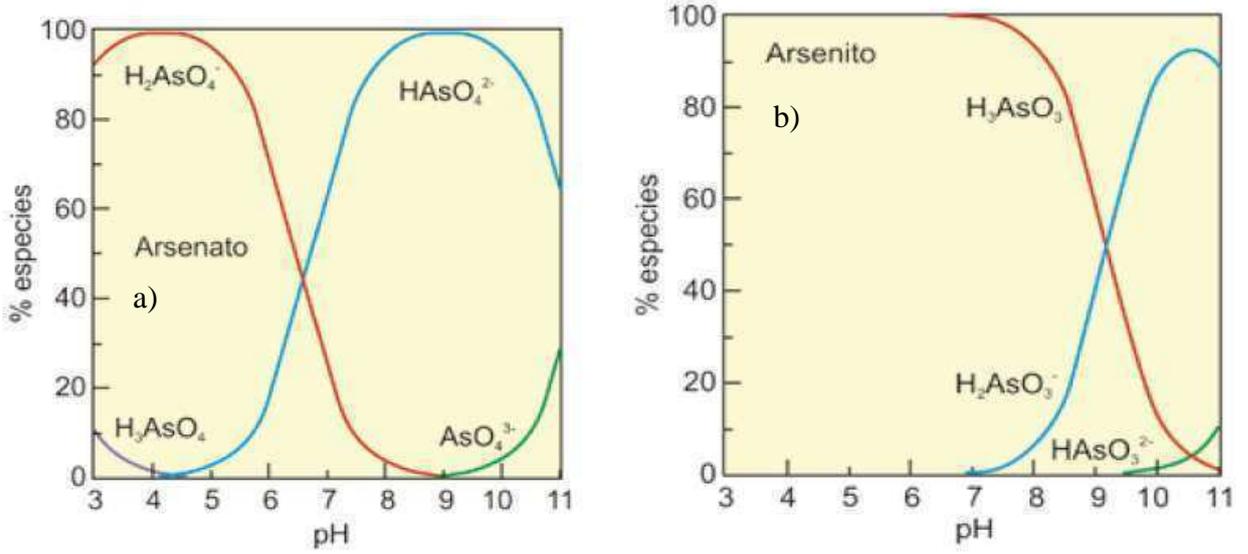


Figura 5.1 a) Especies de As(III) en función del pH. b) Especies de As(V) en función del pH.

El As(III) es la forma inorgánica reducida y está presente en forma minoritaria en aguas, suelos y seres vivos.

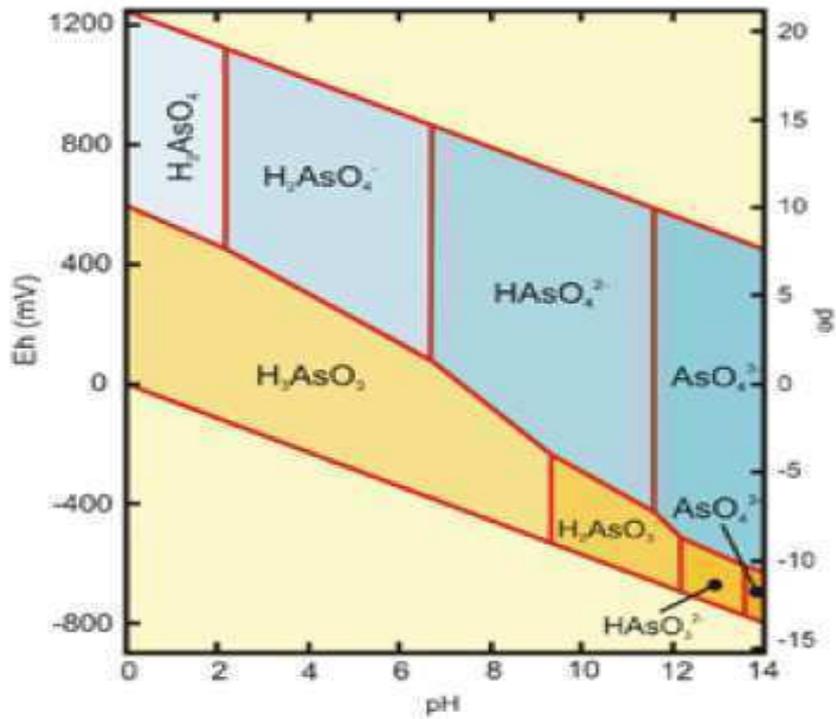


Figura 5.2 Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O

5.3 MECANISMOS DE INCORPORACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS

A pesar que los contenidos de As en la geósfera son usualmente pequeños, éste puede ser liberado por procesos de desorción o disolución y puede elevar significativamente la concentración de arsénico en el agua. Sin embargo para alcanzar altas concentraciones el As liberado tiene que permanecer en el agua, es decir no tiene que ser transportado ni transferido a otro medio. En esto radica la diferencia fundamental entre los sistemas abiertos y cerrados (6).

Las aguas superficiales son sistemas abiertos donde los factores ambientales están continuamente variando; en contraste, las aguas subterráneas se pueden considerar, en la mayoría de los casos, como sistemas semicerrados, donde las condiciones pueden variar, de forma discontinua en el tiempo, permitiendo que el sistema solución-fase sólida pueda reequilibrarse (7). Por estos motivos la presencia de As en altas concentraciones relativas en general se encuentra en acuíferos cerrados.

En la República Argentina hay varios sistemas abiertos que contienen As, entre ellos pueden mencionarse los que se encuentran en el antiplano y en la Puna. Por ejemplo las aguas superficiales de la laguna de Pozuelos (Jujuy) presentan una concentración de As de 50 µg/L (0,05 mg/L), que desagua en una cuenca mayor, el río San Antonio de los Cobres. Este valor es duplicado por el encontrado en la cuenca del río Salí, en la llanura tucumana ([As] > 100µg/L (0,1 mg/L)) (1).

El origen del As en las zonas cordilleranas ha sido adjudicado al vulcanismo e hidrotermalismo y la presencia de As en aguas subterráneas (sistema semi-cerrado) es adjudicada principalmente al transporte producido por actividad volcánica en la cordillera de los Andes, y/o a través de la lixiviación de rocas extrusivas; este As es luego incorporado a los ríos mediante las precipitaciones y deshielo (1).

La llanura chaco-pampeana argentina presenta una región extensa, de escala continental (1×10^6 Km²), afectada por procesos de erosión y sedimentación vinculados a cambios paleoclimáticos del Cuaternario y particularmente del Holoceno, los que han influido en el modelado de las cuencas y en los regímenes hídricos donde el metaloide se encuentra en un intervalo de concentración de < 1 – 5,300 µg/L (7, 8).

En la Figura 5.3 se observa la distribución geográfica en Argentina de las aguas subterráneas contaminadas por As. El límite impuesto por la OMS y el CAA, para el As en aguas de consumo es de 0,01 mg/L, sin embargo la figura muestra que en la mayoría de los acuíferos estudiados los datos medidos superan este valor.

Esta región presenta un predominio de condiciones oxidantes, donde la mayor parte del arsénico en el agua se encuentra como As(V), y donde los valores de pH se encuentran entre 7 y 8,7. Las aguas presentan concentraciones bajas de Fe, y Mn y alta salinidad.

5.3.1 Movilización natural de As

La movilización natural del As proviene principalmente de la meteorización de minerales, actividad biológica, y emisiones volcánicas. Los principales mecanismos geoquímicos de liberación y movilización de arsénico en aguas naturales son (7, 9):

- ❖ **Oxidación de sulfuros:** este es un mecanismo importante en áreas mineras con abundancia de sulfuros y es la principal causa de movilización de As de origen natural. La oxidación de sulfuros genera acidez en el medio ambiente y libera arsénico y sulfatos. La acidez es causada por la oxidación de Fe^{2+} , hidrólisis y precipitación de óxidos férricos o schwertmanita. Estos minerales secundarios son capaces de adsorber As liberado en el proceso, reduciendo la concentración del metaloide disuelto y eventualmente inducir a la formación de $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$. Esta re-adsorción de arsénico en el óxido, puede llegar al 90% del arsénico disuelto, y provoca que este mecanismo de movilización no sea eficiente para la movilización de arsénico.

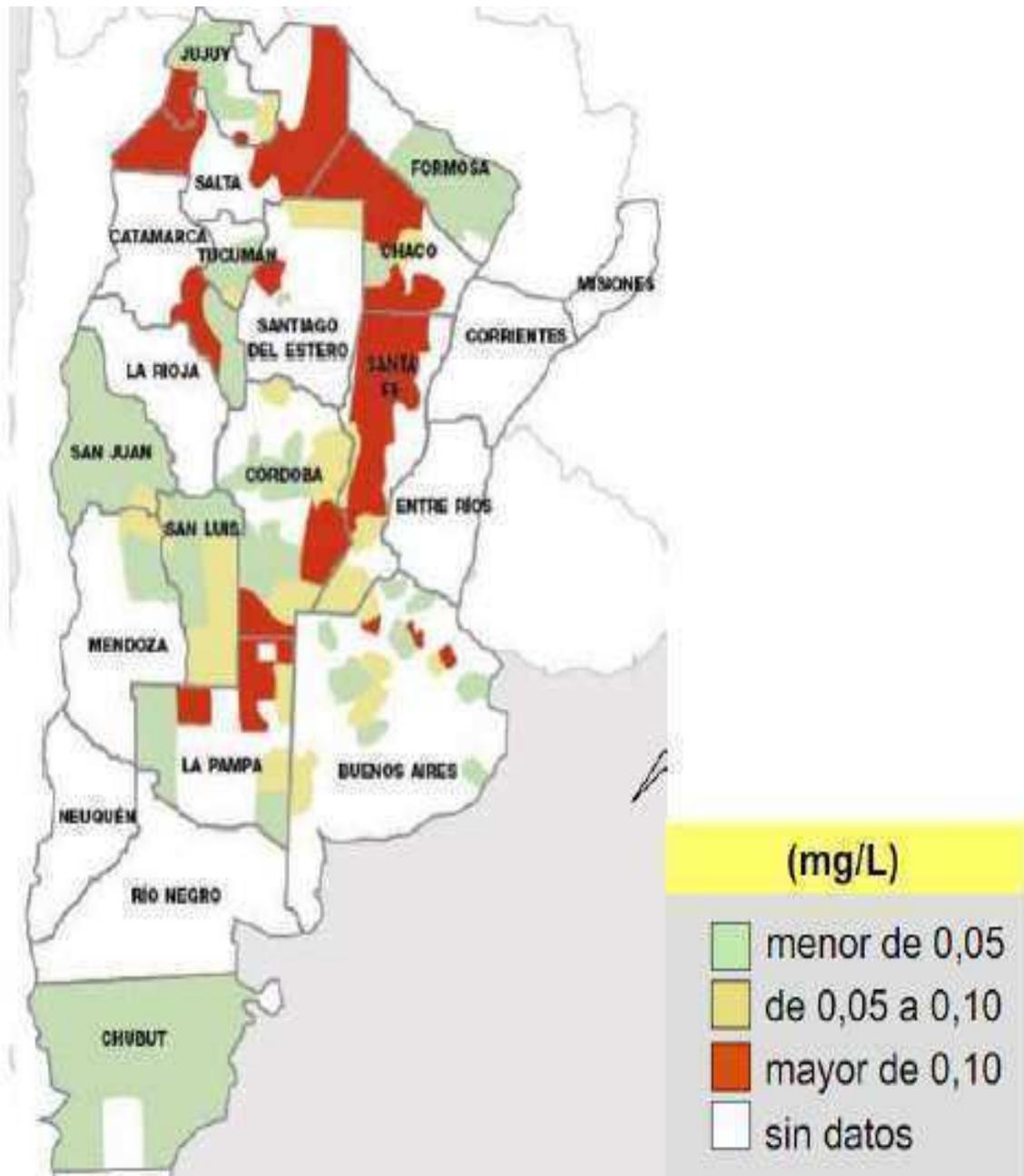


Figura 5.3 Distribución geográfica del arsénico en el agua subterránea argentina, Julio 2006
 (10) Fuente: [http://www.femeba.org.ar/archivos/Ars/C3/A9nico/20en/20el/20agua .pdf](http://www.femeba.org.ar/archivos/Ars/C3/A9nico/20en/20el/20agua.pdf).

- ❖ **Disolución de óxidos e oxo(hidr)óxidos de Fe y Mn en medios ácidos:** Los óxidos y oxo(hidr)óxidos de Fe y Mn se disuelven en condiciones fuertemente ácidas y el arsénico presente en ellos (adsorbido o co-precipitado) es movilizado con la disolución. La disolución provoca la liberación del As no-lábil co-precipitado dentro de la estructura del óxido y explica las concentraciones altas de arsénico en el drenaje ácido de minas.

- ❖ **Desorción en condiciones oxidantes a pH alto:** La naturaleza no lineal de la isoterma de adsorción para As(V) determina que la cantidad de arsénico adsorbido sea grande, incluso cuando las concentraciones de arsénico disuelto son bajas. Pero, en condiciones oxidantes, se produce la desorción de arsénico si se alcanzan valores de pH alto (>8,5). Este incremento de pH se produce como consecuencia de los procesos de meteorización e intercambio iónico, combinado con los efectos de un incremento en salinidad en climas áridos y semi-áridos. El proceso de desorción en condiciones alcalinas es considerado como uno de los mecanismos más efectivos en cuanto a movilización de arsénico en condiciones oxidantes, dándose además una correlación positiva entre la concentración de arsénico en la fase acuosa y los valores de pH. En general, este mecanismo no explica las concentraciones altas de arsénico observadas en ambientes reductores, ya que estos suelen tener un pH próximo al valor neutro.

- ❖ **Desorción y disolución de óxidos y oxo(hidr)óxidos en condiciones reductoras:** Este es un mecanismo importante, y ocurre en sedimentos ricos en materia orgánica, que forman un sistema cerrado anóxico, o con poco oxígeno. En estas condiciones el As(V) adsorbido en condiciones oxidantes pasa a As(III), que se adsorbe más débilmente en la superficie de los óxidos y oxo(hidr)óxidos de Fe y Mn, los que a su vez, se disuelven en medio reductos.

- ❖ **Desorción por reducción de superficie específica en la fase sólida:** Este mecanismo es importante en los óxidos e hidróxidos de Fe, donde se produce

una mayor adsorción de arsénico en las etapas iniciales de su formación, generalmente como oxo(hidr)óxidos formados por agregados de micropartículas más pequeñas. Al evolucionar y transformarse en fases de mayor cristalinidad, las partículas aumentan su tamaño, reduciendo así su superficie específica, con la consiguiente movilización de este a la fase acuosa.

- ❖ **Desorción por reducción en la carga de superficie de la fase sólida:** los fenómenos que causan una reducción de la carga neta de la superficie en los óxidos producen desorción de As. Estos fenómenos incluyen cambios estructurales en los óxidos de Fe y cambios de condiciones oxidantes a condiciones reductoras.

5.3.2 Remoción de arsénico por oxo(hidr)óxidos de hierro

Mohan y *col.* han realizado un extenso análisis sobre la contaminación por As, y han enumerado los métodos existentes para la purificación de aguas potables, residuales y efluentes industriales. Los autores concluyen que el hierro o sus compuestos (óxidos de hierro y oxo(hidr)óxidos, hidróxidos amorfos, incluyendo óxido hidratado de hierro (FeOOH), goetita (α -FeOOH) y hematita (α -Fe₂O₃), etc) son los adsorbentes más utilizados a pH bajos, con mayor eficiencia de remoción a un costo bajo en comparación con muchos otros adsorbentes. Representan la mayoría de los sistemas comerciales y tienen la ventaja de oxidar el ion arsenito a arseniato (5).

Para el desarrollo de tratamientos de aguas contaminadas que impliquen la adsorción de arseniato y/o arsenito sobre óxidos metálicos, debe tenerse en cuenta todo lo antes comentado, y además considerar que:

- En aguas oxigenadas el As es fácilmente adsorbido sobre Fe-óxidos comunes como la ferrihidrita y goetita, así como sobre óxidos de Al, Mn, Ti y minerales ricos en arcillas.

- La adsorción de As (V) disminuye con el aumento de pH, especialmente a valores mayores a 7,5-8,0. Sin embargo, la adsorción de As (III) sobre ferrihidrita y goetita no disminuye hasta pH 9-10, y sobre magnetita ocurre en el intervalo de pH de 6 a 9.
- La adsorción de As (III/V) sobre minerales de Fe es más fuerte que en otros minerales. El aumento de la relación Fe:As mejora la eliminación de arsénico en la mayoría de las condiciones.
- El As (V) puede adsorberse más rápidamente y en mayores cantidades que el As (III). Por lo tanto, pre-oxidación del As (III) mejora la eliminación de arsénico.
- La presencia de iones como fosfatos, silicatos y materia orgánica disuelta desfavorecen la adsorción de arsénico.
- La presencia de iones como el Ca y Mg favorecen la adsorción, y reducen el tiempo de reacción.
- La adsorción de As sobre los óxidos depende de la carga superficial de estos últimos, por lo tanto la retención superficial es una función del pH del medio.

Los óxidos amorfos de Fe dominan los sedimentos jóvenes, pero con el tiempo se sustituyen por las formas más cristalinas tales como la goetita y la hematita, que son más estables. Sin embargo estos últimos suelen tener menores áreas superficiales y por lo tanto menor capacidad de adsorción. Por otro lado, los óxidos amorfos presentan la desventaja que son más solubles que las formas cristalinas, en un orden que es cinco veces mayor. Por lo tanto la goetita y la hematita son mejores modelos que la ferrihidrita para estudiar el comportamiento de acuíferos envejecidos (5).

El proceso básico de sorción realizado en estudios de laboratorio con minerales y sistemas de composiciones simples provee un marco para el entendimiento de los sistemas más complicados que se dan en la naturaleza. Dentro de estos escenarios complejos debe tenerse en cuenta la facilidad que presentan los oxo(hidr)óxidos de Fe

para incorporar otros iones metálicos a su estructura dando lugar a la formación de partículas sustituidas con propiedades de adsorción modificadas (11).

Los suelos lateríticos, ricos en hidróxidos de Al, presentan una capa superficial dominada por la presencia de α -FeOOH y α -Fe₂O₃. Estos óxidos de Fe presentan usualmente sustitución parcial de Fe-por-Al, este hecho fue tempranamente reconocido por Posnjak y Merwin en 1919 (12), y confirmado por otros investigadores (13-15).

Norrish y Taylor, al analizar una gran variedad de suelos finamente divididos, encontró que las goetitas presentaban sustitución de Fe por Al, en concentraciones que llegaban a valores de $\mu\text{Al} = 29 / \text{mol mol}^{-1}$, donde la mayor concentración de Al se encontraba en las goetitas con partículas más pequeñas (13).

Fitzpatrick y Schwertmann analizaron 200 muestras de suelos a lo largo de la costa de África del Sur y encontraron que prácticamente todas los suelos contenían goetitas sustituidas con Al, con contenidos de Al que variaban en el intervalo 0-32 / mol mol^{-1} (14).

La sustitución de Fe-por-Al provoca cambios en el tamaño de las partículas, en la cristalinidad y en el área específica de los hidróxidos. Masue y col. (16) demostraron que la adsorción de As(III) y As(V) sobre mezclas de hidróxidos sustituidos de Fe y Al disminuye cuando la relación molar Al:Fe aumenta. Por otro lado Silva y col. compararon la adsorción de As(V) sobre goetita pura (área específica 20,6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) con la de varias Al-goetitas (área específica 124,7-113,2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), y encontraron que la presencia de Al aumentó la adsorción de As(V) por gramo de muestra, y que la adsorción expresada por área, disminuyó con el aumento en el contenido de aluminio (17).

Con el objeto de analizar con mayor profundidad el comportamiento de las Al-goetitas, comunes en suelos lateríticos ricos en Al, en la movilidad y retención de As(V), en esta tesis se estudian y comparan las propiedades de adsorción de una muestra de goetita pura y dos muestras de Al-goetitas con distinto contenido de Al. Con fines comparativos se analizan también las propiedades de adsorción de varias goetitas puras y sustituidas con diversos metales (Sn, Cr, Mn, Mn+Al, Co+Al, Mn+Co, Co, etc.), como así también las de varias muestras de akaganeíta de diverso tamaño de partícula y con diferentes sustituyentes.

5.4 MODELOS DE ADSORCIÓN

Los procesos de adsorción en la interfase líquido-sólido son usuales y de gran importancia tanto en la industria como en la vida cotidiana (por ejemplo, en procesos de adhesión, lubricación, flotación de minerales, tratamiento de aguas, recuperación de petróleo, y en tecnologías de pigmentos y partículas).

La adsorción se produce siempre que una superficie sólida se expone a un gas o a un líquido: se define como el enriquecimiento de material o aumento en la densidad del fluido en la vecindad de una interfaz. Bajo ciertas condiciones, hay un aumento apreciable en la concentración de un componente en particular y el efecto general es entonces dependiente la extensión de la zona interfacial. Por esta razón, todos los adsorbentes industriales tienen grandes áreas superficiales específicas (generalmente mayores a $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). La adsorción es un proceso de alta importancia tecnológica, y algunos adsorbentes se utilizan en gran escala como desecantes, catalizadores o soportes de catalizadores; otros se utilizan para la separación de gases, la purificación de líquidos, para el control de la contaminación o para la protección respiratoria.

La adsorción se produce por la interacción entre el sólido y las moléculas en la fase líquida. En este proceso están implicadas la adsorción física (fisorción) o química (quimisorción). Las características distintivas más importantes de ambos procesos pueden resumirse (18) como:

- (a) Fisorción es un fenómeno general con un grado de especificidad relativamente bajo, mientras que quimisorción es dependiente de la reactividad del adsorbente y del adsorbato.
- (b) Las moléculas quimisorbidas están vinculadas a las partes reactivas de la superficie y la adsorción se limita necesariamente a una monocapa.

El término adsorción es universalmente entendido como la acumulación de materia en una interfase sólido-agua. La adsorción presenta las siguientes características:

- 1- Influye en la distribución de las sustancias entre la fase acuosa y la materia. Afecta el transporte de las sustancias a través de los varios depósitos de la tierra. La afinidad de los solutos a las superficies de la "cinta transportadora" regula el tiempo de residencia, las concentraciones residuales, y el destino final de las partículas inorgánicas de sedimentación y bióticos en el mar y en los lagos. La adsorción tiene un efecto pronunciado sobre la especiación de los constituyentes acuáticos.
- 2- La adsorción puede afectar a las propiedades electrostáticas de las partículas en suspensión y los coloides. Esto a su vez influye en su tendencia a la agregación y a la coagulación y sedimentación.
- 3- La adsorción influye sobre la reactividad de la superficie. Procesos tales como la precipitación (nucleación heterogénea y precipitación en superficie), disolución de minerales (de importancia en la erosión de las rocas, en la formación de los suelos y sedimentos, y en la corrosión de estructuras y metales), en la catálisis y fotocátalisis de los procesos redox, son críticamente dependientes de las propiedades superficiales.

La adsorción se describe a menudo en términos de isothermas que reflejan equilibrios. Estas muestran la relación entre la actividad de la fase acuosa (concentración de adsorbato) y la cantidad adsorbida a temperatura constante.

La adsorción puede ser descrita según Sparks mediante los 4 tipos de isothermas (S, L, H y C) mostradas en la Figura 5.4, donde Q representa el cubrimiento, es decir la cantidad de sitios ocupados por el adsorbato y C se refiere a la concentración de adsorbato en el equilibrio (19).

En la isoterma tipo S, la pendiente aumenta inicialmente con la concentración del adsorbato pero luego disminuye y cuando todos los sitios libres de la superficie del adsorbente han sido ocupados, la adsorción es nula. Cuando se obtiene este tipo de isoterma, el resultado indica que a bajas concentraciones de adsorbato, la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato es pequeña, pero cuando la concentración de adsorbato aumenta, también lo hace la afinidad por la superficie.

Las isothermas tipo L (Langmuir) están caracterizadas por una pendiente decreciente relacionada al aumento en la concentración de adsorbato y a la disminución de los sitios superficiales vacantes. Este tipo de comportamiento indica una alta afinidad del adsorbente a concentraciones bajas de adsorbato, la cual decrece cuando aumenta su concentración.

Las isothermas tipo H son indicativas de una interacción muy fuerte entre el adsorbente y el adsorbato, como las dadas en la formación de complejos de esfera interna.

Por último, las de tipo C son indicativas de un mecanismo de partición debido a que los iones o moléculas del adsorbato son distribuidos entre la fase interfacial y la fase de la solución, sin ningún enlace específico entre el adsorbato y el adsorbente.

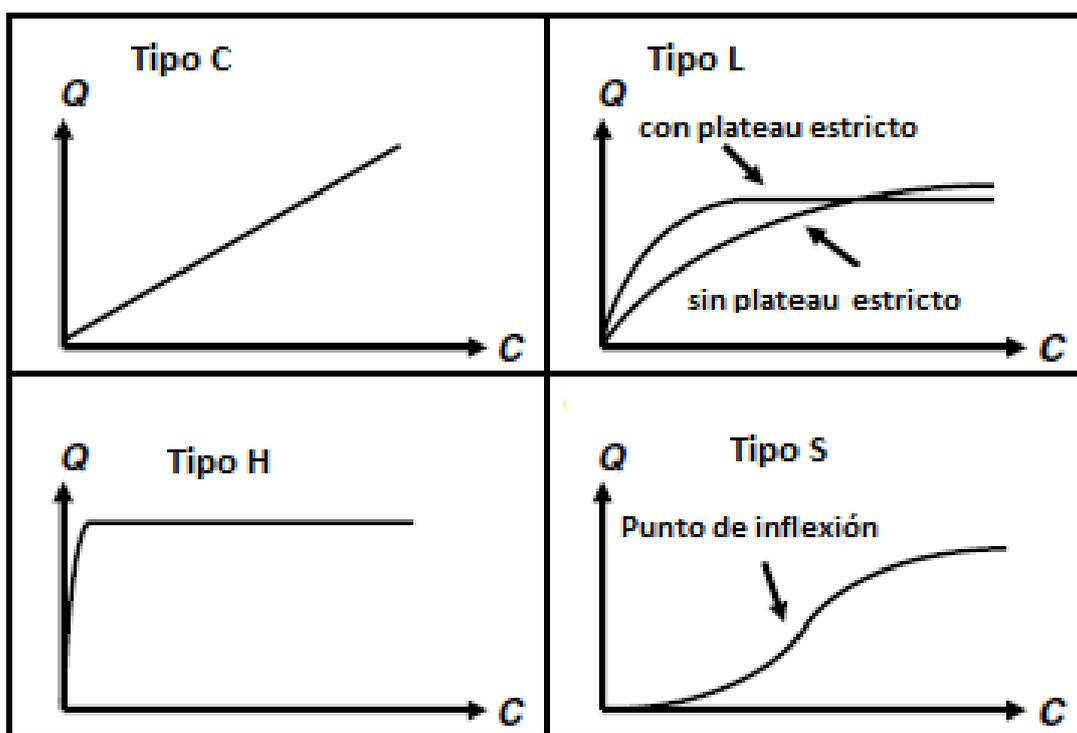


Figura 5.4 Tipos de isothermas de adsorción (20)

Entre los modelos más utilizados para describir las isothermas de adsorción se encuentra la isoterma de Langmuir y la isoterma de Freundlich (21), que se describen brevemente a continuación.

5.4.1 Isoterma de Langmuir

La suposición más simple en un proceso de adsorción es que los sitios de adsorción S , sobre la superficie de un sólido (adsorbente) son ocupados por los adsorbatos de la solución, A . Si se considera una relación adsorbente:adsorbato = 1:1, se obtiene la siguiente ecuación:



Donde S = sitio superficial del adsorbente, A = adsorbato en solución y SA = adsorbato sobre los sitios superficiales.

La constante de equilibrio de la ecuación 5.7 está dada por:

$$\frac{[SA]}{[S][A]} = K_{ads} = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (5.8)$$

Donde la concentración máxima de sitios superficiales, S_T , está dada por:

$$[S_T] = [S] + [SA] \quad (5.9)$$

El valor de $[SA]$ puede despejarse, y se obtiene:

$$[SA] = [S_T] \frac{K_{ads} [A]}{1 + K_{ads} [A]} \quad (5.10)$$

Si se define a la concentración superficial como:

$$\Gamma = [SA]/\text{masa de adsorbente} \quad (5.11)$$

se obtiene el grado de cubrimiento, Γ .

Definiendo $\Gamma_{\text{máx}}$ como:

$$\Gamma_{\text{máx}} = [S_T]/\text{masa de adsorbente} \quad (5.12)$$

Se obtiene la ecuación de Langmuir:

$$\Gamma = \Gamma_{m\acute{a}x} \frac{K_{ads}[A]}{1 + K_{ads}[A]} \quad (5.13)$$

La ecuación también puede ser escrita como:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads}[A] \quad (5.14)$$

donde

$$\theta = \frac{[SA]}{[S_T]} \quad (5.15)$$

La recíproca de la ecuación de Langmuir (ecuación 5.13) tiene la forma:

$$\Gamma^{-1} = \Gamma_{m\acute{a}x}^{-1} + K_{ads}^{-1} \Gamma_{m\acute{a}x}^{-1} [A]^{-1} \quad (5.16)$$

Las condiciones que validan el equilibrio tipo Langmuir son:

- (1) el equilibrio se alcanza con la formación de una monocapa, cubrimiento (θ)= 1, y
- (2) la energía de adsorción es independiente del cubrimiento (21).

Una isoterma típica de adsorción tipo Langmuir se muestra en la Figura 5.6 (a). A concentraciones bajas existe una relación lineal entre la concentración de adsorbato y Γ , cuya constante de proporcionalidad viene dada por la K_{ads} . A concentraciones altas de adsorbato se alcanza la saturación donde el cubrimiento es independiente de la concentración y toma un valor constante igual a $\Gamma_{m\acute{a}x}$. Utilizando la ecuación 5.16 se pueden obtener gráficamente los valores para la constante de equilibrio de adsorción (K_{ads}) y la constante $\Gamma_{m\acute{a}x}$. (Figura 5.6, b)) (21).

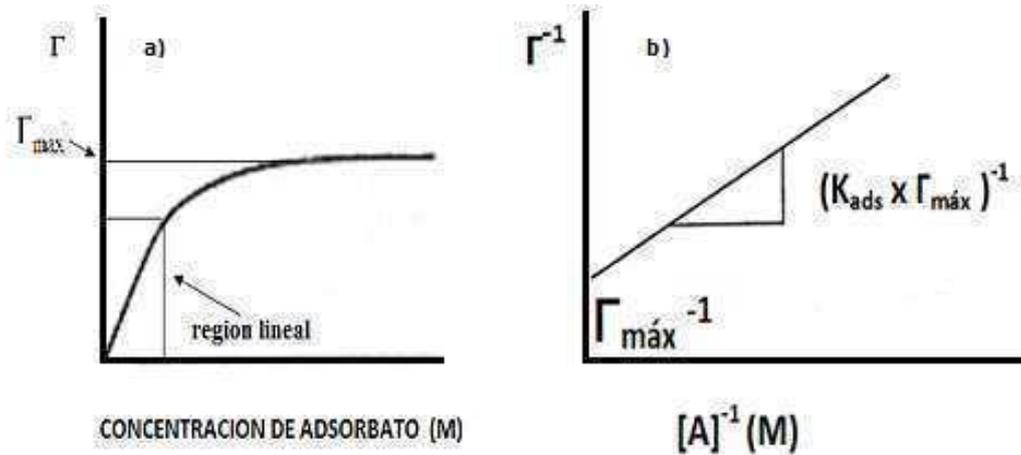


Figura 5.6 a) isoterma de adsorción Langmuir. b) grafica de Γ^{-1} versus la reciproca de la concentración de adsorbato

Alternativamente, la ecuación de Langmuir se puede expresar para dos adsorbentes (o para un adsorbente con dos sitios de afinidades diferentes):

$$\Gamma_A = \frac{\Gamma_1 K_1 [A]}{1 + K_1 [A]} + \frac{\Gamma_2 K_2 [B]}{1 + K_2 [B]} \quad (5.17)$$

5.4.2 Isoterma de Freundlich

La ecuación de Freundlich puede presentar dos formas equivalentes (ver ecuación 5.18 o 5.19).

$$\Gamma = m[A]^n \quad (5.18)$$

$$C_s = mC_w^n \quad (5.19)$$

Donde la cantidad de adsorbato, asociado con el adsorbente es Γ ó C_s y normalmente se expresa en mol kg^{-1} , mientras que $[A]$ ó C_w es la concentración total del adsorbato en solución (por ejemplo, en mol litro^{-1}); m es la constante de Freundlich

y n es la medida involucrada con la no linealidad. Esta ecuación se aplica muy bien a los sólidos con propiedades de superficie heterogéneas. En la Figura 5.7 se muestra una isoterma típica de Freundlich, que generalmente se verifica en sistemas donde la adsorción ocurre con la formación de multicapas, en lugar de solo una monocapa (21).

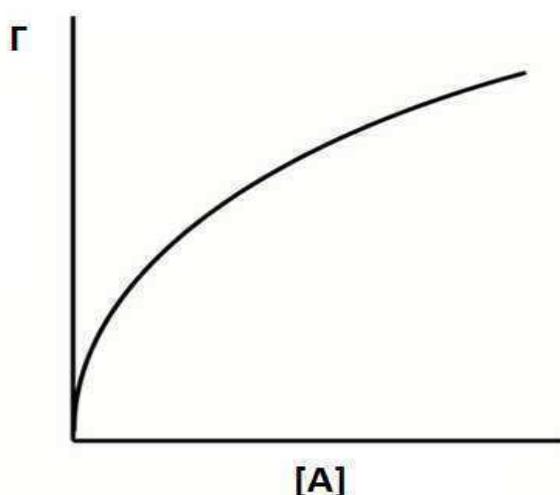


Figura 5.7 Isoterma de adsorción de Freundlich

5.5 COMPLEJOS SUPERFICIALES DE As(V) SOBRE OXO(HIDR)ÓXIDOS DE HIERRO

Como ya ha sido mencionada, la movilidad del As en los ambientes naturales está fuertemente gobernada por su interacción con la superficie de las fases minerales, tales como los hidróxidos de metales y óxidos de hierro, aluminio y manganeso. Los óxidos hidratados de hierro son particularmente importantes ya que tienen gran ocurrencia como materiales coloides en aguas naturales, suelos y sedimento o como “coatings” sobre la superficie de detritos minerales.

El arseniato es la especie más estable bajo condiciones aeróbicas y se adsorbe fuertemente a la superficie de óxidos de hierro en aguas ácidas y casi neutrales de pH, el ion también interactúa con óxidos de aluminio y arcillas. La fuerte sorción de As sobre estos minerales se considera un importante mecanismo de atenuación natural

de la polución de arsénico en suelos, ambientes acuáticos, drenaje de minas y en los ambientes marinos.

5.5.1 Cálculo cristalográfico de los sitios en goetita

Dentro de los óxidos de Fe, el más habitual en ambientes naturales es la goetita. A pesar que la mayor parte de la estructura de este óxido es relativamente simple, la estructura superficial es compleja debido a la existencia de varios tipos de sitios de adsorción superficial. Las caras superficiales que expone la goetita es un hecho determinante para el tipo de complejo superficial que se formará con el adsorbato. Por esta razón se menciona a continuación un detalle de las características de los sitios superficiales que exponen los planos cristalinos más frecuentes en la α -FeOOH.

La IUPAC considera que todos estos grupos activos o funcionales pueden resumirse en 4 tipos de grupos –OH superficiales (que pueden provenir tanto de ligantes O^{\ominus} como de grupos OH) donde su reactividad queda determinada por sus “vecinos” o su entorno de coordinación.

- grupo oxo (hidroxo) indica un OH cercano a solo un átomo de hierro,
- μ -oxo (μ -hidroxo) indica un OH cercano a dos átomos de hierro, y
- μ_3 -oxo (μ_3 -hidroxo) indica un OH cercano a tres átomos de hierro.

Es decir, estos tres grupos OH se diferencian entre sí por la cantidad de iones Fe(III) que tienen en su cercanía.

- El cuarto tipo de OH es análogo a un ácido de Lewis, el resulta de la quimisorción de una molécula de agua sobre un ion de Fe(III) que está en la superficie.

Sposito (22) ha propuesto que este cuarto tipo de grupo -OH es de carácter básico y que la molécula de agua coordinada puede comportarse como un sitio donador de protón, o sea que forma un sitio superficial ácido.

La complejidad que comprende el estudio de la superficie de goetitas, así como la especificación de los sitios superficiales ha despertado curiosidad en el mundo científico siendo el foco de numerosos estudios experimentales y teóricos (23-29). La superficie más comúnmente encontrada en partículas de goetitas es la que queda expuesta por el plano (110) y en menor medida la que expone el plano (001) (30) que corona los cristales formando la cara perpendicular al eje *c*. En las partículas terminadas en forma de diamante (facetadas) se expone el plano (021). Aquino y *col.* informan que en estas superficies se exponen diferentes tipos de grupos -OH que presentan varias posibilidades para la formación de enlaces de hidrógeno con adsorbentes apropiados (30).

La Figura 5.8 muestra la estructura de la goetita donde las cadenas de eslabones dobles corren en la dirección *c* y son perpendiculares al plano del papel. Se muestran los planos (001) (en amarillo) y los planos (110) (en azul claro).

La Figura 5.9 muestra la superficie de una goetita que expone el plano (110). Es posible identificar diferentes sitios superficiales por la observación de las diferentes distancias entre los iones Fe superficiales y los O u -OH adyacentes. Se identifican cuatro sitios superficiales diferentes.

Se encuentran ligantes O^- (óxido, en color naranja) que solo tienen un ion Fe cercano a una distancia de 1,9593 Å (O-Fe). Hay además ligantes óxido (en color violeta) que presentan 2 iones Fe cercanos a una distancia de 1,9472 Å (O-Fe₂), y en color rosa se muestran grupos O^- cercanos a 3 Fe y formando uniones Fe-O a una distancia de 1,9472 Å (O-Fe₃). Finalmente se detectan grupos OH con dos distancias Fe-OH de aproximadamente 2,0974 Å (OH-Fe).

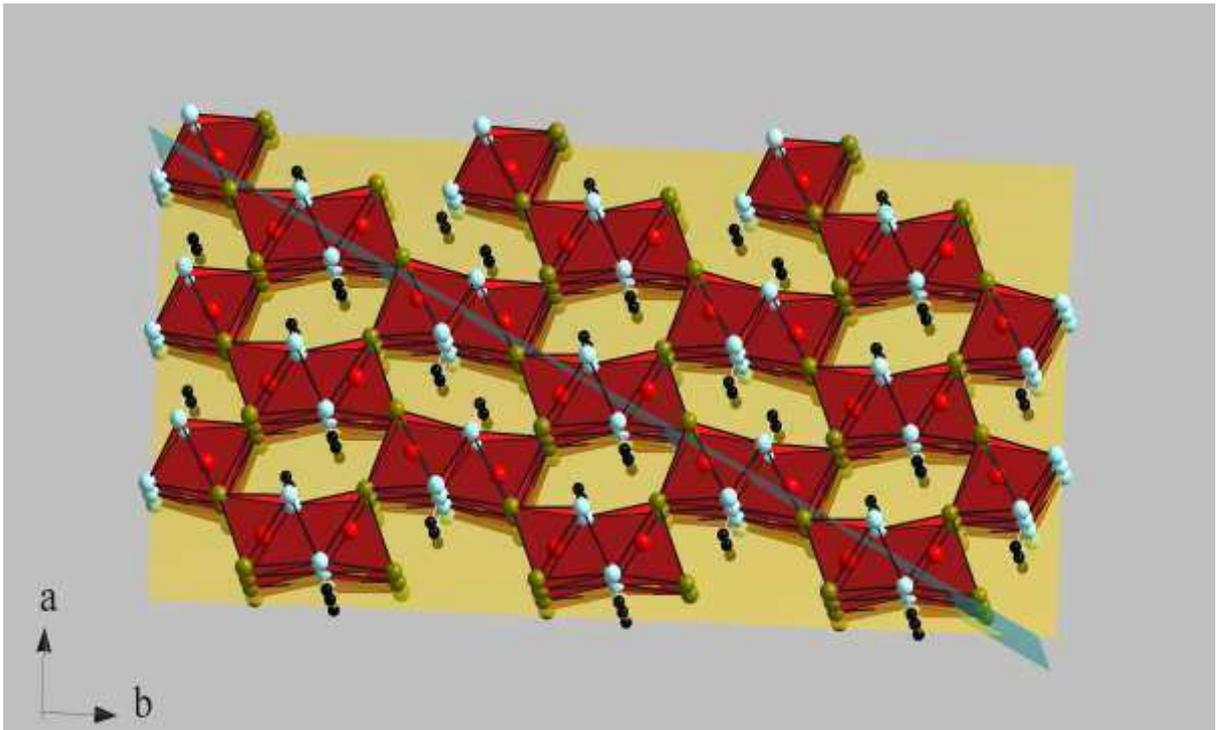


Figura 5.8 Estructura de goetita. En color amarillo se muestra el plano (001) paralelo al plano del papel, y en color azul claro se muestra el plano (110) perpendicular al plano del papel. Los H de los grupos OH se indican en negro

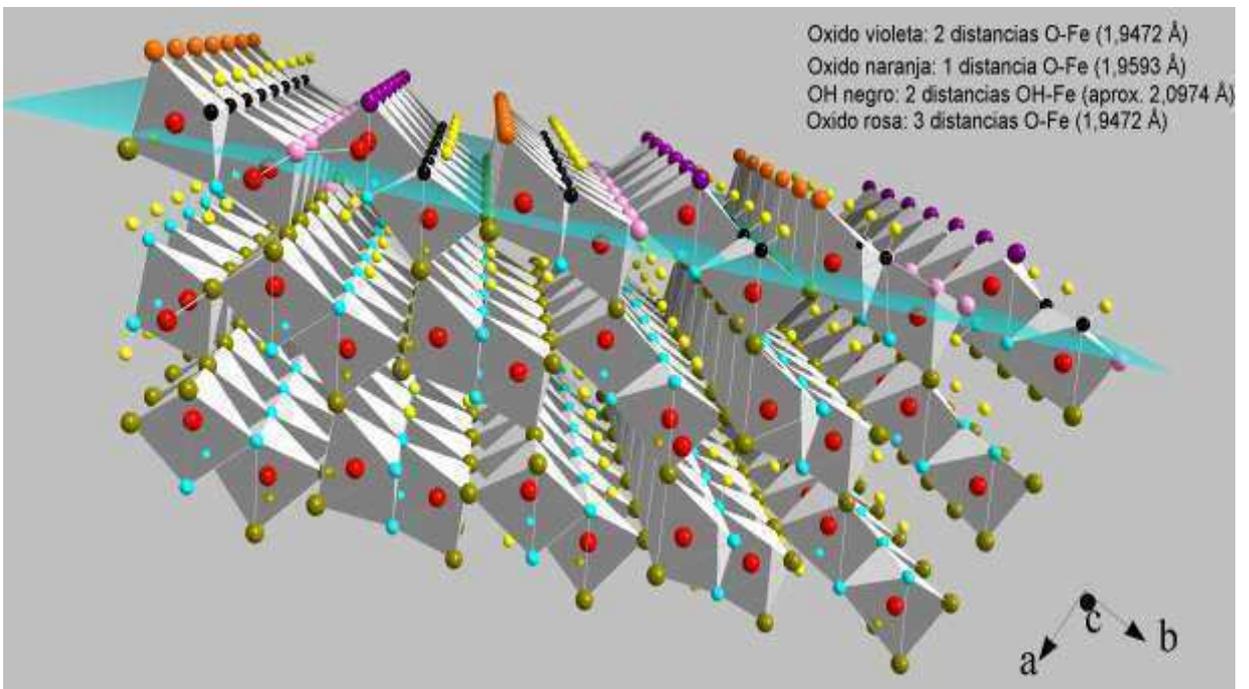


Figura 5.9 Esquema de la superficie expuesta por la estructura de goetita cuando es delimitada por el plano (110). (●) O unido a 2 Fe, (●) O unido a 1 Fe, (●) OH unido a 2 Fe, (●) O unido a 3 Fe. Los H de los grupos OH se indican como (●)

El tipo de sitios superficiales varía cuando la goetita expone el plano (001). La Figura 5.10 muestra este plano utilizando otra dirección de los ejes cristalográficos y donde con mayor detalle se muestran los diferentes tipos de uniones Fe-O y Fe-OH expuestas.

Nuevamente se encuentran cuatro sitios superficiales. Dos sitios corresponden a O cercano a Fe y dos sitios corresponden a OH cercano a Fe.

Se verifica la presencia de uniones OH-Fe₂ (en negro), OH-Fe₃ (en turquesa), sitios O-Fe (en violeta) y sitios O-Fe₂ (en rosa). Lógicamente, estas distancias son iguales a las mencionadas para la superficie expuesta del plano (110).

Todos los sitios superficiales mencionados son los responsables de los procesos de adsorción que derivan en la formación de complejos superficiales.

Datos de literatura coinciden en que los cristales aciculares de goetita están fundamentalmente dominados por el plano (110) que representa aproximadamente el 90% del área superficial. El 10% remanente se considera que está dominado por el plano (001) que limita, conjuntamente con el plano (021) las puntas de los cristales aciculares. A partir de la observación cristalográfica y realizando un cálculo simple Lützenkirchen y *col.* (31) calcularon que el número de sitios funcionales o activos en goetita es de 15,3 sitios/nm².

En general, el número de sitios funcionales obtenidos experimentalmente para goetita no coincide con el obtenido por observación cristalográfica. Además, debe tenerse en cuenta que el número de sitios funcionales determinado a través de la máxima cantidad de adsorbato medida depende del tamaño del adsorbato (por ejemplo fluoruro vs. fosfato), del pH y del tiempo de adsorción. Existen evidencias que indican que no todos los grupos superficiales tienen igual reactividad, y a menudo se detecta solo la intervención de grupos OH-Fe (coordinación simple a un solo Fe). También debe considerarse el impedimento estérico que aparece con ligantes voluminosos.

Teniendo todo esto en cuenta, es posible que el número de grupos determinado experimentalmente no coincida, y sea menor que el obtenido cristalográficamente.

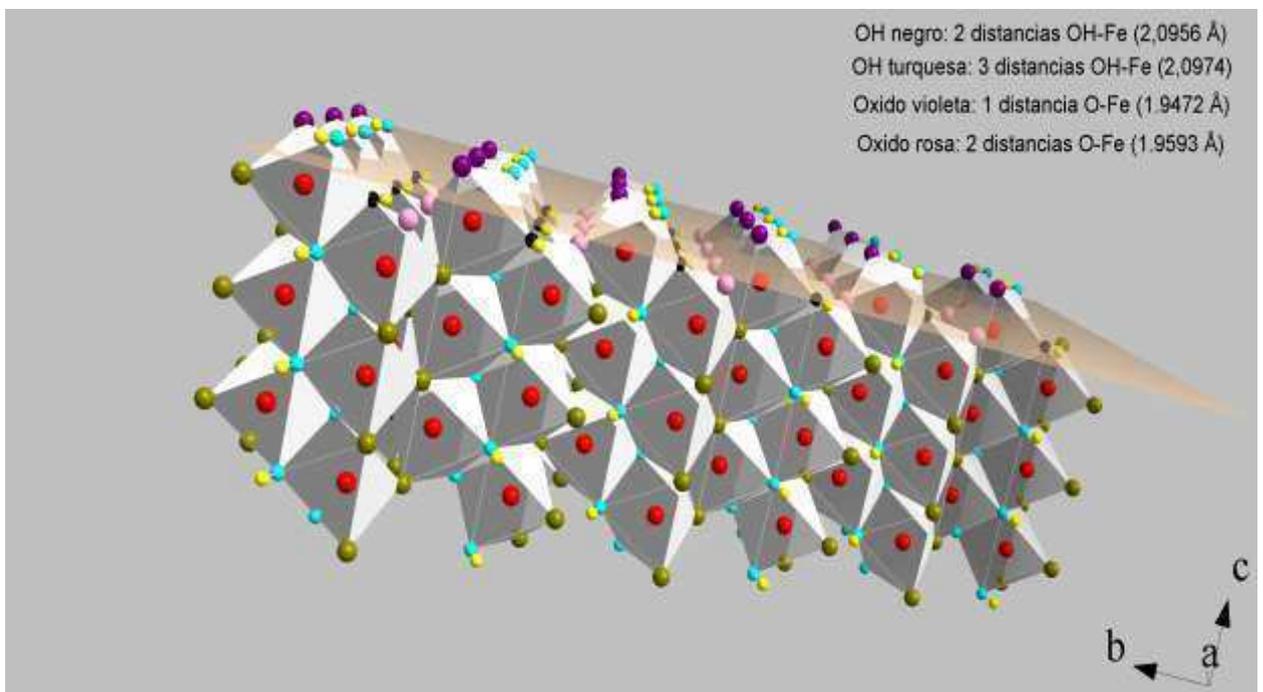


Figura 5.10 Esquema bidimensional de la superficie de goetita formada por el plano (001). (●) OH unido a 2 Fe, (●) OH unido a 3 Fe, (●) O unido a 1 Fe, (●) O unido a 2 Fe. Los H se indican como (●)

5.5.2 Tipos de complejos formados entre la goetita y el arsénico

El As(III) y el As(V) forman complejos superficiales sobre goetita. Estos pueden ser de esfera interna y de esfera externa. Además debe tenerse en cuenta que el As(III) puede ser adsorbido y oxidado a As(V) sobre la superficie de algunos oxo(hidr)óxidos de hierro como por ejemplo la goetita y la ferrihidrita (32).

Cuando la adsorción deriva en la formación de complejos superficiales de **esfera interna**, el Fe actúa como ácido de Lewis y acepta pares de electrones del ligante formando un enlace covalente, e intercambiando al ligante por una molécula de agua de la esfera de hidratación. Este tipo de asociaciones permiten que el As(V) se adsorba a valores por encima del punto de carga cero de los oxo(hidr)óxidos de Fe. La formación de este tipo de complejos se favorece a concentraciones relativamente altas de As en solución.

Los complejos de **esfera externa** son de naturaleza electrostática y ocurren a menores concentraciones de As.

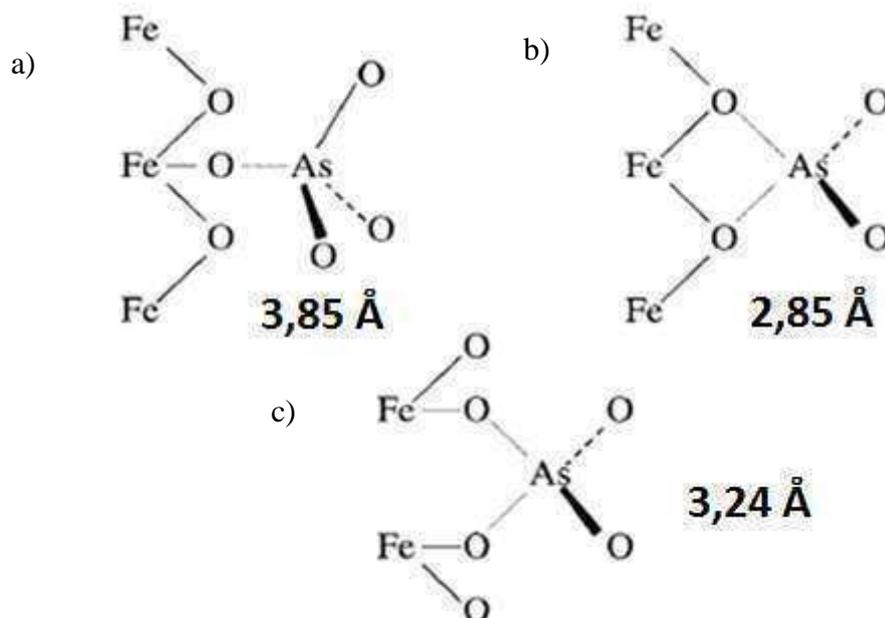


Figura 5.12 Distintos complejos que se pueden formar entre la superficie de α -FeOOH y el As y las distancias Fe-As para cada uno de los casos. (a) complejo monodentado, (b) complejo bidentado mononuclear, (c) complejo bidentado binuclear

Fendorf y *col.*, han estudiado los complejos superficiales de As(V) formados sobre goetita y concluyeron que a valores bajos de grado de recubrimiento (bajas concentraciones de As) se favorece la formación de complejos monodentados, a valores intermedios se forman los complejos monodentados y bidentados (mono y binucleares), mientras que a altos grados de recubrimiento se forman solo los complejos bidentados, estos complejos se esquematizan en la Figura 5.11 (33).

Diversos estudios que analizaron la adsorción del arsénico sobre diferentes oxo(hidr)óxidos han demostrado que la adsorción del As (V) sobre la goetita, magnetita y hematita disminuye cuando aumenta el pH (34). Giménez y *col.* encontraron que la hematita tiene la mayor capacidad de retención, seguida por la goetita y la magnetita (35). La mayoría de estos estudios indicaron que los óxidos de hierro son los mejores adsorbentes para el As.

Existen algunos intentos de mejorar las propiedades de adsorción por modificación de la estructura del óxido de hierro. Schwertmann y Cornell han investigado la formación de Al-ferrihidrita y Mn-ferrihidrita (34) y detectaron que ambos materiales presentan mejor capacidad de adsorción de arsénico que las formas puras.

Teniendo esto es cuenta, en esta sección del trabajo de tesis se analizan y se comparan las propiedades de adsorción de dos tipos de oxo(hidr)óxidos de Fe, goetitas y akaganeítas modificadas. Esta modificación se lleva a cabo por sustitución parcial del Fe por Mn-, Al-, Co-, Sn-, Cr-, Cu-, Cd-, Ti-, Al+Mn, Co+Al, Co+Mn, Co+Al+Mn, entre otros. Se presentan también los resultados exploratorios, obtenidos a través de la utilización de técnicas de luz sincrotrónica, del análisis de complejos superficiales formados entre el Fe y el As para una serie de goetitas sustituidas.

5.6 BIBLIOGRAFÍA

1. J. Bundschuh, A. Pérez Carrera, M. Litter, *Buenos Aires: CYTED*, 5 (2008).
2. M. N. Mead, *Environmental Health Perspectives* **113**, A378 (2005).
3. T. Pichler, J. Veizer, G. E. Hall, *Environmental Science & Technology* **33**, 1373 (1999).
4. B. A. Manning, S. E. Fendorf, B. Bostick, D. L. Suarez, *Environmental Science & Technology* **36**, 976 (2002).
5. D. Mohan, C. U. Pittman, *Journal of Hazardous Materials* **142**, 1 (2007).
6. J. Lillo, *Grupo de Estudios de Minería y Medio Ambiente. Extraído el* **29**, (2003).
7. P. Smedley, D. Kinniburgh, *Applied Geochemistry* **17**, 517 (2002).
8. A. M. Sancha, M. L. Castro, *Arsenic Exposure and Health Effects IV. Elsevier, Amsterdam*, 87 (2001).
9. A. H. Welch, K. G. Stollenwerk, *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence*. (Springer, 2002).
10. G. M. Auge. Universidad de Buenos Aires, Fac. de Cs. Exactas y Naturales, Departamento de Ciencias geológicas, Cátedra de Hidrogeología. Buenos Aires (2009).
11. U. Schwertmann, R. M. Cornell, in *Iron Oxides in the Laboratory*. Wiley-VCH Verlag GmbH pp. i-xviii. (2007).
12. E. Posnjak, H. Merwin, *American Journal of Science*, **311** (1919).
13. K. Norrish, R. Taylor, *Journal of Soil Science* **12**, 294 (1961).
14. R. t. Fitzpatrick, U. Schwertmann, *Geoderma* **27**, 335 (1982).
15. D. Nahon, C. Janot, A. Karpoff, H. Paquet, Y. Tardy, *Geoderma* **19**, 263 (1977).
16. Y. Masue, R. H. Loeppert, T. A. Kramer, *Environmental Science & Technology* **41**, 837 (2007).
17. J. Silva, J. W. V. Mello, M. Gasparon, W. A. P. Abrahão, V. S. T. Ciminelli, T. Jong, *Water Research* **44**, 5684 (2010).
18. J. Rouquerol, F. Rouquerol, K. S. Sing, *Absorption by Powders and Porous Solids*. Academic press (1998).
19. D. L. Sparks, *Environmental Soil Chemistry*. Academic press (2003).
20. G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, *Applied Geochemistry* **22**, 249 (2007).
21. W. Stumm, J. J. Morgan, *John Wiley & Sons, NY 10158(USA)*.(1995).
22. G. Sposito, *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, USA (2008).
23. R. Cornell, A. Posner, J. Quirk, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **36**, 1937 (1974).
24. K. L. Smith, R. A. Eggleton, *Clays and Clay Minerals* **31**, 392 (1983).
25. U. Schwertmann, *Clay Minerals* **19**, 9 (1984).
26. M. Amouric, A. Baronnet, D. Nahon, P. Didier, *Clays and Clay Minerals* **34**, 45 (1986).
27. K. L. Smith, A. R. Milnes, R. A. Eggleton, *Clays and Clay Minerals* **35**, 418 (1987).
28. J. Torrent, V. Barron, U. Schwertmann, *Soil Science Society of America Journal* **54**, 1007 (1990).
29. D. L. Sparks, T. J. Grundl, *Mineral-water Interfacial Reactions*. ACS Publications, (1998).

30. A. J. Aquino, D. Tunega, G. Haberhauer, M. H. Gerzabek, H. Lischka, *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 877 (2007).
31. J. Lützenkirchen, J.F. Boily, L. Lövgren, S. Sjöberg, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3389 (2002).
32. Z. Lin, R. Puls, *Environmental Geology* **39**, 753 (2000).
33. S. Fendorf, M. J. Eick, P. Grossl, D. L. Sparks, *Environmental Science & Technology* **31**, 315 (1997).
34. U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: preparation and characterization*. (Wiley-VCH, Weinheim, 2000).
35. J. Giménez, M. Martínez, J. de Pablo, M. Rovira, L. Duro, *Journal of Hazardous Materials* **141**, 575 (2007).

6.1 INTRODUCCIÓN

El aluminio se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza. En los suelos generalmente se lo encuentra en los aluminosilicatos presentes en minerales y rocas. La erosión natural de minerales que contienen Al enriquecen al suelo en este elemento ya que origina materiales arcillosos que luego pueden transformarse en hidróxidos de aluminio, más solubles. La actividad industrial también enriquece el medio ambiente en Al y diversas industrias lo liberan en altas concentraciones. En general las industrias que participan de esta actividad son las refinerías, fundiciones, canteras y minas (1).

En el pasado el aluminio era considerado inocuo para los humanos, pero estudios de toxicidad mostraron que puede producir efectos adversos en plantas, animales acuáticos y seres humanos. El Código Alimentario Argentino determina la cantidad máxima admisible de sustancias inorgánicas en aguas de consumo y establece un máximo de 0,20 mg/L para el Al.

La sustitución de iones de Fe^{3+} por Al^{3+} en óxidos de hierro fue ampliamente investigada y es común encontrarla en minerales, además es fácilmente obtenida mediante síntesis inorgánica (1,3). El aluminio incorporado a la estructura de los óxidos de hierro reduce las dimensiones de la celda unidad y también influye en el tamaño del cristal y consecuentemente en el área superficial (2). Debido a que tiene un efecto directo y específico en la estructura, modifica las propiedades superficiales de los oxo(hidr)óxidos de Fe. En el caso de la goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), la incorporación de Al modifica las condiciones de cristalización, la morfología y el grado de orden del cristal (3). La sustitución es común en suelos lateríticos y fue reportada tempranamente en 1919 (5-8).

El importante papel desempeñado por los óxidos de hierro en la movilidad del As ya fue destacada en el *Capítulo V*, sin embargo la influencia de la sustitución de Al por Fe en la movilidad de aniones no ha sido suficientemente explorada, por lo que en este capítulo se presentan los resultados del estudio de adsorción de As(V) sobre una muestra de goetita pura y dos muestras con cantidades crecientes de Al(III). Se investiga:

- el efecto del pH,

- el efecto del sustituyente, y
- el efecto de la concentración de adsorbato sobre la sustitución.

Se incluye además un estudio preliminar sobre los complejos superficiales entre el As(V) y la superficie de algunas goetitas, realizado por espectroscopía de absorción de rayos-X utilizando radiación sincrotrónica (EXAFS o Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy). La síntesis de las muestras estudiadas en este capítulo y los métodos de análisis son presentados con detalle en el *Capítulo VIII*.

Se investigan también las propiedades de adsorción de una muestra natural de diaporo (α -AlOOH, isoestructural con goetita).

6.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE GOETITAS PURAS Y SUSTITUIDAS CON ALUMINIO

6.2.1 Experimental

Se sintetizaron goetitas puras y sustituidas con Al, siguiendo el método de Schwertmann y Cornell (4). Las preparaciones se realizaron en medio básico utilizando KOH 5,0 M. La concentración de Al(III) en las soluciones de partida y en las muestras finales se expresó como $\mu\text{Al} = [\text{Al}] \times 100 / ([\text{Al}] + [\text{Fe}]) / \text{mol mol}^{-1}$. Las suspensiones obtenidas se envejecieron por 20 días a 70,0°C. Los sólidos obtenidos fueron sometidos a un proceso de extracción de amorfos con el objeto de asegurar la presencia de una única fase goetita en las mediciones realizadas. Para mayor detalle ver *Capítulo VIII*.

6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1 Caracterización de los sólidos obtenidos

Las muestras de Al-goetitas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y por mediciones de diagramas de rayos-X. Con el objeto de determinar

variaciones estructurales y detectar cambios en la cristalinidad de las muestras, se obtuvieron los diagramas de difracción en condiciones adecuadas para lograr una satisfactoria simulación por el método de Rietveld (5). Se calcularon las áreas superficiales específicas de las muestras por el método de adsorción-desorción de N₂ utilizando el método de B.E.T. (6). También se caracterizaron las muestras por análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA) y espectroscopía infrarroja en el modo de ATR-FTIR. Por último la caracterización superficial se completó con la determinación de punto de carga cero (pzc) para todas las Al-goetitas. Para mayor detalle ver *Capítulo VIII*.

6.3.1.1 Análisis químico y físico de los sólidos

Las muestras analizadas fueron:

- **GAl₀**, goetita pura preparada con KOH 5,0 M y envejecida a 70,0°C por 20 días.
- **GAl_{3,78}**, Al-goetita preparada a partir de una solución que contenía Cr e KOH ($\mu\text{Al} = 8 \pm 0,2 / \text{mol mol}^{-1}$, KOH 5,0 M), con un proceso de envejecimiento de 20 días a 70,0°C.
- **GAl_{7,61}**, Al-goetita preparada a partir de una solución que contenía Cr e KOH ($\mu\text{Al} = 27 \pm 0,2 / \text{mol mol}^{-1}$, KOH 5,00 M), con un proceso de envejecimiento de 20 días a 70,0°C.

Las muestras fueron denominadas por su contenido de Al. El subíndice indica la concentración real de Al incorporado expresado como μAl , donde $\mu\text{Al} = 100 \times [\text{Al}] / ([\text{Al}] + [\text{Fe}]) / \text{mol mol}^{-1}$. La notación para la muestra **GAl_{3,78}** indica que es una goetita (**G**) que contiene un valor de $\mu\text{Al} = 3,78 / \text{mol mol}^{-1}$.

La Tabla 6.1 muestra los resultados de la caracterización química, estructural y de área superficial. Las concentraciones de Al que se muestran son los de la solución de partida y la de los sólidos finales.

Tabla 6.1 Contenido de Al, parámetros estructurales, factores de acuerdo de los refinamientos de Rietveld y área superficial de las muestras preparadas

Muestra	GAl ₀	GAl _{3,78}	GAl _{7,61}
μAl nominales	0,00	8,00±0,05	27,00±0,05
μAl (✓ mol mol ⁻¹) ICPS	0,00	3,78±0,05	7,61±0,05
ASE (m ² g ⁻¹)	36,40±1,20	20,44±0,90	25,34±0,80
Chi ²	1,51	1,40	1,46
wRp	8,38	9,40	7,42
Rp	6,88	7,63	6,04
R _{Bragg}	3,11	4,19	2,95
a [Å]	4,6132(2)	4,6108(2)	4,6019(1)
b [Å]	9,9598(2)	9,9364(2)	9,9093(2)
c [Å]	3,0246(1)	3,0186(1)	3,0104(1)
volumen (Å ³)	138,975(8)	138,298(8)	137,282(5)
L _{perp} [nm]	420	inf	334
L _{paral} [nm]	37	45	64

Parámetros atómicos: $z = 0.250$; Rp: $100 \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$; Rwp: $100 [\sum w_i (I_o - I_c)^2 / \sum w_i I_o^2]^{0.5}$; RBragg: $100 \sum |I_{ko} - I_{kc}| / \sum I_{ko}$; Goff: $\sum w_i (I_o - I_c)^2 / (N - P)$; I_o y I_c : intensidades observadas y calculadas; w_i : peso asignado en cada paso de intensidad; I_{ko} y I_{kc} : intensidades observadas y calculadas para las reflexiones k de Bragg; N y P : número de puntos en el patrón y el número de parámetros refinados. Los valores dentro de los paréntesis son la desviación estándar para los datos mostrados, y los valores de desviación estándar son tomados desde el ciclo final del refinamiento de Rietveld.

La Tabla 6.1 muestra que los sólidos preparados a partir de soluciones que contenían concentraciones molares iniciales de Al de 0,00; 8,00 y 27,00 / mol mol⁻¹, presentaron una incorporación del metal de 0,00; 3,78 y 7,61 / mol mol⁻¹, respectivamente. Estas muestras se denominaron **GAl₀**, **GAl_{3,78}** y **GAl_{7,61}**.

6.3.1.2 Análisis estructural por simulación de Rietveld de los datos de difracción de rayos-X

La Figura 6.1 muestra los diagramas de difracción de las tres muestras sintetizadas. Todos los diagramas corresponden a goetita, y puede observarse que los picos de difracción se corren a valores mayores de 2-Theta (2θ) a medida que aumenta el contenido del Al en los sólidos. Esto indica una disminución en las distancias interplanares.

Los datos de DRX fueron simulados por el método de Rietveld (10). El modelo de partida corresponde a los datos de goetita reportados por Szytula y *col.* (12).

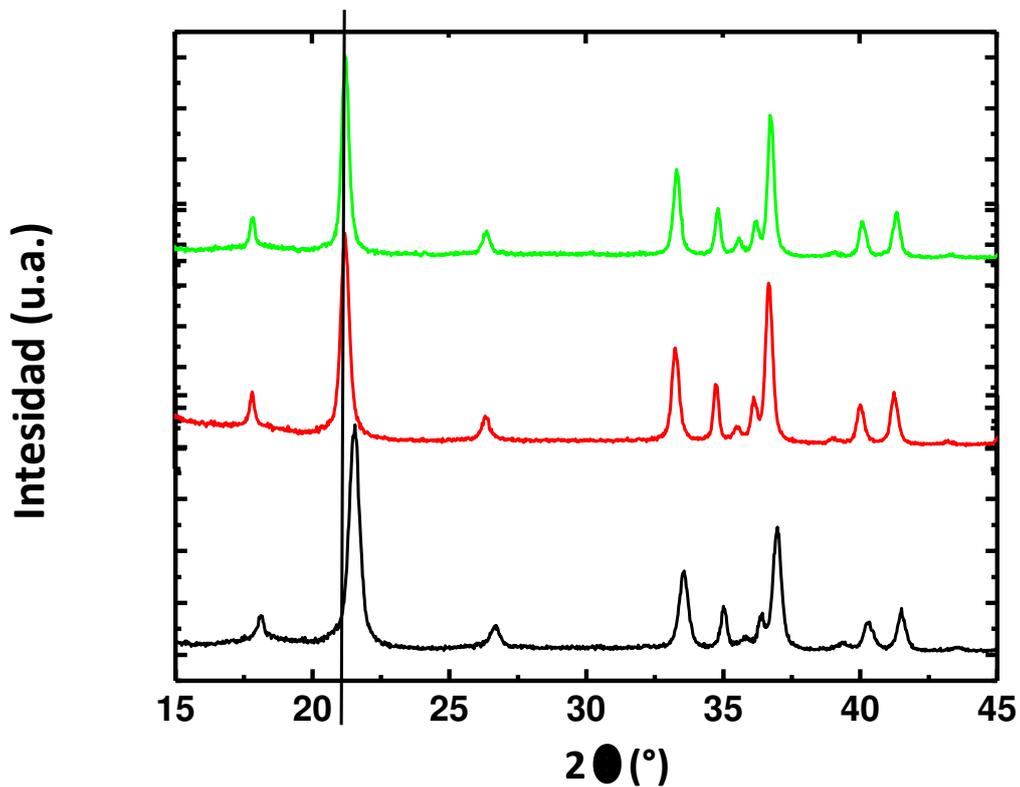


Figura 6.1 Diagrama de difracción parcial (15-45°) de las muestras. (—)GAl₀; (—) GAl_{3,78}; (—)

GAl_{7,61}

La calidad de los refinamientos es similar para todas las muestras, y los factores de confiabilidad en los intervalos, $w_{Rp} = 7,42-9,40$; $R_p = 6,04-7,63$, $R_B = 2,95-3,11$ y $\chi^2 = 1,40-1,51$, son adecuados.

Los resultados de la simulación de Rietveld mostraron que el valor del parámetro de celda a disminuyó desde 4,6132(2) a los valores 4,6108(2), y 4,6019(1) Å con la sucesiva incorporación de Al. Lo mismo ocurrió con el parámetro b (9,9598(2) que disminuyó a 9,9364(2) y a 9,9093(2) Å) y con el parámetro c (3,0246(1) a 3,0186(1) y a 3,0104(1) Å. Consecuentemente el volumen de celda también disminuye (138,975(8) a 138,298(8) y a 137,282(5) Å³) (ver Tabla 6.1).

La Figura 6.2 muestra un gráfico del volumen de celda (V) de la serie versus el contenido de Al expresado como μAl . Como puede observarse existe una relación lineal entre el volumen y el contenido de aluminio. Esto indica que el sistema sigue un comportamiento que puede ser interpretado por la ley de Vegard (7).

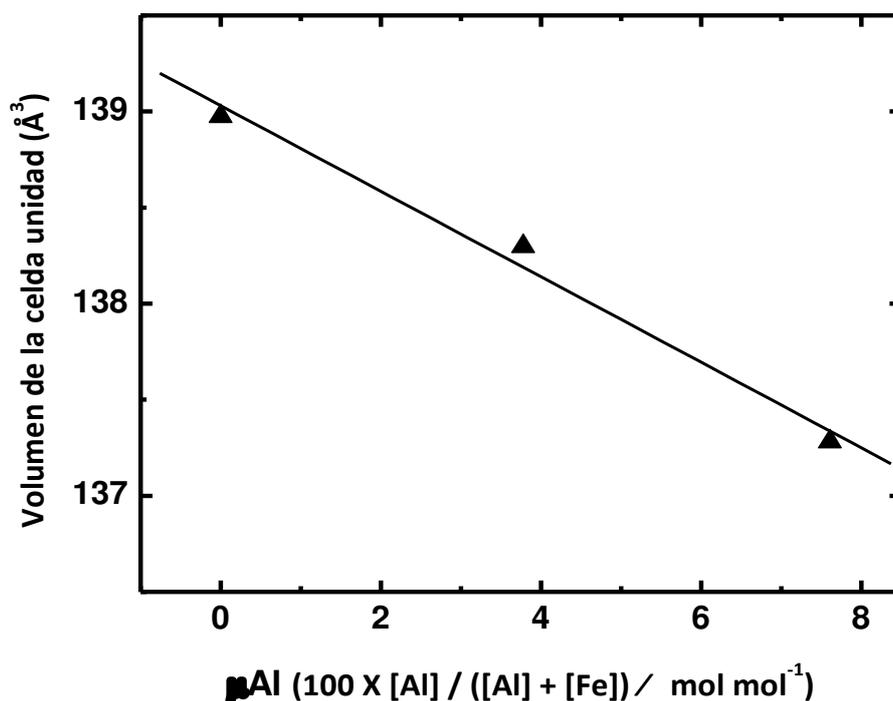


Figura 6.2 Volumen de la celda unidad vs. μAl para la serie de Al-goetitas ($R^2 : 0,99$)

La disminución en el volumen puede ser adjudicada a los diferentes radios iónicos del Fe(III) y del Al(III). Efectivamente, Shannon y Prewitt (8, 9) han reportado un

radio iónico efectivo de 64,5 pm para el Fe(III), y de 53,5 pm para el Al(III), ambos en entornos octaédricos. Esta variación en volumen confirma la sustitución efectiva de Al por-Fe e indica que la incorporación de Al(III) a la estructura de goetita disminuye el volumen de la celda en forma lineal siguiendo la ley de Vegard.

Los diagramas también mostraron un ensanchamiento anisotrópico de los picos de difracción, particularmente los de la familia {110}. Se obtuvieron las dimensiones de MCP (MCP: Mean Coherence Path) a partir del refinamiento, las cuales mostraron el tamaño de dominio o tamaño cristalino paralelo (L_{paral}), y perpendicular (L_{perp}) al eje de anisotropía [110], que es normal a la familia de planos {110} del cristal. Los valores son presentados en la Tabla 6.1 e indican que el valor de L_{perp} en **GAI_{3,78}** aumenta notablemente cuando es comparado con la goetita pura (**GAI₀**), luego este valor cae por debajo del valor de **GAI₀** en la muestra **GAI_{7,61}**. Los valores de L_{paral} no varían tan marcadamente aunque se detecta un aumento en **GAI_{7,61}**. Esto indica que la muestra **GAI_{3,78}** es mucho más cristalina que la goetita pura, y los dominios crecen en forma elongada. En cambio, la cristalinidad cae en la muestra más concentrada (**GAI_{7,61}**), aunque es mayor que la de goetita pura.

Por lo tanto el análisis estructural demuestra que el ingreso de cantidades crecientes de Al dentro de la estructura de goetita aumenta la cristalinidad, aunque no de forma monótona, y disminuye el volumen de la celda unidad.

6.3.1.3 Análisis morfológico

El estudio de la morfología de las partículas sintetizadas se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM). Se tomaron microfotografías a diferentes aumentos. En ninguno de los casos se observó la presencia de compuestos amorfos sobre las partículas. La Figura 6.3 muestra las micrografías de las muestras con un aumento de 400.000X.

Todas las partículas presentan una morfología del tipo plateletas aciculares. Puede observarse que la forma de los cristales es alterada por la presencia de Al, detectándose un acortamiento y un ensanchamiento de las plateletas con la incorporación de Al.

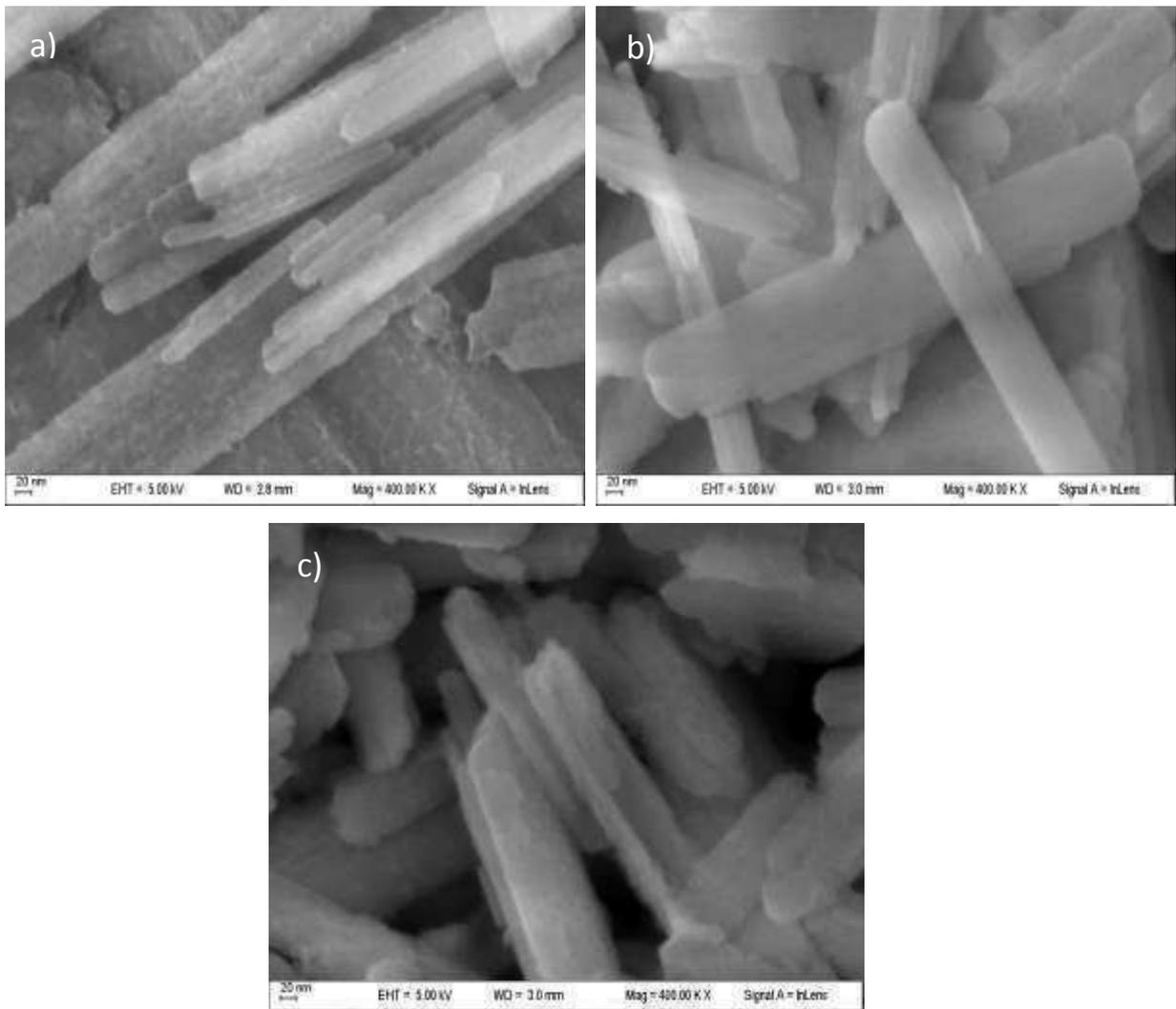


Figura 6.3 Micrográficas de SEM a 400.000 X para: a) GAl_0 , b) $\text{GAl}_{3,78}$, y c) $\text{GAl}_{7,61}$

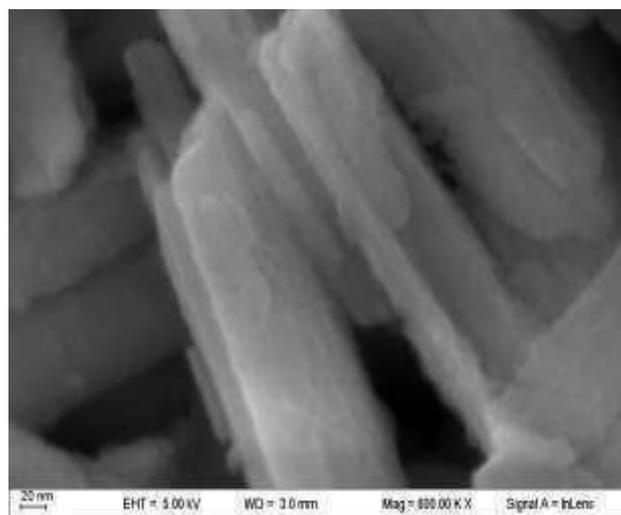


Figura 6.4 Micrografía a 600.000 X de la muestra $\text{GAl}_{7,61}$

El análisis del tamaño de las partículas se realizó utilizando el programa Image J (10). Se determinó que la **GAl₀** posee las partículas con mayor longitud, con un tamaño medio de 903-110 nm (L/A= 8,2). Estas dimensiones varían a 515-88 en **GAl_{3,78}** (L/A= 5,8) y a 484-80 nm (L/A= 6,0) en **GAl_{7,61}**, indicando que la relación entre la longitud y la anchura (L/A) disminuye con la incorporación de Al.

El volumen de las partículas sigue la secuencia:

$$\mathbf{GAl_0 > GAl_{3,78} > GAl_{7,61}}$$

La Figura 6.4 muestra una micrografía tomada a un aumento de 600.000 X para **GAl_{7,61}**. Se puede observar que su superficie es notablemente diferente a la de **GAl_{3,78}**, y se estima que las irregularidades presentadas en sus superficies fueron ocasionadas por el proceso de extracción con una base fuerte.

6.3.1.4 Análisis del área superficial específica

Las mediciones de área superficial por el método de B.E.T. (6) mostraron los valores presentados en la Tabla 6.1. La isoterma de adsorción-desorción de N₂ resultante para las Al-goetitas tiene una apariencia correspondiente al tipo IV, presentando un pequeño ciclo de histéresis a altas presiones relativas (11). En la Figura 6.5 se puede observar la isoterma encontrada para **GAl_{3,78}**. La isoterma de adsorción de **GAl₀** y **GAl_{7,61}**, no difieren a la mostrada.

Este tipo de isoterma indica la formación de una capa adsorbida del gas con un espesor que aumenta progresivamente con el aumento de la presión relativa hasta llegar a un máximo donde P/P₀= 1. Indica además que el adsorbente cuenta con la presencia de macroporos cilíndricos con puntas abiertas que pueden existir en los cristales aciculares, como es el caso de las muestras estudiadas.

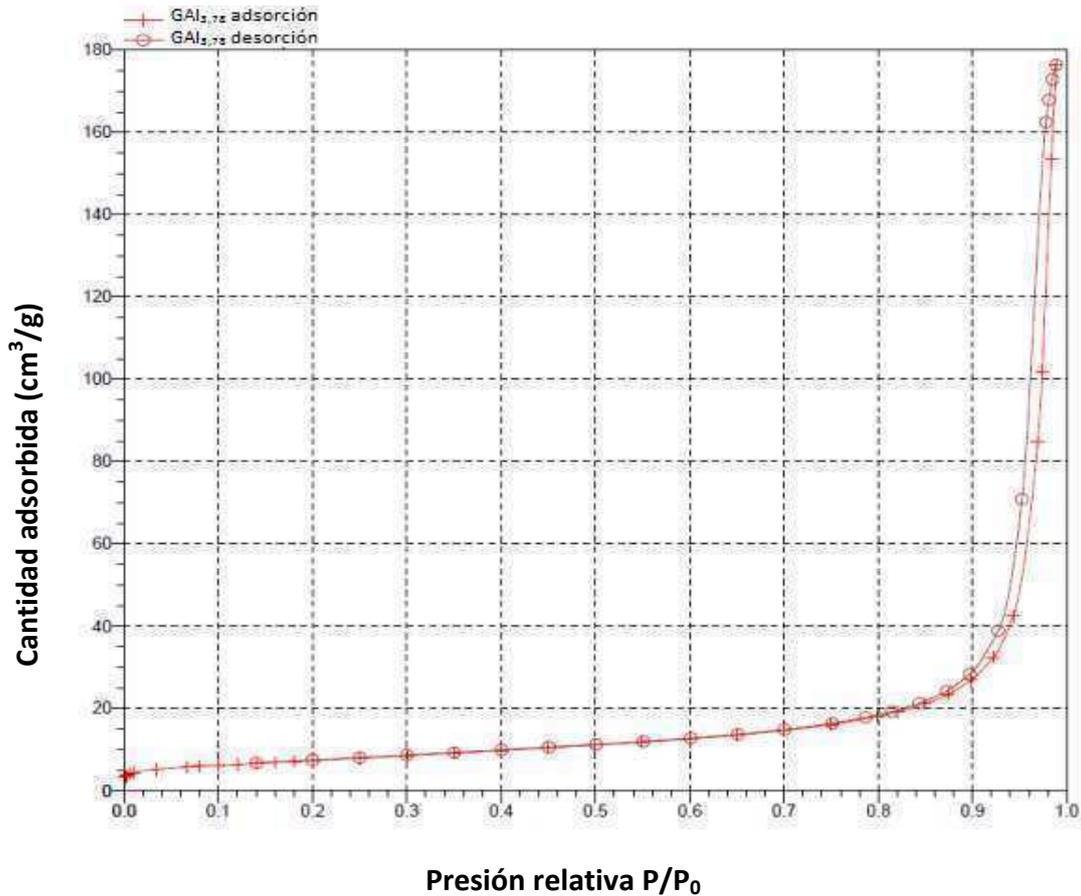


Figura 6.5 Isoterma de adsorción-desorción de N₂ obtenida para GAl_{3,78}

El efecto del aluminio sobre el área superficial depende de la cantidad de metal incorporado al oxo(hidr)óxido. Como demostró el estudio morfológico y el análisis de Rietveld, el Al reduce la velocidad de crecimiento disminuyendo el tamaño del cristal, y aumentando la cristalinidad. El área superficial puede verse afectada por estos efectos. Generalmente uno de estos se vuelve el predominante e influye en mayor medida sobre la superficie del óxido.

Los resultados indican que las Al-goetitas presentan menor área superficial que la goetita pura y siguen la secuencia:

$$\text{GAl}_0 (36,40 \pm 1,2) > \text{GAl}_{7,61} (25,34 \pm 0,8) > \text{GAl}_{3,78} (20,44 \pm 0,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1})$$

Esta secuencia está de acuerdo con la cristalinidad, ya que la muestra más cristalina es la GAl_{3,78}, pero no coincide con el tamaño de las partículas detectado por la observación morfológica, y que indica que GAl_{7,61} posee las partículas más pequeñas. La

diferencia en los valores de ASE para las Al-goetitas puede estar ocasionado por la diferencia de rugosidad que presentan las superficies de las partículas (ver Figura 6.3 b) y c)).

6.3.1.5 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

A través del análisis térmico se estudió la transformación de goetita a hematita:



Esta deshidratación involucra la pérdida de una molécula de H₂O a partir de dos α-FeOOH, o sea una pérdida de peso teórica de 10,13 / .

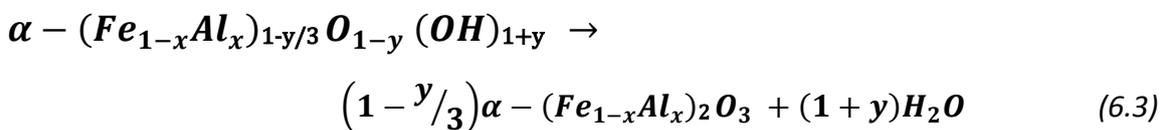
Este análisis permitió medir la pérdida de peso por la formación de H₂O gaseosa, y a partir de ese dato calcular la cantidad de OH que presenta la goetita preparada, ya que en el proceso de síntesis pueden formarse más grupos OH que los indicados por la estequiometría.

En el caso que la estructura incorpore una cantidad “y” de moles de H⁺ en exceso y que estos se fijen sobre los grupos O⁻, se formará una goetita con exceso de grupos OH y deficiencia en ligantes O⁻ (O_{1-y}, OH_{1+y}). Estas cargas negativas deberán ser balanceadas por las cargas positivas del Fe(III) y del Al(III). La goetita final presentará una estequiometría final de un oxo(hidr)óxido deficiente en cationes representado por la ecuación 6.2:



Si además, el Fe está parcialmente sustituido por una cantidad de moles x de Al. La estequiometría general final será: $\text{Fe}_{1-x/3} \text{Al}_{x-y/3} \text{O}_{1-y} \text{OH}_{1+y}$.

La reacción de deshidratación podrá ser representada por la ecuación 6.3:



Esta estequiometría altera la cantidad de agua formada y modifica la pérdida de peso teórica. A partir de la pérdida de peso experimental puede calcularse el valor y en cada caso.

Las curvas del análisis termogravimétrico (TGA) y del análisis térmico diferencial (DTA) y se presentan en las Figuras 6.6 y 6.7. Puede observarse que los perfiles difieren por la incorporación de Al(III).

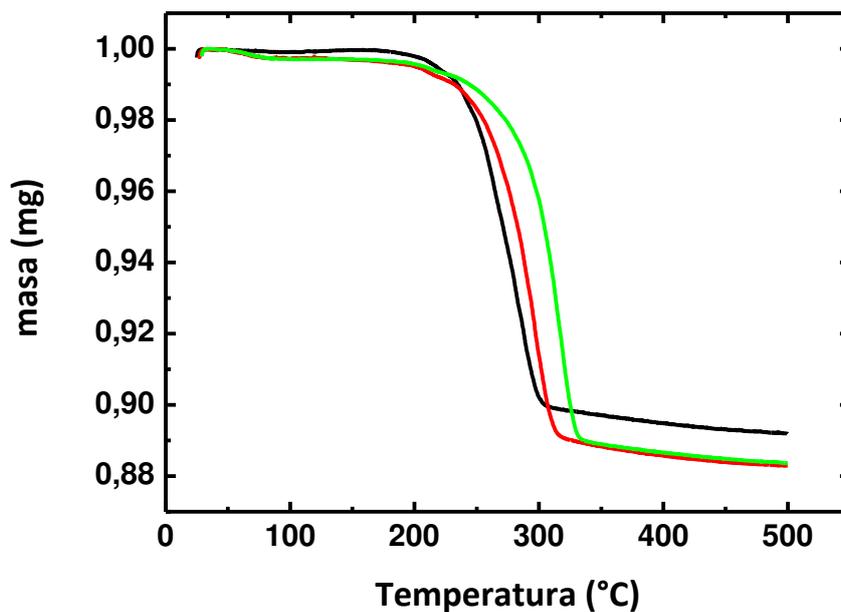


Figura 6.6 Análisis termogravimétrico para las muestras: (—) GAl_0 ; (—) $\text{GAl}_{3,78}$; (—) $\text{GAl}_{7,61}$

En el análisis termogravimétrico de los sólidos (Figura 6.6) no se observa una pérdida de masa correspondiente a agua adsorbida superficialmente, la cual generalmente ocurre entre los 100 y 200°C. En la goetita pura el proceso de deshidratación comienza aproximadamente a los 230°C y está asociado a la formación de agua y a la transformación de fase.

La deshidratación se produce en un solo paso, y puede verse que las pérdidas de peso son mayores en las Al-goetitas a pesar que las masas utilizadas han sido normalizadas. Además el paso de deshidratación se corre hacia mayores temperaturas

en las muestras sustituidas. Esto sugiere que las muestras $\text{GAl}_{3,78}$ y $\text{GAl}_{7,61}$ poseen mayor cantidad de OH estructural que la goetita pura.

Las curvas de DTA (Figura 6.7) muestran picos endotérmicos para la deshidratación de las tres muestras. Puede observarse que el mínimo del pico endotérmico se desplaza a valores de temperatura mayores con la incorporación de Al, esto indica que las Al-goetitas son térmicamente más estables que las goetitas puras.

Las temperaturas del pico endotérmico siguen la secuencia:

$$\text{GAl}_0 (303,7) < \text{GAl}_{3,78} (314,4) < \text{GAl}_{7,61} (332,7^\circ\text{C})$$

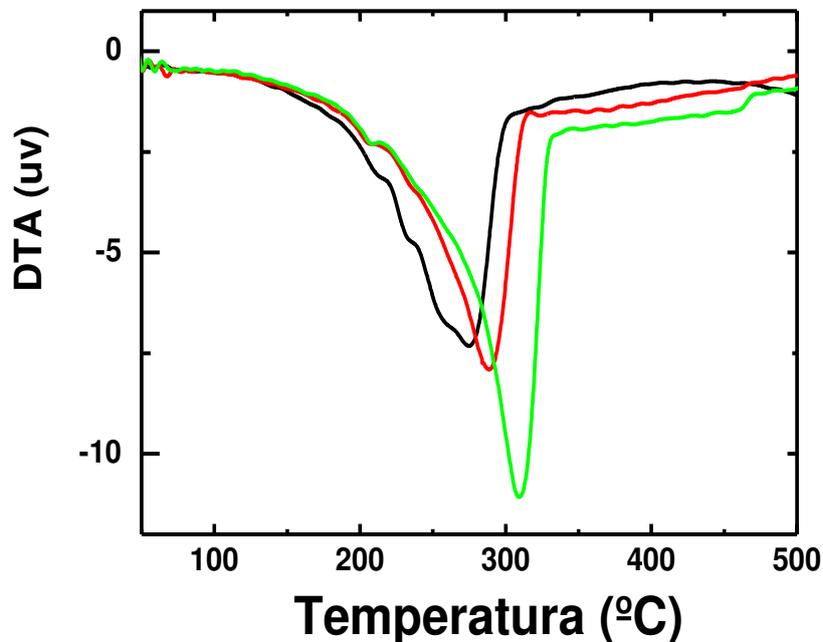


Figura 6.7 Análisis térmico diferencial de las muestras: (—) GAl_0 ; (—) $\text{GAl}_{3,78}$; (—) $\text{GAl}_{7,61}$

Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 6.2. Un cálculo matemático permite obtener los valores de γ en cada caso y demuestra que las tres goetitas no son estequiométricas y que poseen vacancias de metal.

Los valores reportados indican que la temperatura de deshidroxilación aumenta a medida que el Al es incorporado a la estructura de goetita. Este resultado concuerda con lo reportado por Schulze y Schwertmann (2).

Tabla 6.2 Análisis térmico por TGA y DTA

Muestra	μAl (ICP)	H_2O / (estequiométrica)	DTA (pico)	$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{)}_{1-y/3}\text{O}_{1-y}(\text{OH})_{1+y}$
GAl_0	0	10,79 (10,13)	303,7	$\alpha\text{-Fe}_{0,999}\text{O}_{0,997}(\text{OH})_{1,003}$
$\text{GAl}_{3,78}$	3,78	11,70 (10,04)	314,4	$\alpha\text{-Fe}_{0,962}\text{Al}_{0,0379}\text{O}_{0,994}(\text{OH})_{1,006}$
$\text{GAl}_{7,61}$	7,61	11,62 (16,77)	332,7	$\alpha\text{-Fe}_{0,924}\text{Al}_{0,076}\text{O}_{0,994}(\text{OH})_{1,006}$

Entre paréntesis se muestra el valor teórico de porcentaje de H_2O .

6.3.1.6 Análisis por espectroscopia infrarroja

La Figura 6.8 muestra los espectros infrarrojos (FTIR) de las muestras estudiadas. La goetita pura presenta bandas a 891 y 793 cm^{-1} correspondientes a vibraciones $\delta(\text{OH})$ y $\gamma(\text{OH})$ dentro y fuera, respectivamente del plano (001). Las características de estas bandas dependen de la cristalinidad y de la extensión de la sustitución.

Schwertmann y *col.* indicaron que la disminución de la cristalinidad produce un ensanchamiento de las bandas, y que la frecuencia de las bandas de flexión de OH tienda a disminuir y que el estiramiento OH tienda a aumentar en goetitas puras. A medida que aumenta la sustitución de Al, la separación de las bandas de flexión aumenta 97 cm^{-1} a 140 cm^{-1} . Estos cambios en la posición de la banda se deben a una disminución en la fuerza de enlaces de hidrógeno en la celda unidad.

La Figura 6.8 muestra que las bandas correspondientes a la flexión de los OH varían con la incorporación de Al. En la goetita pura (menos cristalina) el valor de la separación entre ambas bandas es de 98 cm^{-1} . Las bandas de la muestra $\text{GAl}_{3,78}$ presentan una separación de aproximadamente 100 cm^{-1} , este valor cambia a $105,4\text{ cm}^{-1}$ en la muestra $\text{GAl}_{7,61}$. Por otro lado, datos de bibliografía indican que la disminución en la cristalinidad de las muestras provoca que el efecto de separación de bandas se debilite.

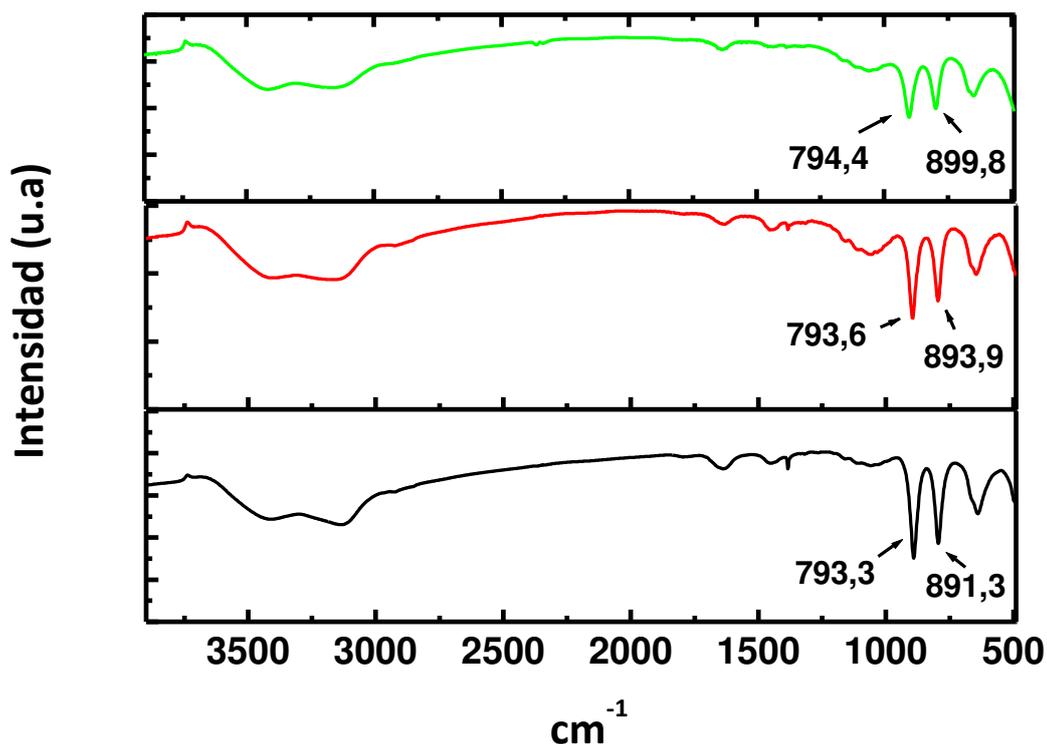


Figura 6.8 Análisis por FTIR de las muestras: (—) GAl_0 ; (—) $GAl_{3,78}$; (—) $GAl_{7,61}$

La Figura 6.8 muestra que la separación de las bandas sigue el siguiente orden:

$$GAl_0 (98) < GAl_{3,78} (100,3) < GAl_{7,61} (105,4 \text{ cm}^{-1})$$

Este orden concuerda con el tamaño de cristalito, pero no concuerda con la cristalinidad, y muestra nuevamente que el resultado final es una competencia entre el efecto provoca por la sustitución y la cristalinidad.

La banda correspondiente al estiramiento simétrico del enlace Fe-O (630 cm^{-1}) también se ve afectada por la cristalinidad y la morfología (4). En las muestras de estudio se determinó que esta banda característica se presenta en el siguiente orden:

$$GAl_0 (640,26) < GAl_{3,78} (646,05) < GAl_{7,61} (649,9 \text{ cm}^{-1})$$

indicando que el estiramiento simétrico del enlace Fe-O se corre a valores mayores a medida que aumenta la sustitución por Al.

Estos resultados complementan los resultados estructurales y muestran la efectiva sustitución de Fe-por-Al, la cual modifica la estructura interna y superficial, la cristalinidad y la morfología de las muestras.

6.3.1.7 Análisis superficial por determinación de PZC

Finalmente, la caracterización de las Al-goetitas se completó con la determinación del punto de carga cero. El punto de carga cero puede definirse como el pH en el que una superficie cambia el signo de su carga eléctrica. Fenomenológicamente puede entenderse como un cambio de la carga neta superficial producido exclusivamente por la adsorción de iones H^+ u OH^- . El valor de pH en el cual la carga neta total de las partículas es igual a cero recibe el nombre de punto de carga protónica neta cero (en inglés, PZNPC), punto neto de carga cero (pznc) y punto de carga cero (pzc) (12).

Durante este trabajo se utilizará la expresión de pzc, que es el valor de pH en el que existe un equilibrio de carga perfecto entre los iones en una solución acuosa y las partículas del sólido.

Las mediciones se realizaron mediante el uso de un equipo ZetaPlus Brookhaven que cuenta con un dispositivo de dispersión de luz dinámica diseñado para este fin (13).

El pzc está relacionado con las constantes intrínsecas de acidez de los materiales y provee una estimación de la acidez de la superficie del óxido. En el caso de la goetita, cuando el pH es menor al pzc, el grupo predominante en la superficie es $FeOH_2^+$; cuando el pH es igual a pzc la superficie presenta igual número de grupos $FeOH_2^+$ y FeO^- ; y si el pH aumenta prevalecen los grupos FeO^- .

Los valores de pzc de los óxidos de hierro pueden modificarse por varios factores. Los más importantes son la temperatura y la presencia de iones extraños en el sistema. El reemplazo de Fe(III) por otro metal en la estructura puede generar un corrimiento en los valores de pzc. Específicamente la adsorción de aniones provoca un corrimiento a valores menores de pH (4). La adsorción específica de iones distintos de

los protones causa corrimientos en el pzc. Es necesario destacar que la naturaleza y concentración del electrolito soporte y el método experimental elegido puede influir en los valores de pzc.

Una extensa búsqueda bibliográfica demuestra que hay una gran dispersión en los valores de pzc reportados para un mismo sólido, y en particular para la goetita. Kosmulski (14) realizó la recopilación de aproximadamente 170 trabajos confirmando que no existe un valor determinado de pzc para cada óxido, y que hasta serie preparadas con el mismo método de síntesis presentan valores distintos.

En la Tabla 6.3 se muestran algunos valores recopilados de pzc, los reactivos de síntesis y las temperaturas de preparación de varias goetitas. Debe tenerse en cuenta que los valores reportados pueden haber sido obtenidos sobre goetitas sin extraer que pueden presentar una capa superficial de amorfos rodeando al óxido cristalino.

Como puede verse la mayoría de las síntesis se realizaron a 25°C y los valores de pzc son altos, excepto en dos casos siguientes.

- Nielsen *y col.* (13) han preparado nanogoetitas a partir de cloruro de hierro, encontrando un pzc de 4,3. Esta preparación se realizó en un medio mucho menos básico que el utilizado en esta tesis.

- Por su parte Cervini-Silva (15) reporta la preparación de una serie formada por muestras de goetita pura y Al-goetitas que obtuvo siguiendo un procedimiento similar al utilizado en este trabajo. Estas muestras se envejecieron durante 14 días a 70°C y el valor de pzc reportado para goetita pura fue 5,7.

Otro antecedente se encuentra en los trabajos de Schuylenborgh (16, 17) que realizó diferentes procedimientos de síntesis de goetitas puras intentando obtener goetitas sintéticas con características similares a las naturales.

Tabla 6.3 Valores de PZC reportados para diferentes goetitas

Tipo de material	Referencia	Temperatura	PZC
Goetita, preparada a partir de nitrato 0,005–0,1 mol dm ⁻³ , KNO ₃	J. Antelo, A. Avena, S. Fiol, R. Lopez, F. Arce, J. Colloid Interface Sci. 285 (2005) 476–486 (18).	25°C	9,3
Goetita, preparada a partir de nitrato 0,001–0,1 mol dm ⁻³ , NaNO ₃	Y. Xu, L. Axe, J. Colloid Interface Sci. 282 (2005) 11–19 (19).	-	8,8
Goetita, preparada a partir de nitrato 0,1 mol dm ⁻³ , NaNO ₃	R.S. Juang, J.Y. Chung, J. Colloid Interface Sci. 275 (2004) 53–60 (20).	25°C	7,8
Goetita, nanopartículas, preparadas a partir de FeCl ₃ y HCO ₃ ⁻	U.G. Nielsen, Y. Paik, K. Julmis, M.A.A. Schoonen, R.J. Reeder, C.P. Grey, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 18,310–18,315 (13).	-	4,3
Goetita pura y Al-goetitas, preparadas a partir de nitrato mol dm ⁻³ , 0,5 M Al(NO ₃) ₃ , y 5 M KOH. Envejecimiento: 14 días	J. Cervini-Silva, Journal of Colloid and Interface Sci. 275 (2004) 79–81 (15).	70°C	5,7
Goetita, preparada a partir de nitrato 0,003–0,1 mol dm ⁻³ , NaNO ₃	C.L. Peacock, D.M. Sherman, Geochim. Cosmochim. Acta 68 (2004) 1723–1733; 2623–2637 (21, 22).	25°C	8,5
Goetita, preparada a partir de nitrato 0,002–0,093 mol dm ⁻³ , KNO ₃	T. Saito, L.K. Koopal, W.H. van Riemsdijk, S. Nagasaki, S. Tanaka, Langmuir 20 (2004) 689–700 (23).	25°C	9,2
Goetita, preparada a partir de sulfato 0,01 mol dm ⁻³ , KNO ₃	L.C. Varanda, M.P. Morales, G.F. Goya, M. Imaizumi, C.J. Serna, M. Jafelicci, Mater. Sci. Eng. B 112 (2004) 188–193 (24).	-	8,1
Goetita, preparada a partir de nitrato, 2 muestras, 0,1 mol dm ⁻³ NaNO ₃	J.F. Boily, S. Sjoberg, P. Persson, Geochim. Cosmochim. Acta 69 (2005) 3219–3235 (25).	25°C	9,2

El autor obtuvo valores de pzc que variaban desde 3,2 para una goetita “tipo comercial” hasta 5,0 y 6,8 para dos de sus goetitas sintéticas secadas a 100°C. Los bajos valores de pzc reportados en estas goetitas fueron justificados por la formación lenta de hidróxidos férricos, los cuales envejecen pudiendo co-precipitar grupos OH y sílice de carga negativa.

Teniendo en cuenta la influencia de los posibles adsorbatos sobre los valores de pzc y al hecho que todas las muestras estudiadas presentaban un método de remoción de amorfos que podría modificar la carga superficial, se decidió minimizar este efecto por medio de lavados sucesivos con agua bidestilada de alta calidad. Estos lavados consistieron en etapas de sonicado por un tiempo prolongado, seguidas por tres ciclos continuos de ultra centrifugación donde el sobrenadante se retiraba en cada ciclo y se reemplazaba por agua bidestilada. Luego de este procedimiento se realizaron las determinaciones de pzc.

La Figura 6.9 muestra las curvas de Potencia Zeta versus pH para las goetitas sintetizadas. Los valores obtenidos son bajos y siguen la secuencia:

$$\mathbf{GAl_0 \text{ (pzc: 5,36)} > GAl_{7,61} \text{ (pzc: 4,58)} > GAl_{3,78} \text{ (pzc: 4,46)}}$$

Los valores medidos coinciden con los de Cervini-Silva (15) y puede observarse que disminuyen aproximadamente en una unidad con la incorporación de Al a la estructura del óxido.

Los valores de pzc en las Al-goetitas son similares, y decaen levemente con la concentración de Al (la pequeña diferencia entre ellos puede estar asociada al error experimental). El aumento en la cantidad de Al asociado a la goetita parece no tener un efecto notorio en los valores de pzc, por lo menos cuando se trabaja en este intervalo de sustitución. La caída de valores de pzc en las muestras sustituidas puede ser atribuida al reemplazo de Fe-por-Al que modifica la cantidad de sitios OH superficiales. Este resultado es similar al reportado por Cervini-Silva, quien encontró una disminución de los valores de pzc en goetitas sustituidas con Al (15).

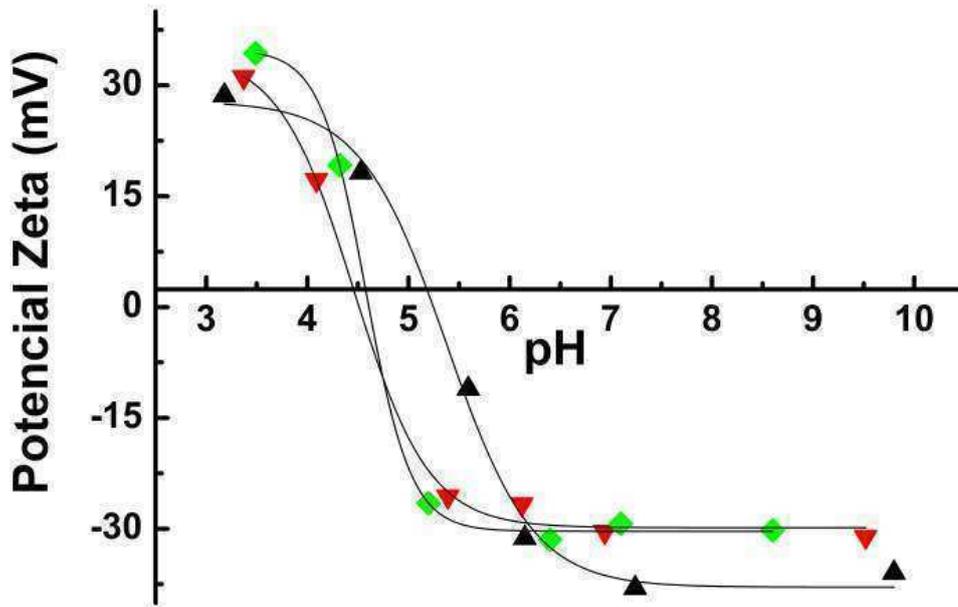


Figura 6.9 Potencial Zeta vs. pH para las muestras sintetizadas. Valores obtenidos por “light scattering”, a fuerza iónica constante (0,01 M KNO_3) en intervalo de pH 3-9. (▲) GAl_0 ; (▼) $\text{GAl}_{3,78}$; (◆) $\text{GAl}_{7,61}$

Los bajos valores obtenidos no pueden justificarse por la contaminación de silicatos durante el proceso de síntesis ya que las muestras se sintetizaron en recipientes de polipropileno, realizando una precipitación básica de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en KOH. Para mayor detalle ver *Capítulo VIII*.

6.4 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE $\text{As}(\text{V})$

Los estudios de adsorción de $\text{As}(\text{V})$ se realizaron en batch utilizando un reactor de vidrio de 150 mL, con doble camisa, por donde circulaba agua termostataza. El volumen final de todos los experimentos fue de 50 mL y la temperatura se mantuvo constante a $25,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$. La fuerza iónica fue fijada con KNO_3 0,10 M y el pH se ajustó con KOH y HNO_3 (0,10 M).

Las determinaciones se realizaron con burbujeo de N_2 y agitación controlada. La masa de adsorbente utilizada fue de 100 mg. La determinación de As se realizó por el método colorimétrico de azul de molibdeno (26). Este método espectrofotométrico se comparó con datos obtenidos por ICP masa determinándose valores iguales por ambos métodos. Las variables analizadas fueron:

- Influencia del pH sobre la adsorción (intervalo de pH 4,0-8,0).
- Influencia de la sustitución de Fe-por-Al.
- Influencia de la concentración inicial de As(V) (intervalo 2–50 mg/L, H_3AsO_4).

6.4.1 Influencia del pH sobre la adsorción de As(V)

Se midieron las cinéticas de adsorción en función del pH de reacción en el intervalo de 4,0 a 8,0. Este análisis se llevó cabo sobre las tres muestras utilizando una concentración inicial de As(V) de 40 mg/L.

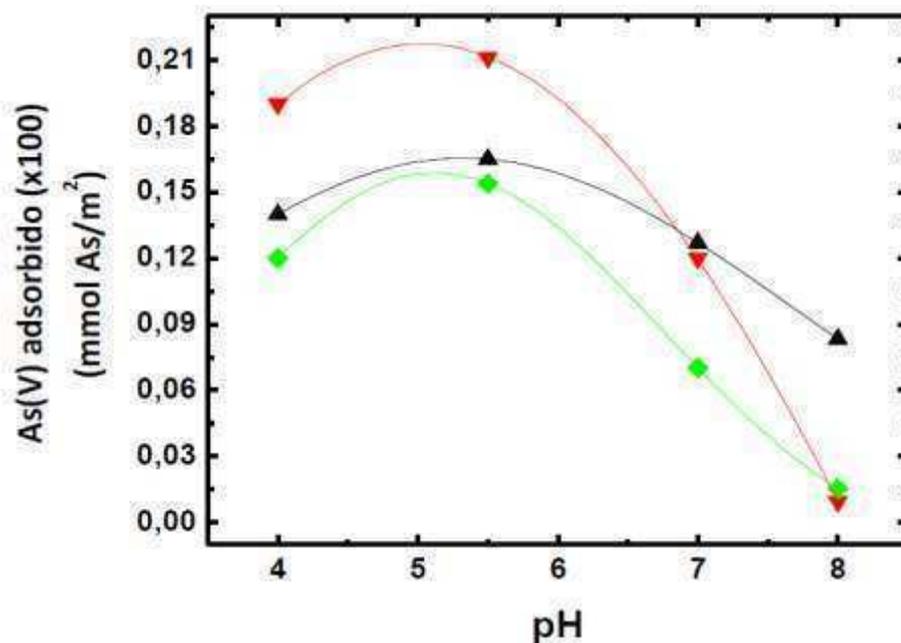


Figura 6.10 As(V) adsorbido expresado en mmol de As adsorbido por m^2 de goetita vs pH para

(▲) GAI₀, (▼) GAI_{3,78}, (■) GAI_{7,61}.

La Figura 6.10 muestra la cantidad de As(V) adsorbida expresada en mmol/m² de goetita para varios valores de pH. En la Tabla 6.4 se presentan los resultados de la adsorción expresados por unidad de masa y de área para las tres muestras.

Se puede observar en la figura que las muestras presentan un comportamiento similar, donde la adsorción alcanza valores máximos en el intervalo de pH 4,0-5,5. A mayores valores de pH, la adsorción disminuye.

Tabla 6.4 Concentraciones de As inicial y adsorbido a diferentes valores de pH para las muestras sintetizadas *

Muestra	pH	[As(V)] inicial (mg/L)	As adsorbido (mmol/g)	As adsorbido (x100) (mmol/m ²)
GAl ₀	4,0	40,99	0,059	0,140
GAl ₀	5,5	38,03	0,060	0,165
GAl ₀	7,0	39,13	0,046	0,127
GAl ₀	8,0	38,33	0,030	0,083
GAl _{3,78}	4,0	38,15	0,042	0,190
GAl _{3,78}	5,5	39,05	0,043	0,211
GAl _{3,78}	7,0	38,73	0,024	0,120
GAl _{3,78}	8,0	38,86	0,002	9,47x10 ⁻³
GAl _{7,61}	4,0	39,14	0,039	0,120
GAl _{7,61}	5,5	38,61	0,042	0,154
GAl _{7,61}	7,0	38,50	0,018	0,070
GAl _{7,61}	8,0	38,87	0,004	0,015

Los valores mostrados en la tabla provienen del promedio de los resultados obtenidos por triplicado.

*Concentración inicial de adsorbato 40 mg/L, temperatura 25°C, masa de adsorbente 100mg, tiempo máximo de reacción de 2hs.

El ajuste de los datos experimentales presentado en la Figura 6.10 se logró por la utilización de una función gaussiana. Este ajuste sobreestima el valor máximo de adsorción, pero es una buena herramienta visual para identificar el posible valor que hubieran tenido los resultados de los experimentos de adsorción a los valores de pH no medidos.

La secuencia de adsorción en función del pH para **GAI_{3,78}** es:

pH 4,0 (0,190) < pH 5,5 (0,211) > pH 7,0 (0,120) > pH 8,0 (9,47x10⁻³ mmol As/m²)

Las demás muestras siguen secuencias similares.

Cuando los valores de adsorción son expresados por gramo de muestra y se grafican de igual manera a lo presentado en la Figura 6.10, el orden se invierte para **GAI_{3,78}** y **GAI₀**, siendo esta última la que alcanza la máxima adsorción a pH 5,5.

La Figura 6.10 muestra que a valores de pH mayores a 5,5 la adsorción de As disminuye, indicando que la superficie de goetita aumenta su carga negativa superficial (grupos predominantes FeO⁻). Estos grupos inhiben la adsorción de los aniones disminuyendo la remoción de As(V).

Como ya ha sido comentado en el *Capítulo V*, las especies del As(V) en solución son H₃AsO₄, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, y AsO₄³⁻. Teniendo en cuenta los valores de las constantes de equilibrio ácido-base (pK_{a1}= 2,1; pK_{a2}= 6,7, y pK_{a3}= 11,2) a pH 5,5 prevalece la adsorción del anión monovalente H₂AsO₄⁻, que es la especie de As(V) predominante. En el intervalo de pH de 6,8-12,0 el As(V) las especies mayoritarias son HAsO₄²⁻ y AsO₄³⁻, pero la densidad de carga superficial negativa dificulta su adsorción.

Los cambios en el pH afectan la sorción de los aniones As(V) por los oxo(hidr)óxidos de Al y Fe y datos bibliográficos indican que la adsorción máxima se obtiene en el intervalo de pH 3,5 a 6,0 (27-30). Los resultados obtenidos concuerdan con los valores de pzc medidos (valores de pzc para **GAI₀**, **GAI_{7,61}** y **GAI_{3,78}**: 5,36; 4,58 y 4,46).

Esta variación con el pH es corroborada por varios reportes bibliográficos (27, 31-35). Silva y col. (26) observaron que la adsorción de As sobre goetitas está fuertemente influida por los cambios de pH y presenta un máximo en condiciones ligeramente ácidas. Por otro lado, Manning y col. (27) también reportaron que la adsorción de As(V) sobre goetita presenta un máximo de adsorción a pH bajos, a diferencia del As(III). Por último, Raven y col. (28) analizando ferrihidritas encontraron que la adsorción se reduce significativamente a valores de pH que coinciden aproximadamente con el segundo pKa (6,9-7,0) del H₃AsO₄.

Una explicación a esta extrema disminución en la adsorción cuando aumenta el pH puede atribuirse a tres diferentes factores:

- a) a una disminución de la carga neta positiva superficial,
- b) a una mayor competencia entre los grupos OH_2 superficiales y los OH^- estructurales en el proceso de desorción, ya que los grupos OH_2 pueden desorberse más fácilmente que los OH^- desde una superficie con carga positiva (28),
- c) y por último, a un aumento de repulsión electrostática entre las cargas negativas de los aniones arseniato y la superficie cargada del oxo(hidr)óxido (28).

La determinación de pzc se realizó también para las muestras con el As adsorbido en su superficie. Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 6.11.

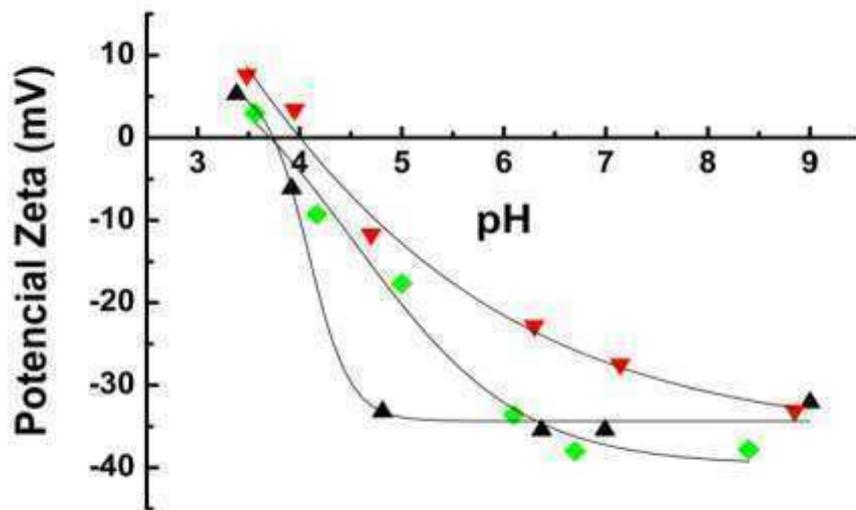


Figura 6.11 Valores de Potencial Zeta vs. pH en el intervalo de pH 3-9 para las muestras (\blacktriangledown) $\text{GAl}_0 + \text{As}$; (\blacktriangledown) $\text{GAl}_{3,78} + \text{As}$; (\blacklozenge) $\text{GAl}_{7,61} + \text{As}$

Se observa que la adsorción superficial de As (V) disminuye los valores de pzc y que los valores de pzc determinados siguen la secuencia:

$$\text{GAl}_{3,78} + \text{As} (\text{pzc: } 3,98) > \text{GAl}_0 + \text{As} (\text{pzc: } 3,72) > \text{GAl}_{7,61} + \text{As} (\text{pzc: } 3,67)$$

Los gráficos de Potencial Zeta para las muestras con y sin As(V) son mostrados, en forma comparada, en la Figura 6.12.

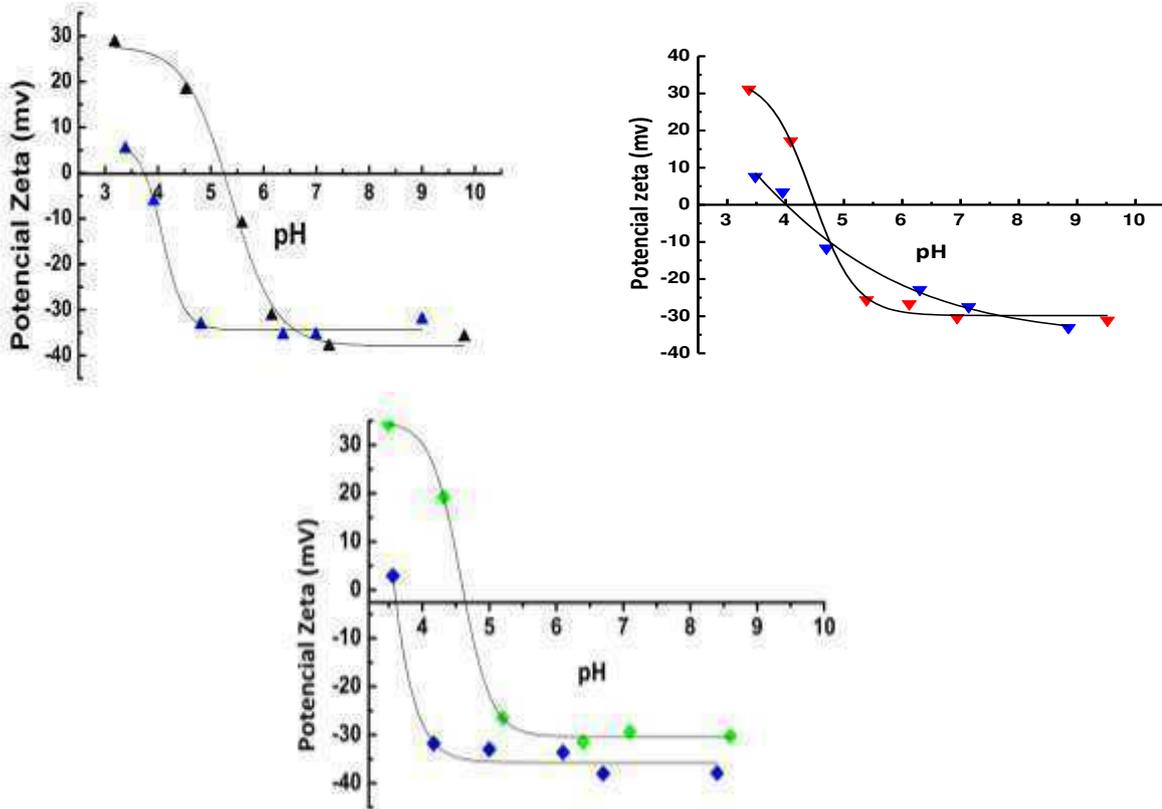


Figura 6.12 Potencial Zeta vs. pH para las muestras con/sin As(V) adsorbido superficialmente:
 a) (▼) GAl_0 ; (▽) $GAl_0 + As$; b) (▼) $GAl_{3,78}$; (▽) $GAl_{3,78} + As$; c) (◆) $GAl_{7,61}$; (◇) $GAl_{7,61} + As$

Puede verse que la goetita pura disminuye en 1,64 unidades de pH el pzc cuando tiene As adsorbido superficialmente. Como se verá en 6.4.2, este resultado está de acuerdo con lo obtenido en las cinéticas de adsorción, ya que GAl_0 es el sólido que presenta la mayor capacidad de retención con respecto a las demás muestras cuando es normalizada por gramo de muestra. Estos resultados están de acuerdo a lo encontrado por Lakshmipathiraj y *col.* (29) quien reportó una disminución de casi dos unidades de pzc en goetitas con As adsorbido.

Es llamativo el hecho que la muestra $GAl_{3,78}$ solo modifica su valor de pzc en 0,48 unidades de pH con la adsorción de As(V). Este valor aumenta nuevamente para $GAl_{7,61}$ que alcanza un corrimiento de 0,91 unidades.

6.4.2 Cinéticas de adsorción e influencia de la sustitución

Se realizó el estudio cinético de la muestra pura y de las dos muestras sustituidas con aluminio en función del tiempo. La Figura 6.13 muestra la concentración de As(V) adsorbida sobre cada muestra a pH 5,5 utilizando una concentración inicial de As(V) de 40 mg/L (ver resultados en la Tabla 6.4).

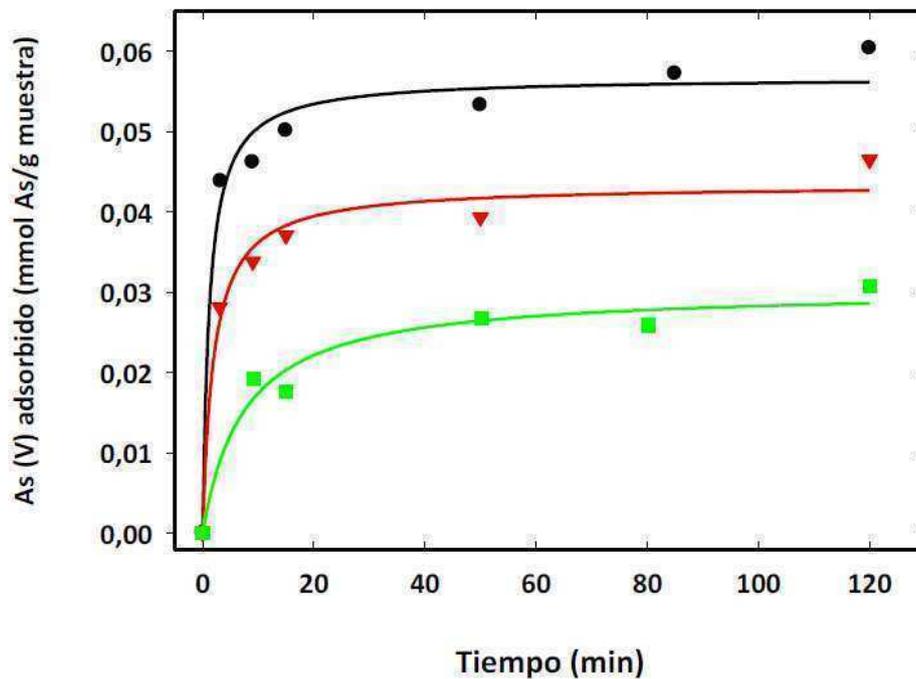


Figura 6.13 Concentración de As(V) en función del tiempo para la muestras (●) **GAI₀**, (▼) **GAI_{3,78}** y (■) **GAI_{7,61}** a una concentración inicial de As(V) de 40 mg/L y a pH 5,5. Las líneas corresponden al ajuste cinético aplicando el modelo de pseudo segundo orden

Puede observarse que la sustitución afecta las propiedades de adsorción y el As es adsorbido más rápidamente por goetita pura alcanzando la máxima adsorción en aproximadamente 50 minutos. En cambio la muestra **GAI_{7,61}** requiere aproximadamente 100 minutos para alcanzar el plateau.

Los datos cinéticos fueron modelados utilizando una ecuación de velocidad de pseudo segundo orden, que ha sido ampliamente utilizada para describir la sorción de cationes y compuestos orgánicos sobre distintos sorbentes (37).

En este modelo, la velocidad a la cual los sitios de adsorción son ocupados es proporcional a la fracción de iones adsorbidos. La ecuación diferencial de este modelo está dada por la ecuación 6.4:

$$\frac{d\{As\}_t}{dt} = k(\{As\}_{t,eq} - \{As\}_t)^2 \quad (6.4)$$

donde $\{As\}_{t,eq}$ corresponde a la cantidad de As adsorbido en equilibrio (en mmol/g), k es la constante de velocidad de sorción (g/mmol min), $\{As\}_t$ es la cantidad de As adsorbido a un tiempo t (mmol/g) y t es el tiempo en minutos.

La velocidad inicial de adsorción puede ser calculada cuando t tiende a cero. La ecuación de pseudo segundo orden puede ser escrita como:

$$\frac{t}{\{As\}_t} = \frac{1}{k\{As\}_{t,eq}^2} + \frac{1}{\{As\}_{t,eq}} t \quad (6.5)$$

La aplicación de la ecuación 6.5 sobre los datos experimentales produjo líneas rectas al representar $t/\{As\}_t$ vs. t , lo que indica que el comportamiento corresponde a una cinética de segundo orden.

En la Tabla 6.5 se presentan los resultados obtenidos del ajuste de los experimentos cinéticos realizados a pH 5,5 y 7,0 para las muestras. En todos los casos se obtuvieron coeficientes de correlación (R^2) cercanos a 1, lo que indica un buen ajuste del modelo a los datos experimentales. Los valores de las constantes de velocidad (k) disminuyen con el aumento en el contenido de Al. Resultados similares se verificaron para los valores de pH 4,0 y 8,0.

Los valores de $\{As\}_{t,eq}$ calculados (expresados como mmol As(V)/g de muestra) disminuyeron con la incorporación de Al. La Tabla 6.5 muestra que en el equilibrio, la muestra **GAl₀** adsorbe aproximadamente tres veces más a pH 5,5 que a pH 7,0. Esta disminución es también encontrada para **GAl_{3,78}** aunque la diferencia es menor.

Tabla 6.5: Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación obtenidos para la adsorción de As(V) sobre las diferentes muestras a pH 5,5 y 7,0. Concentración inicial de As(V)= 40 ppm

Muestra	GAl ₀	GAl ₀	GAl _{3,78}	GAl _{3,78}	GAl _{7,61}	GAl _{7,61}
pH	5,5	7,0	5,5	7,0	5,5	7,0
<i>k</i> (g/mmol min As)	14,22±0,02	1,84±0,11	11,60±0,03	1,64±0,06	4,41±0,09	1,48±0,22
{As} _{t,eq} (mmol As/g)	0,057±0,002	0,042±0,002	0,043±0,023	0,039±0,001	0,030±0,002	0,037±0,003
R ²	0,98	0,98	0,98	0,99	0,96	0,95

Los valores de *k* y {As}_{t,eq} determinados para las adsorciones realizadas a pH 4,0 (datos no mostrados), presentaron valores menores a los obtenidos a pH 5,5 pero mayores a los obtenidos a pH 7,0. Los valores de *k* indican

Los valores de la constante de sorción, *k* siguen la secuencia:

$$GAl_0 > GAl_{3,78} > GAl_{7,61},$$

y la cantidad de As en equilibrio indica que la retención del metaloide disminuye con el aumento de la concentración de Al incorporado.

Es interesante destacar que Masue y *col.* estudiaron un grupo de ferrihidritas sustituidas con Al y observaron que cuanto mayor es la relación Fe:Al la adsorción de As(V) disminuye. Los autores justificaron el efecto aclarando que con el aumento en la relación Fe:Al hay un número mayor de sitios superficiales asociados al Al, y que estos sitios son menos reactivos que los asociados al Fe ya que pueden estar doblemente coordinados a dos Al(III) de la superficie, no estando disponibles para un intercambio de ligante (27).

Por otro lado, Silva y *col.* encuentran un efecto contrario al encontrado en este trabajo y reportan un aumento de adsorción con el incremento en la sustitución de Fe por Al (28), pero debe destacarse que Silva utiliza CaCl₂ 0,01 M como electrolito

soporte, sin considerar que los iones Ca^{2+} aumentan la capacidad de adsorción del ion arseniato. En nuestro caso, como se mencionó anteriormente, se utilizó KNO_3 0,1 M como electrolito soporte, ya que los iones K^+ y NO_3^- no influyen en la adsorción. Por lo tanto, los resultados obtenidos en nuestro estudio concuerdan con los obtenidos por Masue y *col.* ya que la capacidad de sorción de As(V) disminuye con el aumento de Al incorporado a la estructura del óxido.

Si se representa la Figura 6.13 con los valores de adsorción expresados por unidad de área superficial, el orden presentado se invierte siendo,

$$\text{GAI}_{3,78} > \text{GAI}_0 > \text{GAI}_{7,61}$$

Nosotros suponemos que la mayor adsorción de la muestra más diluida radica en las características de su superficie tal vez por presentar una mayor cantidad de defectos que favorecen la adsorción.

6.4.3 Influencia de la concentración inicial de As(V)

La influencia de la concentración inicial de As(V) sobre la adsorción se analizó a través de experiencias realizadas a $25,00^\circ\text{C}$, pH 5,5 y KNO_3 0,1 M, utilizando goetita (0,100 g) y variando la concentración de As entre 2 y 50 mg/L. La Tabla 6.6 y la Figura 6.14 muestran los resultados obtenidos.

Puede verse que la goetita pura adsorbe más As por gramo de sólido que las goetitas sustituidas para todas las concentraciones iniciales de As.

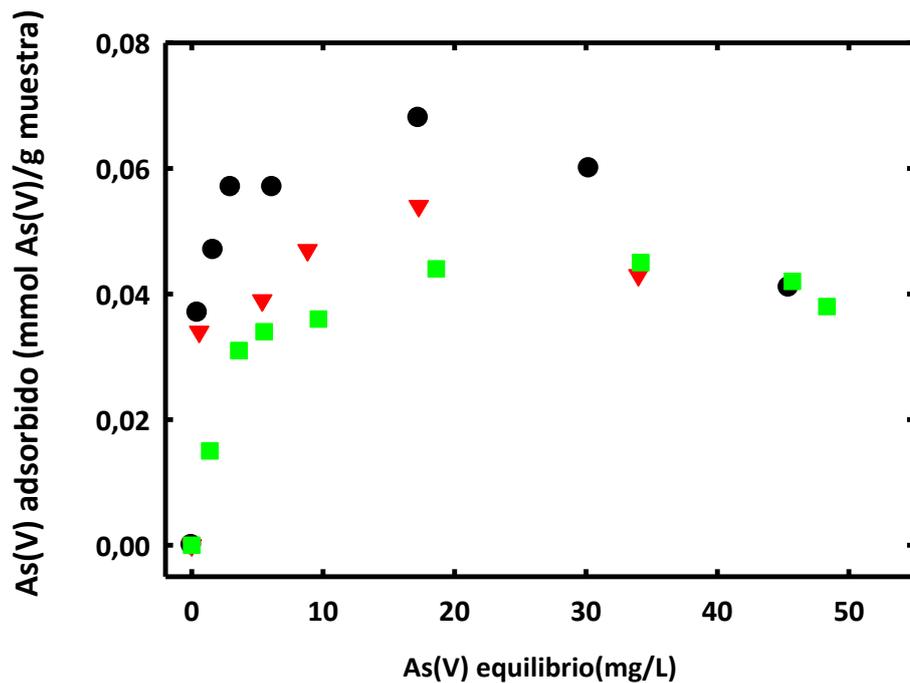


Figura 6.14 Adsorción de As(V) en función de la concentración en equilibrio del adsorbato para las muestras (▲) GAl_0 , (▼) $GAl_{3,78}$, (◻) $GAl_{7,61}$

Es de destacar que el máximo de adsorción de las tres muestras describen una campana centrada en aproximadamente 19 mg/L. A concentraciones de As(V) mayores la adsorción disminuye.

La Figura 6.15 muestra un gráfico similar donde las adsorciones fueron normalizadas por área superficial. Puede observarse que el máximo de las campanas cambia su orden y que la muestra con menor cantidad de Al presenta la mayor capacidad de retención por m^2 ; y que las adsorciones de GAl_0 y $GAl_{7,61}$ son menores y similares entre sí, detectándose una eficiencia levemente mayor en la muestra pura.

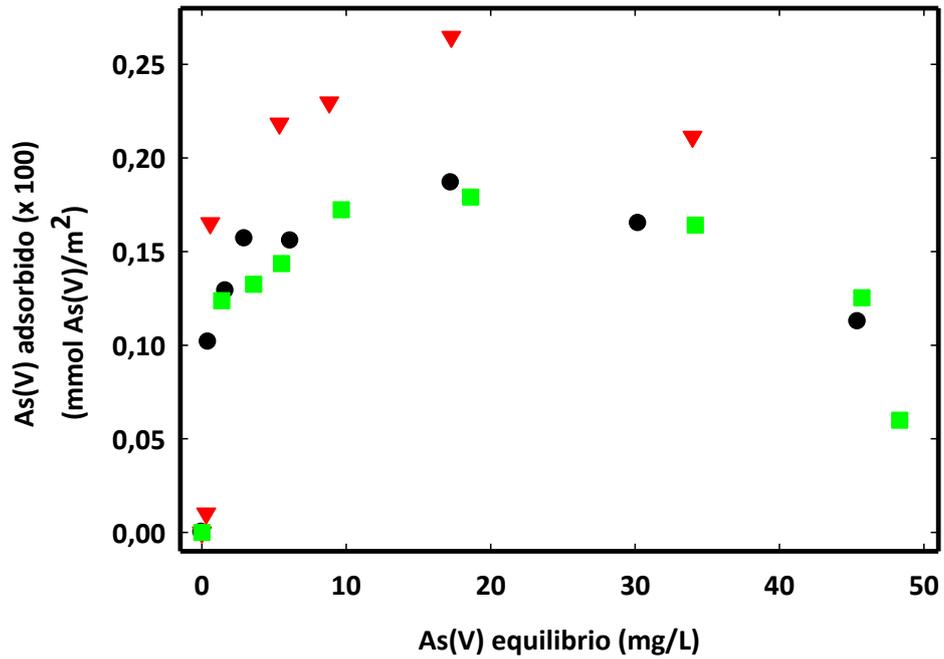


Figura 6.15 Adsorción de As(V) en función de la concentración en equilibrio de adsorbato para las muestras normalizado por m^2 para (▲) GAI_0 , (▼) $GAI_{3,78}$, (◆) $GAI_{7,61}$

La forma de campana es poco usual y para su análisis se hará un breve resumen de los complejos superficiales (CS) formados entre el As(V) y los óxidos de Fe. En el *Capítulo V* se mencionó que estos CS podían ser monodentado, bidentados mono y binucleares. Estos complejos muestran diferentes distancias As-Fe (ver Figura 6.16) que pueden ser obtenidas por la técnica de EXAFS.

Tabla 6.6 Concentraciones de As adsorbido utilizando diferentes concentraciones iniciales y en el equilibrio del adsorbato*

Muestra	pH	[As(V)] inicial (mg/L)	[As(V)] _{eq} (mg/L)	As adsorbido (mmol/g)	As adsorbido (x100) (mmol/m ²)
GAl ₀	5,5	2,43	0,002	0,018	0,048
GAl ₀	5,5	5,81	0,45	0,037	0,102
GAl ₀	5,5	8,12	1,65	0,047	0,129
GAl ₀	5,5	11,10	2,97	0,057	0,157
GAl ₀	5,5	14,16	6,14	0,057	0,156
GAl ₀	5,5	26,49	17,26	0,068	0,187
GAl ₀	5,5	38,03	30,23	0,060	0,165
GAl ₀	5,5	49,41	45,43	0,041	0,112
GAl _{3,78}	5,5	5,37	0,57	0,034	0,165
GAl _{3,78}	5,5	10,63	5,36	0,039	0,188
GAl _{3,78}	5,5	15,40	8,82	0,047	0,230
GAl _{3,78}	5,5	25,08	17,27	0,054	0,265
GAl _{3,78}	5,5	39,05	33,98	0,043	0,211
GAl _{7,61}	5,5	5,77	1,37	0,031	0,124
GAl _{7,61}	5,5	8,34	3,58	0,034	0,133
GAl _{7,61}	5,5	10,71	5,51	0,036	0,144
GAl _{7,61}	5,5	15,60	9,65	0,044	0,172
GAl _{7,61}	5,5	24,56	18,61	0,045	0,179
GAl _{7,61}	5,5	36,64	34,17	0,042	0,164
GAl _{7,61}	5,5	48,92	45,70	0,038	0,125
GAl _{7,61}	5,5	49,87	48,33	0,015	0,060

Los valores mostrados en la tabla provienen del promedio de los resultados obtenidos por triplicado.

*Mediadas realizados en un tiempo máximo de 2hs, a pH 5,5; 25,00°C y utilizando 100mg de adsorbente.

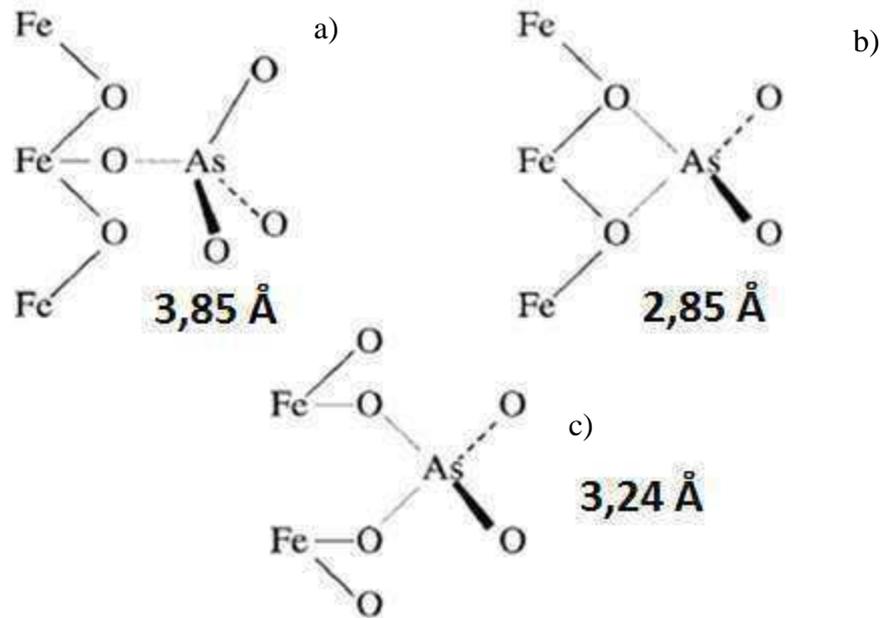


Figura 6.16 Distintos complejos entre la superficie de α -FeOOH y el As. Se muestran las distancias Fe-As para cada uno de los casos. (a) complejo monodentado, (b) complejo bidentado mononuclear y (c) complejo bidentado binuclear

La máxima distancia se encuentra en el complejo monodentado y la mínima la exhibe el complejo bidentado mononuclear.

Los complejos bidentados mono y binucleares ocupan simultáneamente dos sitios activos, disminuyendo así el número de sitios disponibles y el porcentaje de adsorción. Estudios realizados por FTIR y EXAFS demostraron que los complejos bidentados se forman a partir de dos monodentados vecinos (38-40). Además se demostró que son los más estables presentando una difícil desorción, y se forman entre los valores de pH 4 y 8 y con altas concentraciones iniciales de As (27, 31, 34, 39, 41-47).

O'Reilly y *col.* utilizando EXAFS demostraron (40) que el As(V) se adsorbe sobre goetita formando un CS bidentado binuclear, y que este complejo es el más estable por largos períodos de tiempo. Por otro lado Fendorf y *col.* (44) demostraron que los tres tipos de complejos existen siempre pero que a bajas concentraciones de As se favorece la formación de CS monodentados, mientras que a mayores concentraciones se favorecen los complejos bidentados (mono y binucleares), y a altas concentraciones prevalecen solo los bidentados binucleares. Este resultado parcialmente coincide con lo reportado por Waychunas y *col.* (42, 48, 49) quienes afirmaron que existe una

tendencia bien definida al aumento del CS monodentado con la disminución en la relación As/Fe, o sea con el aumento relativo de As, mientras que el número de CS bidentados se mantiene prácticamente constante. El CS monodentado es observado solamente para las menores concentraciones de arseniato.

Resumiendo, existe evidencia que los CS monodentados dominan a bajos cubrimientos, los complejos bidentados mononucleares dominan a altos cubrimientos superficiales, lo que no implica formación de monocapa; y los complejos bidentados binucleares dominan a cubrimientos cercanos a la capacidad de monocapa (31, 42, 44, 45, 48-51).

Con respecto a la forma de campana encontrada en este trabajo, debe mencionarse que Dixit y *col.* (31) encontraron un comportamiento similar en un oxo(hidr)óxido de Fe amorfo, y reportaron que la densidad de adsorción decae para concentraciones de As mayores a 23 mg/L, aunque no justifican este efecto.

Teniendo todo esto en cuenta y debido a que no se alcanza un valor de saturación estable, no podemos afirmar a partir de los datos medidos que se haya alcanzado el cubrimiento por monocapa.

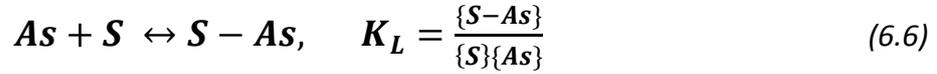
Considerando los trabajos antes mencionados suponemos que los tres tipos de CS se forman en todo el intervalo de concentraciones, pero que a bajas concentraciones de As en el equilibrio se forma mayoritariamente el CS monodentado; con el aumento en la $[As(V)]_{eq} > 19$ mg/L comienzan a prevalecer los CS bidentados mono y binucleares, que disminuyen la adsorción.

Debe destacarse que no se encontraron citas con experiencias realizadas en condiciones experimentales idénticas a las nuestras (masa, características del sólido, concentración de adsorbato, temperatura, tiempo de contacto, etc.).

El decaimiento en la adsorción podría adjudicarse a que a 19 mg/L la superficie ya presenta una carga superficial negativa importante, y la formación de un complejo bidentado puede tornarse favorable ya que no introduce una nueva carga negativa. (52).

Con el objeto de estudiar los CS formados se envió una propuesta al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrónica, Campinas, Brasil, que ya ha sido aprobada (Proyecto XAFS1-15222 - As(V) adsorption onto Al-goethites and diaspore (AlOOH)).

Los datos experimentales han sido ajustados con un modelo no competitivo de isoterma de Langmuir(30). Las ecuaciones utilizadas son iguales a las presentadas en el *Capítulo V*, pero considerando el siguiente equilibrio de sorción (ecuación 6.6):



donde K_L es la constante de Langmuir, en L/mg, $\{S-As\}$ representa la concentración de sitios superficiales ocupados, y $\{S\}$ sitios superficiales libres. El parámetro Γ (mmol/m²), se define como la cantidad de arsénico adsorbido sobre el sólido (ecuación 6.7):

$$\Gamma = \frac{\{S-As\}}{SA} \quad (6.7)$$

donde SA se refiere al área superficial específica del adsorbente, y por lo tanto:

$$\Gamma_{max} = \frac{\{S\}_{tot}}{SA} \quad (6.8)$$

donde Γ_{max} es la sorción máxima de As, en mmol/m², y $\{S\}_{tot}$ representa el número total de sitios superficiales:

$$\{S\}_{tot} = \{S\} + \{S - As\} \quad (6.9)$$

De estas ecuaciones se puede deducir:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{K_L[As]}{1+K_L[As]} \quad (6.10)$$

La forma lineal de esta ecuación fue la utilizada para obtener los valores de los parámetros Γ_{max} , y K_L :

$$\frac{[As]}{\Gamma} = \frac{[As]}{\Gamma_{max}} + \frac{1}{\Gamma_{max}K_L} \quad (6.11)$$

El modelo de Langmuir está basado en las hipótesis siguientes:

- la adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente que son iguales entre sí,
- la adsorción es reversible,
- no existe interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes,
- la energía de adsorción es la misma para todos los sitios e independiente del cubrimiento superficial, y no hay interacción entre las moléculas de adsorbato.

En la Figura 6.17 se muestran los resultados de adsorción normalizados por área del sólido en función de la concentración de As, junto con el ajuste por la ecuación de Langmuir (ecuación 6.11).

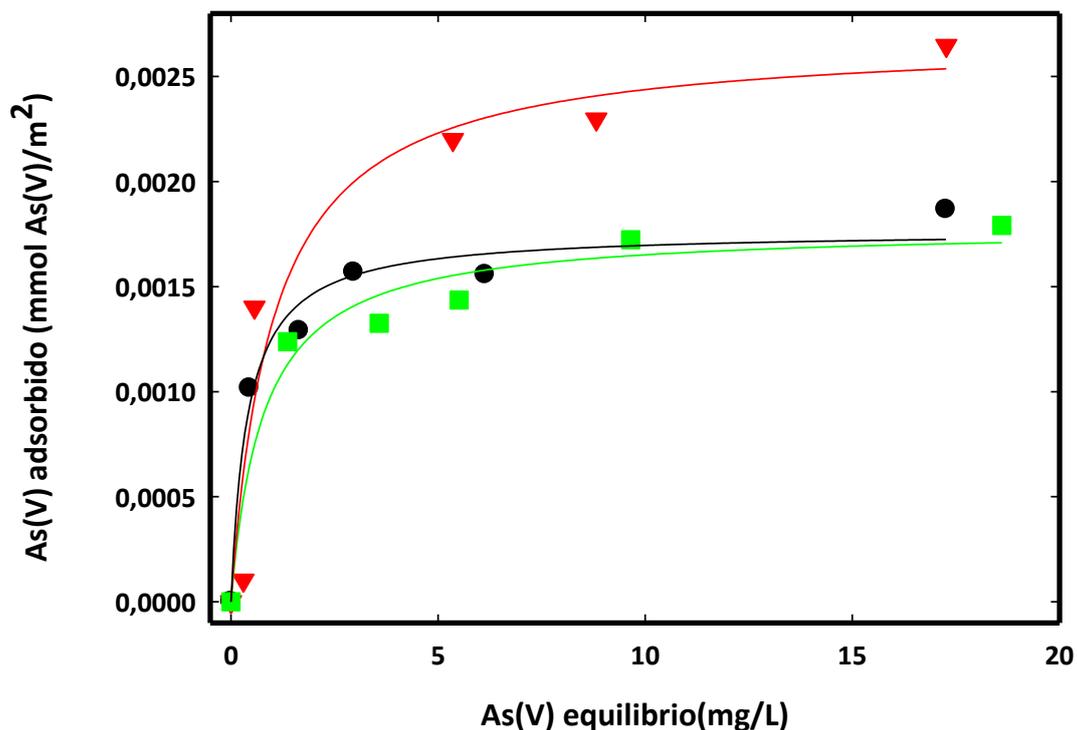


Figura 6.17 Adsorción de As (V) en función de la concentración en el equilibrio de adsorbato para las muestras (▲)GAI₀, (▼) GAI_{3,78}, (◆) GAI_{7,61}. Las líneas llenas muestran el ajuste por el modelo de Langmuir

Se observa un buen ajuste en el intervalo de concentraciones de aproximadamente 0,5-19 mg/L, lo que indica que se cumplen las hipótesis del modelo, indicando que posiblemente se haya alcanzado la formación de la monocapa.

Los datos de adsorción obtenidos a concentraciones mayores que 19 mg/L no son ajustadas por el modelo.

Con la utilización de la ecuación lineal (ecuación 6.11) se graficó $[As]/\Gamma$ versus $[As]$, a partir del cual se obtuvieron los parámetros del ajuste que se muestran en la Tabla 6.7. Podemos observar que parámetro Γ_{max} arrojado por el ajuste de Langmuir sigue la secuencia,

$$GAI_{3,78} (0,003) > GAI_0 (0,002) = GAI_{7,61} (0,002\text{mmol/m}^2)$$

Sin embargo la secuencia observada para los valores de K_L calculados es,

$$GAI_{3,78} (2,47) > GAI_0 (1,29) > GAI_{7,61} (1,27 \text{ L/mg})$$

Tabla 6.7 Parámetros de Langmuir calculados

Muestra	K_L (L/mg)	Γ_{max} (mmol/m ²)	R ²
GAI₀	2,47±0,72	0,002±0,0001	0,98
GAI_{3,78}	1,29±0,78	0,003±0,0004	0,91
GAI_{7,61}	1,27±0,46	0,002±0,0001	0,97

Puede verse que la muestra **GAI_{3,78}** presenta el mayor valor para Γ_{max} . Los valores presentados en la tabla están de acuerdo con lo observado en la Figura 6.17.

Los valores de Γ_{max} para el caso de **GAI_{7,61}** y **GAI₀** son idénticos. Los valores de K_L relacionados con la fuerza de unión entre en adsorbente y el adsorbato indican que la afinidad entre el As(V) y la superficie sigue la siguiente secuencia,

$$GAI_0 > GAI_{3,78} > GAI_{7,61}$$

El máximo valor de K_L corresponde a **GAI₀**. Sin embargo con la incorporación de Al y el aumento en su concentración disminuye la afinidad disminuye por el adsorbato.

6.4.4 Observación morfológica por STEM

Con el objeto de verificar que el As(V) se encuentra adsorbido y no se produce una precipitación superficial de arseniato de hierro sobre las partículas, se obtuvieron microfotografías utilizando la técnica de STEM¹ sobre las muestras adsorbidas. Las Figuras 6.18 a 6.20 muestran las superficies de **GAl_{3,78}** con As(V) adsorbido a pH 5,5 (concentración inicial de As 25 ppm).

Debe destacarse que se obtuvieron una larga serie de micrografías con aumentos crecientes, y que en ninguna de ellas se observó un precipitado superficial.

La micrografía muestra la superposición de dos plateletas. En la plateleta de la derecha puede observarse una superficie límpida en la cual no se detectan cúmulos de precipitado, por lo que se comprueba la ausencia de precipitación superficial de FeAsO₄ (s).

La Figura 6.19 muestra los dominios cristalinos de dos plateletas (en este caso los dominios son prácticamente paralelos).

En la Figura 6.20 se repite la exposición obtenida en la 6.19 pero se utiliza una mayor aproximación. Distancia interplanar medida 4,32 Å.

¹ Fotos obtenidas por Dra. Sandra M. Landi y Dra. Claudia Marchi en el Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), Duque de Caxias, RJ, Brasil.

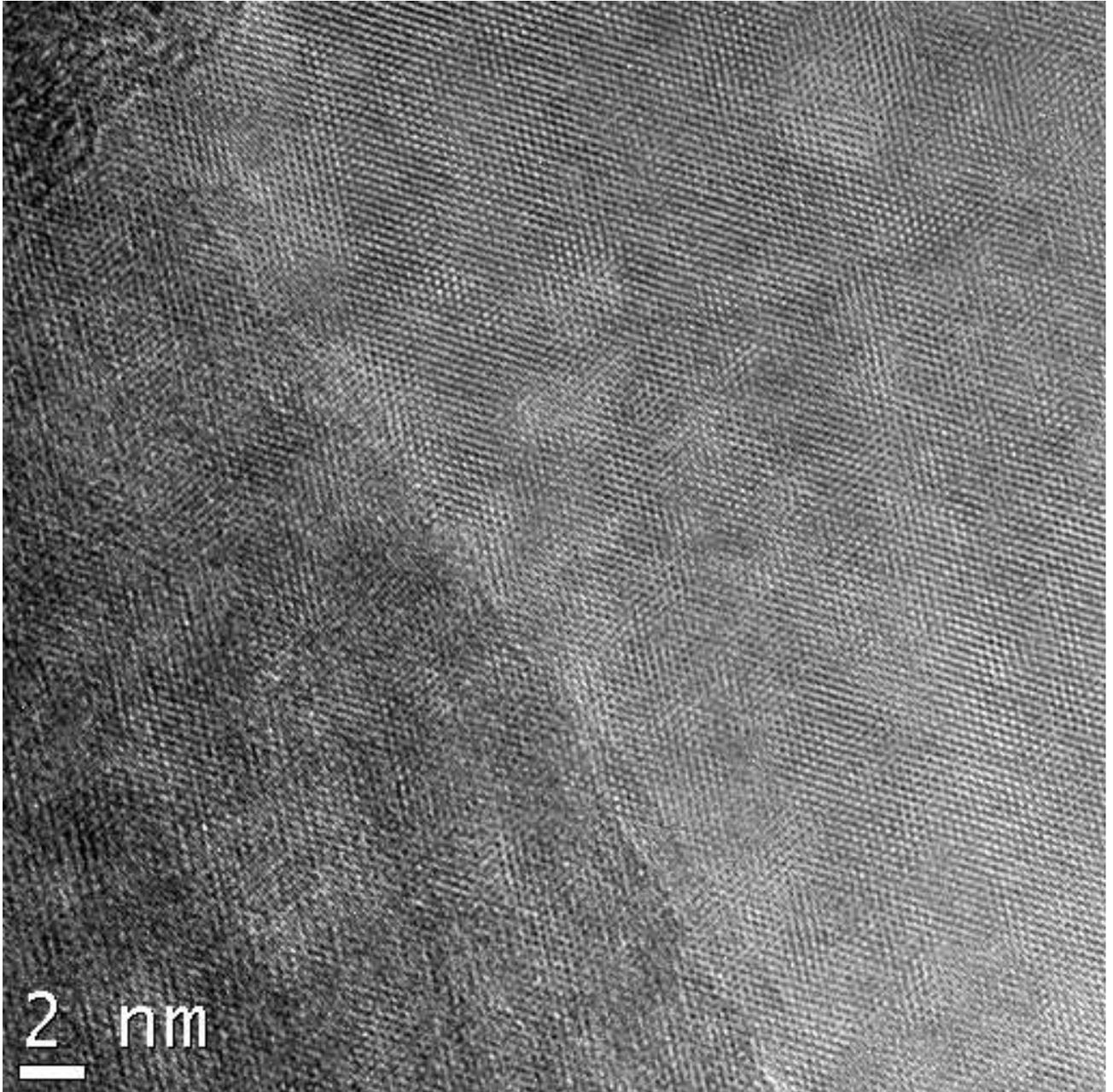


Figura 6.18 Micrografía de la muestra $\text{GAl}_{3,78}+\text{As(V)}$ (pH 5,5, $[\text{As}]_{\text{inic}}$: 25 mg/L)

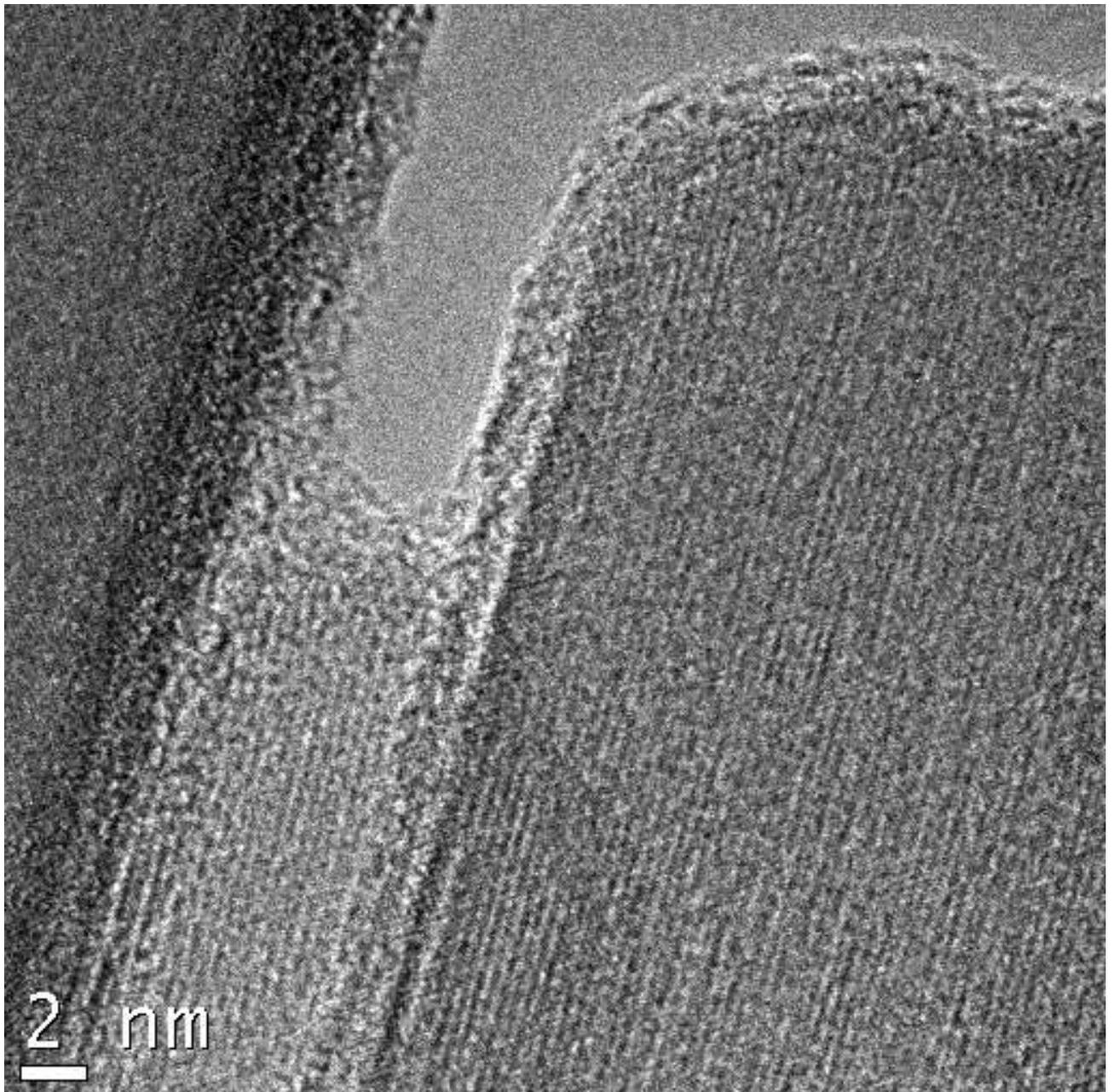


Figura 6.19 Micrografía de la muestra $\text{GAl}_{3,78}+\text{As(V)}$ (pH 5,5, $[\text{As}]_{\text{inic}}$: 25 ppm)

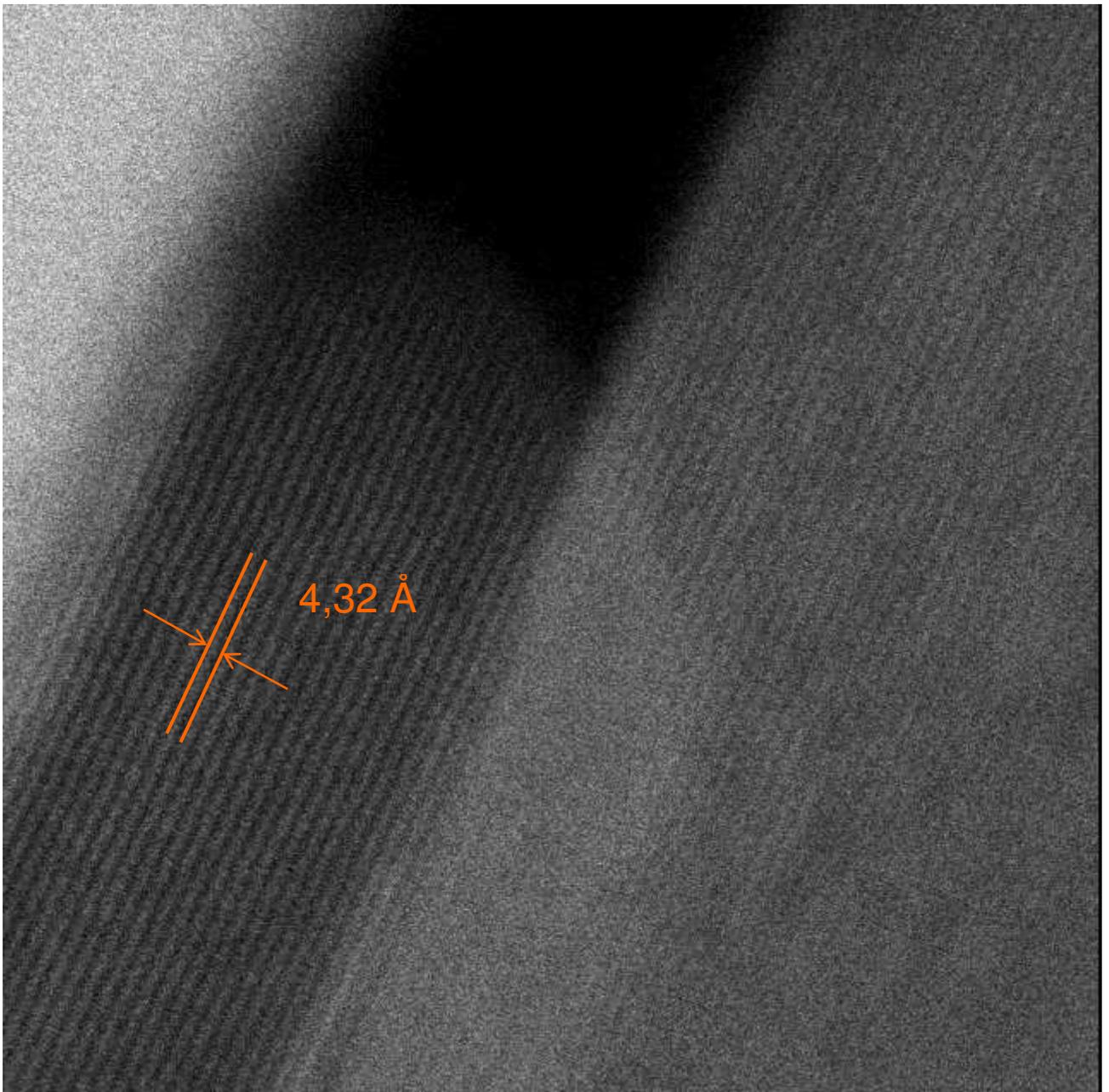


Figura 6.20 Micrografía de la muestra $\text{GAl}_{3,78}^+ \text{As(V)}$ (pH 5,50, $[\text{As}]_{\text{inic}}$: 25 ppm)

En forma adicional se realizó un análisis de EDS. La Figura 6.21 muestra el espectro de fluorescencia, puede verse que la señal de arsénico adsorbido queda cubierta por el ruido de la técnica.

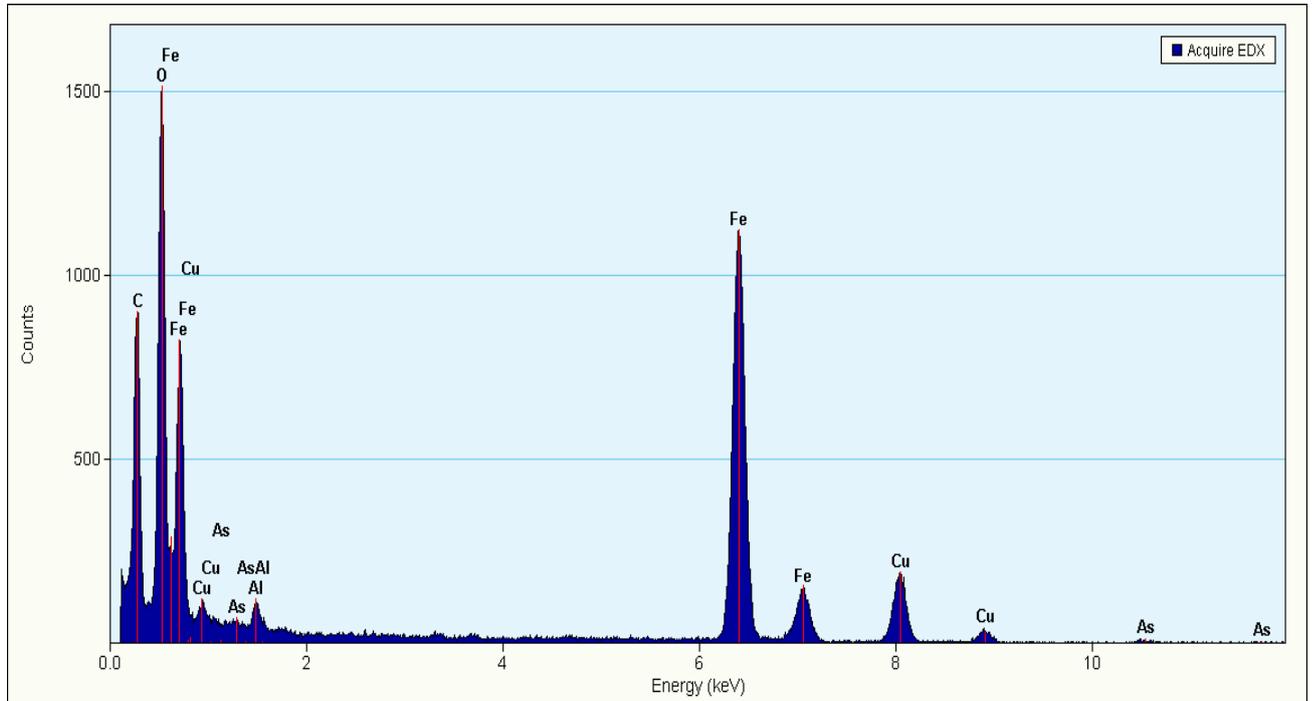


Figura 6.21 Espectro de EDS obtenido sobre la superficie que se muestra en la Figura 6.19

Los resultados obtenidos a través de las variaciones de los valores de pzc en las muestras con As(V) adsorbido, conjuntamente con los análisis de STEM y EDS evidencian el hecho que el As se encuentra químicamente adsorbido en la superficie de las Al-goetitas.

6.5 ADSORCIÓN DE As(V) SOBRE DIASPORO NATURAL (α -AlOOH)

Se realizó el estudio de adsorción de As(V) sobre una muestra natural de diasporo (α -AlOOH) de origen Turquía, que es isoestructural con la goetita (α -FeOOH).

El objetivo de esta medida es conocer cómo se comporta una superficie natural de diásporo con respecto a las muestras de goetitas sustituidas con Al. Los experimentos de adsorción fueron realizados siguiendo el mismo procedimiento explicado anteriormente. La concentración inicial de As(V) fue de 18 mg/L y se realizó el experimento durante 24 hs ya que a los 120 min la retención de As era indetectable.

Con el objeto de analizar la pureza de la muestra natural se realizó el análisis estructural por DRX. Los diagramas de RX demostraron que el diásporo era de alta pureza cristalográfica, y no se observaron otras fases cristalinas.

Asimismo se analizó la morfología de los cristales de diásporo por SEM y EDS. El análisis de EDS indicó que la muestra contenía solamente Al y O. En la Figura 6.22 pueden observarse la micrografía y el espectro de EDS del diásporo natural.

Sobre esta muestra también se realizó la determinación del área superficial específica, pero el valor obtenido fue muy bajo en consecuencia de su alta cristalinidad, y su bajo grado de molienda.

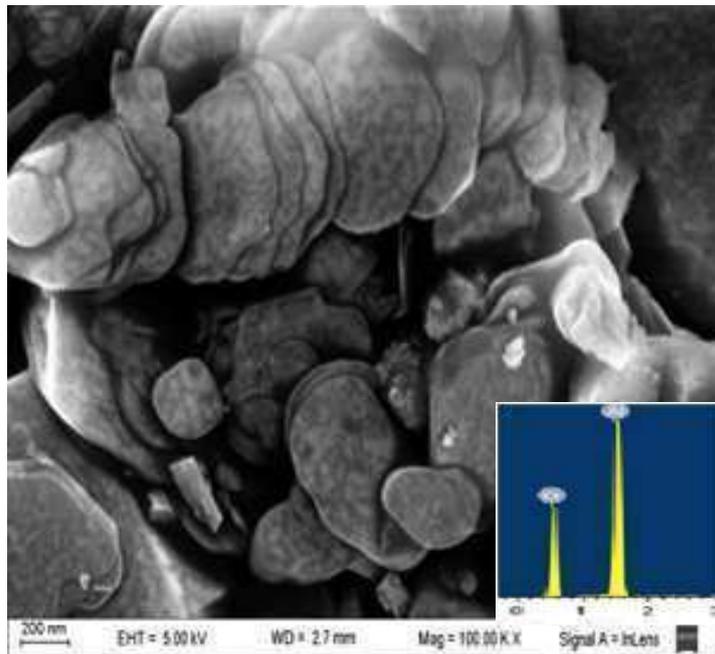


Figura 6.22 Micrografía de SEM a 100.000X y espectro de EDS de la muestra de diásporo

En comparación con los resultados de sorción obtenidos para las Al-goetitas, la secuencia de retención de As(V) es la siguiente:

GAl_0 , 0,057 ([As(V)]_{inic} 14,16 mg/L) > $GAl_{3,78}$, 0,047 ([As(V)]_{inic} 15,40 mg/L) > $GAl_{7,61}$, 0,044 ([As(V)]_{inic} 15,60 mg/L) > diasporo 0,019 mmol As/g ([As(V)]_{inic} 18,41 mg/L)

El cubrimiento alcanzado por el diásporo luego de 24 hs de contacto con la solución de As(V) fue tan solo de 0,019 mmol As/g de muestra. Esta muestra será sometida a mediciones de EXAFS con el objeto de aislar la distancia As-AL.

6.6 ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS SUPERFICIALES FORMADOS POR ABSORCIÓN DE RAYOS-X (XAS)

Se realizaron medidas de XAS sobre muestras de goetita pura, Al-goetita y diásporo natural. Las medidas fueron realizadas utilizando las facilidades del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en la estación de trabajo XAFS-1. Todos los espectros fueron recolectados a temperatura ambiente, y el haz fue monocromatizado utilizando un monocristal de Si (111). Las mediciones se realizaron en el borde de L del As (11,918 eV) en modo de fluorescencia, y se utilizó un detector Canberra de Ge, de 15 elementos para analizar el haz fluorescente.

La región de XAS fue medida con pasos de tamaño de 2,0; 0,5 y 1,0 eV en las regiones: 11,760 a 11,860; 11,860 a 11,920 y 11,920 a 12,450 eV (pre borde, post borde y región extendida). Para optimizar las mediciones, las muestras fueron posicionadas a 60°. El tiempo de exposición por paso fue 2 segundos para el espectro EXAFS. La energía fue calibrada usando un patrón de Au (L3-borde, 11,918 eV), y muestras de $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ y $NaAsO_2$ fueron usados como patrones para As(V) y As(III). Las muestras sólidas fueron diluidas con nitruro de boro. Los resultados fueron extraídos usando el software Athena (53).

La Figura 6.23 muestra la señal de absorción del diasporo en el borde del As.

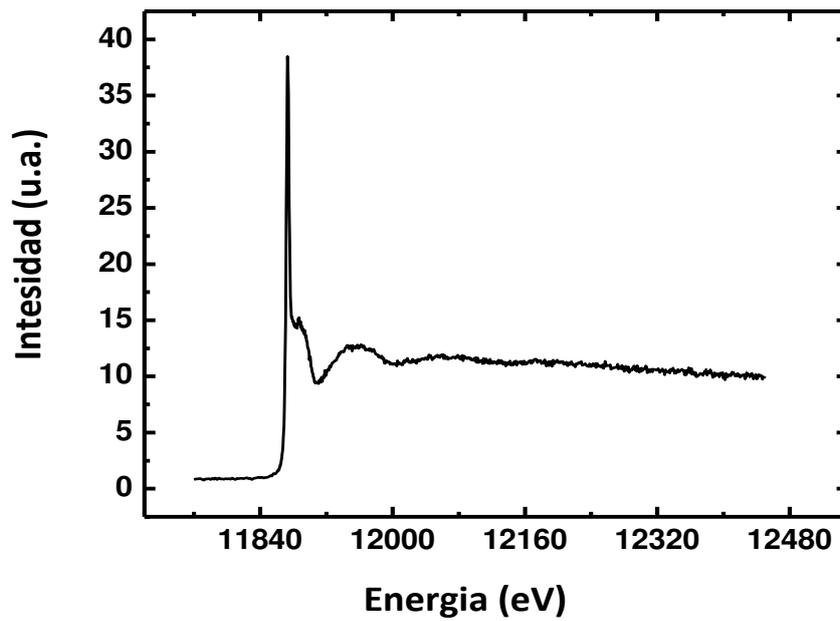


Figura 6.23 Espectro de EXAFS del diásporo en el borde del As

La Figura 6.24 muestra la $TF.k^2$ para goetita pura y Al-goetita, con As adsorbido. Estas muestras fueron obtenidas de experimentos de adsorción realizados a pH 4,0 a 25°C y con una concentración inicial de As(V) de aproximadamente 18 mg/L.

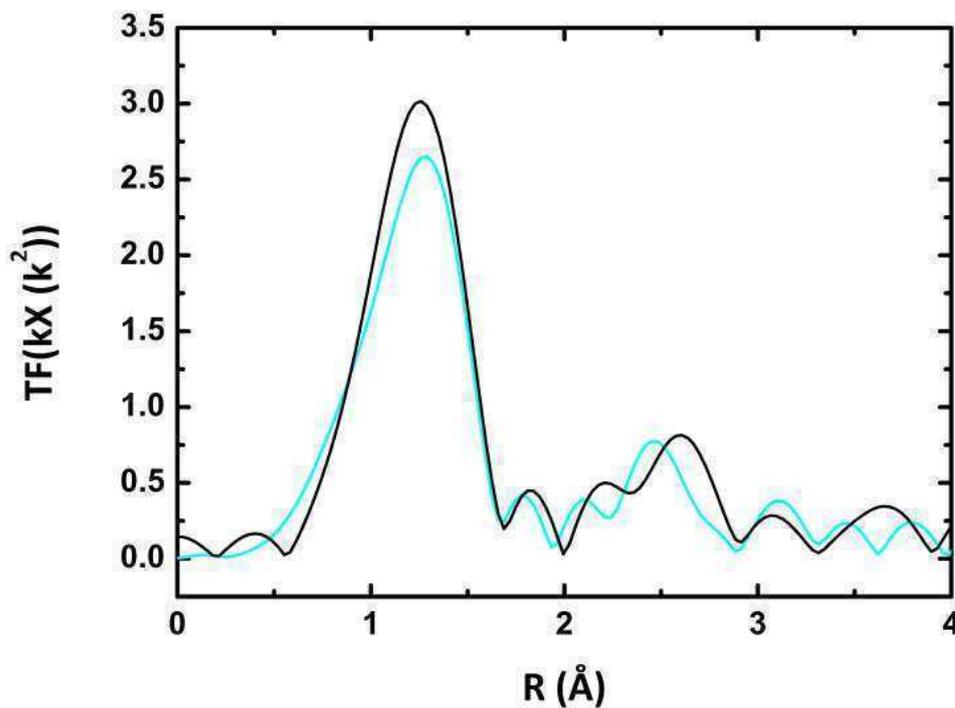


Figura 6.24 $TF.k^2$ para (—) goetita pura + As y Al-goetita + As (—)

El primer y segundo pico en la TF observados en la Figura 6.24 corresponde a los átomos de O ligados al As.

En la goetita pura se detectan picos adicionales. La señal a 2,85 Å indica la formación de complejos bidentados mononucleares. Los picos a 3,24 y 3,85 Å indican la presencia de complejos monodentados y bidentados binucleares.

Una comparación entre ambas goetitas muestra un pico en la Al-goetita, que por su distancia correspondería a una unión As-Al bidentada. Para simplificar el refinamiento de los espectros se midió también el diasporo con As(V), sin embargo los datos no pudieron refinarse.

Desafortunadamente el ruido de la determinación no permitió un buen modelado de los datos por lo que se envió una nueva propuesta, que ya aceptada, para realizar las mediciones en N₂ líquido (Proyecto XAFS1-15222 - As(V) adsorption onto Al-goethites and diasporo (AlOOH)).

6.7 CONCLUSIONES

★Las muestras de goetita sintetizadas en presencia de soluciones de Al(III) con concentraciones tales que $\mu\text{Al} = 7,00\%$ y $27,00\%$, incorporan concentraciones molares de 3,78 y 7,61 / cuando se sintetizan a 70,0°C, y se envejecen por 20 días.

★Los estudios de difracción de rayos X mostraron que la única fase formada es goetita y que los parámetros y el volumen de celda disminuyen con la incorporación de Al, confirmando la sustitución parcial de Fe-por-Al.

★La cristalinidad de las muestras sigue el siguiente orden,

$$\mathbf{GAl_{3,78} > GAl_{7,61} > GAl_0}$$

★La incorporación de Al(III) altera la morfología de las partículas provocando un acortamiento y un ensanchamiento de las plateletas aciculares sintetizadas.

★El área superficial disminuye con el aumento de Al, siendo

$$\mathbf{GAl_0 > GAl_{7,61} > GAl_{3,78}}$$

★ El análisis por TGA y DTA determinó que **GAl_{3,78}** y **GAl_{7,61}** poseen mayor cantidad de OH estructural que la goetita pura, presentan más cantidad de vacancias de metal y son térmicamente más estables que las goetitas puras.

★ El estudio por FTIR, determinó que las bandas correspondientes a la flexión de los OH varían con la incorporación de Al y el estiramiento simétrico del enlace Fe-O se corre a valores mayores a medida que aumenta la sustitución por Al.

★ Los valores obtenidos para los pzc de las muestras extraídas fueron:

$$\mathbf{GAl_0 \text{ (pzc: 5,36)} > GAl_{7,61} \text{ (pzc: 4,58)} > GAl_{3,78} \text{ (pzc: 4,46)}}$$

La incorporación de Al a la estructura de goetita disminuyen el pzc. Además el proceso de envejecimiento en presencia de OH afecta notablemente el pzc.

★ Los valores de pzc de las muestras con As adsorbido disminuyeron con respecto a los obtenidos por las muestras sin adsorbato, y siguen la secuencia:

$$\mathbf{GAl_{3,78} + As \text{ (pzc: 3,98)} > GAl_0 + As \text{ (pzc: 3,72)} > GAl_{7,61} + As \text{ (pzc: 3,67)}}$$

★ El As esta químicamente adsorbido a la superficie de las goetitas, ya que modifica sus propiedades superficiales.

★ La máxima adsorción para las tres muestras se logra a pH 5,5, y luego disminuye a valores de pH más alcalinos. A este pH se encontró que la máxima sorción de As se alcanza con una concentración inicial del adsorbato de 25 mg/L. La eficiencia de la remoción cuando es expresada por gramo de goetita sigue la secuencia:

$$\mathbf{GAl_0 \text{ (0,068)} > GAl_{3,78} \text{ (0,054)} > GAl_{7,61} \text{ (0,045) mmol As/g}}$$

y cuando se expresada por m² de área superficial (con un factor x100), es la siguiente secuencia es:

$$\mathbf{GAl_{3,78} \text{ (0,265)} > GAl_0 \text{ (0,187)} > GAl_{7,61} \text{ (0,179 mmol As/m}^2\text{)}}$$

★ Pequeñas sustituciones de Al incrementan notablemente la adsorción por área superficial, y sustituciones mayores la disminuyen.

★ El cubrimiento máximo, Γ_{\max} sigue la secuencia:

$$\mathbf{GAl_{3,78} \text{ (0,003)} > GAl_0 \text{ (0,002)} = GAl_{7,61} \text{ (0,002 mmol/m}^2\text{)}}$$

★ Los valores de la constante de afinidad, K_L son:

$$\mathbf{GAl_0 \text{ (2,47)} > GAl_{3,78} \text{ (1,29)} > GAl_{7,61} \text{ (1,27 L/mg),}}$$

- ★ La disminución de la capacidad de adsorción de As a concentraciones altas iniciales de adsorbato evidencia la posible formación de complejos superficiales bidentados mono y binucleares, se plantea como perspectiva futura el análisis por la técnica de XAFS para determinar el tipo de complejo superficial que se forma en la superficie del óxido para cada punto obtenido de la isoterma de adsorción.
- ★ La caracterización STEM permitió demostrar que la retención del contaminante no ocurre por precipitación superficial de FeAsO_4 (s).
- ★ Los valores de la constante de sorción, k siguen la secuencia:

$$\mathbf{GAl_0 > GAl_{3,78} > GAl_{7,61}}$$

y la cantidad de As en equilibrio indica que la retención del metaloide disminuye con el aumento de la concentración de Al incorporado.

Este trabajo muestra que las goetitas con contenidos de 3,78 y 7,61 / mol mol⁻¹ de Al presentan una mayor y menor remoción de As(V) que la goetita pura.

Esto debe tenerse en cuenta en cursos de aguas naturales donde se desconoce la exacta composición de las goetitas presentes.

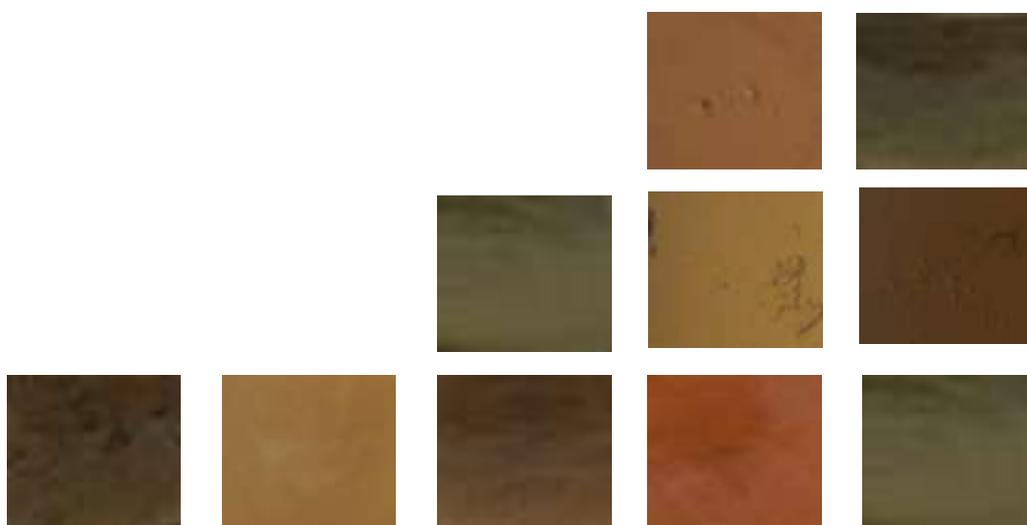
6.8 BIBLIOGRAFÍA

1. A. Nesse, G. Garbossa, G. Pérez, D. Vittori, N. Pregi, *Revista Química Viva* Vol 2, (2003).
2. D. Schulze, U. Schwertmann, *Clay Minerals* **19**, 521 (1984).
3. U. Schwertmann, *Clay Minerals* **19**, 9 (1984).
4. U. Schwertmann, R. M. Cornell, in *Iron Oxides in the Laboratory*. Wiley-VCH Verlag GmbH, pp. i-xviii. (2007).
5. P. Thompson, D. Cox, J. Hastings, *Journal of Applied Crystallography* **20**, 79 (1987).
6. S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, *J. AIChE* **62**, 137 (1938).
7. L. Vegard, *Z. Kristallogr* **67**, 239 (1928).
8. R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*. Wiley-VCH (2008).
9. R. Shannon, *Structure and Bonding in Crystals* **2**, 53 (1981).
10. M. D. Abràmoff, P. J. Magalhães, S. J. Ram, *Biophotonics International* **11**, 36 (2004).
11. J. Rouquerol, F. Rouquerol, K. S. Sing, *Absorption by powders and porous solids*. Academic press (1998).
12. G. Sposito, *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, USA (2008).
13. U. G. Nielsen, Y. Paik, K. Julmis, M. A. A. Schoonen, R. J. Reeder, P. Clare, *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 18310 (2005).
14. M. Kosmulski, *Advances in Colloid and Interface Science* **152**, 14 (2009).
15. J. Cervini-Silva, *Journal of Colloid and Interface Science* **275**, 79 (2004).
16. J. Van Schuylenborgh, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **70**, 985 (1951).
17. J. Van Schuylenborgh, P. Arens, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **69**, 1557 (1950).
18. J. Antelo, M. Avena, S. Fiol, R. López, F. Arce, *Journal of Colloid and Interface Science* **285**, 476 (2005).
19. Y. Xu, L. Axe, *Journal of Colloid and Interface Science* **282**, 11 (2005).
20. R.-S. Juang, J.-Y. Chung, *Journal of Colloid and Interface Science* **275**, 53 (2004).
21. C. L. Peacock, D. M. Sherman, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2623 (2004).
22. C. L. Peacock, D. M. Sherman, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 1723 (2004).
23. T. Saito, L. K. Koopal, W. H. van Riemsdijk, S. Nagasaki, S. Tanaka, *Langmuir* **20**, 689 (2004).
24. L. Varanda et al., *Materials Science and Engineering: B* **112**, 188 (2004).
25. J.-F. Boily, S. Sjöberg, P. Persson, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 3219 (2005).
26. D. L. Leussing, L. Newman, *Journal of the American Chemical Society* **78**, 552 (1956).
27. Y. Masue, R. H. Loeppert, T. A. Kramer, *Environmental Science & Technology* **41**, 837 (2007).
28. J. Silva et al., *Water Research* **44**, 5684 (2010).

29. P. Lakshmipathiraj, B. Narasimhan, S. Prabhakar, G. Bhaskar Raju, *Journal of Hazardous Materials* **136**, 281 (2006).
30. J. Giménez, M. Martínez, J. de Pablo, M. Rovira, L. Duro, *Journal of Hazardous Materials* **141**, 575 (2007).
31. S. Dixit, J. G. Hering, *Environmental Science & Technology* **37**, 4182 (2003).
32. Y. Gao, A. Mucci, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 2361 (2001).
33. J. Silva, J. W. Mello, M. Gasparon, W. A. Abrahão, T. Jong, in IMWA, Symposium. (2007).
34. B. A. Manning, S. E. Fendorf, S. Goldberg, *Environmental Science & Technology* **32**, 2383 (1998).
35. K. P. Raven, A. Jain, R. H. Loeppert, *Environmental Science & Technology* **32**, 344 (1998).
36. D. L. Sparks, *Environmental Soil Chemistry*. (Academic Press, 2003).
37. Y.-S. Ho, G. McKay, *Process Biochemistry* **34**, 451 (1999).
38. A. Manceau, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3647 (1995).
39. D. M. Sherman, S. R. Randall, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 4223 (2003).
40. S. O'reilly, D. Strawn, D. Sparks, *Soil Science Society of America Journal* **65**, 67 (2001).
41. C. Salazar-Camacho, M. Villalobos, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 2257 (2010).
42. G. A. Waychunas, B. A. Rea, C. C. Fuller, J. A. Davis, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 2251 (1993).
43. M. J. Eick, J. D. Peak, W. D. Brady, *Soil Science Society of America Journal* **63**, 1133 (1999).
44. S. Fendorf, M. J. Eick, P. Grossl, D. L. Sparks, *Environmental Science & Technology* **31**, 315 (1997).
45. X. Sun, H. E. Doner, *Soil Science* **161**, 865 (1996).
46. T. Hiemstra, W. Van Riemsdijk, *Journal of Colloid and Interface Science* **210**, 182 (1999).
47. T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk, G. H. Bolt, *Journal of Colloid and Interface Science* **133**, 91 (1989).
48. G. A. Waychunas, J. A. Davis, C. C. Fuller, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3655 (1995).
49. C. C. Fuller, J. A. Davis, G. A. Waychunas, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 2271 (1993).
50. G. A. Waychunas, C. S. Kim, J. F. Banfield, *Journal of Nanoparticle Research* **7**, 409 (2005).
51. R. P. Rietra, T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 3009 (1999).
52. H. Zeng, B. Fisher, D. E. Giammar, *Environmental Science & Technology* **42**, 147 (2007).
53. B. Ravel, M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **12**, 537 (2005).

CAPÍTULO VII

ADSORCIÓN DE As(V) SOBRE GOETITAS Y AKAGANEÍAS PURAS Y SUSTITUIDAS



7.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad el arsénico es visto como sinónimo de toxicidad. Altas concentraciones de arsénico se han informado recientemente de los EEUU, China, Chile, Bangladesh, Taiwán, México, Argentina, Polonia, Canadá, Hungría, Japón y la India. Los problemas ambientales relacionados con el arsénico resultan de su movilización en condiciones naturales y actividades antropogénicas (ver *Capítulo V*). La erosión del suelo y la lixiviación contribuyen a la contaminación de los océanos por liberación de 612×10^8 y de 2380×10^8 g de arsénico/año en sus formas disueltas y suspendidas (1).

Las concentraciones de arsénico en cuerpos de agua pueden variar desde concentraciones menores a 1 g/L, en aguas superficiales sin interferencias, hasta más de 400 g/L en ríos y lagos afectados por aguas residuales geotermales e industriales. Las concentraciones en acuíferos varían desde valores muy bajos hasta varios mg/L originándose en fuentes tanto naturales como antrópicas (2).

La guía de la Organización Mundial de la Salud fijó un valor máximo de 10 ppb (0,01 mg/L) al contenido de As en aguas de consumo. Este valor guía ha sido adoptado por el Código Alimentario Argentina (CAA) para aguas potables y de consumo.

Existen varios métodos para la remoción de arsénico. Las tecnologías más usadas incluyen oxidación, co-precipitación, coagulación, adsorción sobre distintos medios, resinas de intercambio iónico y tecnologías de membrana de separación, entre otras.

Mohan y *col.* han recopilado de más de 600 trabajos científicos, donde revisan los procesos de sorción de arsénico y su uso en tecnologías de remediación. El autor destaca que la adsorción es una de las técnicas que se está desarrollando como primera opción para la remediación de ambientes contaminados con arsénico. Asimismo comenta que la adsorción selectiva con la utilización de materiales biológicos, óxidos minerales, carbones activados, o resinas poliméricas, ha generado un aumento en el entusiasmo científico (3).

Los oxo(hidr)óxidos de Fe, incluyendo el óxido férrico hidratado amorfo, la goetita (α -FeOOH), la hematita (α -Fe₂O₃), y la akaganeíta (β -FeOOH), son prometedores adsorbentes para la eliminación tanto de As(III) y As(V) a partir de agua (4-10). Los amorfos de FeOOH suelen tener una elevada capacidad de adsorción, ya que presentan altas áreas superficiales. Sin embargo este no es el único criterio a tener en cuenta en los procesos de remoción ya que las características de los sitios superficiales de un

adsorbente y la solubilidad pueden ser determinantes a la hora de evaluar la capacidad de sorción.

A la alta eficiencia de remoción de arsénico mostrada por los óxidos de Fe deben agregarse además dos ventajas adicionales: a) tener un costo menor en comparación con otros adsorbentes; b) presentar la capacidad de oxidar arsenitos a arseniatos. Por estos motivos los óxidos de hierro representan a la mayoría de los sistemas comerciales de adsorción. La EPA ha propuesto el uso de partículas recubiertas por óxidos de hierro como una tecnología emergente para la remoción de arsénico en pequeñas instalaciones de agua (11, 12).

Como se mencionó en el *Capítulo I*, los procesos naturales de erosión de rocas y de disolución de minerales liberan iones metálicos al medio. Estos procesos determinan que la síntesis natural de oxo(hidr)óxidos de hierro pueda involucrar diferentes iones metálicos, los cuales quedan atrapados dentro de la estructura del óxido formado. La consecuencia directa de estos procesos naturales es que los FeOOH naturales generalmente no se encuentran formando fases puras, sino que usualmente contienen elementos extraños (13-18) que afectan las propiedades fisicoquímicas de los mismos y en particular el comportamiento de disolución y adsorción (19-22).

La bibliografía actual cuenta con distintos trabajos de adsorción de As(V) sobre óxidos de hierro puros (23-29), pero los reportes de adsorción sobre óxidos de Fe sustituidos es escasa (30-34). La gran cantidad de variables que pueden darse en cada uno de los experimentos dificulta la comparación y la posibilidad de lograr una conclusión que englobe el efecto del sustituyente entre otros.

En este capítulo se presentan los resultados de la adsorción de As(V) sobre varios adsorbentes puros y sustituidos. Todas las experiencias han sido realizadas en idénticas condiciones de temperatura, fuerza iónica, agitación, masa de sólido y tiempo de reacción, lo que permite una comparación directa. Los sorbatos analizados fueron series de goetitas y akaganeítas puras y sustituidas con Al, Sn, Mn, Co, Cr, Ti y Cu, y goetitas di- y tri- sustituidas.

La comparación de los resultados entre los dos oxo(hidr)óxidos, y el análisis de la influencia de los sustituyentes, de los diferentes métodos de síntesis, y del tiempo de envejecimiento, permitirá establecer un orden de eficiencia para la sorción de As(V).

Este resultado pretende esclarecer cuáles deben ser las características a tener en cuenta a la hora del diseño sintético o del uso de materiales naturales en tecnologías de remediación. Con este objeto se compararán los resultados de este capítulo con los de disolución en medio ácido (*Capítulos III y IV*). Esta comparación permitirá evaluar tanto la capacidad de retener estructuralmente iones potencialmente tóxicos, como las consecuencias de esta incorporación sobre las propiedades de disolución y de adsorción. Las Series estudiadas son:

- Serie I α -Sn-FeOOH: G_{Sn_0} , $G_{Sn_{2,1}}$ y $G_{Sn_{5,5}}$,
- Serie II α -Cr-FeOOH: G_{Cr_5-20} , G_{Cr_7-20} y $G_{Cr_{11,2}-145}$,
- Serie III α -Al-FeOOH: $G_{Al_{3,78}}$ y $G_{Al_{7,61}}$, α -AlOOH (diasporo natural)
- Serie IV α -Co,Mn-FeOOH: G_{Co_7} , $G_{Co_6Mn_2}$, $G_{Co_5Mn_5}$, $G_{Co_2Mn_8}$ y $G_{Mn_{10}}$,
- Serie V α -Co,Al,Mn-FeOOH: $G_{Co_7Al_3}$, $G_{Co_4Al_4}$, $G_{Co_2Al_7}$ y $G_{Co_2Al_3Mn_3}$,
- Serie VI α -Cd-FeOOH: G_{Cd_1} , $G_{Cd_{2,74}}$, $G_{Cd_{3,63}}$ y $G_{Cd_{5,5}}$

Estas siete series de muestras fueron comparadas con una muestra comercial de goetita pura (**Bayferrox 920**, <http://bayferrox.com/en/products-applications-bfx/product-search/bayferrox-920/>) a la que se denominó **GC**.

Los métodos de síntesis y la metodología utilizada para la caracterización de estas muestras son presentados con detalle en el *Capítulo VIII*.

En todos los casos, la notación utilizada fue utilizar la letra **G** que indica “goetita”, e indicar el metal sustituyente seguido por un subíndice que indica su concentración (expresada como $\mu Me = 100x[Me]/[Me \text{ total}] / \text{mol mol}^{-1}$). En algunos casos se aclaró también el tiempo de envejecimiento de los sólidos.

Algunas de las series fueron sintetizadas y caracterizadas por otros autores, como es el caso de la Serie I sintetizada por Larralde y col. (35); las series IV y V sintetizadas por Zenobi y col.* y la serie VI por Sileo y col. (36).

Las akaganeítas estudiadas comprendieron las series:

- Serie VII β -FeOOH: Aka_0 ; $Aka_{0,1}$; $Aka_{0,4}$; $Aka_{0,6}$; $Aka_{0,9}$; Aka_{nano} ; Aka_{SOM} ; Aka_{ROD}
- Serie VIII β -Cu-, Cr-, Ti-FeOOH: $AkaCu_{0,22}$; $AkaCr_{0,25}$; $AkaTi_{0,33}$
- Serie IX β -Co-, Mn-FeOOH: $AkaCo_{0,11-0,1}$; $AkaCo_{0,05-0,4}$; $AkaMn_{0,16-0,1}$; $AkaMn_{0,08-0,4}$
- Serie X β -Al-FeOOH: $AkaAl_{0,83-0,1}$; $AkaAl_{0,58-0,4}$; $AkaAl_{1,37-0,6}$; $AkaAl_{0,22-0,9}$; $AkaAl_{0,14-SOM}$; $AkaAl_{0,10-SOM}$; $AkaAl_{0,11-ROD}$; $AkaAl_{10ROD}^\dagger$

En todos los casos, la notación utilizada fue idéntica a la utilizada con las goetitas pero se utilizó el nombre **Aka**, para determinar la fase. En algunos casos se aclaró la concentración de urea incorporada durante la síntesis, como por ejemplo en $AkaCo_{0,11-0,1}$ el subíndice **0,1** indica que se agregó urea 0,1 M durante la síntesis. Por último para algunas muestras puras fue necesario identificar el tipo de morfología de las partículas y se utilizó el subíndice ROD y SOM para aclarar que las akaganeítas pertenecen al tipo somatoide o al tipo rod.

En el *Capítulo VIII* se informan todos los métodos de síntesis y metodología utilizada para la caracterización de las muestras.

Las muestras Aka_0 ; $Aka_{0,1}$; $Aka_{0,4}$; $Aka_{0,6}$; $Aka_{0,9}$ correspondientes a la serie VII y las muestras $AkaAl_{0,83-0,1}$; $AkaAl_{0,58-0,4}$; $AkaAl_{1,37-0,6}$; $AkaAl_{0,22-0,9}$ pertenecientes a la serie X, junto con las muestras de la serie VIII fueron sintetizadas por Garcia y col. (37). La caracterización presentada en este capítulo fue realizada conjuntamente con este autor y durante el trabajo de tesis.

* Zenobi y col. trabajo en redacción.

† Sobre la muestra $AkaAl_{10ROD}$, no se realizó análisis químico. El μAl : 10 % mol mol⁻¹ es el valor nominal.

Todos experimentos de adsorción se realizaron siguiendo el procedimiento presentado en 7.2 (para mayor detalle ver *Capítulo VIII*).

7.2 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

Todos los estudios de adsorción de As(V) se realizaron en batch utilizando un agitador sagital Thermoscientific MAXQ 6000. Las adsorciones se realizaron en erlenmeyers de 100 mL. El volumen final del experimento fue de 50 mL. La agitación fue fijada en 150 rpm, la temperatura se mantuvo constante a $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$. El pH se fijó en 5,5 con soluciones de KOH y HNO_3 0,10 M. El volumen final de cada reacción de adsorción varió debido al ajuste de pH, siendo esta variación siempre menor a 1 mL. La fuerza iónica fue determinada por el agregado de KNO_3 0,10M. La masa de adsorbente utilizada fue de 0,100 g. Se utilizó una concentración inicial de As(V) de aproximadamente 10 mg/L.

El procedimiento realizado en un experimento típico fue el siguiente: se colocó la muestra con la solución de KNO_3 en un baño ultrasónico durante 30 minutos, este proceso permitió una adecuada hidratación del sólido. Luego se llevó la suspensión a un valor de pH determinado por el agregado de soluciones de ácido y/o base con la utilización de un titulador automático Mettler T70. Una vez alcanzado el valor de pH deseado, se agregaron a las suspensiones volúmenes adecuados de As(V) hasta obtener una concentración aproximada de 10 mg/L. Los erlenmeyers se colocaron en el agitador sagital a temperatura constante ($25,0^\circ\text{C}$) por un lapso de 2hs. Finalizado este tiempo se tomaron 3 alícuotas de 1 mL de cada erlenmeyer; estas alícuotas se filtraron a través de un filtro de celulosa de $0,2 \mu\text{m}$, y se llevaron a un volumen final de 25 mL con agua bidestilada. La determinación de As se realizó sobre las soluciones finales por la técnica de ICP-OES

La elección del pH así como también el tiempo de reacción para la adsorción fueron determinados por los resultados obtenidos en el *Capítulo VI*, donde se observó que la máxima adsorción de As(V) se alcanza a pH 5,5, y que en todos los casos estudiados, independientemente de la concentración de adsorbato inicial, se alcanza el plateau de adsorción en aproximadamente 2hs.

7.3 ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE LAS SERIES (I-VI) DE GOETITAS PURAS Y SUSTITUIDAS

En este sub-capítulo se llevó a cabo el estudio de adsorción de As(V) sobre muestras de goetitas mono-, di- y tri sustituidas con Al, Co, Mn, Sn, Cr, Cd, Co+Al, Co+Mn y Co+Mn+Al. Los resultados de la caracterización de estas series de muestras fueron presentados en los *Capítulos III, IV y VI*.

7.3.1 Adsorción de As(V) sobre α -Sn-goetitas (Serie I)

La Tabla 7.1 presenta los resultados obtenidos para la muestra pura y las sustituidas con Sn, junto con los valores de área superficial y la concentración inicial de adsorbato utilizada en cada caso.

Como ya hemos visto (*Capítulo IV*) estas partículas presentan las siguientes características:

- la relación longitud/anchura disminuye con el aumento en el contenido de Sn,
- la sustitución parcial de Fe(III)-por-Sn(IV) aumenta la cristalinidad de las Sn-goetitas (35) y crea vacancias en la estructura;
- una pequeña incorporación de Sn(IV) aumenta notablemente el valor de ASE, y la muestra **GSn_{2,1}** presenta un área superficial que duplica al de la goetita pura. Sin embargo, cuando la cantidad de Sn incorporado es mayor (5,5 / mol mol⁻¹) el valor de ASE disminuye en un 31% con respecto a **GSn_{2,1}** y es incluso menor al obtenido para **GSn₀**.

Se observa en la Tabla 7.1 que, por gramo de sólido, la adsorción de As(V) sobre **GSn_{5,5}** es cercana a duplicar el valor obtenido para la goetita pura. Por otro lado, **GSn_{2,1}** adsorbe un valor menor. La influencia del área superficial queda destacada cuando se normalizan los datos de adsorción por m². La reactividad superficial de **GSn_{5,5}** cuadruplica el valor de la goetita pura y el comportamiento de adsorción sigue la secuencia:

$$\mathbf{GSn_{5,5} (4,19 \times 10^{-3}) > GSn_0 (1,43 \times 10^{-3}) > GSn_{2,1} (5,10 \times 10^{-4} \text{ mmol As/m}^2)}$$

Tabla 7.1 Concentración de As(V) adsorbida sobre las Sn-goetitas

MUESTRAS	ASE (m ² /g)	As(V) inicial (mg/L)	mmol As/g de muestra	mmol As/m ² de muestra (x10)
GSn ₀	36,60±2,60	11,07	3,97x10 ⁻²	1,43x10 ⁻³
GSn _{2,1}	54,90±1,70	11,06	2,80x10 ⁻²	5,10x10 ⁻⁴
GSn _{5,5}	17,18±5,50	11,03	7,21x10 ⁻²	4,19x10 ⁻³

Adsorciones realizadas a pH 5,5 y 25,0°C, utilizando KNO₃ 0,10M y 0,10 g de muestra. Volumen final de reacción de ≈ 50mL.

Cuando los resultados son expresados por gramo de muestra las Sn-goetitas siguen la misma secuencia siendo,

$$GSn_{5,5} (7,21 \times 10^{-2}) > GSn_0 (3,97 \times 10^{-2}) > GSn_{2,1} (2,80 \times 10^{-2} \text{ mmol As/g})$$

Esto indica que la incorporación de Sn a goetita ($\mu\text{Sn} = 5,5$) influye satisfactoriamente sobre la remoción de As(V) a pH 5,5.

Este efecto es solo adjudicable a la inserción de Sn(IV) que forma vacancias de metal. El efecto no es adjudicable a la cristalinidad, ya que esta aumenta en la serie, y disminuiría la adsorción al aumentar el orden cristalino.

Tampoco es un efecto generado por tamaño de las partículas, ya que la adsorción por m² también aumenta en GSn_{5,5}.

Los porcentajes de remoción de As(V) en dos horas a 25,0°C son:

$$GSn_{5,5} (90,00\%) > GSn_0 (49,54\%) > GSn_{2,1} (34,95\%)$$

Considerando que la solución de partida contenía 11,03 mg/L de As(V), y teniendo en cuenta el valor de ASE, solo bastarían 0,111 g de GSn_{5,5} para remover el As presente. Las masas calculadas para goetita pura (GSn₀) y GSn_{2,1} son 0,202 g y 0,286 g respectivamente.

7.3.2 Adsorción de As(V) sobre α -Cr-FeOOH (Serie II)

Las muestras correspondientes a esta serie, con diferente tiempo de envejecimiento y diferente contenido de Cr, ya fueron caracterizadas en el *Capítulo III*, observándose que:

- la relación longitud/anchura aumenta con el contenido de Cr,
- la sustitución parcial de Fe(III)-por-Cr(III) aumenta la cristalinidad de las Cr-goetitas;
- la incorporación de Cr(III) disminuye el valor de ASE, y aumenta con el contenido de cromo.

Los resultados de la adsorción de As(V) se presentan en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2 Concentración de As(V) adsorbida sobre las Cr-goetitas

MUESTRAS	ASE (m ² /g)	As(V) inicial (mg/L)	mmol As/g de muestra	mmol As/m ² de muestra (x10)
GCr ₅ -20	14,72±1,25	10,80	7,71x10 ⁻²	5,24x10 ⁻³
GCr ₇ -20	18,52±1,57	10,86	6,59x10 ⁻²	3,56x10 ⁻³
GCr _{11,2} -145	23,92±2,03	11,07	5,51x10 ⁻²	2,31x10 ⁻³

Adsorciones realizadas a pH 5,50 y 25,0°C, utilizando KNO₃ 0,10M y 0,10 g de muestra. Volumen final de reacción de ≈ 50mL.

La adsorción de As, expresada por gramo de muestra, sigue la siguiente secuencia (se incluye GSn₀ con fines comparativos):

$$\text{GCr}_5\text{-20 (7,71x10}^{-2}\text{)} > \text{GCr}_7\text{-20 (6,59x10}^{-2}\text{)} > \text{GCr}_{11,2}\text{-145 (5,51x10}^{-2}\text{)} > \text{GSn}_0 \text{ (3,97x10}^{-2}\text{ mmol As/g)}$$

La secuencia es idéntica cuando los valores de adsorción son normalizados área,

$$\text{GCr}_5\text{-20 (5,24x10}^{-3}\text{)} > \text{GCr}_7\text{-20 (3,56x10}^{-3}\text{)} > \text{GCr}_{11,2}\text{-145 (2,31x10}^{-3}\text{)} > \text{GSn}_0 \text{ (5,10x10}^{-4}\text{ mmol As/m}^2\text{)}$$

Teniendo en cuenta que la muestra más cristalina es la más envejecida, el orden encontrado no coincide con las cristalinidad y los datos indican que solo la retención de Cr estructural por goetita mejora las propiedades de adsorción de As(V), y todas las muestras sustituidas adsorben más que las goetitas puras. Los datos indican que una incorporación de 5% de Cr aumenta las propiedades de adsorción, sin embargo los valores decaen cuando la inserción de Cr aumenta.

Los porcentajes de remoción de As(V) siguen el orden:

$$\text{GCr}_5\text{-20 (96,29 /)} > \text{GCr}_7\text{-20 (79,06 /)} > \text{GCr}_{11,2}\text{-145 (68,83 /)} > \text{GSn}_0 \text{ (49,54 /)}$$

Estos porcentajes de remoción indican que se requieren 0,145 gramos de **GCr₅-20** para remover 10 mg/L As y 0,275 g de **GCr₀-60hs** para efectuar la misma remoción.

7.3.3 Adsorción de As(V) sobre α -Al-FeOOH (Serie III)

Esta serie de muestras fueron descritas en profundidad en el *Capítulo VI*, donde se detallaron los resultados de su amplia caracterización y el estudio de las propiedades de adsorción de As(V). Los resultados más relevantes pueden ser resumidos en,

- pequeñas cantidades de Al incorporado a la estructura de goetita favorece la adsorción del anión arseniato,
- pero cantidades mayores tienen un efecto contrario y disminuyen la capacidad de remoción de este anión,
- la goetita **GAl_{3,78}** presenta una mayor cristalinidad que **GAl_{7,61}**,
- los valores de ASE de **GAl_{3,78}** y **GAl_{7,61}** son similares.

En la Tabla 7.3 se presentan los resultados obtenidos de los experimentos realizados según las condiciones mencionadas en la sub-sección 7.2. Se incorpora la adsorción sobre diasporo con fines comparativos.

Tabla 7.3 Concentración de As(V) adsorbida sobre las Al-goetitas

MUESTRAS	ASE (m ² /g)	As(V) inicial (mg/L)	mmol As/g de muestra	mmol As/m ² de muestra (x10)
GAl_{3,78}	20,44±0,90	11,06	5,03x10⁻²	2,46x10⁻³
GAl_{7,61}	25,34±0,80	11,08	4,14x10⁻²	1,63x10⁻³
α-AIOOH	-	11,25	2,89x10⁻²	-

Adsorciones realizadas a pH 5,50 y 25,0°C, utilizando KNO₃ 0,10M y 0,10 g de muestra. Volumen final de reacción de ≈ 50mL.

La adsorción por gramo de las muestras (se incluye **GSn₀** con fines comparativos) siguen la secuencia:

$$\mathbf{GAl_{3,78} (5,03 \times 10^{-2}) > GAl_{7,61} (4,14 \times 10^{-2}) > GSn_0 (3,97 \times 10^{-2}) > \alpha\text{-AIOOH} (2,89 \times 10^{-2} \text{ mmol As/g})}$$

Se puede observar que **GAl_{7,61}** y **GSn₀** tienen adsorciones similares. Este resultado sigue la misma secuencia encontrada para la cristalinidad de las goetitas de Al. Se denota que la muestra de diasporo natural tiene la menor capacidad de adsorción por gramo de muestra. Este resultado está de acuerdo nuevamente con el orden de cristalinidad creciente, y además con el hecho que los sitios superficiales de una superficie con mayor contenido de Al es menos reactiva a la interacción con As(V).

Los resultados normalizados por área superficial siguen la misma tendencia,

$$\mathbf{GAl_{3,78} (2,46 \times 10^{-3}) > GAl_{7,61} (1,63 \times 10^{-3}) > GSn_0 (5,10 \times 10^{-4} \text{ mmol As/m}^2)}$$

Los valores de porcentajes de remoción de arseniato por las Al-goetitas son,

$$\mathbf{GAl_{3,78} (62,80 /) > GAl_{7,61} (51,66 /) > GSn_0 (49,54 /)}$$

Los datos indican que se requieren 0,079 g de **GAl_{3,78}** para adsorber la misma masa de As que adsorben 0,100 g de goetita pura.

7.3.4 Adsorción de As(V) sobre α -Co,Mn-FeOOH (Serie IV)

La Tabla 7.4 presenta los resultados del estudio de adsorción de As(V) sobre las muestras de esta serie. Se indica además la concentración inicial de adsorbato, y los valores de áreas superficiales específicas (ASE) para todos los sólidos. Los valores de ASE fueron discutidos en el *Capítulo IV*, donde se observó que cantidades crecientes de Co en la estructura de goetita aumentan notablemente el valor de área superficial. En cambio, cantidades crecientes de Mn la disminuye. Las partículas de las muestras di-sustituidas presentaron heterogeneidad en morfología y dimensiones.

Tabla 7.4 Concentración de As(V) sobre las Co, Mn-Goetitas

MUESTRAS	ASE (m ² /g)	As(V) inicial (mg/L)	mmol As/g de muestra	mmol As/m ² de muestra
GCo ₇	109,45±0,02	9,27	6,76x10 ⁻²	6,18x10 ⁻⁴
GCo ₆ Mn ₂	58,36±0,10	11,03	7,16x10 ⁻²	1,23x10 ⁻³
GCo ₅ Mn ₅	54,97±0,30	11,06	7,29x10 ⁻²	1,33x10 ⁻³
GCo ₂ Mn ₈	42,45±0,30	9,24	6,82x10 ⁻²	1,61x10 ⁻³
GMn ₁₀	27,89±0,20	11,07	4,55x10 ⁻²	1,63x10 ⁻³

Adsorciones realizadas a pH 5,50 y 25,0°C, utilizando KNO₃ 0,10M y 0,10 g de muestra. Volumen final de reacción de ≈ 50mL.

La adsorción expresada por gramo de muestra sigue la secuencia (se incluye **GSn₀** con fines comparativos):

$$\text{GCo}_5\text{Mn}_5 (7,29 \times 10^{-2}) > \text{GCo}_6\text{Mn}_2 (7,16 \times 10^{-2}) > \text{GCo}_2\text{Mn}_8 (6,82 \times 10^{-2}) > \text{GCo}_7 (6,76 \times 10^{-2}) > \text{GMn}_{10} (4,55 \times 10^{-2}) > \text{GSn}_0 (3,97 \times 10^{-2} \text{ mmol As/g})$$

Se denota que las muestras di-sustituidas adsorben mayor cantidad de As(V) que las muestras mono-sustituidas con Co y Mn, y que todas adsorben más que la muestra pura. Como ya se vio, las Co-goetitas presentan un valor alto de área superficial, este hecho determina que los resultados de la adsorción de As(V) normalizados por m² varíen la secuencia a:

$$\text{GMn}_{10} (1,63 \times 10^{-3}) > \text{GCo}_2\text{Mn}_8 (1,61 \times 10^{-3}) > \text{GCo}_5\text{Mn}_5 (1,33 \times 10^{-3}) > \text{GCo}_6\text{Mn}_2 (1,23 \times 10^{-3}) > \text{GCo}_7 (6,18 \times 10^{-4}) > \text{GSn}_0 (5,10 \times 10^{-4} \text{ mmol As/m}^2)$$

Donde la muestra **GMn₁₀** despliega la mayor adsorción por unidad de área y **GCo₇** alcanza la menor retención superficial de As(V). Por su parte todas las muestras di-sustituidas adsorben más que la goetita pura.

Los porcentajes de adsorción expresados por gramo para esta serie de muestras son,

$$\text{GCo}_5\text{Mn}_5 (90,97\%) > \text{GCo}_6\text{Mn}_2 (89,39\%) > \text{GCo}_2\text{Mn}_8 (85,22\%) > \text{GCo}_7 (84,46\%) > \\ \text{GMn}_{10} (56,78\%) > \text{GSn}_0 (49,54\%)$$

En comparación con la Serie III (Al-goetitas), las goetitas mono- y di-sustituidas con Co y/o Mn superan ampliamente a las Al-goetitas en su porcentaje de adsorción de As. El menor porcentaje de adsorción es alcanzado por **GMn₁₀** (56,78%), y el mayor es presentado por **GCo₅Mn₅** (90,97%).

7.3.5 Adsorción de As(V) sobre α -Co,Al,Mn-FeOOH (Serie V)

Los resultados obtenidos de la adsorción de As(V) sobre los sólidos de esta Serie, estudiada en el *Capítulo IV*, se presentan en la Tabla 7.5. Se observó el mismo efecto que en la Serie IV, donde la sustitución de Fe por Co aumenta los valores de ASE, y la sustitución de Fe por Mn la disminuye.

La Tabla 7.5 muestra la siguiente secuencia de adsorción expresada por gramo de muestra,

$$\text{GCo}_4\text{Al}_4 (7,62 \times 10^{-2}) > \text{GCo}_2\text{Al}_3\text{Mn}_3 (7,04 \times 10^{-2}) > \text{GCo}_7 (6,76 \times 10^{-2}) > \text{GCo}_2\text{Al}_7 (6,13 \times 10^{-2}) > \\ \text{GSn}_0 (3,97 \times 10^{-2} \text{ mmol As/g})$$

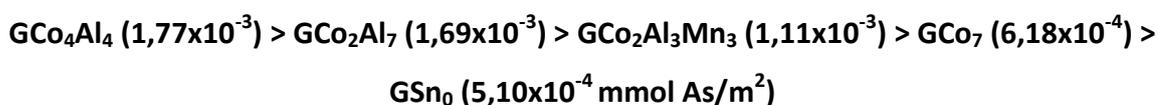
Tabla 7.5 Concentración de As(V) adsorbida sobre las Co, Al-Goetitas

MUESTRAS	ASE (m ² /g)	As(V) inicial (mg/L)	mmol As/g de muestra	mmol As/m ² de muestra
GCo ₄ Al ₄	43,15±0,20	10,78	7,62x10 ⁻²	1,77x10 ⁻³
GCo ₂ Al ₇	36,38±0,20	10,83	6,13x10 ⁻²	1,69x10 ⁻³
GCo ₂ Al ₃ Mn ₃	63,62±0,20	11,05	7,04x10 ⁻²	1,11x10 ⁻³

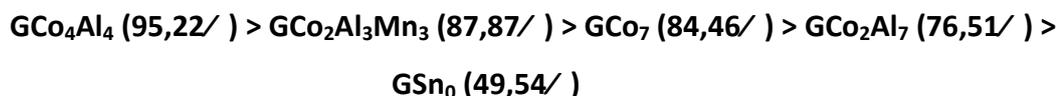
Adsorciones realizadas a pH 5,50 y 25,0°C, utilizando KNO₃ 0,10M y 0,10 g de muestra. Volumen final de reacción de ≈ 50mL.

Todas las muestras de esta serie remueven más arseniato del medio que la muestra pura, y la secuencia es igual a la obtenida para los valores de área superficial específica. La muestra di-sustituida con cantidades iguales de Co y Al, a semejanza de lo que ocurre con **GCo₅Mn₅**, presenta la mayor remoción. Las muestras mono-sustituidas exhiben la menor retención, y la muestra tri-sustituida presenta un comportamiento intermedio.

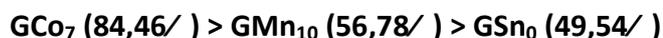
Los resultados también indican que la capacidad de retención de As(V) por m² sigue la secuencia:



Las muestras con cantidades crecientes de Co disminuyen su capacidad de retención del contaminante. Los porcentajes de adsorción para esta serie siguen el orden,



En comparación con la serie IV, la adsorción se ve favorecida en el caso de **GCo₄Al₄** pero en general las demás muestras di- y tri-sustituidas logran una menor retención de arseniato cuando los sustituyentes son el Co y el Al. En el caso de las muestras mono-sustituidas la tendencia de adsorción expresada en porcentaje es,



Por lo tanto, el reemplazo parcial de Fe por Mn o Co influye positivamente en las propiedades de adsorción, aunque el efecto del Co es más notorio.

En esta serie como se dijo anteriormente la muestra que logra la mayor retención del contaminante es **GCo₄Al₄** y se necesitarían aproximadamente 0,105 g de **GCo₄Al₄** para remover todo el As de una solución que contiene 10 mg/L.

7.3.6 Adsorción de As(V) sobre α -Cd-FeOOH (Serie VI)

La serie de Cd-goetitas fueron sintetizadas y caracterizadas por Sileo y col. (36). La poca masa disponible no permitió realizar la determinación de ASE por el método B.E.T. (38). Los resultados de la adsorción de As(V) expresados como mmol As(V)/g de muestra se presentan en la Tabla 7.6 y presentan la siguiente tendencia:

$$\text{GCd}_{2,74} (7,18 \times 10^{-2}) > \text{GCd}_1 (7,12 \times 10^{-2}) > \text{GCd}_{3,63} (6,71 \times 10^{-2}) > \text{GSn}_0 (3,97 \times 10^{-2}) > \text{GCd}_{5,5} (2,89 \times 10^{-2} \text{ mmol As/g})$$

Los resultados de la adsorción expresados como porcentaje son los siguientes:

$$\text{GCd}_{2,74} (89,59\%) > \text{GCd}_1 (88,91\%) > \text{GCd}_{3,63} (83,81\%) > \text{GSn}_0 (49,54\%) > \text{GCd}_{5,5} (36,14\%)$$

Tabla 7.6 Concentración de As(V) adsorbida sobre las Cd-Goetitas

MUESTRAS	As(V) inicial (mg/L)	mmol As/g de muestra
GCd ₁	11,03	7,12x10 ⁻²
GCd _{2,74}	11,03	7,18x10 ⁻²
GCd _{3,63}	11,04	6,71x10 ⁻²
GCd _{5,5}	11,05	2,89x10 ⁻²

Adsorciones realizadas a pH 5,50 y 25,0°C, utilizando KNO₃ 0,10M y 0,100 g de muestra. Volumen final de reacción de ≈ 50mL. Sobre las Cd-goetitas no se realizó la medición de ASE.

La muestra **GCd_{2,74}** presenta la mayor retención del contaminante y un aumento en la cantidad de Cd incorporado a la estructura disminuye la adsorción.

La muestra más diluida adsorbe menos que **GCd_{2,74}**.

Esta secuencia muestra que una incorporación de 5,5 / mol mol⁻¹ de Cd a la estructura de goetita modifica la superficie reduciendo la capacidad de adsorción por debajo del valor obtenido por la goetita pura (**GSn₀**).

7.4 COMPARACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE As(V) PARA LAS SERIES I-VI

En este sub-capítulo se compara la capacidad de adsorción de diferentes muestras puras de goetitas, se agrega una muestra de goetita comercial (GC). Asimismo son comparadas todas las muestras sustituidas con el objeto de analizar el efecto del sustituyente y de su concentración sobre la propiedad de retención del As(V).

En la Tabla 7.7 se presentan la adsorción por gramo y normalizada por m² para todas las muestras analizadas, como así también los porcentajes de adsorción y la concentración de arseniato residual.

Tabla 7.7 Concentración de As(V) adsorbida sobre todas las muestras analizadas *

MUESTRAS	As(V) inicial (mg/L)	mmol As/g de muestra	mmol As/m ² de muestra	/ de adsorción	As(V) residual (mg/L)
GSn ₀	11,07	3,97x10 ⁻²	1,43x10 ⁻³	49,54	5,59
GSn _{2,1}	11,06	2,80x10 ⁻²	5,10x10 ⁻⁴	34,95	7,19
GSn _{5,5}	11,03	7,21x10 ⁻²	4,19x10 ⁻³	90,00	1,10
GCr ₅₋₂₀	10,80	7,71x10 ⁻²	5,24x10 ⁻³	96,29	0,40
GCr ₇₋₂₀	10,86	6,59x10 ⁻²	3,56x10 ⁻³	79,06	2,27
GCr _{11,2-145}	11,07	5,51x10 ⁻²	2,31x10 ⁻³	68,83	3,45
GAl _{3,78}	11,06	5,03x10 ⁻²	2,46x10 ⁻³	62,80	4,11
GAl _{7,61}	11,08	4,14x10 ⁻²	1,63x10 ⁻³	51,66	5,36
α-AIOOH	11,25	2,89x10 ⁻²	-	35,70	7,23
GCo ₇	9,27	6,76x10 ⁻²	6,18x10 ⁻⁴	84,46	1,44
GCo ₆ Mn ₂	11,03	7,16x10 ⁻²	1,23x10 ⁻³	89,39	1,17
GCo ₅ Mn ₅	11,06	7,29x10 ⁻²	1,33x10 ⁻³	90,98	1,00
GCo ₂ Mn ₈	9,24	6,82x10 ⁻²	1,61x10 ⁻³	85,22	1,37
GMn ₁₀	11,07	4,55x10 ⁻²	1,63x10 ⁻³	56,78	4,78
GCo ₄ Al ₄	10,78	7,62x10 ⁻²	1,77x10 ⁻³	95,22	0,52
GCo ₂ Al ₇	10,83	6,13x10 ⁻²	1,69x10 ⁻³	76,51	2,54
GCo ₂ Al ₃ Mn ₃	11,05	7,04x10 ⁻²	1,11x10 ⁻³	87,87	1,34
GCd ₁	11,03	7,12x10 ⁻²	-	88,91	1,22
GCd _{2,74}	11,03	7,18x10 ⁻²	-	89,59	1,15
GCd _{3,63}	11,04	6,71x10 ⁻²	-	83,81	1,79
GCd _{5,5}	11,05	2,89x10 ⁻²	-	36,14	7,06
GC	11,02	3,57x10 ⁻²	2,08x10 ⁻³	44,53	6,11

Adsorciones realizadas a pH 5,50 y 25,0°C, utilizando KNO₃ 0,10M y 0,10 g de muestra. Volumen final de reacción de ≈ 50mL.

* Se incluye una goetita comercial (GC: 17,16±0,07 m²/g)

Es necesario destacar que en la mayoría de las muestras el porcentaje de adsorción supera al 80%. La concentración de As(V) remanente en solución va desde 0,40 a 7,23 mg/L. Si consideramos que partimos de una alta concentración inicial del contaminante los materiales que estudiamos son realmente buenos adsorbentes, ya que con solo 0,100 gramos de muestra en el mejor de los casos la cantidad de As (V) remanente esta cercana lo permitido por el Código Alimentario Argentino (0,01 mg/L arsénico total).

La muestra que menos adsorbe es **G_{Sn2,1}**, y aun en este caso, 0,100 gramos de adsorbente dejaría libre 7,19 mg/L de As(V); este valor no difiere sustancialmente al encontrado para una goetita comercial (utilizada usualmente como sorbente) que deja libre 6,10 mg/L. La diferencia entre estos dos adsorbentes comparados radica en el que el primero además de retener As(V) superficialmente, atrapa estructuralmente iones Sn(IV) que es un metal potencialmente tóxico.

Para facilitar la visualización de la comparación de todos los datos obtenidos se realizó un gráfico de barras que se muestra en la Figura 7.1 para el caso de las áreas superficiales específicas.

La Figura 7.1 muestra la amplia variación en los valores de ASE de las muestras de las Series I a VI, con valores extremos de $109,45 \pm 0,02$ para **G_{Co7}** y de $14,72 \pm 1,25$ m²/g para **G_{Cr5-20}**. En el caso de la goetita comercial, esta presentó un área de $17,16 \pm 0,07$ m²/g, siendo uno de los valores más bajos alcanzados a excepción de **G_{Cr5-20}**.

Puede verse que la mayoría de las muestras di-sustituidas presentan mayor valor de ASE que la goetita pura.

En la Figura 7.2 se presentan los resultados de la adsorción expresados por gramo de muestra.

Claramente se observan tres zonas. La primer zona comprende desde la muestra **G_{Cr5-20}** a la tri-sustituida; la segunda zona comprende desde **G_{Cd3,63}** hasta **GC**, y la tercer zona comprende las muestras restantes.

En la primera zona, formada por las muestras di- y tri-sustituidas, presentan un comportamiento muy similar con alta capacidad de adsorción. La segunda zona, formada mayoritariamente por muestras mono-sustituidas y las dos goetitas puras, presenta un decaimiento en la adsorción. Finalmente las muestras **G_{Cd5,5}**, **α -AlOOH** y **G_{Sn2,1}** presentan la menor adsorción de toda la serie.

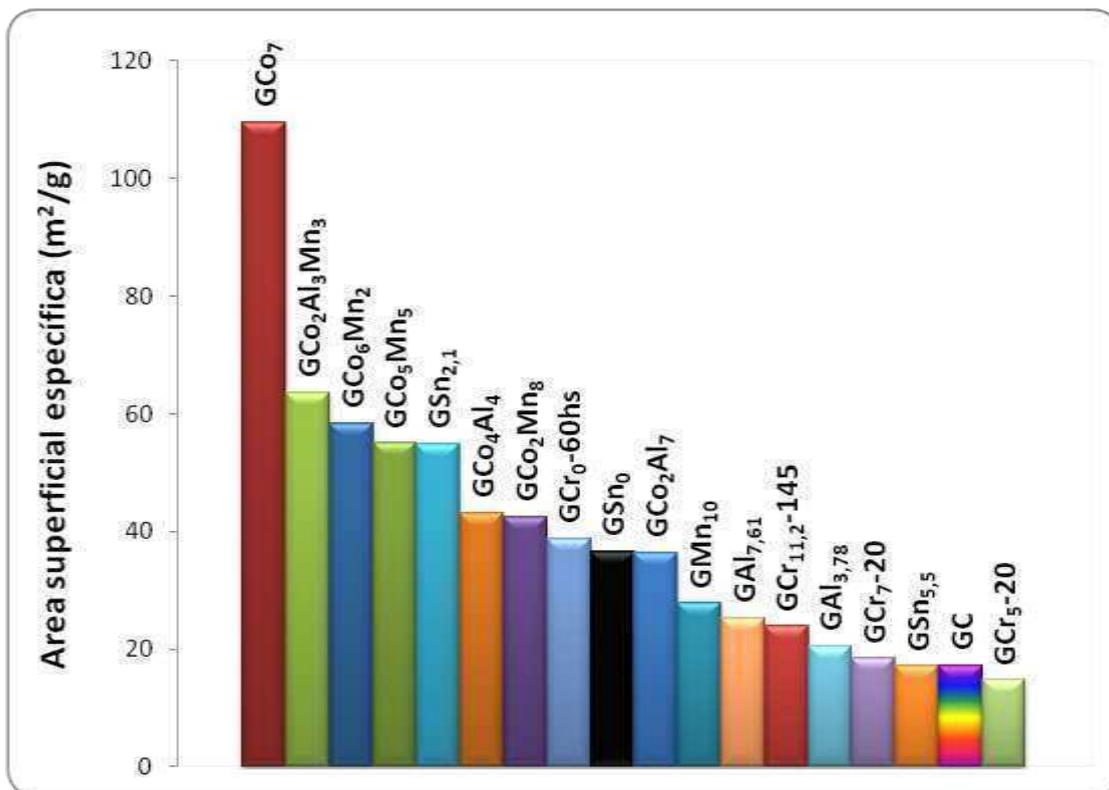


Figura 7.1 Área superficial específica de las muestras correspondientes a las series I a la VI. La muestra de goetita pura aparece en negro y la goetita comercial en varios colores

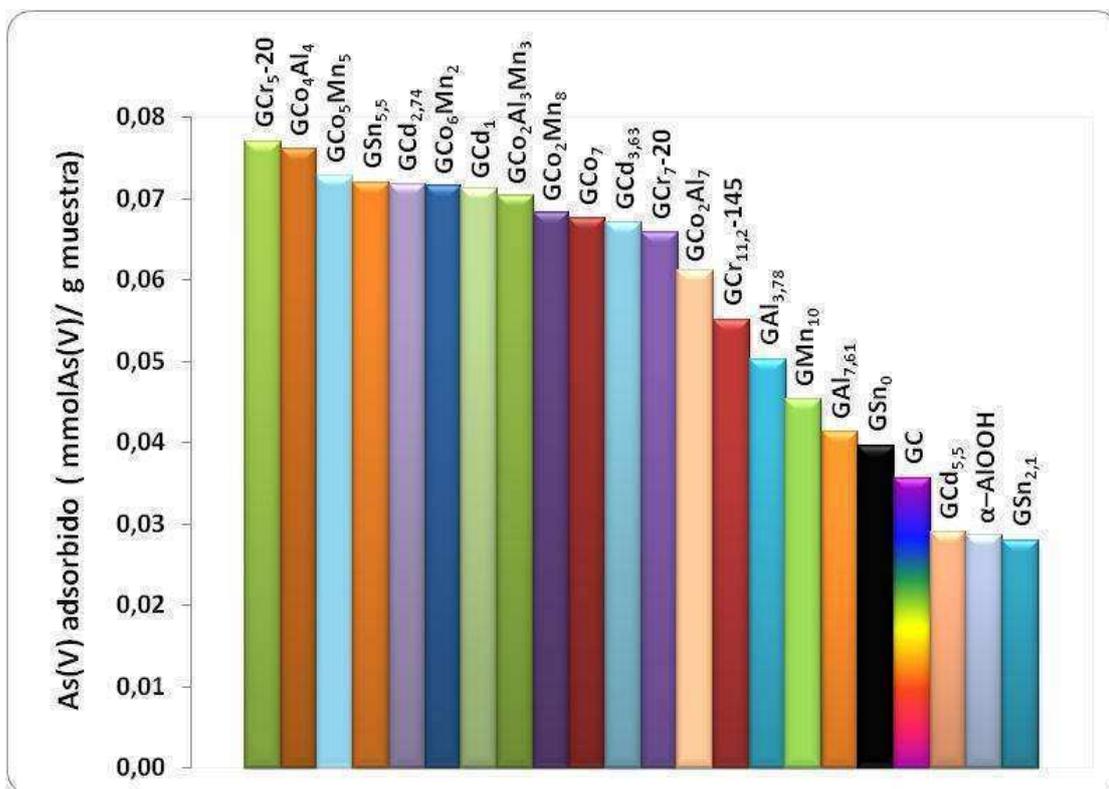


Figura 7.2 Adsorción de As(V) (mmol As/g de muestra) sobre los sólidos analizados. La goetita pura aparece en negro y la goetita comercial se muestra en varios colores

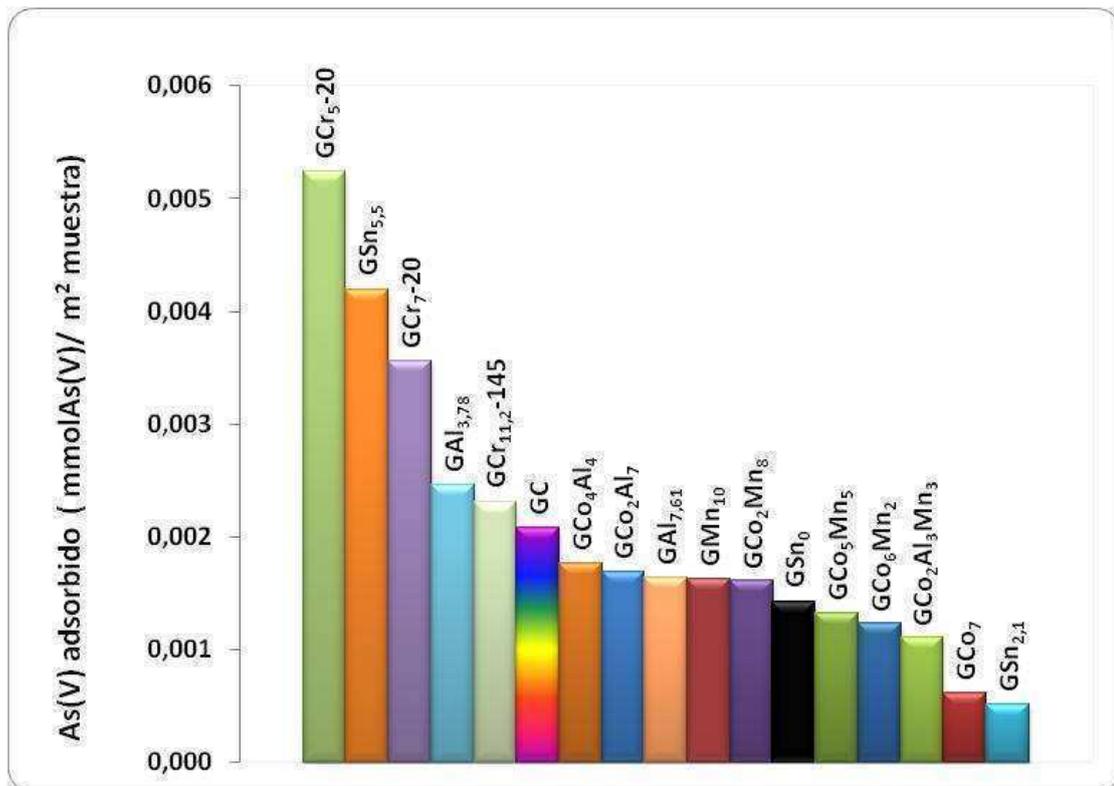


Figura 7.3 Adsorción de As(V) (mmol As/m² de muestra) sobre los sólidos analizados. La goetita pura aparece en negro y la goetita comercial se muestra en varios colores

La Figura 7.3 presenta los resultados de adsorción expresados por m^2 de muestra.

El gráfico claramente muestra que las muestras **GCr₅-20**, **GSn_{5,5}**, **GCr₇-20** presentan una alta reactividad superficial por m^2 .

Los resultados obtenidos son alentadores y demuestran que los procesos de remoción pueden ser realizados con sustituciones fácilmente alcanzables.

Es necesario mencionar que se realizó un estudio de adsorción idéntico a los anteriores sobre muestras sin extraer de las Series IV y V. En todos los casos se obtuvieron valores de adsorción mayores (aproximadamente 15/) a los obtenidos sobre las muestras extraídas, esto indica que la capa de amorfos removida durante la extracción aumenta la remoción de As(V).

7.5 ADSORCIÓN DE As(V) SOBRE AKAGANEÍTAS (SERIES VII-X)

7.5.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE AKAGANEÍTAS PURAS Y SUSTITUIDAS

En este sub-capítulo se presentan los resultados de la caracterización de las series de akaganeítas y los resultados de la adsorción de As(V). El procedimiento de adsorción fue idéntico al utilizado en el estudio de adsorción de goetitas, y es descrito en 7.2.

7.5.1.1 Caracterización estructural, morfológica y superficial de akaganeítas puras (Serie VII)

Se estudiaron varias akaganeítas puras obtenidas por diferentes técnicas. Los detalles de la síntesis se presentan en el *Capítulo VIII*.

Las muestras estudiadas fueron **Aka₀**; **Aka_{0,1}**; **Aka_{0,4}**; **Aka_{0,6}**; **Aka_{0,9}**; **Aka_{nano}**; **Aka_{SOM}** y **Aka_{ROD}**.

Las muestras **Aka₀**; **Aka_{0,1}**; **Aka_{0,4}**; **Aka_{0,6}**; **Aka_{0,9}** fueron obtenidas por García y col. (37) mediante hidrólisis ácida forzada por temperatura, siguiendo el procedimiento de

Schwertmann y *col.* (39). La modificación realizada sobre la síntesis fue el agregado de urea en concentraciones variables de 0; 0,1; 0,4; 0,6 y 0,9 M. El agregado de este compuesto fue realizado con el objeto obtener partículas menores y analizar el efecto del pH de síntesis en las propiedades de adsorción. Las muestras restantes se sintetizaron durante este trabajo de tesis.

La akaganeíta nanométrica (**Aka_{nano}**) se obtuvo por hidrólisis básica utilizando un método sol-gel. Este método es conocido por permitir la obtención de akaganeítas de tamaños nanométricos (10). Las muestras **Aka_{0-SOM}** y **Aka_{0-ROD}** fueron obtenidas por hidrólisis ácida e hidrólisis ácida con neutralización parcial. Estos métodos rinden akaganeítas tipo somatoides y tipo rod, respectivamente. En todos los casos se siguieron los procedimientos de síntesis de Schwertmann y *col.* (39) (ver detalles de las síntesis en el *Capítulo VIII*).

Se realizó la caracterización por DRX sobre todas las muestras de esta serie. En todos los casos la única fase cristalina encontrada correspondió a akaganeíta (β -FeOOH).

La Figura 7.4 muestra dos de los diagramas medidos de las muestras de akaganeítas puras sintetizadas en presencia de cantidades variables de urea.

No se detectan diferencias apreciables entre los diagramas de **Aka_{0,1}** y de **Aka_{0,4}**. La Figura 7.5 presenta los difractogramas de las muestras **Aka_{0-SOM}** y **Aka_{0-ROD}**. Se observa que **Aka_{0-ROD}**, obtenida por hidrólisis ácida con neutralización parcial (síntesis rod-like) presenta menor grado de cristalinidad que la muestra pura **Aka_{0-SOM}** (síntesis por hidrólisis ácida).

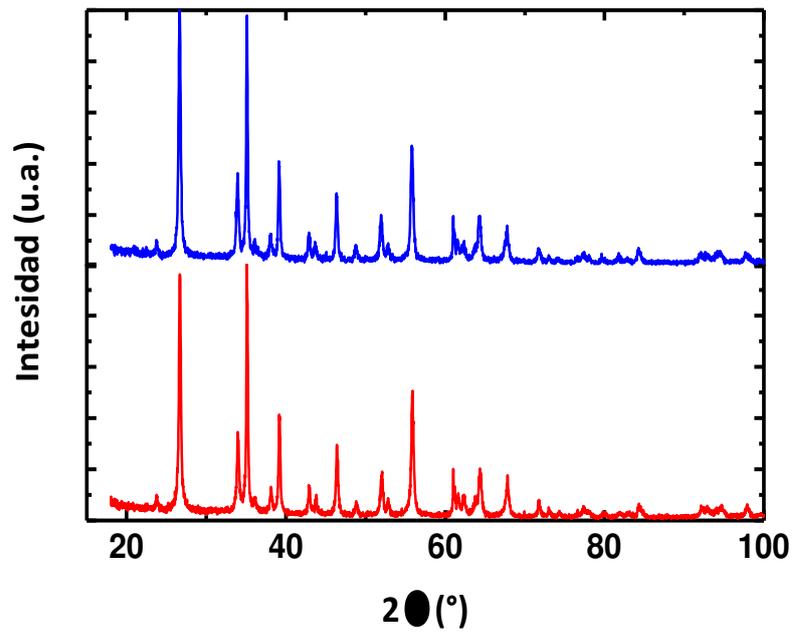


Figura 7.4 Diagramas de difracción de las muestras de (—) $Aka_{0.1}$; (—) $Aka_{0.4}$

El diagrama de la akaganeíta nanométrica, Aka_{nano} , también fue medido y presenta picos muy anchos y poco intensos indicando un tamaño de partícula muy pequeño.

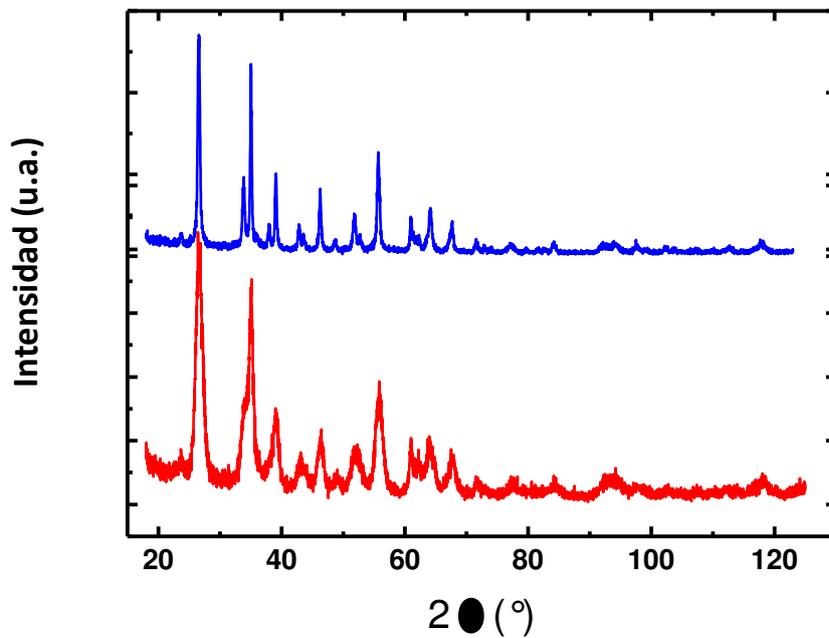


Figura 7.5 Diagramas de difracción de (—) Aka_{0-SOM} ; (—) Aka_{0-ROD}

Las micrografías tomadas por SEM a un aumento de 300.000X son presentadas en la Figura 7.6. Las partículas de **Aka₀**, **Aka_{0,1}** y **Aka_{0,4}** tienen una morfología tipo “grano de arroz”, y se detecta la presencia de algunos twins con partículas en forma de letras X.

La determinación de las dimensiones de las partículas se realizó a través del análisis de las micrografías con la utilización del programa Image J (40). Las dimensiones promedio permitieron determinar la relación longitud/anchura de las partículas. Se encontró la siguiente tendencia,

$$\mathbf{Aka_0 (403,4-78,2nm) > Aka_{0,1} (266,8-48,4nm) > Aka_{0,4} (180,8-33,9nm) > Aka_{0,6} (169,5-33,9nm) > Aka_{0,9} (159,4-30,0nm)}$$

Por lo tanto, las dimensiones de las partículas de akaganeítas disminuyen con el contenido de urea agregado durante la síntesis.

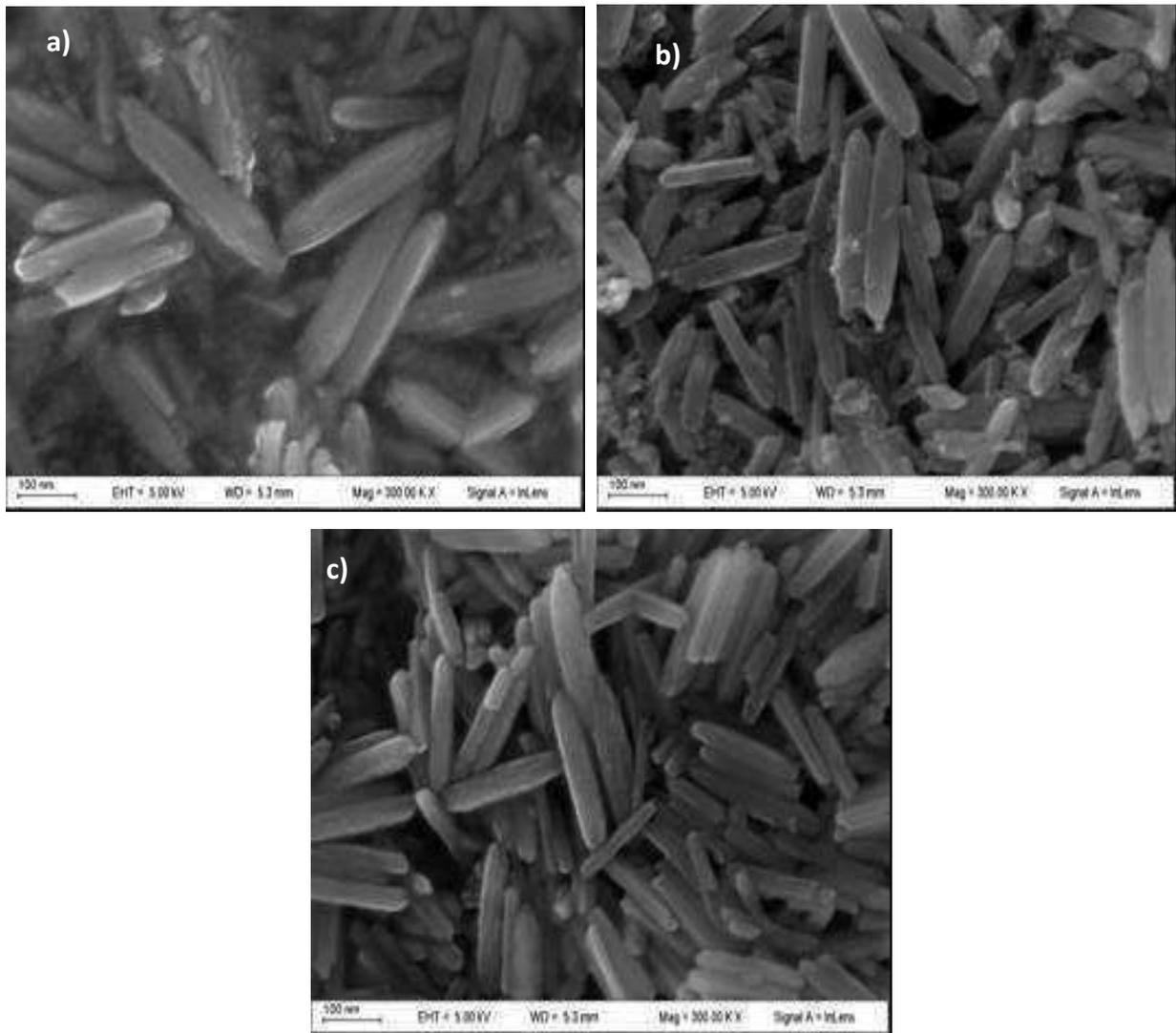


Figura 7.6 Micrografías SEM a 300.000X de: a) Aka_0 , b) $Aka_{0,1}$, c) $Aka_{0,4}$

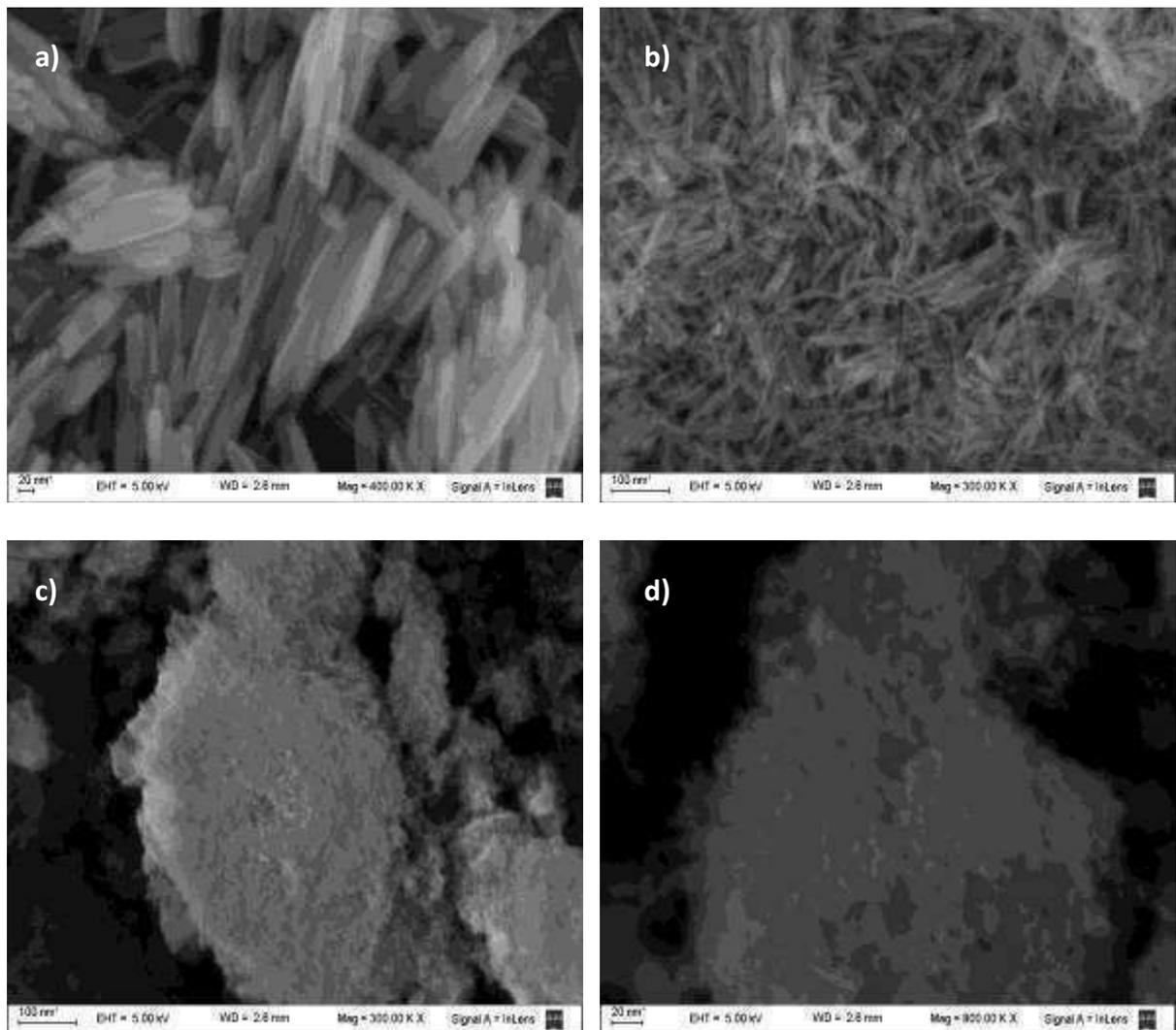


Figura 7.7 Micrografías SEM de a) Aka_{0-SOM} (400.000X); b) Aka_{0-ROD} (300.000X); c) Aka_{nano} (300.000X) y d) Aka_{nano} (800.000X)

En la Figura 7.7 se muestran las micrografías de SEM tomadas a aumentos variables para las muestras **Aka_{nano}**, **Aka_{0-SOM}** y **Aka_{0-ROD}**. Solo fue posible determinar las dimensiones correspondientes a la muestra **Aka_{0-SOM}** (211,6-29,3nm), ya que **Aka_{0-ROD}** y **Aka_{nano}**, presentaron tamaños muy pequeños que dificultaron las medidas por el programa Image J.

Las partículas de **Aka_{0-SOM}** presentan una morfología muy similar a la presentada por las muestras **Aka_{0,1}** y **Aka_{0,4}** dado que se utilizó la misma síntesis por hidrólisis ácida forzada por temperatura.

La muestra **Aka_{0-SOM}** presenta las partículas más grandes, seguidas en tamaño por las **Aka_{0-ROD}** y las **Aka_{nano}**. Las partículas de **Aka_{nano}** aparecen como agregados de partículas más pequeñas formando clústeres de aproximadamente 200 nm.

En la Tabla 7.8 se presentan los valores de área superficial específica determinados por isothermas de adsorción-desorción de N₂, utilizando el método de B.E.T. (38). En la Figura 7.8 se observa la isoterma obtenida para la muestra **Aka_{0-ROD}**. La forma de la isoterma corresponde al tipo IV, presentando un ciclo de histéresis muy pronunciado.

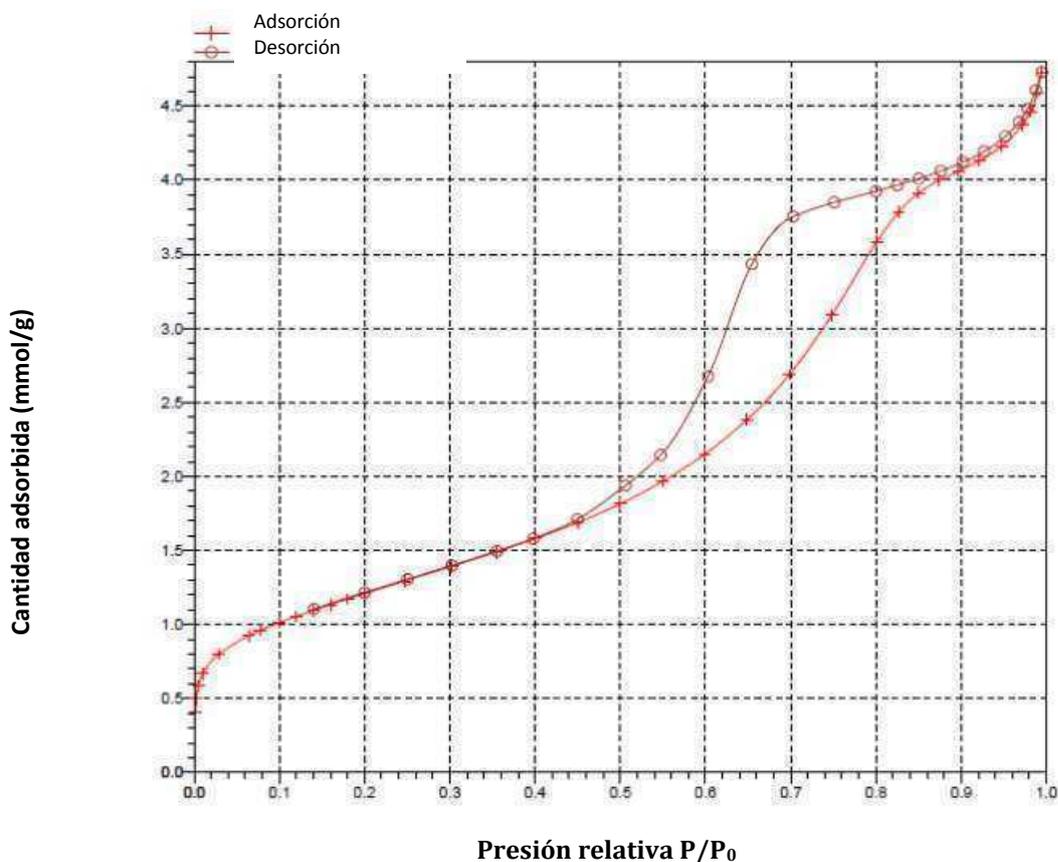


Figura 7.8 Isotherma de adsorción-desorción de N₂ de la muestra **Aka_{0-ROD}**

La forma de este ciclo está relacionada con el llenado y vaciado de mesoporos por condensación capilar. Es distinta de la curva obtenida para las goetitas (ver Figura 3.5, *Capítulo III*), y permite afirmar la presencia de una cantidad considerable de mesoporos.

La Figura 7.9 presenta la curva de adsorción-desorción de **Aka_{0-SOM}**. Esta curva también pertenece al tipo IV, pero difiere con la obtenida para **Aka_{0-ROD}** en su ciclo de histéresis más delgado. Esto indica una menor proporción de mesoporos.

En la Figura 7.10 se puede observar la curva obtenida para la muestra, **Aka_{nano}** que es similar a las de tipo V. Este tipo de isothermas son inicialmente convexas al eje p/p_0 y se nivela a altas presiones relativas. La forma es indicativa de una interacción débil entre el adsorbente-adsorbato (N_2), y en general este tipo de isothermas son relativamente raras (41).

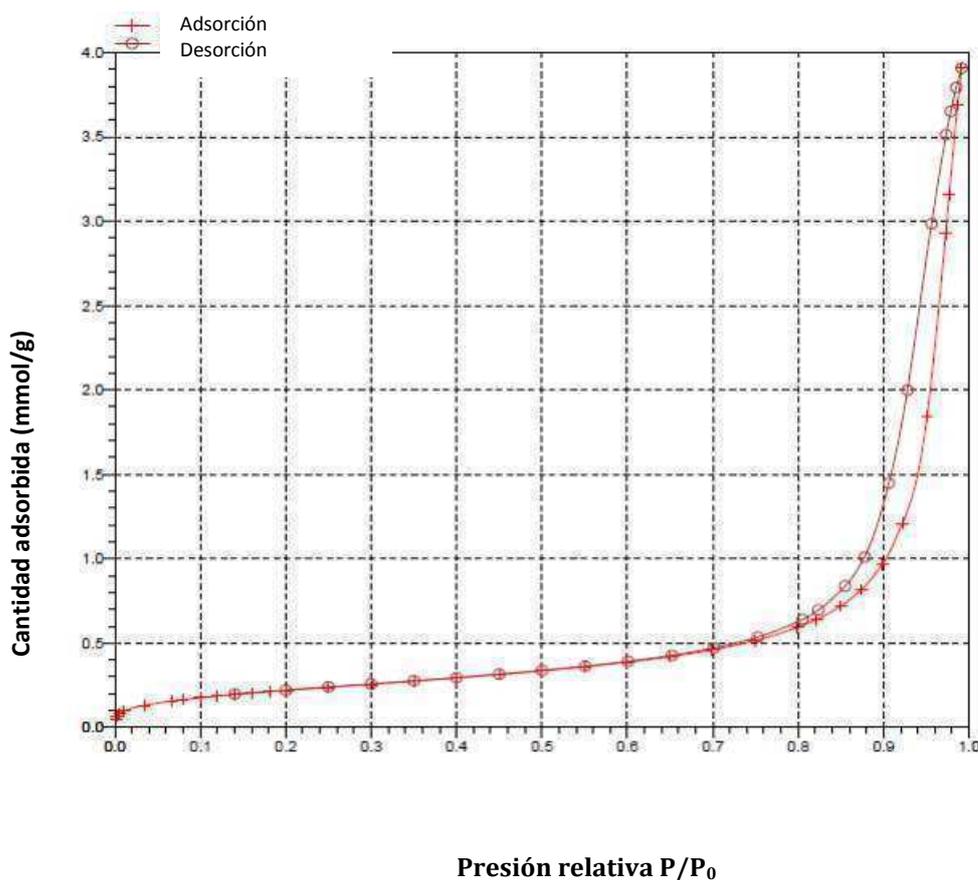


Figura 7.9 Isotherma típica de adsorción-desorción de N_2 de la muestra **Aka_{0-SOM}**

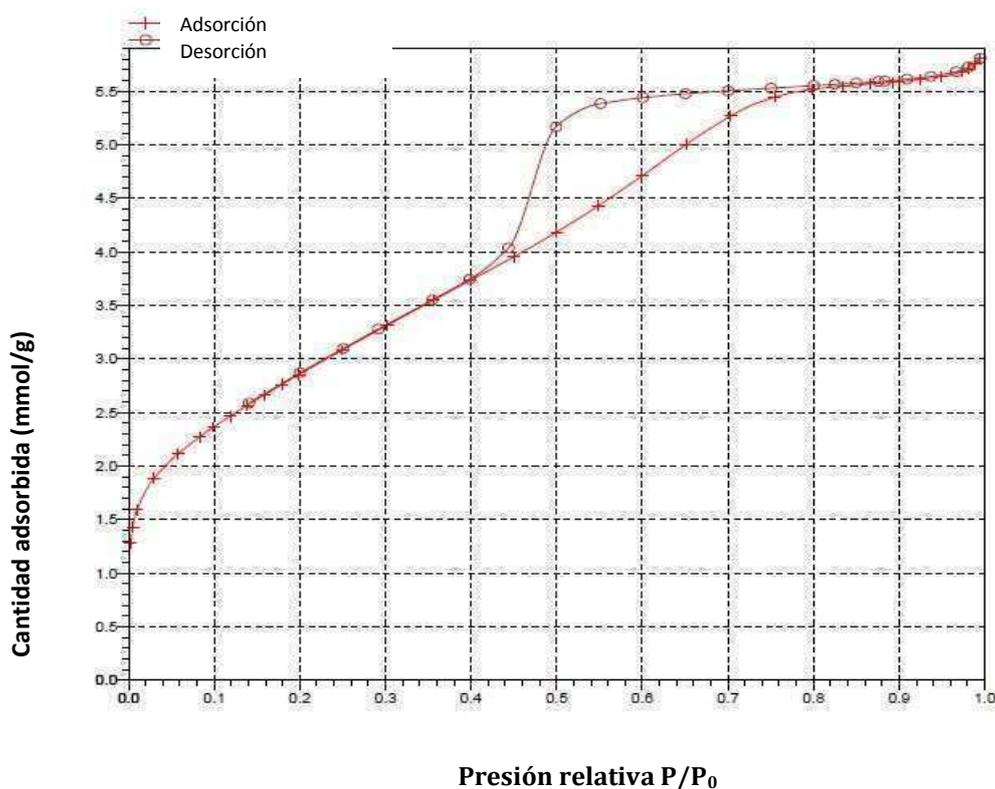


Figura 7.10 Isotherma típica de adsorción-desorción de N_2 , de la muestra Aka_{nano}

Existen muchas formas de ciclos de histéresis, pero según la clasificación de la IUPAC (1985) se pueden encontrar las del tipo H1, H2, H3 y H4. Las del tipo H1 presentan un ciclo bastante estrecho y empinado, y casi paralelo a las ramas de adsorción y desorción. En contraste, las del tipo H2 tienen un ciclo amplio, con una meseta larga y casi plana en la rama de desorción, que luego cae empinadamente. Los tipos H3 y H4 no terminan en una meseta a grandes valores de P/P_0 y resulta difícil establecer la curva límite de desorción. Los rasgos característicos de algunos tipos de ciclos están asociados con las estructuras de los poros (41).

En nuestro caso, encontramos ciclos de histéresis del tipo H3 para las akaganeítas tipo somatoides que generalmente se dan en agregados de partículas que contienen poros en forma de ranura. En cambio para la akaganeíta nano encontramos un ciclo de histéresis de tipo H2 donde las estructuras de poros forman una red interconectada de poros de diferente tamaño y forma.

Los valores de ASE encontrados siguen la secuencia:

$$\begin{aligned} & \mathbf{Aka_{nano} (234,8\pm1,01) > Aka_{0-ROD} (98,86\pm0,18) > Aka_{0,9} (49,82\pm0,15) > Aka_{0,6} (43,59\pm0,24) >} \\ & \mathbf{Aka_{0,4} (38,18\pm0,15) > Aka_{0,1} (36,64\pm0,07) > Aka_0 (30,95\pm0,08) >} \\ & \mathbf{Aka_{0-SOM} (18,53\pm0,05 \text{ m}^2/\text{g})} \end{aligned}$$

El valor de ASE obtenido por Aka_{nano} es notablemente mayor a las demás akaganeítas y concuerda con lo reportado por Deliyanni y *col.* (10).

Se verifica que el tipo de síntesis rinde akaganeítas con áreas específicas muy diversas. Se observa que el agregado de concentraciones crecientes de urea durante la síntesis genera sólidos con mayores valores de ASE.

7.5.1.2 Adsorción de As(V) sobre β -FeOOH (Serie VII)

En la Tabla 7.9 se presentan los resultados obtenidos para la adsorción de As(V) sobre la serie de akaganeítas puras. Puede observarse que cuando la adsorción es expresada por gramo de muestra se obtiene la secuencia,

$$\begin{aligned} & \mathbf{Aka_{0-SOM} (7,94 \times 10^{-2}) > Aka_{0-ROD} (7,93 \times 10^{-2}) > Aka_{nano} (7,92 \times 10^{-2}) > Aka_{0,9} (7,90 \times 10^{-2}) =} \\ & \mathbf{Aka_{0,4} (7,90 \times 10^{-2}) > Aka_{0,6} (7,88 \times 10^{-2}) > Aka_{0,1} (7,84 \times 10^{-2}) >} \\ & \mathbf{Aka_0 (6,81 \times 10^{-2} \text{ mmol de As/g})} \end{aligned}$$

Tabla 7.9 Concentración de As(V) adsorbida sobre las akaganeítas puras

MUESTRAS	ASE (m ² /g)	As(V) inicial (mg/L)	mmol As/g de muestra	mmol As/m ² de muestra
Aka ₀	30,95±0,08	11,05	6,81x10 ⁻²	2,20x10 ⁻³
Aka _{0,1}	36,64±0,07	11,01	7,84x10 ⁻²	2,14x10 ⁻³
Aka _{0,4}	38,18±0,15	10,97	7,90x10 ⁻²	2,07x10 ⁻³
Aka _{0,6}	43,59±0,24	10,82	7,88x10 ⁻²	1,81x10 ⁻³
Aka _{0,9}	49,82±0,15	11,30	7,90x10 ⁻²	1,59x10 ⁻³
Aka _{nano}	234,8±1,01	10,98	7,92x10 ⁻²	3,37x10 ⁻⁴
Aka _{0-SOM}	18,53±0,05	10,90	7,94x10 ⁻²	4,29x10 ⁻³
Aka _{0-ROD}	98,86±0,18	10,96	7,93x10 ⁻²	8,02x10 ⁻⁴

Adsorciones realizadas a pH 5,50 y 25,0°C, utilizando KNO₃ 0,10M y 0,10 g de muestra. Volumen final de reacción de ≈ 50mL.

Los resultados indican que la adsorción es relativamente alta para la mayoría de las muestras y se alcanzan valores muy similares entre sí. La capacidad de retención de As(V) por m² para las muestras extraídas sigue la secuencia:

$$\begin{aligned} \text{Aka}_{0\text{-SOM}} (4,29 \times 10^{-3}) > \text{Aka}_0 (2,20 \times 10^{-3}) > \text{Aka}_{0,1} (2,14 \times 10^{-3}) > \text{Aka}_{0,4} (2,07 \times 10^{-3}) > \\ & \text{Aka}_{0,6} (1,81 \times 10^{-3}) > \text{Aka}_{0,9} (1,59 \times 10^{-3}) > \\ & \text{Aka}_{0\text{-ROD}} (8,02 \times 10^{-4}) > > \text{Aka}_{\text{nano}} (3,37 \times 10^{-4} \text{ mmol As/m}^2) \end{aligned}$$

Se observa que la secuencia no se conserva con respecto a la anterior. Los porcentajes de adsorción siguen el orden,

$$\begin{aligned} \text{Aka}_{0\text{-SOM}} (99,19\%) > \text{Aka}_{0\text{-ROD}} (99,05\%) > \text{Aka}_{\text{nano}} (98,87\%) > \text{Aka}_{0,9} (98,72\%) > \text{Aka}_{0,4} \\ (98,62\%) > \text{Aka}_{0,6} (98,33\%) > \text{Aka}_{0,1} (97,92\%) > \text{Aka}_0 (85,02\%) \end{aligned}$$

Estas akaganeítas puras provenientes de diferentes métodos de síntesis proveen excelentes removedores de arsénico.

7.5.1.3 Caracterización estructural, morfológica y superficie de β -Cu-, Cr-, Ti-FeOOH (Serie VIII)

Esta Serie comprende el análisis de akaganeítas sustituidas. Los análisis por DRX indicaron que la única fase formada corresponde a β -FeOOH.

Las muestras se denominan **AkaCu_{0,22}**, **AkaCr_{0,25}** y **AkaTi_{0,33}** y la nomenclatura utilizada se describe en 7.1.

Se realizó la caracterización morfológica a través de microscopía electrónica de barrido (SEM). Todas las muestras presentaron una morfología similar del tipo “grano de arroz”.

En la Figura 7.11 se presentan las micrografías para las muestras **AkaCu_{0,22}**, **AkaCr_{0,25}** y **AkaTi_{0,33}** (magnificación 300.000X). Puede notarse que las muestras sustituidas con Ti presentan un tamaño mucho menor que las sustituidas con Cu y Cr, y que las **AkaCr_{0,25}** están formadas por la unión de sub-partículas menores (Figura 7.11 (d)).

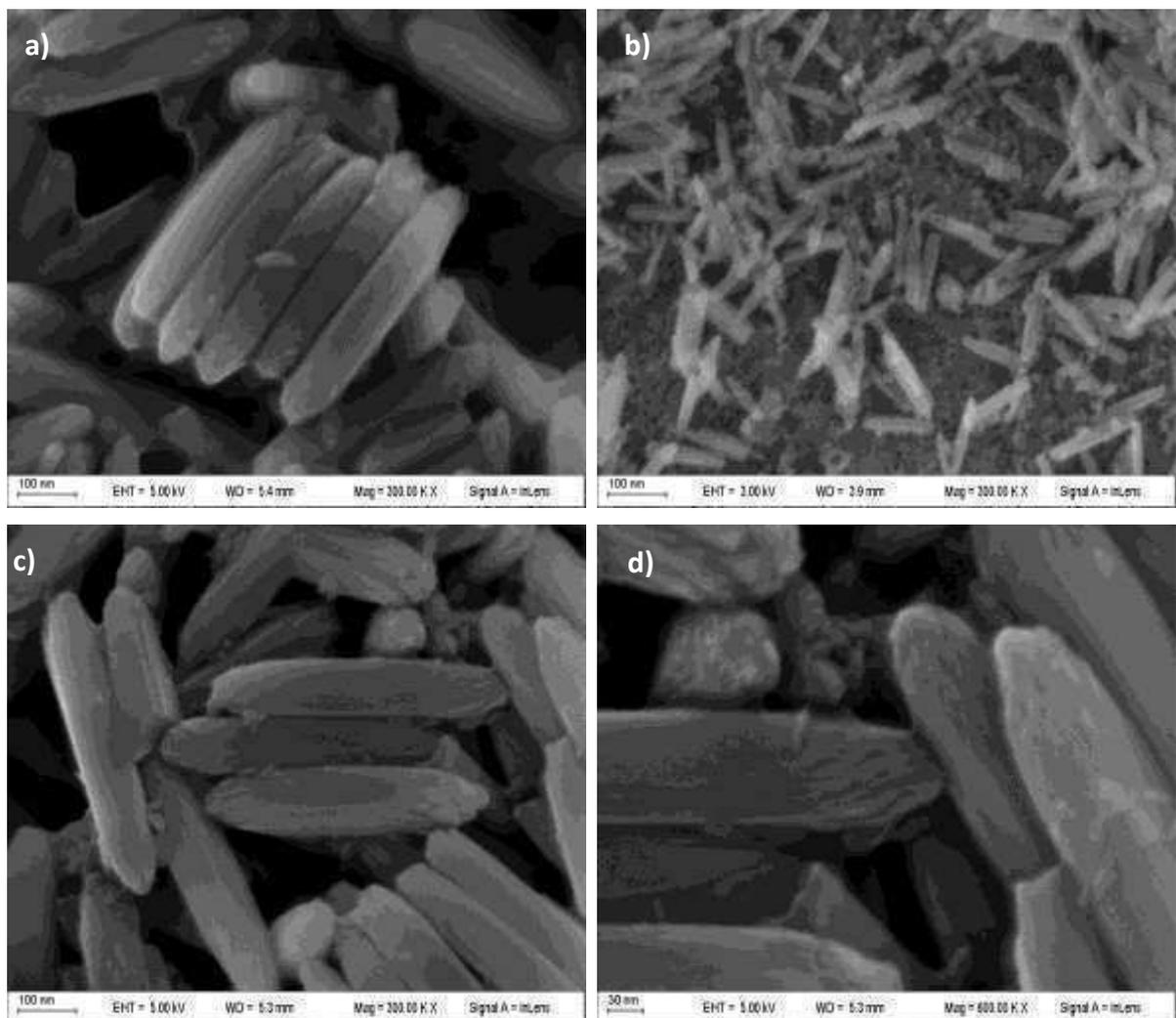


Figura 7.11 Micrografías a 300.000X. (a) $AkaCu_{0,22}$; (b) $AkaTi_{0,33}$; (c) $AkaCr_{0,25}$; Micrografía a 600.000X (d) $AkaCr_{0,25}$

Se realizó el análisis elemental por energía dispersiva de rayos X semi-cuantitativa (EDS) utilizando un equipo Oxford Instruments INCA.

En el caso de las muestras sustituidas con Cu y Cr la incorporación fue similar siendo de 0,22 y 0,25 / mol mol⁻¹, respectivamente. El contenido de Ti incorporado fue del 0,33 / mol mol⁻¹. La relación Fe/Cl para las muestras sustituidas con Cu y Cr no presenta una secuencia que denote al efecto debido a la incorporación del metal. A partir de estos resultados no se puede concluir si la incorporación del metal provoca algún tipo de efecto sobre la relación Fe/Cl.

Los valores obtenidos de ASE siguen la siguiente secuencia,

$$\mathbf{AkaTi_{0,33} (61,84 \pm 0,32) > AkaCu_{0,22} (24,73 \pm 0,10) > AkaCr_{0,25} (23,53 \pm 0,13 \text{ m}^2/\text{g})}$$

La muestra sustituida con Ti presenta un valor de área superficial que triplica el obtenido para las akaganeítas sustituidas con Cu y Cr.

7.5.1.4 Adsorción de As(V) sobre β -Cu-, Cr-, Ti-FeOOH (Serie VIII)

En la Tabla 7.10 se presentan los resultados obtenidos para la adsorción de As(V) sobre la serie de akaganeítas puras.

Los resultados de la adsorción de arseniato expresada por gramo indican que la muestra **AkaTi_{0,33}** alcanza la mayor retención del contaminante (se incluye **Aka₀** con fines comparativos),

$$\mathbf{AkaTi_{0,33} (7,90 \times 10^{-2}) > Aka_0 (6,81 \times 10^{-2}) > AkaCr_{0,25} (5,80 \times 10^{-2}) > AkaCu_{0,22} (5,23 \times 10^{-2} \text{ mmol As/g})}$$

Tabla 7.10 Concentración de As(V) adsorbida sobre las Cu-, Cr-, y Ti-akaganeíta

MUESTRAS	ASE (m ² /g)	As(V) inicial (mg/L)	mmol As/g de muestra	mmol As/m ² de muestra
AkaCu _{0,22}	24,73±	11,09	5,23x10 ⁻²	2,11x10 ⁻³
AkaCr _{0,25}	23,53±	11,09	5,80x10 ⁻²	2,47x10 ⁻³
AkaTi _{0,33}	61,84±0,32	10,99	7,90x10 ⁻²	1,28x10 ⁻³

Adsorciones realizadas por triplicado a pH 5,50 y 25,0°C, utilizando KNO₃ 0,10M y 0,10 g de muestra. Volumen final de reacción de ≈ 50mL.

Solo la muestra sustituida con Ti supera la remoción del contaminante alcanzada por la akaganeíta pura (**Aka₀**). Si analizamos los resultados de adsorción expresado por m² vemos,

$$\mathbf{AkaCr_{0,25} (2,47 \times 10^{-3}) > Aka_0 (2,20 \times 10^{-3}) > AkaCu_{0,22} (2,11 \times 10^{-3}) > AkaTi_{0,33} (1,28 \times 10^{-3} \text{ mmol As/m}^2)}$$

La secuencia obtenida se invierte y solo la **AkaCr_{0,25}** remueve mayor cantidad del ion arseniato por área que la akaganeíta pura.

En términos de masa la incorporación de Ti favorece la remoción de As; en términos de área, la sustitución de Fe por Cu y Ti disminuye la remoción del contaminante con respecto a la muestra pura.

Si observamos los resultados obtenidos expresados por porcentaje de adsorción por gramo vemos que,

$$\mathbf{AkaTi_{0,33} (98,65\%) > Aka_0 (85,02\%) > AkaCr_{0,25} (72,42\%) > AkaCu_{0,22} (65,26\%)}$$

Por lo tanto, la muestra sustituida con Ti presenta la mayor remoción del contaminante, dejando una concentración de As residual de tan solo 0,15 mg/L cuando la adsorción se realiza con 0,100 gramos de muestra. En el peor de los casos **AkaCu_{0,22}** deja una concentración de arseniato residual de 3,85 mg/L.

7.5.1.5 Caracterización estructural, morfológica y superficial de β-Co-, Mn-FeOOH (Serie IX)

La Tabla 7.11 muestra las concentraciones nominales preparativas y finales de Co y Mn, el contenido de Cl y los valores iniciales y finales de pH de las síntesis realizadas. Se presentan también los valores de ASE.

Los sólidos dopados muestran una disminución en el área superficial con el aumento en la concentración de urea (de 0,10 a 0,40 M). Esto es lo contrario a lo observado en las akaganeítas puras y la muestra con mayor valor de área superficial es la **Aka_{0,4}**. Esto indica que la urea tiene un efecto en la nucleación y crecimiento de las partículas. Así como también tiene efecto en la cantidad de metal incorporado.

En las síntesis realizadas a concentraciones de urea 0,1M, las áreas siguen la siguiente secuencia:

$$Aka_{0,1} > AkaCo_{0,11-0,1} > AkaMn_{0,16-0,1},$$

y en las muestras sintetizadas en urea 0,4 M la secuencia es:

$$Aka_{0,4} > AkaMn_{0,08-0,4} > AkaCo_{0,05-0,4}.$$

Tabla 7.11 Análisis químicos, estructurales y superficiales de Co- y Mn-akaganeítas, se incluye Aka₀

Muestra	Aka ₀	AkaCo _{0,11-0,1}	AkaCo _{0,05-0,4}	AkaMn _{0,16-0,1}	AkaMn _{0,8-0,4}
μ _{Fe} [mol mol ⁻¹ /] (nominal)	1	-	-	-	-
μ _{Co} [mol mol ⁻¹ /] (nominal)	-	11,21	11,21	-	-
μ _{Mn} [mol mol ⁻¹ /] (nominal)	-	-	-	7,47	7,47
Atómico / (EDS)	Fe: 25,14 Cl: 3,39	Fe: 22,33 Cl: 3,74	Fe: 27,13 Cl: 5,22	Fe: 23,73 Cl: 3,46	Fe: 26,58 Cl: 4,00
Relación Fe/Cl (atómico /)	7,42	5,97	5,20	6,86	6,67
μ _{Co} [mol mol ⁻¹ /] (incorporado)	-	0,11	0,05	-	-
μ _{Mn} [mol mol ⁻¹ /] (incorporado)	-	-	-	0,16	0,08
pH Inicial y final	1,73-1,20	2,07-1,57.	2,17-1,82	2,08-1,54.	2,23-1,76
ASE (m ² g ⁻¹)	30,95±0,08	36,16±0,06	15,49±0,03	16,18±0,03	33,59±0,06
a [Å]	10,531(8)	10,539(4)	10,544(5)	10,539(8)	10,543(11)
b [Å]	3,031(1)	3,032(1)	3,032(1)	3,0317(1)	3,0309(1)
c [Å]	10,528(5)	10,527(1)	10,544(5)	10,544(1)	10,532(8)
β [°]	89,99(1)	90,03(1)	89,97(1)	89,87(1)	90,00(2)
Volumen [Å ³]	336,047(23)	336,432(22)	337,148(25)	336,797(57)	336,605(35)
L _{paral} [nm]	57	97	146	52	84
L _{perp} [nm]	140	108	40	215	86
Rwp	8,12	14,65	13,02	13,52	13,09
Rp	6,67	10,14	10,25	10,47	7,69
GofF	1,11	1,08	1,16	1,16	1,21
R _{Bragg}	4,83	12,13	9,00	9,80	9,55

Parámetros atómicos: $z = 0.250$; $R_p: 100 \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$; $R_{wp}: 100 [\sum w_i (I_o - I_c)^2 / \sum w_i I_o^2]^{0.5}$; $R_{Bragg}: 100 \sum |I_k - I_{kc}| / \sum I_k$; $GofF: \sum w_i (I_o - I_c)^2 / (N - P)$; I_o y I_c : intensidades observadas y calculadas; w_i : peso asignado en cada paso de intensidad; I_k y I_{kc} : intensidades observadas y calculadas para las reflexiones k de Bragg; N y P : no. de puntos en el patron y el no. de parámetros refinados. Los valores dentro de los paréntesis son la desviación estándar para los datos mostrados, y los valores de desviación estándar son tomados desde el ciclo final del refinamiento de Rietveld.

Los resultados de la Tabla 7.11 indican que el contenido de metal dopante en las muestras finales es mayor cuando la síntesis es realizada a menores concentraciones de urea, sin embargo en todos los casos la incorporación es baja y en el intervalo de 0,05–0,11 / mol mol⁻¹ para Co, y 0,08–0,16 / mol mol⁻¹ para Mn. La baja sustitución de Fe por Mn (o Co) en las akaganeítas puede deberse a la diferencia en la co-precipitación de los iones con el Fe(III) por la vía de hidrólisis durante el envejecimiento.

El grado de hidrólisis de los iones puede ser comparado por sus constantes de hidrólisis, que están en el orden de Fe(III) (pKa: 2,73) >> Mn(II) (pKa: 10,46) > Co(II) (pKa: 10,20).

El contenido final de Cl también varía con la concentración de urea de la solución parental, y la incorporación aumenta a altos valores de pH preparativo. La misma tendencia se encontró en las muestras dopadas con Co y Mn.

Las Co- y Mn-akaganeítas (Figura 7.12 y 7.13) muestran la formación de twins y formas tipo X. El tamaño promedio de las partículas se obtuvo por medición de 50 partículas. Se observó que la longitud de las partículas de Co-akaganeítas varía entre 100–460 nm cuando son sintetizadas en concentraciones de urea iguales a 0,1 M. En cambio se obtuvieron partículas más largas, que alcanzan los 890 nm cuando son sintetizadas en urea 0,4 M.

La longitud de las Mn-akaganeítas varía entre 150–350 nm cuando son sintetizadas en concentraciones de urea de 0,1 M. En cambio se obtuvieron partículas más largas, que alcanzan los 740 nm cuando son sintetizadas en urea 0,4 M. A esta concentración de urea se detectaron una gran cantidad de twins en forma de estrellas

En las Mn-akaganeítas existen 3 poblaciones de tamaños bien definidas que corresponden a longitudes de 150 a 400 nm para la muestra de urea 0,1 M y de 250 a 700 nm, con una gran cantidad de partículas de alrededor de 500 a 600 nm en las muestras con urea 0,4 M.

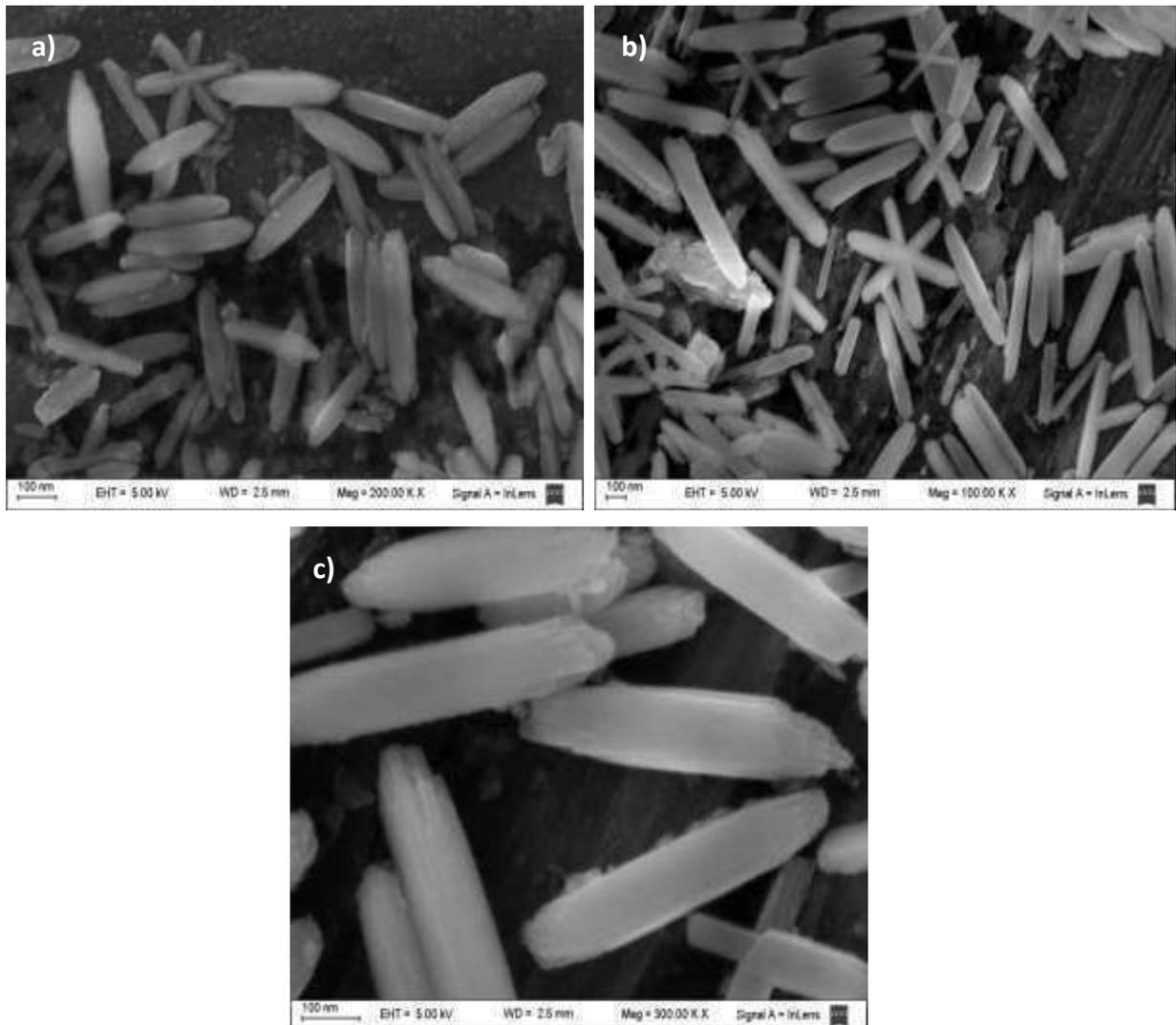


Figura 7.12 Micrografías de akaganeítas sustituidas con Co. (a) a 300.000X corresponde a $\text{AkaCo}_{0,11-0,1}$; (b) a 100.000X corresponde a $\text{AkaCo}_{0,05-0,4}$, (c) a 300.000X corresponde a $\text{AkaCo}_{0,05-0,4}$

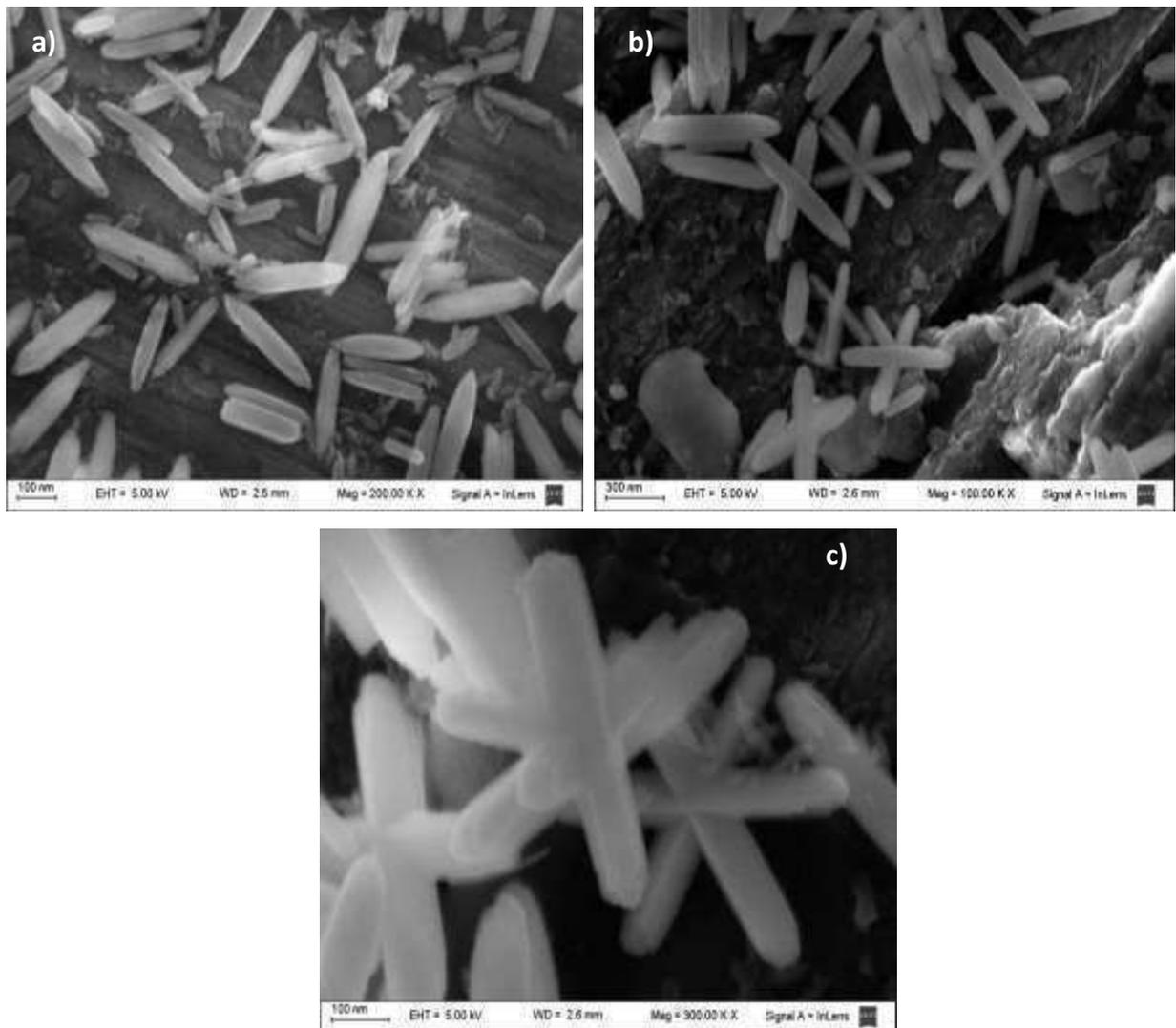


Figura 7.13 Micrografías de akaganeítas sustituidas con Mn a diferentes aumentos, (a) a 200.000X corresponde a $\text{AkaMn}_{0,16-0,1}$; (b) a 100.000X corresponde a $\text{AkaMn}_{0,08-0,4}$ y (c) a 300.000X corresponde a $\text{AkaMn}_{0,08-0,4}$

Los resultados de la simulación de Rietveld son presentados en la Tabla 7.11. Todos los diagramas de difracción de rayos X corresponden a akaganeíta. La calidad de los refinamientos fue satisfactoria y similar para todas las muestras.

El diagrama experimental fue bien descrito por el modelo estructural de la akaganeíta que ha sido empleado. El volumen de la celda unidad de las akaganeítas puras se incrementa desde 336,047(23) a 337,339(34) Å³ con el aumento en la concentración de urea en la solución preparativa, y con el aumento en el contenido de Cl.

Las dimensiones de MCP calculadas para la akaganeíta pura, que reflejan el tamaño de cristalito paralelo (L_{paral}), y perpendicular (L_{perp}) al eje anisotrópico [002], que es normal al plano cristalino (002) decrece con el aumento en el contenido de urea de la solución parental, indicando que la presencia de urea disminuye la cristalinidad de los óxidos sintetizados.

Las diferencias entre los volúmenes de la celda en las muestras **Aka**_{0,1} (336,322(46) Å³) y **AkaCo**_{0,11-0,1} (336,432(22) Å³) puede ser adjudicado a un mayor contenido de Cl de la muestra dopada o a la incorporación de Co(II). En el caso de las muestras de **Aka**_{0,4} (337,339(34) Å³) y **AkaCo**_{0,05-0,4} (337,148(25) Å³), el mayor volumen de celda unidad puede ser solamente adjudicado al contenido de Cl en la akaganeíta pura. El aumento en el volumen de la celda unidad de la muestra **AkaMn**_{0,16-0,1} (336,797(57) Å³), cuando se comparan con **Aka**_{0,1} (336,322(46) Å³) puede ser solamente descripta a la incorporación de iones Mn(II). En el caso de **AkaMn**_{0,08-0,4} la disminución en el volumen cuando se la compara con **Aka**_{0,4} puede ser explicado por el bajo contenido de Cl de la muestra dopada y la pequeña incorporación de Mn(II).

Estos resultados son interesantes y demuestran que el Co(II) y el Mn(II) no se oxidan en el proceso de incorporación, a diferencia de lo que ocurre en las Mn- y Co-goetitas.

Los sólidos obtenidos en 0,1 M de urea mostraron valores de L_{paral} y L_{perp} que cambian desde 66/118, en la akaganeíta pura, a 97/108, y a 52/215 en las muestras dopadas con Co y Mn, indicando que la incorporación de los cationes extraños provocan un aumento en la forma elongada de los dominios cristalinos.

En los sólidos obtenidos a concentraciones de urea altas (0,4 M), los valores cambian desde 44/117 a 146/40, con la incorporación de Co, y a 84/86 con Mn, indicando una marcada variación en la forma de los dominios. Estos resultados indican

que la cristalinidad no depende solamente sobre la sustitución de Me por Fe sino que también sobre las condiciones de pH de preparación.

7.4.1.6 Adsorción de As(V) sobre β -Co-,Mn--FeOOH (Serie IX)

La Tabla 7.12 presenta los resultados de la adsorción de As(V) sobre las Co-, Mn-akaganeítas. Puede observarse que la secuencia de adsorción de arseniato (expresada por gramo de muestra) es (se incluye **Aka₀** con fines comparativos),

$$\text{AkaMn}_{0,16-0,1} (7,79 \times 10^{-2}) > \text{AkaCo}_{0,11-0,1} (7,21 \times 10^{-2}) > \text{Aka}_0 (6,81 \times 10^{-2}) > \\ \text{AkaCo}_{0,05-0,4} (5,27 \times 10^{-2}) > \text{AkaMn}_{0,08-0,4} (5,22 \times 10^{-2} \text{ mmol As/g})$$

Tabla 7.12 Concentración de As(V) adsorbida sobre las Co- y Mn-akaganeíta

MUESTRAS	ASE (m ² /g)	As(V) inicial (mg/L)	mmol As / g de muestra	mmol As /m ² de muestra
AkaCo _{0,11-0,1}	36,16±0,06	11,09	7,21×10 ⁻²	1,99×10 ⁻³
AkaCo _{0,05-0,4}	15,49±0,03	11,04	5,27×10 ⁻²	3,40×10 ⁻³
AkaMn _{0,16-0,1}	33,59±0,03	11,06	7,79×10 ⁻²	2,32×10 ⁻³
AkaMn _{0,08-0,4}	16,18±0,06	11,02	5,22×10 ⁻²	3,22×10 ⁻³

Adsorciones realizadas por triplicado a pH 5,50 y 25,0°C, utilizando KNO₃ 0,10M y 0,10 g de muestra. Volumen final de reacción de ≈ 50mL.

Las muestras con mayor sustitución de Co y Mn, sintetizadas en urea 0,1 M, presentan una mayor capacidad de remoción de arseniato que las muestras obtenidas en urea 0,4 M, siendo mayor con respecto a la muestra **Aka₀**.

Si observamos los resultados de adsorción expresados por m² de muestra obtenemos,

$$\text{AkaCo}_{0,05-0,4} (3,40 \times 10^{-3}) > \text{AkaMn}_{0,08-0,4} (3,22 \times 10^{-3}) > \text{AkaMn}_{0,16-0,1} (2,32 \times 10^{-3}) > \\ \text{Aka}_0 (2,20 \times 10^{-3}) > \text{AkaCo}_{0,11-0,1} (1,99 \times 10^{-3} \text{ mmol As/m}^2)$$

Aquí vemos que la tendencia se invierte con respecto a la obtenida para la expresada por gramo de muestra, e incluso la muestra **AkaMn**_{0,16-0,1} supera la cantidad removida del contaminante por la **Aka₀**.

Si observamos los resultados expresados en porcentaje de adsorción obtenemos,

AkaMn_{0,16-0,1} (97,28/) > AkaCo_{0,11-0,1} (90,05/) > Aka₀ (85,02/) > AkaCo_{0,05-0,4} (65,83/) > AkaMn_{0,08-0,4} (65,13/)

La muestra **AkaMn_{0,16-0,1}** remueve casi la totalidad de arseniato dejando en solución un concentración residual de tan solo 1,10 mg/L, cuando la adsorción se realiza con 0,10 gramos de muestra. En el peor de los casos la muestra **AkaMn_{0,08-0,4}** deja una concentración residual de As(V) de 3,84 mg/L.

7.4.1.7 Caracterización estructural, morfológica y superficial, β -Al-FeOOH (Serie X)

Las mediciones por DRX indicaron que en todos los casos la única fase formada se corresponde con akaganeíta. En la Figura 7.14 se observan los difractogramas para las muestras **AkaAl_{0,10SOM}**, **AkaAl_{0,11ROD}** y **AkaAl_{0,83-0,1}**.

Las muestras **AkaAl_{0,11-ROD}** y **AkaAl_{0,83-0,1}** presentan picos de difracción más anchos y menos intensos que los de la muestra **AkaAl_{0,83-0,1}**, indicando que las partículas son de menor tamaño. A través del análisis de los resultados por la simulación de Rietveld se podrán conocer los cambios en la estructura y la cristalinidad de las muestras.

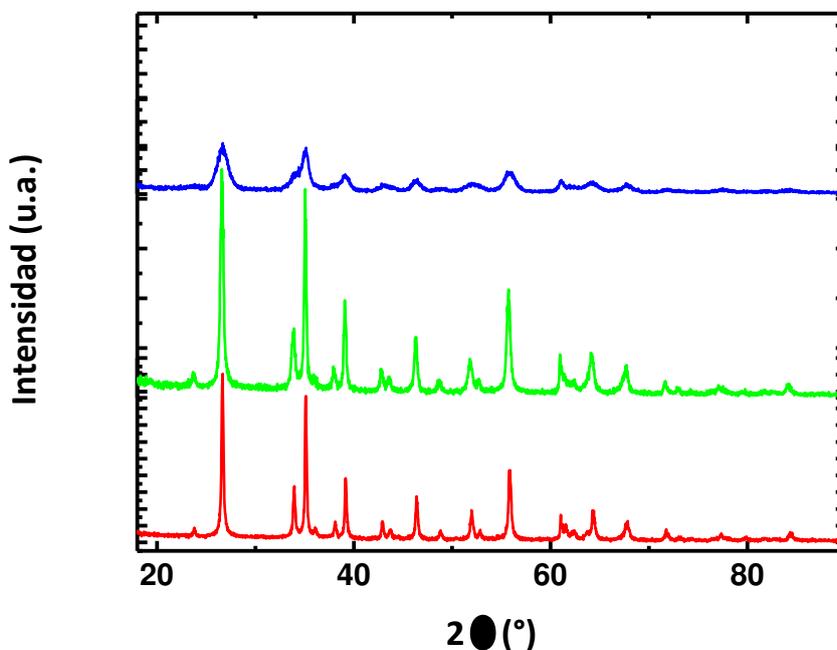


Figura 7.14 Perfiles de difracción para (—) **AkaAl_{0,83-0,1}**; (—) **AkaAl_{0,10SOM}**; (—) **AkaAl_{0,11ROD}**

La caracterización morfológica se llevó a cabo en forma similar a la descrita con anterioridad utilizando el mismo equipamiento. Todas las muestras presentaron una morfología similar del tipo “grano de arroz”. Se observó que la presencia de urea durante la síntesis genera irregularidades en la superficie de las partículas

La Figura 7.15 (a) y (b) muestra partículas sustituidas con Al generadas con y sin urea. Las medidas de SEM indican que un aumento en la concentración de urea induce un aumento leve del tamaño de las partículas.

Se realizó el análisis elemental de las muestras por energía dispersiva de rayos X semi-cuantitativa (EDS) utilizando el sistema Oxford Instruments INCA. La cantidad de metal incorporado para todas las muestras fue bajo. La mayor incorporación se logró para la muestra **AkaAl_{1,37-0,6}** (1,37 / atómico). Para las muestras **AkaAl** sintetizadas en presencia de urea se observa que la cantidad de metal incorporado para las muestras sigue la secuencia:

$$\mathbf{AkaAl_{0,22-0,9} < AkaAl_{0,58-0,4} < AkaAl_{0,83-0,1} < AkaAl_{1,37-0,6}}$$

La incorporación de Al es muy baja en todas las muestras por lo que no es posible afirmar que la presencia de urea influya en la cantidad de aluminio incorporado a la estructura de la akaganeíta.

La Tabla 7.13 presenta los valores determinados de ASE. Los valores siguen la secuencia,

$$\begin{aligned} \mathbf{AkaAl_{0,11-ROD} (121,72 \pm 0,57) > AkaAl_{0,83-0,1} (35,99 \pm 0,22) > AkaAl_{0,58-0,4} (29,99 \pm 0,05) >} \\ \mathbf{AkaAl_{0,22-0,9} (29,53 \pm 0,11) > AkaAl_{1,37-0,6} (27,94 \pm 0,07) > AkaAl_{0,10-SOM} (25,28 \pm 0,07) >} \\ \mathbf{AkaAl_{0,14-SOM} (21,28 \pm 0,05 \text{ m}^2/\text{g})} \end{aligned}$$

Debe destacarse el alto valor de ASE mostrado por las aluminio-akaganeítas tipo ROD.

La Figura 7.16 muestra micrografías tomadas a un aumento de 300.000X de las Al-akaganeítas tipo somatoide y tipo rod. Las akaganeítas tipo Rod muestran grandes áreas superficiales. Por otro lado, el efecto del agregado de urea en las muestras sustituidas con Al, no muestra una tendencia definida.

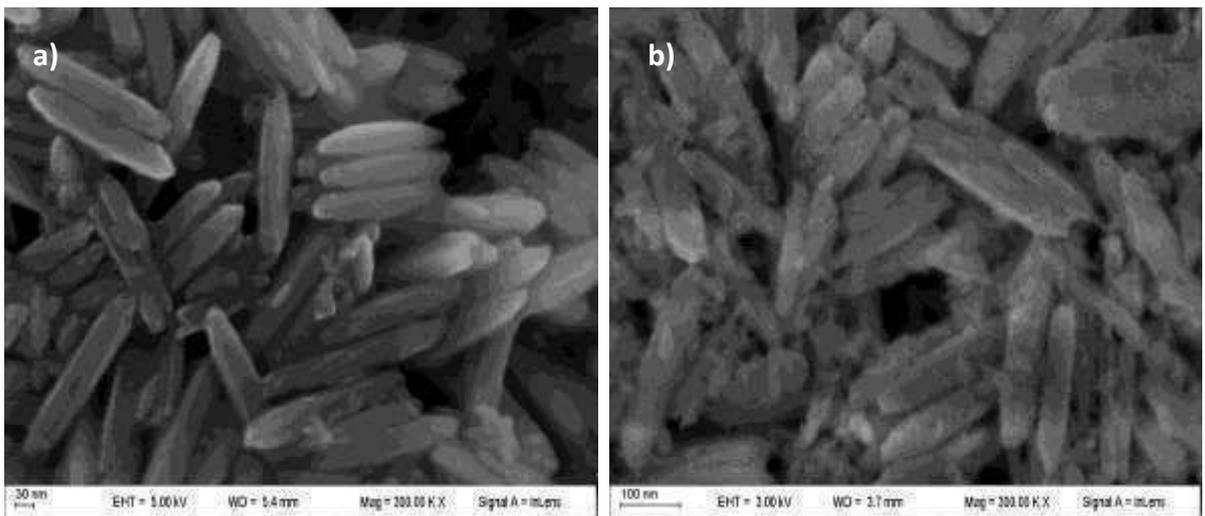


Figura 7.15 Micrografías a 300.000X. a) $AkaAl_{0,25}$ y b) $AkaAl_{1,37-0,6}$

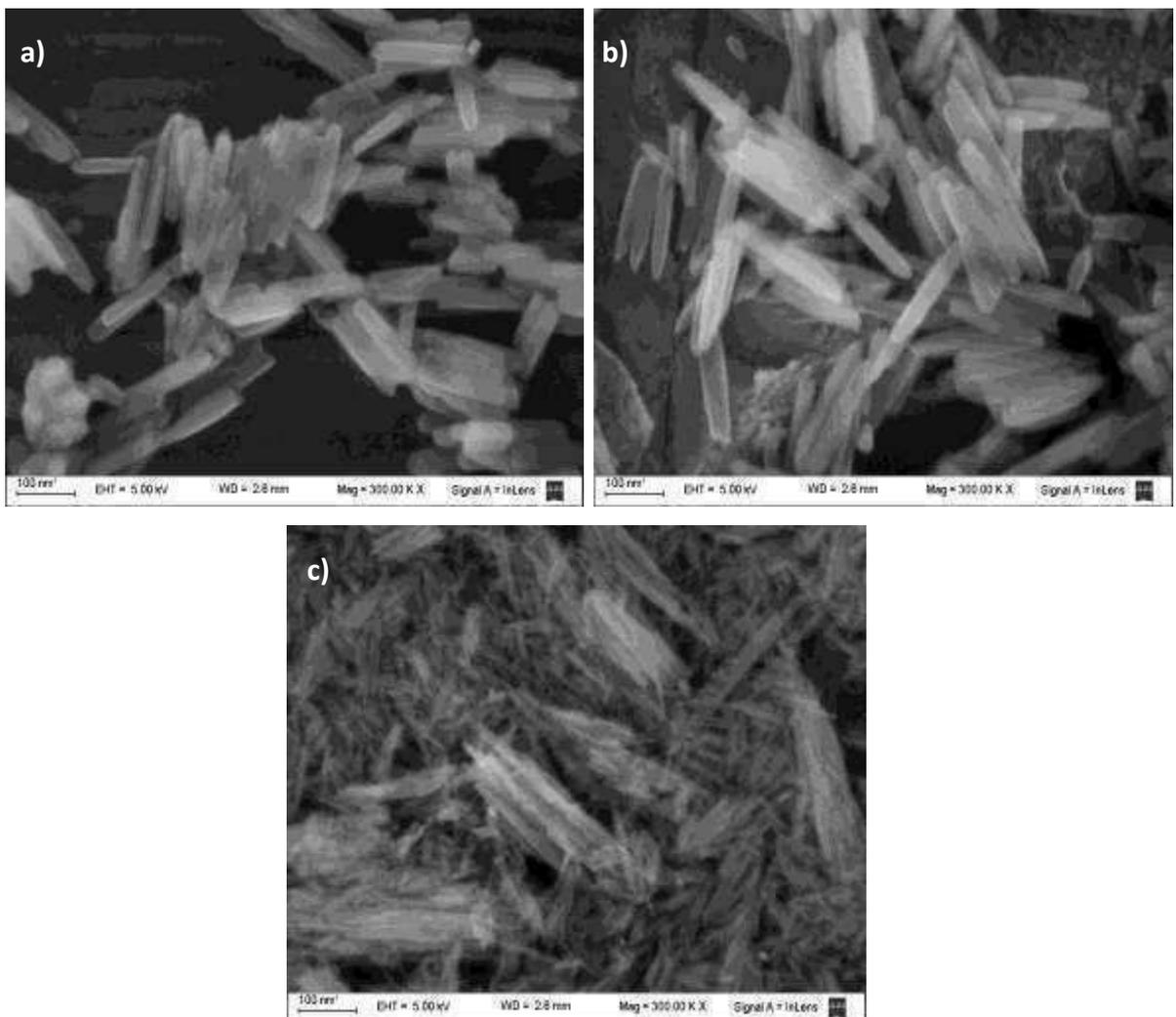


Figura 7.16 Micrografías a 300.000X. a) $Aka_{0,14-SOMi}$; b) $Aka_{0,10-SOM}$ y c) $Aka_{0,11-ROD}$

7.4.1.8 Adsorción de As(V) sobre β -Al-FeOOH (Serie X)

En la Tabla 7.13 se presentan los resultados obtenidos para la adsorción de As(V) sobre la serie de Al-akaganeítas.

A partir de los datos de la tabla podemos observar que la capacidad de adsorción expresada por gramo de muestra es muy similar para la mayoría de las Al-akaganeítas (se incluye la Aka_0 con fines comparativos),

$$AkaAl_{0,14-SOM} (7,93 \times 10^{-2}) > AkaAl_{0,10-SOM} (7,91 \times 10^{-2}) > AkaAl_{0,11-ROD} (7,91 \times 10^{-2}) > \\ AkaAl_{0,83-0,1} (7,90 \times 10^{-2}) = AkaAl_{10ROD} (7,90 \times 10^{-2}) = AkaAl_{0,58-0,4} (7,90 \times 10^{-2}) = \\ AkaAl_{1,37-0,6} (7,90 \times 10^{-2}) = AkaAl_{0,22-0,9} (7,90 \times 10^{-2}) = Aka_0 (6,81 \times 10^{-2} \text{ mmol As/g})$$

La capacidad de adsorción varía desde $7,93 \times 10^{-2}$ a $7,90 \times 10^{-2}$ mmol As/g. Cabe destacar que todas las muestras sustituidas con Al, remueven una mayor cantidad del contaminante que la muestra de akaganeíta pura (Aka_0).

Tabla 7.13 Concentración de As(V) adsorbida sobre las Al-akaganeíta

MUESTRAS	ASE (m ² /g)	As(V) inicial (mg/L)	mmol As/g de muestra	mmol As/m ² de muestra
AkaAl _{0,83-0,1}	35,99±0,22	11,17	7,90x10 ⁻²	2,20x10 ⁻³
AkaAl _{0,58-0,4}	29,99±0,05	10,97	7,90x10 ⁻²	2,64x10 ⁻³
AkaAl _{1,37-0,6}	27,94±0,07	10,97	7,90x10 ⁻²	2,83x10 ⁻³
AkaAl _{0,22-0,9}	29,53±0,11	10,63	7,90x10 ⁻²	2,68x10 ⁻³
AkaAl _{0,14-SOM}	21,28±0,05	10,91	7,93x10 ⁻²	3,73x10 ⁻³
AkaAl _{0,10-SOM}	25,28±0,07	10,74	7,91x10 ⁻²	3,13x10 ⁻³
AkaAl _{0,11-ROD}	121,72±0,57	10,96	7,91x10 ⁻²	6,50x10 ⁻⁴
AkaAl _{10ROD} *	-	11,05	7,90x10 ⁻²	-

* El valor de μ Al que figura en el nombre de la muestra $AkaAl_{10ROD}$, corresponde al valor nominal de Al. Adsorciones realizadas a pH 5,50 y 25,0°C, utilizando KNO₃ 0,10M y 0,10 g de muestra. Volumen final de reacción de \approx 50mL.

Si tomamos en cuenta los resultados expresados por m² de área superficial, obtenemos,

$$AkaAl_{0,14-SOM} (3,73 \times 10^{-3}) > AkaAl_{0,10-SOM} (3,13 \times 10^{-3}) > AkaAl_{1,37-0,6} (2,83 \times 10^{-3}) > \\ AkaAl_{0,22-0,9} (2,68 \times 10^{-3}) > AkaAl_{0,58-0,4} (2,64 \times 10^{-3}) > AkaAl_{0,83-0,1} (2,20 \times 10^{-3}) = \\ Aka_0 (2,20 \times 10^{-3}) > AkaAl_{0,11-ROD} (6,50 \times 10^{-4} \text{ mmol As/m}^2)$$

Aquí vemos que la tendencia se invierte con respecto a la anteriormente mostrada. Las tendencias no presentan un orden significativo de acuerdo a la cantidad de metal incorporado, al valor de ASE o a la cantidad de urea agregada durante la síntesis.

Si expresamos los resultados en función del porcentaje de adsorción vemos,

$$\begin{aligned} & \mathbf{AkaAl_{0,14-SOM} (99,09/) > AkaAl_{0,11-ROD} (99,05/) > AkaAl_{0,10-ROD} (98,79/) >} \\ & \mathbf{AkaAl_{0,10-SOM} (98,78/) > AkaAl_{0,83-0,1} (98,67/) > AkaAl_{1,37-0,6} (98,62/) > AkaAl_{0,58-0,4} } \\ & \mathbf{(98,62/) > AkaAl_{0,22-0,9} (98,60/) > Aka_0 (85,02/)} \end{aligned}$$

Todas las muestras presentan altos porcentajes de remoción (entre 99,90-98,60/). La sustitución de Fe por Al en la estructura de akaganeíta resulta beneficiosa para la remoción del ion arseniato en comparación con la muestra de akaganeíta pura, aun para los sólidos obtenidos a partir de diferentes métodos de síntesis. Estos adsorbentes son muy buenos removedores de As utilizando pequeñas cantidades de masa.

7.6 COMPARACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE As(V) PARA LAS SERIES VII-X

En la Tabla 7.14 se presentan la adsorción por gramo y normalizada por m² para todas las muestras analizadas, como así también los porcentajes de adsorción y la concentración de arseniato residual.

Tabla 7.14 Adsorción de As(V) para todas las akaganeítas estudiadas

MUESTRAS	As(V) inicial (mg/L)	mmol As/g de muestra	mmol As/m ² de muestra	/ de adsorción	As residual (mg/L)
Aka ₀	30,95±0,08	6,81x10 ⁻²	2,20x10 ⁻³	85,02	1,65
Aka _{0,1}	36,64±0,07	7,84x10 ⁻²	2,14x10 ⁻³	97,92	0,23
Aka _{0,4}	38,18±0,15	7,90x10 ⁻²	2,07x10 ⁻³	98,62	0,15
Aka _{0,6}	43,59±0,24	7,88x10 ⁻²	1,81x10 ⁻³	98,33	0,18
Aka _{0,9}	49,82±0,15	7,90x10 ⁻²	1,59x10 ⁻³	98,72	0,14
Aka _{nano}	234,8±1,01	7,92x10 ⁻²	3,37x10 ⁻⁴	98,87	0,12
Aka _{0-SOM}	18,53±0,05	7,94x10 ⁻²	4,29x10 ⁻³	99,19	0,09
Aka _{0-ROD}	98,86±0,18	7,93x10 ⁻²	8,02x10 ⁻⁴	99,05	0,10
AkaCu _{0,22}	24,73±0,10	5,23x10 ⁻²	2,11x10 ⁻³	65,26	3,85
AkaCr _{0,25}	23,53±0,13	5,80x10 ⁻²	2,47x10 ⁻³	72,42	3,06
AkaTi _{0,33}	61,84±0,32	7,90x10 ⁻²	1,28x10 ⁻³	98,65	0,15
AkaCo _{0,11-0,1}	36,16±0,06	7,21x10 ⁻²	1,99x10 ⁻³	90,05	1,10
AkaCo _{0,05-0,4}	15,49±0,03	5,27x10 ⁻²	3,40x10 ⁻³	65,83	3,77
AkaMn _{0,16-0,1}	33,59±0,03	7,79x10 ⁻²	2,32x10 ⁻³	97,28	0,30
AkaMn _{0,08-0,4}	16,18±0,06	5,22x10 ⁻²	3,22x10 ⁻³	65,13	3,84
AkaAl _{0,83-0,1}	35,99±0,22	7,90x10 ⁻²	2,20x10 ⁻³	98,67	0,15
AkaAl _{0,58-0,4}	29,99±0,05	7,90x10 ⁻²	2,64x10 ⁻³	98,62	0,15
AkaAl _{1,37-0,6}	27,94±0,07	7,90x10 ⁻²	2,83x10 ⁻³	98,62	0,15
AkaAl _{0,22-0,9}	29,53±0,11	7,90x10 ⁻²	2,68x10 ⁻³	98,60	0,15
AkaAl _{0,14-SOM}	21,28±0,05	7,93x10 ⁻²	3,73x10 ⁻³	99,09	0,10
AkaAl _{0,10-SOM}	25,28±0,07	7,91x10 ⁻²	3,13x10 ⁻³	98,78	0,13
AkaAl _{0,11-ROD}	121,72±0,57	7,91x10 ⁻²	6,50x10 ⁻⁴	99,05	0,10
AkaAl10ROD*	-	7,90x10 ⁻²	-	98,79	0,13

Adsorciones realizadas a pH 5,50 y 25,0°C, utilizando KNO₃ 0,10M y 0,10 g de muestra. Volumen final de reacción de ≈ 50mL.

La Figura 7.17 presenta los valores de área superficial específica obtenida para todas las akaganeítas estudiadas. Se denota una gran diferencia entre **Aka_{nano}** y el resto de las akaganeítas, aunque las tipo Rod presentan valores mayores que el resto.

La gran mayoría de las akaganeítas exhiben valores de ASE similares.

El efecto de la urea durante el proceso de síntesis resulta conveniente para obtener akaganeítas puras de áreas superficiales específicas mayores. En la mayoría de las muestras sustituidas por Co, Mn y Al una concentración mayor de urea provoca una disminución del valor de ASE.

La Figura 7.18 presenta los valores de As(V) adsorbido por gramo de adsorbente.

Los resultados de adsorción obtenidos no muestran diferencias significativas. Solo **Aka₀**, **AkaCr_{0,25}**, **AkaCo_{0,05-0,4}**, **AkaCu_{0,22}** y **AkaMn_{0,08-0,4}** presentan una disminución cercana a 25-35% con respecto al resto de las akaganeítas.

Los resultados de adsorción expresados por unidad de área son presentados en la Figura 7.19, donde la máxima adsorción es presentada por **Aka_{0-50M}** y la mínima es presentada por **Aka_{nano}**.

Los resultados indican que concentraciones crecientes de urea sobre las akaganeítas puras influye negativamente sobre la capacidad de remoción del contaminante.

La sustitución de Fe por Al, en presencia o ausencia de urea durante el proceso de síntesis, modifica beneficiosamente las propiedades de adsorción de As(V). El reemplazo parcial de Fe por Co o Mn, en presencia de urea 0,4 M resulta provechoso a diferencia de urea 0,1 M ya que la cantidad de arsénico removido por m² de adsorbente se ve disminuida.

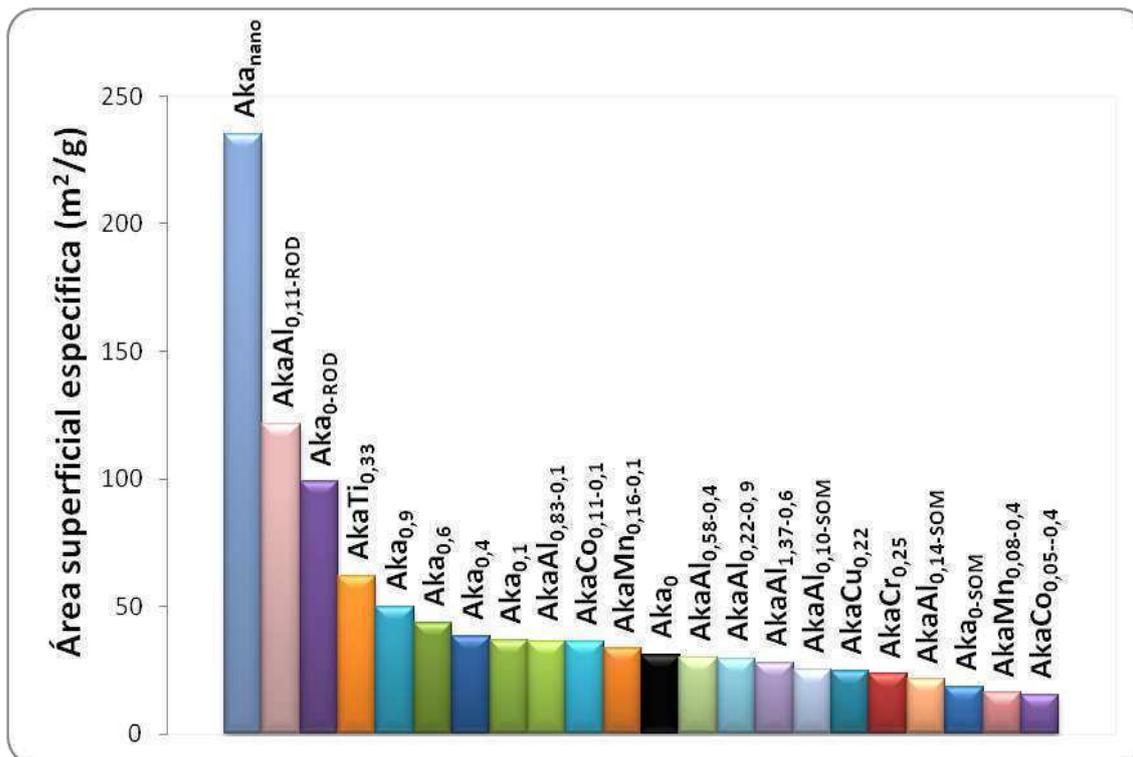


Figura 7.17 Valores de ASE de las akaganeítas estudiadas

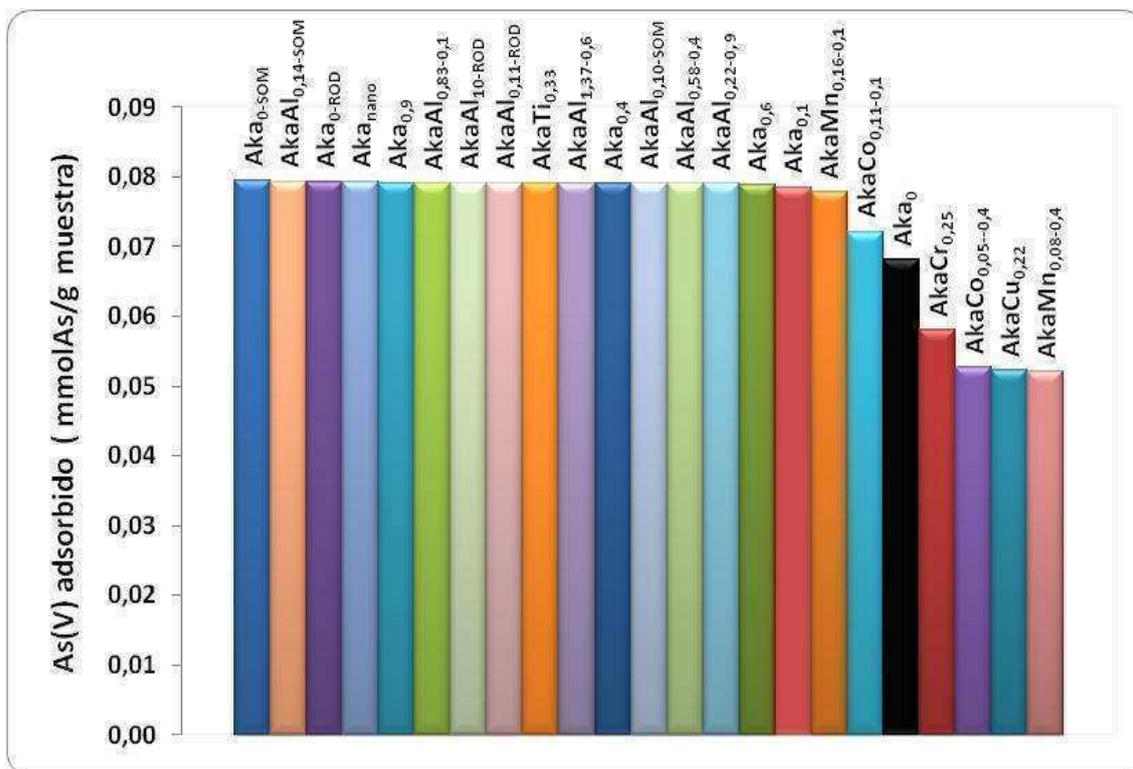


Figura 7.18 Adsorción de As(V) expresado como mmol As(V)/m² de muestra para la serie de akaganeítas

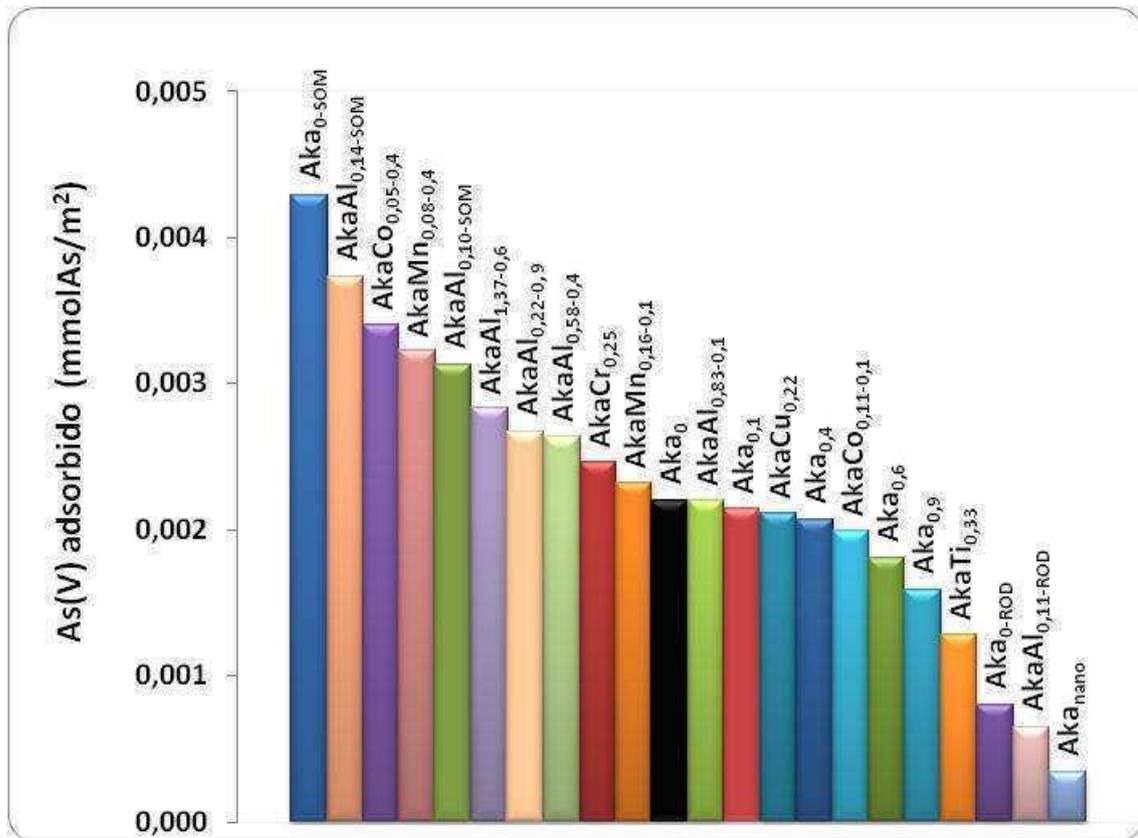


Figura 7.19 Adsorción de As(V) expresado como mmol As(V)/m² de muestra para la serie de akaganeítas

Los valores de porcentajes de adsorción por masa de adsorbente varían entre 99,19-65,13 / para todas las muestras estudiadas.

La **Aka₀** remueve un 85,02 / , y para **AkaCo_{0,05-0,4}**, **AkaMn_{0,08-0,4}**, **AkaCu_{0,22}**, **AkaCr_{0,25}** el porcentaje de remoción varia de 72,42-65,13 / .

La cantidad de arsénico residual varía entre los valores 0,09-3,85 mg/L. la sustitución de Fe por Al, en presencia o ausencia de urea genera adsorbentes que por 0,100 gramo de sólido liberan al ambiente una concentración de arsénico residual de 0,10-0,13 mg/L, desde una concentración inicial de aproximadamente 10 mg/L.

Las muestras sustituidas con Cr y Cu, el bajo porcentaje de remoción deja una cantidad de arsénico libre en el ambiente de 3,06-3,85 mg/L.

La sustitución de Fe por Co y Mn indico que el efecto de la urea en concentración de 0,4 M durante el proceso de síntesis influye negativamente sobre las propiedades de adsorción, ya que disminuye los porcentajes de remoción dejando en el ambiente una concentración de arsénico de 3,77-3,84 mg/L.

Por lo antes mencionado estos adsorbentes son materiales prometedores para la remoción de arsénico desde ambientes afectados por este metaloide. Debe tenerse en cuenta que la sustitución de Fe por Al, y el tipo de síntesis utilizada pueden modificar las propiedades de adsorción de estos sorbentes.

7.7 SERIES GOETITAS Y AKAGANEITAS-COMPARACIÓN Y CONCLUSIONES

En resumen, el estudio sobre las goetitas demostró que:

Por unidad de área,

- ★ Las siguientes goetitas adsorben mas As(V) que la goetita pura: **GCr₅-20**, **GSn_{5,5}**, **GCr₇-20**, **GAl_{3,78}**, **GCr_{11,2}-145**, **GCo₄Al₄**, **GCo₂Al₇**, **GCo₂Mn₈**, **GMn₁₀** y **GAl_{7,61}**. Siendo las dos primeras la más prometedoras.

- ★ La máxima adsorción de arsénico se obtiene sobre una goetita sustituida con Cr (**GCr₅-20**) y con Sn (**GSn_{5,5}**) las cuales adsorben **3,6 y 3 veces más que la goetita pura respectivamente.**
- ★ La mínima adsorción se obtiene sobre una goetita sustituida con Sn (**GSn_{2,1}**) la cual **adsorbe aproximadamente 1/3 de lo adsorbido por la goetita pura.**
- ★ Las muestras que presentan **menor adsorción** son: **α-AlOOH, GCd_{5,5} y GSn_{2,1}.**

Porcentajes de remoción (por unidad de masa):

- ★ Varias muestras mono- y di-sustituidas remueven aproximadamente el doble de As(V) que la **goetita pura (49,54/)**, estas son: **GSn_{5,5} (90,00/)**, **GCr₅-20 (96,29/)**, **GCo₅Mn₅ (90,98/)**, **GCo₄Al₄ (95,22/)**, **GCo₆Mn₂ (89,39/)**, **GCd_{2,74} (89,59/)** y **GCd₁ (88,91/)**.
- ★ En general la sustitución de Fe por Cr, Al, Co y Mn realiza las propiedades de adsorción de As(V).

El estudio sobre las akaganeítas demostró que:

Por unidad de área,

- ★ Los valores de adsorción son altos y el máximo valor corresponde a **Aka_{0-SOM}** y el mínimo valor lo presenta **Aka_{nano}.**
- ★ En general las akaganeítas sustituidas presentan valores mayores que la akaganeíta pura, en particular las aluminio-akaganeítas.

Porcentajes de remoción (por unidad de masa):

- ★ Varía en las akaganeítas puras, y depende del tipo de síntesis, sigue la secuencia:

$$\text{Aka}_{0\text{-SOM}} (99,19\%) > \text{Aka}_{0\text{-ROD}} (99,05\%) > \text{Aka}_{\text{nano}} (98,87\%) > \text{Aka}_{0,9} (98,72\%) > \text{Aka}_{0,4} (98,62\%) > \text{Aka}_{0,6} (98,33\%) > \text{Aka}_{0,1} (97,92\%) > \text{Aka}_0 (85,02\%)$$

- ★ Todas las akaganeítas sustituidas adsorben más que la akaganeíta pura (85%), solo las akaganeítas **AkaCu_{0,22}**, **AkaCr_{0,25}**, **AkaCo_{0,05-0,4}** y **AkaMn_{0,08-0,4}** adsorben menos que la muestra pura (porcentajes entre 65,26-72,42%).

- ★ Las muestras sustituidas alcanzan porcentajes mayores al 97,00%

Una comparación entre las goetitas y las akaganeítas indica:

- ★ Por unidad de área, la goetita pura ($1,43 \times 10^{-3}$ mmol/m²) adsorbe aproximadamente 1/3 de lo que adsorbe la akaganeíta somatoide ($4,23 \times 10^{-3}$ mmol/m²).
- ★ La sustitución afecta las propiedades de adsorción de ambos oxo(hidr)óxidos. Las más afectadas son la Cr-goetita (**GCr₅-20**) que adsorbe $5,24 \times 10^{-3}$ mmol/m² mientras que la Al-akaganeíta adsorbe $3,73 \times 10^{-3}$ mmol/m².

Porcentajes de remoción (por unidad de masa):

- ★ Los porcentajes de remoción de las akaganeítas puras y sustituidas superan en general los de las goetitas. Las “mejores” akaganeítas adsorben valores que van desde 97,28-99,19% y las “mejores” goetitas adsorben entre 85,22-96,29%.
- ★ La sustitución por Al incrementa el % de remoción de las akaganeítas y disminuye la remoción de las goetitas. Lo opuesto ocurre con la sustitución por Cr.

7.7 BIBLIOGRAFÍA

1. F. T. Mackenzie, R. J. Lantzy, V. Paterson, *Journal of the International Association for Mathematical Geology* **11**, 99 (1979).
2. M. I. Litter, A. M. Sancha, A. M. Ingallinella, Buenos Aires, Argentina: Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, (2010).
3. D. Mohan, C. U. Pittman, *Journal of Hazardous Materials* **142**, 1 (2007).
4. S. Altundogan, S. Altundogan, F. Tumen, M. Bildik, *Waste Management* **20**, 761 (2000).
5. S. R. Kanel, H. Choi, J.-Y. Kim, S. Vigneswaran, W. G. Shim, *Water Quality Research Journal of Canada* **41**, 130 (2006).
6. C. Namasivayam, S. Senthilkumar, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **37**, 4816 (1998).
7. K. Low, C. Lee, *Environmental Technology* **16**, 65 (1995).
8. V. Gupta, V. Saini, N. Jain, *Journal of Colloid and Interface Science* **288**, 55 (2005).
9. E. Deliyanni, D. Bakoyannakis, A. Zouboulis, E. Peleka, *Separation Science and Technology* **38**, 3967 (2003).
10. E. Deliyanni, D. Bakoyannakis, A. Zouboulis, K. Matis, *Chemosphere* **50**, 155 (2003).
11. O. Thirunavukkarasu, T. Viraraghavan, K. Subramanian, *Water, Air, and Soil Pollution* **142**, 95 (2003).
12. USEPA, "Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water, Draft Report, EPA-815-R-00-012," Washington, DC (1999).
13. M. L. Carvalho-e-Silva, A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, J. Enzweiler, S. M. Netto, M. do Carmo Martins Alves, *American Mineralogist* **88**, 876 (2003).
14. D. Lewis, U. Schwertmann, *Clay Miner* **14**, 115 (1979).
15. A. Manceau et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 3643 (2000).
16. K. Norrish, *Geochemistry and Mineralogy of Trace Elements*. Academic Press, New York, vol. 55. (1975),
17. U. Schwertmann, R. M. Taylor, *Minerals in Soil Environments*, 379 (1989).
18. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Wiley-vch, (2003).
19. E. Murad, U. Schwertmann, *Clay Miner* **18**, 301 (1983).
20. U. Schwertmann, *Clay Minerals* **19**, 9 (1984).
21. M. Alvarez, E. H. Rueda, E. E. Sileo, *Chemical Geology* **231**, 288 (2006).
22. R. Lim-Nunez, R. Gilkes, in *Proceedings of the International Clay Conference*. pp. 197-204. (1985).
23. S. Fendorf, M. J. Eick, P. Grossl, D. L. Sparks, *Environmental Science & Technology* **31**, 315 (1997).
24. B. A. Manning, S. E. Fendorf, B. Bostick, D. L. Suarez, *Environmental Science & Technology* **36**, 976 (2002).
25. Y. Mamindy-Pajany, C. Hurel, N. Marmier, M. Roméo, *Comptes Rendus Chimie* **12**, 876 (2009).
26. A. Manceau, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3647 (1995).
27. M. L. Pierce, C. B. Moore, *Water Research* **16**, 1247 (1982).
28. K. P. Raven, A. Jain, R. H. Loeppert, *Environmental Science & Technology* **32**, 344 (1998).
29. X. Sun, H. E. Doner, *Soil Science* **161**, 865 (1996).

30. Y. Masue, R. H. Loeppert, T. A. Kramer, *Environmental Science & Technology* **41**, 837 (2007).
31. J. Silva, J. W. Mello, M. Gasparon, W. A. Abrahão, T. Jong, in *IMWA, Symposium*. (2007).
32. P. Lakshmipathiraj, B. Narasimhan, S. Prabhakar, G. Bhaskar Raju, *Journal of Colloid and Interface Science* **304**, 317 (2006).
33. X. Sun, H. E. Doner, M. Zavarin, *Clays and Clay Minerals* **47**, 474 (1999).
34. J. Silva et al., *Water research* **44**, 5684 (2010).
35. A. Larralde et al., *Materials Chemistry and Physics*, (2012).
36. E. Sileo, P. Solís, C. Paiva-Santos, *Powder Diffraction* **18**, 50 (2003).
37. K. García, C. Barrero, A. Morales, J. Greneche, *Materials Chemistry and Physics* **112**, 120 (2008).
38. S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, *J. AIChE* **62**, 137 (1938).
39. U. Schwertmann, R. M. Cornell, in *Iron Oxides in the Laboratory*. Wiley-VCH Verlag GmbH, pp. i-xviii. (2007).
40. M. D. Abràmoff, P. J. Magalhães, S. J. Ram, *Biophotonics International* **11**, 36 (2004).
41. J. Rouquerol, F. Rouquerol, K. S. Sing, *Absorption by powders and porous solids*. Academic press, (1998).
42. M. Mohapatra, S. Sahoo, S. Anand, R. Das, *Journal of Colloid and Interface Science* **298**, 6 (2006).
43. X. Guo, Y. Du, F. Chen, H.-S. Park, Y. Xie, *Journal of Colloid and Interface Science* **314**, 427 (2007).
44. F. Kolbe, H. Weiss, P. Morgenstern, R. Wennrich, W. Lorenz, K. Schurk, H. Stanjek, B. Daus, *Journal of colloid and interface science* **357**, 460 (2011).
45. X.-H. Guan, J. Wang, C. C. Chusuei, *Journal of Hazardous Materials* **156**, 178 (2008).

SECCIÓN III

MATERIALES Y MÉTODOS



CAPÍTULO VIII

MÉTODOS DE SÍNTESIS Y DE CARACTERIZACIÓN



8.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE GOETITAS

8.1.1 Síntesis de Cr-goetitas

Las goetitas puras y sustituidas con Cr fueron preparadas siguiendo el método de Schwertmann y Cornell (1) a partir de soluciones alcalinas de Fe(III), por envejecimiento a 70,0°C en frascos semi-cerrados de polipropileno. Se mezclaron 200 mL de KOH 3M y diferentes volúmenes de disoluciones de Fe(NO₃)₃ 1 M y de Cr(NO₃)₃ 1 M, en la relación de volumen adecuada para obtener la concentración de Cr deseada ($\mu\text{Cr} = [\text{Cr}] \times 100 / ([\text{Cr}] + [\text{Fe}])$, [Me] / mol mol⁻¹). Las suspensiones obtenidas fueron diluidas a 2 L, y el contenido total de metal fue de 0,08 M en todas las preparaciones. Se obtuvieron cuatro muestras a partir de soluciones que contenían valores de μCr iniciales de 0,0; 6,2 ± 0,2, 10,0 ± 0,2 y 37,5 ± 0,2 / mol mol⁻¹. Todas las muestras se envejecieron por 20 días a 70°C. Los sólidos obtenidos se denominaron **GCr₀-20**, **GCr₅-20**, **GCr₇-20** y **GCr₇-20 A**, donde el subíndice se refiere a la concentración de Cr (μCr) incorporada en las muestras.

En forma paralela se preparó una muestra con un valor de nominal de $\mu\text{Cr} = 26,5$, que fue envejecida durante 145 días, este sólido se denominó GCr_{11,2}-145. Una segunda muestra de goetita pura fue similarmente preparada usando una solución de KOH 1 M y un tiempo de envejecimiento de 60hs (**GCr₀-60 hs**).

Todos los productos de síntesis fueron separados de la solución por centrifugación y en orden de remover los compuestos pobremente cristalinos se usaron dos métodos. Las fases amorfas desde goetitas puras fueron extraídas en la oscuridad con oxalato de amonio (0,20 M, pH 3,0) durante 4 hs. Las fases amorfas en las Cr-goetitas fueron disueltas por un tratamiento con una solución de H₂SO₄ 2 M a 80,0°C durante 2 hs (1) ya que la solución de extracción de oxalato no disuelve los amorfos completamente. Los sólidos finales fueron lavados, y dializados hasta que la conductividad de la solución fue similar a la del agua bi-distilada. Luego se secaron a 50,0°C durante 48 hs. Todos los reactivos químicos usados fueron de grado analítico y las soluciones fueron preparadas con agua de alta pureza 18 MΩcm.

8.1.2 Síntesis de Al-goetitas

Las goetitas puras y sustituidas con Al fueron preparadas siguiendo el método de Schwertmann y Cornell (1) a partir de un sistema alcalino de Fe(III). Las muestras fueron sintetizadas en medio básico, utilizando diferentes volúmenes de soluciones de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1 M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M y KOH 3 M. La concentración de Al(III) en las soluciones de partida y en las muestras finales se expresó como $\mu\text{Al} (\% \text{ mol mol}^{-1}) = [\text{Al}] \times 100 / ([\text{Al}] + [\text{Fe}])$, donde la concentración del metal ($[\text{Me}]$) se expresa en mol L^{-1} . Las suspensiones obtenidas se envejecieron por 20 días a $70,0^\circ\text{C}$. Los sólidos amorfos de hierro se extrajeron en la oscuridad con oxalato de amonio (0,2 M, pH 3,0) durante 4 horas, y los de Al se extrajeron por doble lavado con 400 mL, 1 M KOH, y ajustando el pH final a 7,5 con 1 M HCl; finalmente los sólidos se lavaron y dializaron hasta que la conductividad de la solución fue similar a la del agua bi destilada, y secada a $50,0^\circ\text{C}$ durante 48 horas. Las muestras preparadas se denominaron: **GAl₀**; **GAl_{3,78}** y **GAl_{7,61}**.

8.1.3 Síntesis de Sn-goetitas

Estas muestras fueron sintetizadas por la Lic. Larralde en el Laboratorio de Superficies, INQUIMAE, FCEN, UBA.

Las muestras de $\alpha\text{-FeOOH}$ puras y dopadas con estaño fueron preparadas siguiendo el procedimiento descrito por Schwertmann y Cornell (1) a partir de una suspensión alcalina de Fe(III). Para ello se mezclaron $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1 M y SnCl_2 , 1 M, en las proporciones apropiadas para alcanzar el valor de μSn deseado, $(\mu\text{Sn} (\% \text{ mol mol}^{-1})) = [\text{Sn}] \times 100 / ([\text{Sn}] + [\text{Fe}])$, $[\text{Me}]$: mol L^{-1}). Se prepararon tres suspensiones por adición de 100ml de la solución inicial a 180ml de KOH 5 M, y se diluyeron a 2 L con agua bi destilada. Las soluciones fueron envejecidas por 20 días a $70,0^\circ\text{C}$ en frascos de polipropileno semi-cerrados, y los materiales amorfos fueron removidos por tratamiento con 0,4 M de HCl a $80,0^\circ\text{C}$ durante 2 hs. El producto final fue filtrado, y lavado 3 veces con agua bi destilada y

se dializó hasta que la conductividad de la solución fue similar a la del agua bi destilada. Los sólidos fueron secados a 50,0°C durante 48 horas. Los valores de μSn iniciales fueron de 0,00, 5,00 y 10,00 y las muestras se denominaron **GSn₀**, **GSn_{2,1}** y **GSn_{5,5}** (los subíndices indican el contenido molar incorporado de Sn).

8.1.4 Síntesis de Co,Mn-goetitas, Co,Al-goetitas y Co,Al,Mn-goetitas

La síntesis de estas muestras fue realizada en el Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur por la Dras. Mariana Alvarez y María Cristina Zenobi.

Las muestras se obtuvieron por procedimientos diferentes. La concentración total de iones metálicos μMe ($\mu\text{Me} = n\text{Me} \times 100 / (n\text{Me} + n\text{Fe})$) en todas las soluciones originales se mantuvo constante e igual a 12 / mol mol⁻¹.

Las Co,Mn-goetitas fueron obtenidas mezclando una solución A (NaOH 2 M), con diferentes soluciones del tipo B que contenían una concentración total de iones metálicos de 0,53 M (x moles de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, y moles de $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ y z moles de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$) y con una solución C (NaOH 0,3 M). La cantidad inicial de moles de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ se mantuvo constante y se varió la relación molar Co:Mn ($y:z$). Se prepararon las siguientes muestras: **GCo₇**, **GCo₆Mn₂**, **GCo₅Mn₅**, **GCo₂Mn₈** y **GMn₁₀**, donde el subíndice indica el contenido molar incorporado en los respectivos óxidos (1).

Las muestras de Co,Al-goetitas se sintetizaron mezclando la solución A ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 M + KOH 5 M, relación $[\text{OH}^-] / [\text{Al}] = 6$), con la solución B ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ 0,25 M), la solución C (KOH 5 M) y la solución D ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1 M), en agua bi destilada hasta alcanzar un volumen final de 500 mL. El volumen de solución A y de solución B se varió de manera de obtener las siguientes muestras: **GCo₇Al₃**, **GCo₄Al₄** y **GCo₂Al₇**, donde el subíndice indica el contenido molar real de los sustituyentes (1).

La muestra de Co,Al,Mn-goetita se sintetizó mezclando las soluciones A ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 M + KOH 5 M, relación $[\text{OH}^-] / [\text{Al}] = 6$), la solución B ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ 0,25 M), la solución C ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$ 0,25 M), la solución D (KOH 5 M) y solución E ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1 M) en agua bi

destilada para alcanzar un volumen final de 500 mL. La muestra obtenida se denominó $GCo_2Al_3Mn_3$ (los subíndices indican el contenido molar incorporado de los sustituyentes).

El procedimiento final para las tres síntesis descritas anteriormente fue envejecer las suspensiones a 60°C en botellas de teflón durante 15 días y las cuales fueron diariamente agitadas durante 5 segundos a presión atmosférica. Los productos obtenidos se lavaron, se secaron a 40,0°C, y se pulverizaron en mortero de ágata. Para remover las fases pobremente cristalinas, o restos de metal no incorporado a la estructura del óxido, se trataron durante 30 minutos con HCl 0,4 M a temperatura ambiente (1).

8.1.4 Síntesis de Cd-goetitas

Las Cd-goetitas fueron sintetizadas por Sileo *y col.* (2). Las muestras fueron obtenidas a partir del agregado de soluciones conteniendo 50 mL de $Fe(NO_3)_3$ 1 M y $Cd(NO_3)_2$ 1 M a una solución de 650 mL NaOH (en todos los casos la concentración final fue de 0,5 M) a 70,0°C. Las suspensiones obtenidas fueron envejecidas durante 21 días a 70,0°C en frascos de polietileno cerrados. Una vez al día, los frascos fueron vigorosamente agitados. Los productos finales se centrifugaron y se lavaron tres veces con agua bi-destilada. La remoción de los cationes no incorporados estructuralmente o productos amorfos de ferrihidrita se realizó por una extracción de oxalato ácido (1). Los sólidos se lavaron con agua bi-destilada y se dializaron hasta que la conductividad de la solución fue similar a la del agua bi-destilada y finalmente se secaron durante tres días a 40,0° C. La relación molar μCd fueron 0, 0,99, 2,88, 3,63, 5,05 y 7,03 y se expresaron como μCd (μCd / mol mol⁻¹) = $[Cd] \times 100 / ([Cd] + [Fe])$, [Me]: mol L⁻¹).

8.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE AKAGANEÍTAS

8.2.1 Síntesis de akaganeítas puras y sustituidas con Al Tipos SOM y ROD)

Se siguió la metodología de Schwertmann y Cornell (1). Las akaganeítas somatoides se sintetizaron por hidrólisis ácida de soluciones de FeCl_3 . Se preparó una solución de FeCl_3 0,1 M. Las muestras dopadas con aluminio se prepararon a partir de soluciones de AlCl_3 0,1 M y de FeCl_3 0,1 M, variando la relación de volúmenes para obtener el μAl (% mol mol^{-1}) deseado ($\mu\text{Al} = [\text{Al}] \times 100 / ([\text{Al}] + [\text{Fe}])$). Las muestras se envejecieron en estufa a 70,0°C por 48 hs. Los sólidos precipitados se recuperaron por centrifugación. Se realizaron tres pasos de centrifugación donde las muestras se lavaron con agua bi-distilada de alta calidad en cada paso. Los sólidos finales se sometieron a diálisis a través de membranas aproximadamente por una semana, o bien hasta que la conductividad de la solución de diálisis fue similar a la del agua bi-distilada utilizada. Por último los sólidos se secaron en estufa a 50,0°C, se molieron y tamizaron.

Para la preparación de las akaganeítas del tipo rod se siguió el método de Schwertmann y Cornell, por hidrólisis de soluciones parcialmente neutralizadas de FeCl_3 . Se prepararon 100 mL de una solución de FeCl_3 1 M a la que se agregaron 75 mL de NaOH 1 M. Al igual que la para la síntesis anterior se utilizó una mezcla de volúmenes para las muestras sustituidas con AlCl_3 (1). Las soluciones se dejaron a temperatura ambiente durante 50 h y luego se adicionaron 20 mL de NaOH 10 M. La solución se dejó envejecer en estufa a 70,0°C durante 8 días. Luego se siguió con el procedimiento de lavado y de secado descrito con anterioridad.

Se prepararon tres muestras diferentes utilizando cada procedimiento utilizando diferente cantidad de Al(III) (μAl preparativo = 0,00; 5,00 y 10,00/). Las muestras se denominaron:

- **Aka_{0-SOM}; AkaAl_{0,14-SOM}; AkaAl_{0,10-SOM}.**
- **Aka_{0-ROD}; AkaAl_{0,11-ROD}; AkaAl_{10-ROD}.**

8.2.2 Síntesis de nano akaganeíta

Se sintetizó una muestra a partir de un método de síntesis sol-gel a partir de una solución de FeCl_3 0,5 M y utilizando NH_3 27% como agente precipitante. La solución se mantuvo a temperatura ambiente y bajo agitación magnética constante. El amoníaco fue agregado gota a gota con un flujo constante hasta alcanzar un pH de 8,00 (3). Se decantó el precipitado y luego, sobre este último, se realizaron varios pasos de centrifugación y lavado. La suspensión final se dializó a través de membranas de alta pureza como en los casos anteriores. El sólido obtenido se secó en estufa a $70,0^\circ\text{C}$ durante 48 hs. Finalmente se molió en un mortero de ágata y se tamizó para obtener un polvo ultrafino. La muestra se denominó: **Aka_{nano}**.

8.2.3 Síntesis de Co- y Mn-akaganeítas

La síntesis de Co- y Mn- akaganeítas se realizó siguiendo el procedimiento de hidrólisis ácida de soluciones de FeCl_3 según Schwertmann y Cornell (4). Las muestras dopadas se prepararon a partir de soluciones de CoCl_2 y de MnCl_2 , variando la relación de volúmenes para obtener el valor de μMe ($\mu\text{Me} = \frac{[\text{Me}] \times 100}{([\text{Me}] + [\text{Fe}])}$ deseado ($\mu\text{Me} = [\text{Me}] \times 100 / ([\text{Me}] + [\text{Fe}])$)).

Dos muestras de $\beta\text{-FeOOH}$ dopadas con cobalto fueron preparadas por disolución en agua destilada (2 L) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (53,80 g, 0,198 mol), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,96 g, 0,025 mol), y urea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ en relaciones de volúmenes apropiadas para obtener soluciones con concentraciones de 0,1; 0,4; 0,6 y 0,9 M de urea. Similarmente dos muestras dopadas con Mn fueron preparadas usando $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3,96 g, 0,016 mol). Las cuatro soluciones obtenidas fueron envejecidas a $70,0^\circ\text{C}$ durante 48 hs en frascos de polipropileno cerrados. Los sólidos fueron recuperados desde las suspensiones por diálisis a través de membranas de alta pureza. El procedimiento de diálisis fue llevada a cabo hasta que la conductividad de las soluciones fue similar a la del agua bi-distilada. Las suspensiones finales fueron

secadas a 40,0°C durante 48 hs. Los sólidos fueron nombrados **AkaCo**_{0,11-0,1}, **AkaCo**_{0,05-0,4}, **AkaMn**_{0,16-0,1}, y **AkaMn**_{0,08-0,4}. Dos muestras de akaganeíta pura fueron preparadas siguiendo el mismo procedimiento por la disolución de FeCl₃.6H₂O (53,80 g, 0,198 mol), y urea (12,00 o 48,00 g, 0,20 o 0,80 mol) en agua bi-distilada (volumen final de 2 L).

8.2.4 Síntesis de akaganeítas puras y dopadas con Al, Cr, Cu y Ti obtenidas en presencia de diferentes concentraciones de urea

Las muestras de akaganeítas puras y dopadas con diferente pH de síntesis se realizaron por la Dra. Karen García Téllez, de la Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia (5), utilizando reactivos de grado analítico de alta pureza

Una muestra de akaganeíta pura, Aka₀, se obtuvo por hidrólisis térmica de FeCl₃.6H₂O 0,1 M, (53,8 g) en 2 L de agua bi-distilada. La solución se colocó en un recipiente de polipropileno de 3 L cerrado y se envejeció a 70,0°C durante 48 hs. Durante la reacción el pH disminuyó desde 1,7 hasta 1,2. El líquido sobrenadante se eliminó por decantación y el sólido fue precipitado por diálisis debido a su pequeño tamaño de partícula. Se utilizaron membranas de diálisis de alta pureza de éster de celulosa regenerada (Spectra). El procedimiento de diálisis se realizó durante 7 días cambiando diariamente el agua del baño.

Las muestras de akaganeítas dopadas con Al(III), Cr(III), Cu(II), y Ti(IV) fueron obtenidas por hidrólisis de los iones Fe(III) en presencia de estos cationes y de urea, (NH₂)₂CO (concentraciones finales de urea 0,1; 0,4; 0,6 y 0,9 M). Las diferentes muestras se denominaron AkaMe_x, donde Me representa el catión incorporado (Cu, Cr, Al, Ti) y x es la concentración de urea utilizada en el procedimiento de síntesis. La concentración inicial de los cationes a incorporar (Me) fue de 30/ mol mol⁻¹ en todos los casos.

Las muestras sustituidas con Cu, Cr y Ti fueron denominadas: **AkaCu**_{0,22}, **AkaCr**_{0,25} y **AkaTi**_{0,33}. Las muestras sustituidas con Al sintetizadas a diferentes concentraciones de urea se denominaron: **AkaAl**_{0,83-0,1}, **AkaAl**_{0,58-0,4}, **AkaAl**_{1,37-0,6} y **AkaAl**_{0,22-0,9}.

8.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS EMPLEADOS

8.3.1 *Determinación del contenido metálico*

El contenido metálico de las muestras Co,Mn-goetitas, Co,Al-goetitas y Co, Al,Mn-goetitas se realizó mediante la disolución en HCl 6 M, de 70,0 mg de la muestra extraída. La determinación se realizó por absorción atómica usando un equipo GBC, Modelo B-932.

Los contenidos de Fe, Sn, Al y Cr fueron determinados sobre las muestras disueltas. Para ello se disolvieron 50,0 mg de cada muestra en HCl 4 M a 50°C. La concentración de Fe se obtuvo espectrofotométricamente usando el método del ácido tioglicólico. Los contenidos de los otros metales se determinaron por Emisión Atómica por Plasma Inducido (ICPS) utilizando un equipo Shimadzu ICPS-1000 III.

La concentración de Fe total, obtenida por el método colorimétrico, fue comparada con resultados obtenidos por ICPS, observándose similitud de resultados.

8.3.2 *Caracterización morfológica*

La caracterización morfológica se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio electrónico A Zeiss Supra 40 equipado con un cañón de electrones por emisión de campo. Las muestras se dispersaron en agua bi destilada por medio de un tratamiento ultrasónico y una gota de la suspensión se colocó sobre un soporte metálico. La gota se secó a temperatura ambiente.

Se utilizó el programa de análisis fotográfico Image J (6), para determinar la longitud y la anchura de las partículas. Los tamaños promedio se obtuvieron por la medida de aproximadamente 50 partículas.

8.3.3 Determinación del área superficial específica (ASE)

Los valores de ASE se obtuvieron con un equipo Micrometrics AccuSorb 2100, utilizando N₂ como adsorbato y utilizando el método B.E.T. (7). Se utilizó una masa aproximada de 0,5 g, realizando un desgasado suave a 60°C, y una rampa de calentamiento de 5°C por minuto. La baja temperatura de desgasado fue necesaria para evitar cambios de fase en los sólidos. Las isothermas se obtuvieron por medida de 55 puntos, y para la determinación del área superficial específica se tomaron en cuenta 10 puntos, a los cuales se les aplicó el método B.E.T. Los datos fueron analizados utilizando el programa ASSAP (8).

8.3.4 Caracterización estructural por difracción de rayos-X

Los diagramas de difracción de rayos-X de polvos (PXR) fueron obtenidos usando un difractómetro Siemens D5000, y un tubo de Cu K α . La radiación dispersada fue monocromatizada por un dispositivo curvado de grafito. Los diagramas de PXR fueron medidos en el intervalo $2\theta = 18,5-132^\circ$, utilizando pasos de $0,025^\circ$ y un tiempo de lectura de 8 segundos por paso. Se utilizó un voltaje de 40 kV y un amperaje de 35 mA.

8.3.5 Simulación de Rietveld de los datos de PXR

Los datos fueron analizados usando el programa GSAS y la interfase EXPGUI (9). Los parámetros iniciales de la celda unidad y las coordenadas atómicas de goetita se corresponden a los reportados por Szytula y *col.* (12). Se realizó el ajuste de los picos utilizando la función Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (10). Debido a que los picos de difracción muestran un ensanchamiento anisotrópico en función de 2θ , las dimensiones de camino coherente de difracción (MCP) o tamaño de cristalito, se determinaron en las

direcciones paralelas (P_{paral}) y perpendicular (P_{perp}) al eje de anisotropía correspondiente. Las dimensiones de cristalitos se calcularon teniendo en cuenta el ensanchamiento instrumental determinado previamente utilizando un patrón NIST SRM 660 hexaboruro de lantano (LaB₆).

8.3.6 Determinación del potencial zeta

La determinación del potencial zeta de las Co,Mn-goetitas, Co,Al-goetitas y Co, Al,Mn-goetitas¹ fue realizado con un equipo Zetasizer nano series ZS90, usando suspensiones de aproximadamente 0,033-0,050 g de óxido/L, y utilizando NaNO₃ 0,01 M como electrolito soporte. Las determinaciones se realizaron en una celda de reacción con agitación magnética a 25°C y en atmósfera de N₂. El pH se varió con HNO₃ y/o NaOH en el intervalo 3,5-9,5.

La determinación del potencial zeta de las muestras de Al-goetitas se realizó con un equipo ZetaPlus Brookhaven adicionado con un dispositivo de dispersión de luz dinámica. Se trabajó con suspensiones de muy baja concentración, utilizando como electrolito soporte KNO₃ 0,01 M. Las suspensiones fueron sonicadas por 30 min y luego se ajustó el pH con soluciones de HNO₃ y/o KOH en el intervalo de pH 3-9. Las suspensiones se mantuvieron en agitación magnética a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno hasta ser analizadas.

8.3.7 Análisis por espectroscopía de infrarroja

El análisis de las Al-goetitas se realizó por espectroscopía de infrarrojo en el modo de ATR-FTIR. El método de transformada de Fourier (FTIR), mejora la calidad de los espectros y minimiza el tiempo requerido para la obtención de datos. Se utilizó un

¹ Zenobi y col. en redacción

espectrofotómetro FTIR Nicolet 8700, con un accesorio de ATR (Attenuated Total Reflectance) Smart Orbit, de única reflexión horizontal, con cristal de diamante de ZnSe de 10 reflexiones y con un ángulo de incidencia de 45°. El detector utilizado fue MCT/B. Las mediciones se realizaron sobre pastillas de sólidos diluídas con KBr. Las medidas se realizaron en el intervalo espectral 4000- 675 cm^{-1} y el número de barridos fue de 1024 con una resolución de 1 cm^{-1} . El software utilizado para el análisis de los resultados fue OMNIC versión 7.3.

8.3.8 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial

El análisis termogravimétrico (TGA) de las Al-goetitas se realizó bajo atmósfera inerte utilizando gas nitrógeno a un flujo de 20 mL por min. La masa de la muestra fue en todos los casos fue entre 10-20 mg. El análisis se llevo a cabo utilizando una rampa de temperatura de 6°C minutos desde temperatura ambiente hasta 500°C. Se utilizó un equipo TGA-51 SHIMADZU.

El análisis térmico diferencial (DTA) de las Al-goetitas, se realizó utilizando dos cápsulas de platino. En uno de las cápsulas se colocaron aproximadamente 5 mg de alúmina, en la otra cápsula se colocó una masa similar de muestra a analizar. El análisis se realizó bajo atmósfera inerte utilizando N_2 (g) con un flujo de 20 mL por minuto. Se utilizó una rampa de calentamiento de 6°C por minuto desde temperatura ambiente hasta 600°C. Se utilizó un equipo DTA-50 SHIMADZU.

8.3.9 Análisis por STEM

Las micrográficas obtenidas por la técnica STEM fueron tomadas por la Dra. Sandra Marcela Landi (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Inmetro, Núcleo de Laboratório de Microscopia en Duque de Caxias, RJ, Brasil). El análisis de las fotografías

se realizó conjuntamente con la Dra. Claudia Marchi (CMA y DQIAyQF-INQUIMAE-FCEyN-UBA).

Se utilizó un equipo Titan 80-300, de FEI Company, con corrector de aberraciones esféricas para el modo STEM, EDX (Energy dispersive X-ray Spectroscopy) e EELS (Electron Energy Loss Spectrometry), utilizando un detector HAADF (High angle Annular Dark Field detector).

Las imágenes fueron tomadas sobre los sólidos recuperados luego de los experimentos de adsorción de As(V). Las suspensiones de adsorción se centrifugaron y se secaron a temperatura ambiente en desecador. Todas las imágenes fueron hechas a 300 kV.

La Figura 8.1 muestra un típico microscopio TEM (Trasmission Electron Microscopy) y el tipo de grilla utilizada para colocar la muestra. Este equipo puede estar equipado con sistemas que permiten detectar las señales de:

- electrones dispersados elásticamente,
- electrones dispersados inelásticamente,
- pérdida de energía del electrón (EELS) y
- STEM
- Espectroscopia de Rayos X.

Las muestras fueron preparadas según las condiciones necesarias para la utilización del equipo, siendo de un grosor no mayor a 100 nm, secas y capaces de resistir un vacío de 1×10^{-6} Torr y el impacto del haz de electrones.

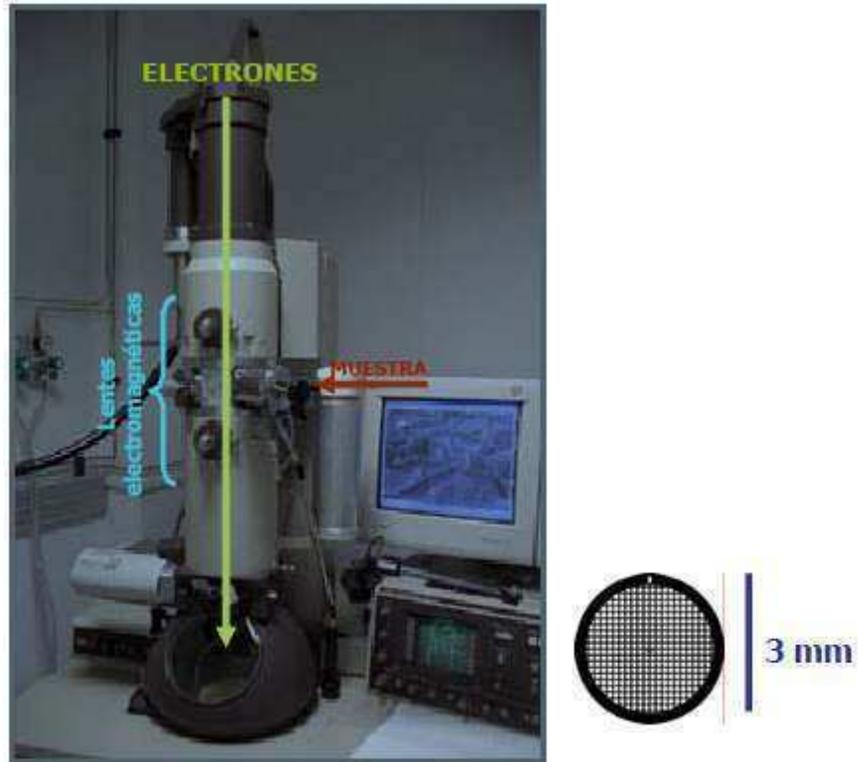


Figura 8.1 Equipo típico de TEM y la grilla generalmente utilizada

Una descripción básica del fundamento de la técnica se observa en la Figura 8.2.

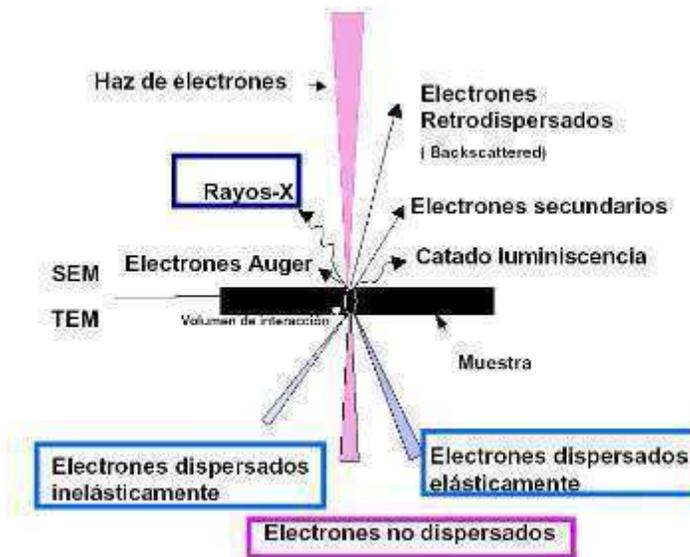


Figura 8.2 Fundamento de la técnica de TEM

El TEM puede analizar la señal de electrones incidentes, los electrones dispersados y los electrones difractados permitiendo trabajar en diversas técnicas y obtener información en imagen y/o análisis elemental. En el modo STEM (Scanning TEM) el haz de electrones se enfoca sobre la muestra y la rastrea igual que un microscopio de barrido, solo que en vez de detectar los electrones secundarios se captan los electrones transmitidos. Si los electrones son dispersados por la muestra o no lo son, se obtienen imágenes de campo oscuro y campo claro.

La técnica de STEM con detector (detector HAADF + Espectroscopía de Rayos-X (EDX) permite obtener imágenes con una resolución de 1 nm, y realizar un análisis por EDX en áreas de hasta 1 nm², con una resolución energética de ≥ 136 eV. Además permite determinar elementos químicos con $Z > 4$, y analizar el retículo cristalino y la composición del cristal.

En la Figura 8.3 se observa un ejemplo de los resultados obtenidos por difracción de electrones.

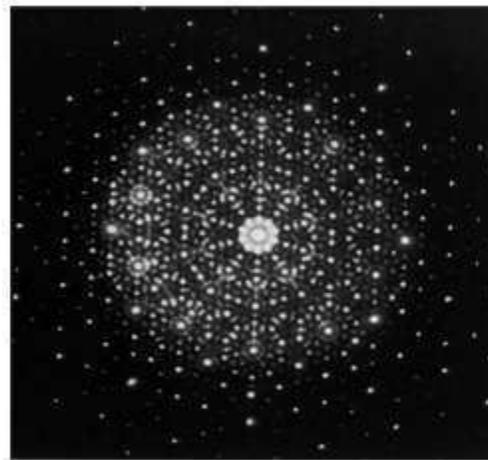


Figura 8.3 Patrón de difracción de electrones obtenido por TEM

8.3.10 Análisis por absorción de Rayos-X (XAS)

Las medidas de XAS fueron realizadas utilizando las facilidades del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en la estación de trabajo XAFS-1. Todos los espectros fueron recolectados a temperatura ambiente, y el haz fue monocromatizado utilizando un monocristal de Si (111). Las mediciones se realizaron en el borde de L del As (11,918 eV) en modo de fluorescencia, y se utilizó un detector Canberra de Ge, de 15 elementos para analizar el haz fluorescente.

La región de XAS fue medida con pasos de tamaño de 2,0; 0,5 y 1,0 eV en las regiones: 11,760 a 11,860; 11,860 a 11,920 y 11,920 a 12,450 eV (pre borde, post borde y región extendida). Para optimizar las mediciones, las muestras fueron posicionadas a 60°. El tiempo de exposición por paso fue 2 segundos para el espectro EXAFS. La energía fue calibrada usando un patrón de Au (L3-borde, 11,918 eV), y muestras de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y NaAsO_2 fueron usados como patrones para As(V) y As(III). Las muestras sólidas fueron diluidas con nitruro de boro. Los resultados fueron extraídos usando el software Athena (11).

8.4 METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE DISOLUCIÓN

8.4.1 Experimentos de disolución para Cr-goetitas

Las experiencias de disolución se realizaron en batch, método mayormente utilizado según lo reportado en bibliografía (12-17).

Los estudios de disolución se realizaron en celdas de vidrio con pared doble, entre las cuales se hizo circular agua a temperatura controlada. Las celdas contaban con sensores de pH y temperatura, y permitían el agregado de reactivos y la entrada y salida de gases. Los experimentos se realizaron bajo agitación magnética constante, en la oscuridad, bajo atmósfera de nitrógeno, y con una fuerza iónica ajustada con NaClO_4 0,50

M. Siguiendo a Cornell y *col.* (18) la agitación magnética se fijó a 250 rpm para asegurar que el proceso de disolución no fuera limitado por difusión y que la disolución dependiera solamente de la velocidad de reacción superficial. Las mediciones se realizaron a $70,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$, y con el objeto de determinar la energía de activación (E_a) de los procesos de disolución, se realizaron medidas cinéticas a $40,00$; $50,00$ y $60,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$. Las corridas cinéticas iniciales se realizaron en HCl $0,10$ M, pero debido a que sólo pudo detectarse espectrofotométricamente Fe disuelto solo después de 46 hs, el resto de las medidas cinéticas en medio de ácido mineral se realizaron en HCl $3,98$ M.

En la Figura 8.4 se observa el sistema utilizado para realizar los experimentos de disolución.



Figura 8.4 Sistema modelo utilizado para realizar las experiencias de disolución. En las disoluciones realizadas en oscuridad la celda de vidrio fue cubierta de la luz natural

En un experimento típico la reacción fue iniciada por adición de óxido (20 mg) a 100 mL de una solución de ácido HCl $3,98$ M u ácido H_2Oxal $0,10$ M. A continuación y usando una micropipeta, se tomaron aproximadamente 15 alícuotas de 1 mL a tiempos determinados. Las alícuotas fueron filtradas a través de una membrana de acetato de

celulosa con tamaño de poro de 0,20 μm . En los experimentos diseñados para probar la influencia de las sales ferrosas se agregaron cantidades adecuadas de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (3–35 mg), a las soluciones de ácido H_2Oxal 0,10 M. Este agregado se efectuó en la oscuridad, y bajo atmósfera de N_2 . Debido a que estudios previos indicaban que la máxima velocidad de disolución de los óxidos de Fe se lograba a valores de pH cercanos a 3,5 (19, 20), en las experiencias de disolución con ácido H_2Oxal o con $\text{H}_2\text{Oxal}/\text{Fe}(\text{II})$, los valores de pH se ajustaron a este valor con soluciones de NaOH.

La concentración de hierro disuelto fue determinado espectrofotométricamente utilizando el método de ácido tioglicólico (21) y las concentraciones de Cr fueron medidas por espectrometría atómica de plasma acoplado inducido usando un equipo Shimadzu ICPS-1000 III. En las muestras donde se alcanzó disolución total, no se detectó reprecipitación de los metales disueltos. Esto indicó que la concentración de reactivos fue adecuada para mantener los iones metálicos en forma de complejos solubles. Otros autores han utilizado relaciones solución:sólido (mL/g) en el intervalo 250-2000:1 (18, 22, 23), para la disolución de goetitas, en estos estudios se utilizó una relación 5000:1. Todos los experimentos cinéticos fueron realizados por triplicado.

8.4.2 Experimentos de disolución para Cr-, Al- y Sn-goetitas en medio ácido

Las experiencias de disolución se realizaron de forma similar a lo mencionado en 8.4.1. La temperatura de trabajo fue de $45,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$. En un experimento típico la reacción fue iniciada por adición de óxido (20mg) a 50 mL de una solución de HCl 6,08 M. Se extrajeron aproximadamente 15 alícuotas de 1 mL a intervalos de tiempo regulares, usando una micropipeta. Las alícuotas fueron filtradas a través de una membrana de acetato de celulosa con un tamaño de poro de 0,20 μm . La concentración de hierro disuelto fue determinado espectrofotométricamente utilizando el método de ácido tioglicólico (21). Este método colorimétrico fue comparado con medidas de concentración

obtenidas por espectrofotometría de absorción atómica, encontrándose discordancias menores al 3/ .

8.4.3 Experimentos de disolución para Co,Mn-, Co,Al- y Co,Al,Mn-goetitas

Los experimentos de disolución correspondientes a esta series de muestras mono-, di- y tri-sustituidas se obtuvieron de bibliografía. El procedimiento de disolución usado por Zenobi y col.² es similar al descrito anteriormente, y las condiciones de temperatura y medio de disolución utilizados fueron $45,00\pm 0,02^{\circ}\text{C}$, y HCl 6,00 M. La masa de óxido disuelta por corrida cinética fue de aproximadamente 300 mg. El análisis de químico de Fe y los metales en solución se realizaron por ICP.

8.5 METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN

8.5.1 Experimentos de adsorción de As(V) sobre Al-goetitas

Los estudios de adsorción de As(V) se realizaron en batch (12-17) utilizando un reactor de vidrio de 150 mL, con doble camisa, por donde circulaba agua termostatzada (ver Figura 8.1). El volumen final de todos los experimentos fue de 50 mL y la temperatura se mantuvo constante a $25,00\pm 0,02^{\circ}\text{C}$. La fuerza iónica fue fijada con KNO_3 0,10 M y el pH se ajustó con KOH y HNO_3 (0,10 M).

Las determinaciones se realizaron con burbujeo de N_2 y agitación controlada. La masa de adsorbente utilizada fue de 100 mg. La determinación de As se realizó por el método colorimétrico de azul de molibdeno (21). Este método espectrofotométrico se comparó con datos obtenidos por ICP masa determinándose valores iguales por ambos métodos. La Figura 8.5 muestra los matraces aforados utilizados para realizar una curva de

² Zenobi y col, en redacción.

calibración típica y los matraces obtenidos de una corrida cinética de adsorción, todos ellos exhiben el color típico del método de azul de molibdeno. Todas las experiencias de adsorción se realizaron por triplicado.



Figura 8.5 Ejemplos de la utilización del método de azul de molibdeno

8.5.2 Experimentos de adsorción de As(V) sobre goetitas y akaganeítas puras y sustituidas

Los estudios de adsorción de As(V) de las goetitas y de las akaganeítas se realizaron en batch utilizando un agitador sagital Thermoscientific MAXQ 6000. Las reacciones se realizaron en erlenmeyers de 100 mL. El volumen final del experimento fue de 50 mL. La agitación fue fijada en 150 rpm, la temperatura se mantuvo constante a $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$. El pH se reguló a 5,5 con soluciones de KOH y HNO_3 0,10 M. La fuerza iónica fue fijada con KNO_3 0,10 M, y la masa de adsorbente utilizada fue de 100 mg. Se utilizó una concentración inicial de As(V) de aproximadamente 10 mg/L.

El procedimiento para un experimento típico consistió en colocar la muestra junto con la solución de KNO_3 en un baño ultrasónico durante 30 minutos para permitir una buena hidratación del sólido. Luego se llevó la suspensión a un valor de pH determinado con soluciones de ácido y/o base por medio de la utilización de un titulador automático Mettler T70. Una vez alcanzado el valor de pH la muestra se termostatóizó con agitación constante dentro del agitador sagital. Finalmente se agregó la solución de As(V) de 10 mg/L, permitiendo una agitación sagital a temperatura constante por un tiempo de 2 hs.

En la Figura 8.6 se observan los erlenmeyers utilizados luego de realizar las experiencias de adsorción.



Figura 8.6 Erlenmeyers conteniendo las suspensiones de sólidos adsorbidos

Finalizado el procedimiento de adsorción se tomaron 3 muestras de 1 mL de cada erlenmeyer y se filtraron a través de un disco de celulosa de $0,2 \mu\text{m}$, llevándose a un volumen final de 25 ml con agua bidestilada. La determinación de As se realizó sobre las soluciones finales por la técnica de ICP-OES. Luego de cada experiencia los sólidos fueron separados del sobrenadante por centrifugación y se dejaron secar a temperatura ambiente en desecadores.

La elección del pH así como también el tiempo de reacción para la adsorción fueron designados a partir de los resultados obtenidos en el *Capítulo VI*. Allí se determinó que la máxima adsorción de As(V) se alcanza a pH 5,5. La elección del tiempo de reacción fue basada en lo determinado en el mismo capítulo donde en todos los casos estudiados, independientemente de la concentración de adsorbato inicial, se alcanza el plateau de adsorción en aproximadamente 2hs.

En la Figura 8.7 puede observarse algunos ejemplos de los sólidos que presentaron diferentes colores. Esta diversidad de colores se debe al sustituyente metálico que ha sido incorporado a la estructura del oxo(hidr)óxido según lo reportado por Schwertmann y *col.* (4).

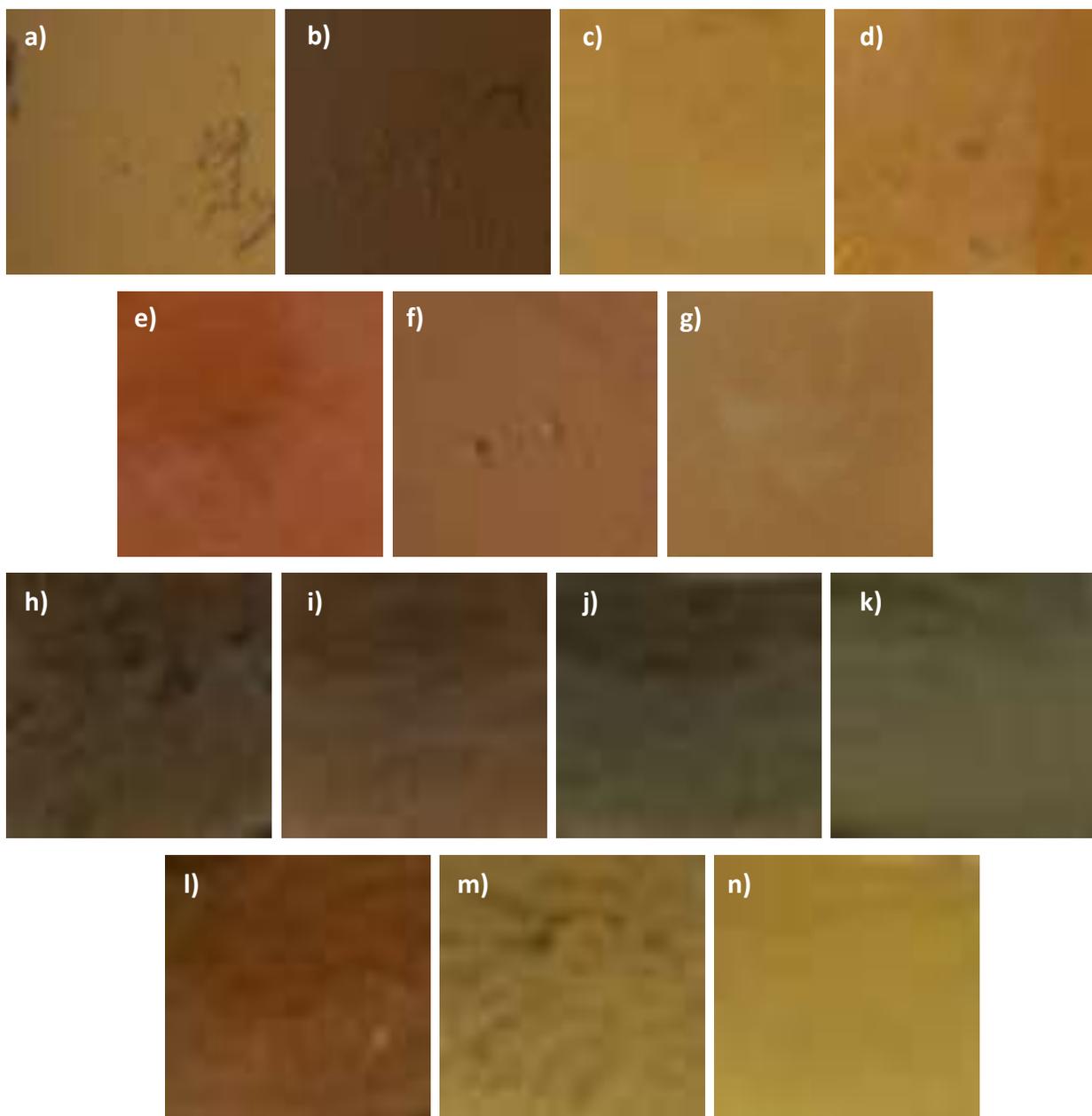


Figura 8.7 Variación del color del sólido: a) GSn_0 , b) $\text{GSn}_{5,5}$, c) $\text{GAl}_{3,78}$, d) $\text{GAl}_{7,61}$, e) $\text{AKaTi}_{0,33}$, f) $\text{GCr}_{11,2-145}$, g) $\text{AKaAl}_{0,83-0,1}$, h) GCo_5Mn_5 , i) GCo_6Mn_2 , j) GCo_2Mn_8 , k) GMn_{10} , l) GCo_7 , m) GCo_4Al_4 y n) GCo_2Al_7

8.6 GLOSARIO DE MUESTRAS

- **GCr₀-60hs**: Goetita (α -FeOOH) pura, envejecida por 60hs.
- **GCr₀-20**: Goetita pura, envejecida durante 20 días.
- **GCr₅-20**: Goetita sustituida con un contenido de 5 / mol mol⁻¹ de cromo, envejecida durante 20 días.
- **GCr₇-20**: Goetita sustituida con un contenido de 7 / mol mol⁻¹ de cromo, envejecida durante 20 días.
- **GCr_{11,2}-145**: Goetita sustituida con un contenido de 11,2 / mol mol⁻¹ de cromo, envejecida durante 145 días.
- **GSn₀**: Goetita pura, envejecida durante 20 días.
- **GSn_{2,1}**: Goetita sustituida con un contenido de 2,1/ mol mol⁻¹ de estaño envejecida durante 20 días.
- **Gsn_{5,5}**: Goetita sustituida con un contenido de 5,5/ mol mol⁻¹ de estaño envejecida durante 20 días.
- **GAl₀**: Goetita pura, envejecida durante 20 días.
- **GAl_{3,78}**: Goetita sustituida con un contenido de 3,78/ mol mol⁻¹ de aluminio, envejecida durante 20 días.
- **GAl_{7,61}**: Goetita sustituida con un contenido de 7,61/ mol mol⁻¹ de aluminio, envejecida durante 20 días.
- **GCo₇**: Goetita sustituida con un contenido de 7 / mol mol⁻¹ de cobalto, envejecida durante 15 días.
- **GCo₆Mn₂**: Goetita sustituida con un contenido de 6 / mol mol⁻¹ de cobalto y 2 / mol mol⁻¹ de manganeso, envejecida durante 15 días.
- **GCo₅Mn₅**: Goetita sustituida con un contenido de 5 / mol mol⁻¹ de cobalto y 5 / mol mol⁻¹ de manganeso, envejecida durante 15 días.
- **GCo₂Mn₈**: Goetita sustituida con un contenido de 2 / mol mol⁻¹ de cobalto y 8 / mol mol⁻¹ de manganeso, envejecida durante 15 días.

- **GMn₁₀**: Goetita sustituida con un contenido de 10 / mol mol⁻¹ de manganeso, envejecida durante 15 días.
- **GCo₇Al₃**: Goetita sustituida con un contenido de 7 / mol mol⁻¹ de cobalto y 3 / mol mol⁻¹ de aluminio, envejecida durante 15 días.
- **GCo₄Al₄**: Goetita sustituida con un contenido de 4 / mol mol⁻¹ de cobalto y 4 / mol mol⁻¹ de aluminio, envejecida durante 15 días.
- **GCo₂Al₇**: Goetita sustituida con un contenido de 2 / mol mol⁻¹ de cobalto y 7 / mol mol⁻¹ de aluminio, envejecida durante 15 días.
- **GCo₂Al₃Mn₃**: Goetita sustituida con un contenido de 2 / mol mol⁻¹ de cobalto, 3 / mol mol⁻¹ de aluminio y 3 / mol mol⁻¹ de manganeso, envejecida durante 15 días.
- **α-AIOOH (diásporo natural)**: Diasporo natural (α-AIOOH) de origen Turquía.
- **GCd₁**: Goetita sustituida con un contenido de 1 / mol mol⁻¹ de cadmio, envejecida durante 20 días.
- **GCd_{2,74}**: Goetita sustituida con un contenido de 2,74 / mol mol⁻¹ de cadmio, envejecida durante 20 días.
- **GCd_{3,63}**: Goetita sustituida con un contenido de 3,63 / mol mol⁻¹ de cadmio, envejecida durante 20 días.
- **GCd_{5,5}**: Goetita sustituida con un contenido de 5,5 / mol mol⁻¹ de cadmio, envejecida durante 20 días.
- **Aka₀**: Akaganeíta (β-FeOOH) pura, envejecida durante 48 hs.
- **Aka_{0,1}**: Akaganeíta pura, con un agregado de urea 0,1 M durante la síntesis y envejecida durante 48 hs.
- **Aka_{0,4}**: Akaganeíta pura, con un agregado de urea 0,4 M durante la síntesis y envejecida durante 48 hs.

- **Aka_{0,6}**: Akaganeíta pura, con un agregado de urea 0,6 M durante la síntesis y envejecida durante 48 hs.
- **Aka_{0,9}**: Akaganeíta pura, con un agregado de urea 0,9 M durante la síntesis y envejecida durante 48 hs.
- **Aka_{nano}**: Akaganeíta pura, síntesis de hidrólisis ácida parcialmente neutralizada, envejecida durante 48 hs.
- **Aka_{0-SOM}**: Akaganeíta pura, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo somatoides, envejecida durante 8 días.
- **AkaAl_{0,14-SOM}**: Akaganeíta sustituida con un contenido de 0,14 / mol mol⁻¹ de aluminio, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo somatoides, envejecida durante 8 días.
- **AkaAl_{0,10-SOM}**: Akaganeíta sustituida con un contenido de 0,10 / mol mol⁻¹ de aluminio, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo somatoides, envejecida durante 8 días.
- **Aka_{0-ROD}**: Akaganeíta pura, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo rod, envejecida durante 8 días.
- **AkaAl_{0,11-ROD}**: Akaganeíta sustituida con un contenido de 0,11 / mol mol⁻¹ de aluminio, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo rod, envejecida durante 8 días.
- **AkaAl_{10ROD}**: Akaganeíta sustituida con un contenido nominal de 10 / mol mol⁻¹ de aluminio, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo rod, envejecida durante 48 hs.
- **AkaCu_{0,22}**: Akaganeíta sustituida con un contenido de 0,22 / mol mol⁻¹ de cobre, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo somatoides, envejecida durante 48 hs.

- **AkaCr_{0,25}**: Akaganeíta sustituida con un contenido de 0,25 / mol mol⁻¹ de cromo, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo somatoides, envejecida durante 48 hs.
- **AkaTi_{0,33}**: Akaganeíta sustituida con un contenido de 0,33 / mol mol⁻¹ de titanio, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo somatoides, envejecida durante 48 hs.
- **AkaCo_{0,11-0,1}**: Akaganeíta sustituida con un contenido de 0,11 / mol mol⁻¹ de cobalto, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo somatoides con el agregado de urea 0,1 M, envejecida durante 48 hs.
- **AkaCo_{0,05-0,4}**: Akaganeíta sustituida con un contenido de 0,05 / mol mol⁻¹ de cobalto, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo somatoides con el agregado de urea 0,4 M, envejecida durante 48 hs.
- **AkaMn_{0,16-0,1}**: Akaganeíta sustituida con un contenido de 0,16 / mol mol⁻¹ de manganeso, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo somatoides con el agregado de urea 0,1 M, envejecida durante 48 hs.
- **AkaMn_{0,08-0,4}**: Akaganeíta sustituida con un contenido de 0,08 / mol mol⁻¹ de manganeso, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo somatoides con el agregado de urea 0,4 M, envejecida durante 48 hs.
- **AkaAl_{0,83-0,1}**: Akaganeíta sustituida con un contenido de 0,83 / mol mol⁻¹ de aluminio, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo somatoides con el agregado de urea 0,1 M, envejecida durante 48 hs.
- **AkaAl_{0,58-0,4}**: Akaganeíta sustituida con un contenido de 0,58 / mol mol⁻¹ de aluminio, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo somatoides con el agregado de urea 0,4 M, envejecida durante 48 hs.

- **AkaAl_{1,37-0,6}**: Akaganeíta sustituida con un contenido de 1,37 / mol mol⁻¹ de aluminio, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo somatoides con el agregado de urea 0,6 M, envejecida durante 48 hs.
- **AkaAl_{0,22-0,9}**: Akaganeíta sustituida con un contenido de 0,22 / mol mol⁻¹ de aluminio, obtenida por síntesis de hidrólisis ácida para partículas tipo somatoides con el agregado de urea 0,9 M, envejecida durante 48 hs.

8.7 BIBLIOGRAFÍA

1. U. Schwertmann, R. M. Cornell, in *Iron Oxides in the Laboratory*. Wiley-VCH Verlag GmbH, pp. i-xviii (2007), .
2. E. Sileo, P. Solís, C. Paiva-Santos, *Powder Diffraction* **18**, 50 (2003).
3. E. Deliyanni, D. Bakoyannakis, A. Zouboulis, K. Matis, *Chemosphere* **50**, 155 (2003).
4. U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron oxides in the laboratory : preparation and characterization*. Wiley-VCH, Weinheim, (2000).
5. K. García, C. Barrero, A. Morales, J. Greneche, *Materials Chemistry and Physics* **112**, 120 (2008).
6. M. D. Abràmoff, P. J. Magalhães, S. J. Ram, *Biophotonics International* **11**, 36 (2004).
7. S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, *J. AIChE* **62**, 137 (1938).
8. ASAP, in *202-42801-01* M. I. C. . Ed. U.S.A. , (2004-2010).
9. B. H. Toby, *Journal of Applied Crystallography* **34**, 210 (2001).
10. P. Thompson, D. Cox, J. Hastings, *Journal of Applied Crystallography* **20**, 79 (1987).
11. B. Ravel, M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **12**, 537 (2005).
12. M. Alvarez, E. E. Sileo, E. H. Rueda, *American Mineralogist* **93**, 584 (2008).
13. M. Alvarez, E. H. Rueda, E. E. Sileo, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 1009 (2007).
14. J. Manjanna, G. Venkateswaran, B. Sherigara, P. Nayak, *Hydrometallurgy* **60**, 155 (2001).
15. D. Suter, C. Siffert, B. Sulzberger, W. Stumm, *Naturwissenschaften* **75**, 571 (1988).
16. A. J. Friedrich, J. G. Catalano, *Environmental Science & Technology* **46**, 1519 (2012).
17. A. J. Friedrich *et al.*, *Environmental Science & Technology* **46**, 10031 (2012).
18. R. Cornell, A. Posner, J. Quirk, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **36**, 1937 (1974).
19. E. Baumgartner, M. Blesa, H. Marinovich, A. Maroto, *Inorganic Chemistry* **22**, 2224 (1983).
20. E. Baumgartner, M. A. Blesa, A. J. Maroto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1649 (1982).
21. D. L. Leussing, L. Newman, *Journal of the American Chemical Society* **78**, 552 (1956).
22. P. Sidhu, R. Gilkes, R. Cornell, A. Posner, J. Quirk, *Clays and clay minerals* **29**, 269 (1981).
23. R. Lim-Nunez, R. Gilkes, *Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana*, (1987).

CONCLUSIONES GENERALES

Este trabajo de tesis permite enunciar las diferentes conclusiones que se discuten a continuación.

Se logró la incorporación de cationes metálicos a la estructura de los oxo(hidr)óxidos de hierro estudiados (goetita y akaganeíta). **La cantidad de sustituyente incorporado varió según el óxido sintetizado, el método de síntesis y el tiempo en el que los sólidos fueron envejecidos.** A través del análisis estructural, morfológico y superficial se determinó que **la sustitución modificó los parámetros estructurales, la cristalinidad, las dimensiones de las partículas y las áreas superficiales específicas.** Cabe destacar que **las akaganeítas presentaron en todos los casos una inserción de metales significativamente que las goetitas.**

El estudio de disolución de Cr-goetitas en diferentes medios ácidos de reacción permitió determinar que la velocidad de disolución aumenta en presencia de ácido oxálico y Fe(II) y disminuye en medios complejantes o reductores. Asimismo se observó que la liberación de los iones Fe y Cr en los medios ensayados disminuye con el aumento en la sustitución de Cr, indicando que las goetitas altamente sustituidas **poseen una buena capacidad para la inmovilización de iones Cr.**

El análisis de la disolución en medio ácido de varias goetitas multisustituidas en iguales condiciones, normalizadas por área superficial específica nos permitió establecer el efecto del sustituyente sobre la reactividad química de los sólidos. Pudimos concluir que **iones comunes como el Mn y Al modifican la reactividad química superficial en forma diferente. La sustitución de Fe por Mn favorece la disolución del óxido** alcanzándose la mayor constante de velocidad de disolución con respecto al resto de las muestras y el efecto de este ion prevalece en muestras di- y tri-sustituidas. Sin embargo **el reemplazo parcial de Fe por Al disminuye la tasa temporal de disolución y su influencia depende de**

la cantidad de metal incorporado, pudiendo ser superior o inferior a lo determinado para goetita pura. El secuestro estructural de cationes como el Cr, Co y el Sn por goetita induce modificaciones que disminuyen la reactividad superficial de los sólidos. La incorporación de estos cationes a los óxidos de hierro limita la liberación de los iones metálicos al medio.

Cuando la capacidad de inmovilización de cationes metálicos por ambos oxo(hidr)óxidos goetitas fue comparada se comprobó que **las goetitas presentan una reactividad química marcadamente menor que las akaganeítas** mostrando una mayor capacidad de retención de contaminantes metálicos.

El análisis de las propiedades de adsorción de As(V) sobre Al-goetitas demostró que el As fue químicamente adsorbido en la superficie. El estudio de estos sólidos por STEM permitió determinar que no ocurrió precipitación superficial de $\text{FeAsO}_4(\text{s})$ en todas las condiciones analizadas. **La máxima adsorción se logró en un valor de pH 5,5 siendo la concentración inicial de adsorbato de 25 mg/L. Pequeñas sustituciones de Al incrementaron la eficiencia de adsorción por área superficial respecto de la goetita pura llegando a un valor máximo por encima del cual sustituciones mayores de Al, la disminuyeron.** Por otro lado se encontró una disminución en la capacidad de adsorción de As a concentraciones iniciales altas de adsorbato que posiblemente evidencien la formación de complejos superficiales bidentados y binucleares.

El análisis de las propiedades de adsorción de As(V) por unidad de área para varias goetitas y akaganeítas (puras y multisustituidas) nos permitió realizar comparaciones directas entre los diferentes adsorbentes. Encontramos **que en los dos oxo(hidr)óxidos la sustitución provoca un aumento en la capacidad de adsorción de As(V)**. Sin embargo la incorporación de un mismo metal en ambos oxo(hidr)óxidos mejora significativamente más las propiedades de adsorción de la akaganeíta.

Las **akaganeítas son mejores adsorbentes que las goetitas, ya sean puras o sustituidas.**

Estos **resultados son relevantes en la planificación de tecnologías de uso goetitas y akaganeítas para la remoción de cationes metálicos y As(V).** Ambos oxo(hidr)óxidos pueden remover por **inclusión estructural** o por **adsorción superficial**. Sin embargo, la goetita incorpora mayores cantidades de contaminantes metálicos que las akaganeítas, los cuales pueden ser **liberados al medio**. Debe resaltarse que las akaganeítas son **adsorbentes adecuados de arsénico, pero son fácilmente disueltas** y además **remueven estructuralmente una menor cantidad de cationes metálicos**. Por otro lado, las goetitas poseen una menor eficiencia de adsorción, pero **incorporan estructuralmente cantidades mayores de iones metálicos ofreciendo mayor resistencia a la disolución.**

En síntesis, el conjunto de resultados obtenidos en este trabajo de investigación básica pueden servir como guía en investigaciones aplicadas destinadas al uso de los de oxo(hidr)óxidos de hierro en tecnologías de remediación química.

Se plantea como perspectiva futura el estudio de la disolución de varias akaganeítas sustituidas estableciendo los valores de energía de activación y la congruencia de la disolución de los iones Fe y los sustituyentes. Asimismo se realizará un estudio de adsorción a concentraciones iniciales mayores del adsorbato y un análisis mediante XAS para determinar el tipo de complejo superficial formado entre el adsorbato y el adsorbente en todos los puntos de la isoterma de adsorción.

De la misma forma es necesario explorar estos estudios de adsorción en “aguas duras” a fin de comprender en forma más profunda los sistemas naturales, y también los estudios pertinentes a la desorción de los complejos superficiales formados.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL MÉTODO DE RIETVELD

Introducción

La Difracción de Rayos-X (DRX) se basa en la dispersión de un haz de rayos X por los átomos que constituyen la red cristalina de los sólidos. Las posiciones e intensidades relativas de los picos de dispersión de Bragg permiten identificar la estructura y cuantificar las fases cristalinas presentes, mientras que el ancho de los picos permite la determinación del tamaño de los cristalitas y de las distorsiones en la red cristalina. El diagrama de difracción de polvos de un material cristalino está dado por una colección de perfiles de reflexiones individuales, cada uno con una altura, posición y ancho de picos, y un área integrada proporcional a la intensidad de Bragg (I_{hkl}), donde h , k y l corresponden a los índices de Miller. Parte de estas informaciones no sólo es afectada por las superposiciones de los picos, sino también por efectos físicos (factor de Lorentz y polarización), instrumentales (tubo de rayos X, calibración del cero del equipo y divergencia axial, entre otros) e, incluso, los inherentes a las características de cada muestra (orientación preferencial, rugosidad, tamaño de las partículas y microdeformación). El conjunto de estos efectos, a su vez, modifica principalmente la intensidad y el perfil de los picos, necesarios para la caracterización estructural (1).

La forma tradicional para refinar datos obtenidos por DRX de polvo, ha sido la reducción del espectro a un conjunto de intensidades integradas las cuales se comparan con los cuadrados de los factores de estructura que se obtienen del modelo inicial propuesto. Un problema serio lo constituye la pérdida de información debida a la superposición de reflexiones cercanas en el espectro de polvo, aún cuando es posible incluir en los programas computacionales algoritmos que den cuenta del grupo de reflexiones traslapadas (2). Para estructuras con simetría baja sin embargo, las superposiciones de reflexiones aumentan rápidamente y el refinamiento se vuelve impracticable.

En 1969 Rietveld (3), introduce la técnica de "Refinamiento de Perfiles". Este autor creó el primer programa computacional para el tratamiento de datos reduciendo los efectos anteriormente mencionados, posibilitando la obtención de información sobre la estructura cristalina y permitiendo una mayor precisión en la determinación de los parámetros de la celda unitaria, tamaño de las partículas, orientación preferencial y en el análisis cuantitativo de muestras polifásicas. El autor plantea ajustar los parámetros estructurales al perfil completo del espectro de polvo, suponiendo que el espectro es la suma de las reflexiones de Bragg que tienen un perfil Gaussiano, centradas en sus posiciones angulares de Bragg respectivas. El ajuste por el método de cuadrados mínimos de las cuentas de intensidad, se efectúa punto por punto, en todo el espectro. Esta es una representación más natural de los datos de intensidad y permite una recuperación de la información contenida en las reflexiones superpuestas en el espectro.

El método de Rietveld es una técnica de *refinamiento o simulación*, es decir, se necesita un modelo inicial. Esta estructura se obtiene a través de la medición cuidadosa de un patrón de difracción de polvos completo, punto a punto, en un intervalo angular amplio, tomando en consideración tanto las zonas con picos como las de fondo puro; esto da lugar a una colección de intensidades $y_i = y(2\theta_i)$ causadas físicamente por un conjunto de factores físicos, susceptibles de ser cuantificados. Desde el punto de vista del análisis de datos, el diagrama $y_i = y(2\theta_i)$ conforma una base de datos asociada a una cantidad de incógnitas a determinar (4). El planteamiento y la solución del problema del refinamiento Rietveld implican utilizar toda la información contenida por el patrón de difracción policristalina y conduce a la caracterización detallada de todos los factores físicos, estructurales e instrumentales que intervienen en el experimento. La estructura cristalina es uno de los factores más importantes.

Fundamento Teórico

Un refinamiento Rietveld comienza planteando una estructura modelo para la fase cristalina a investigar y la simulación en una computadora del patrón de difracción (punto

a punto) que este material produce en un experimento de difracción policristalina. Una vez comprobado que el patrón es similar cualitativamente al experimental, se desarrolla un cuidadoso proceso de variaciones sistemáticas en las características de la muestra y del experimento, se calculan los efectos de estas variaciones sobre el patrón calculado de la difracción y se va ajustando este proceso hasta lograr que el patrón simulado se parezca lo máximo posible al experimental. Se dice que la estructura ha sido refinada cuando se ha llegado a un modelo que da lugar a un patrón calculado por cuadrados mínimos, que satisface un criterio de convergencia con el patrón experimental (4).

El conocimiento del grupo espacial y los parámetros reticulares conduce a generar la colección de picos que conforman el patrón. Por aplicación de la ley de Bragg:

$$2d_{hkl}\text{sen } \theta = n\lambda \quad (1)$$

se obtiene de manera sistemática la lista de posiciones $2\theta_k$ de los picos posibles. Las intensidades integradas de todos los picos se determinan a partir de los factores de estructura y otros datos. Con esta información, se selecciona una fórmula $\phi = \phi(2\theta)$ para describir la forma de los picos. La intensidad y_{cal} del patrón calculado en el punto de observación $2\theta_i$ estará dada por una superposición de contribuciones de todos los picos de difracción en el ángulo. La dependencia del patrón de difracción respecto de un número elevado de parámetros se resume en la ecuación 2:

$$y_{cal} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (2)$$

donde s es un factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada y la eficiencia del detector así como el arreglo óptico dispuesto en el equipo; L_k agrupa los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad, F_k es el factor de estructura (incluye los factores de temperatura de los diferentes átomos); $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ es la función perfil para la reflexión, que puede estar integrada por funciones gaussianas, lorentzianas o una combinación en ellas (pseudo-Voigt). Esta función además contendrá el factor de

asimetría y está centrada en el ángulo de Bragg $2\theta_k$; P_k describe la textura, es un término de orientación preferencial el cual se hace importante cuando no se tiene a los cristales en la disposición aleatoria deseada; A es el factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción y finalmente y_{bi} es la intensidad del fondo en la posición $2\theta_i$ (es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_k$). Los índices k e i recorren, respectivamente, los picos de difracción y los puntos del patrón. El índice k representa el conjunto de índices de Millar: $h k l$, para una reflexión de Bragg.

El factor de absorción A es generalmente constante para todo el patrón y es usualmente incluido en el factor de escala. F_K es el factor de estructura para la K-ésima reflexión de Bragg, el cual usualmente se toma como se muestra en la ecuación 3:

$$F_K = \sum_j N_j f_j e^{[\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]} e^{\left[\frac{-B \cdot \text{sen}^2 \theta}{\lambda^2}\right]} \quad (3)$$

donde h, k, l son los índices para la K-ésima reflexión, x_j, y_j, z_j son las coordenadas fraccionarias del j-ésimo átomo en el modelo, N_j se refiere a la multiplicidad de la ocupación de los átomos, f_j es el factor de forma atómico (corregido para términos reales e imaginarios) del j-ésimo átomo, B_j es, en una aproximación isotrópica, el parámetro de desplazamiento atómico del j-ésimo átomo, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X.

Algunos factores básicos para el cálculo del patrón teórico son el factor de estructura, el factor de Lorentz-polarización y el factor de multiplicidad. El *factor de estructura* F describe la superposición de las ondas asociadas a los diferentes átomos en una celda elemental. Se le define como la relación entre la amplitud dispersada por la celda elemental y la asociada a un electrón en el origen de coordenadas. El *factor de multiplicidad* p expresa la cantidad de planos reticulares con índices distintos pero que son equivalentes por simetría. Por ejemplo, la equivalencia de (100), (010), (001), (-100), (0-10) y (00-1) en un cristal cúbico implica $p= 6$ para estos planos. El *factor de Lorentz-*

polarización, L_p , toma en consideración la distribución de las intensidades dispersadas y otros factores geométricos.

Los parámetros que pueden ser refinados para cada fase incluyen posiciones atómicas, ocupación, fondo, aberraciones debidas a la muestra, presencia de componentes amorfos y factores que puedan producir un ensanchamiento de las reflexiones, como por ejemplo efectos debidos al tamaño del dominio cristalino y las microtensiones de la red. También es posible el refinamiento simultáneo de varias fases. La idea general del refinamiento por cuadrados mínimos es el cálculo del residuo S_y (ver ecuación 4). Este residuo depende principalmente de parámetros estructurales e instrumentales (representados por el vector $\mathbf{P} = \{p_1, p_2, \dots, p_n\}$), una rutina de minimización es aplicada para calcular el mejor conjunto de parámetros (el vector $\mathbf{P}' = \{p'_1, p'_2, \dots, p'_n\}$) que harán la cantidad S tan pequeña como sea posible. El método de Rietveld no es más que un proceso de minimización, así el método de Rietveld refina el vector \mathbf{P} al vector \mathbf{P}' , pero no agrega información de la que no fue originalmente ingresada.

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (4)$$

donde y_i e y_{cal} corresponden a las intensidades experimentales y calculadas del patrón de difracción, donde y_{cal} es la intensidad calculada en el paso i -ésimo mientras la sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar. Por otro lado, W_i se corresponde con los pesos respectivos dados a estas intensidades. Generalmente, se adopta el criterio $W_i = 1/y_i$. La cantidad S_y es una complicada función de todos los parámetros que dan lugar al patrón y_{cal} . El problema es, entonces, encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros, de manera que S_y adopte el mínimo valor posible.

En el refinamiento por el método de Rietveld es necesario además de una función perfil que modele los picos de difracción, funciones que modelen el ancho a media altura, la asimetría, orientación preferencial, el fondo, etc. Algunas de esas funciones se describen a continuación.

Para la descripción del pico de difracción existe un número considerable de funciones. Estas funciones son las denominadas funciones perfil y son típicamente descritas por tres parámetros: su posición ($2\theta_k$), una intensidad I_0 , y el ancho de la función representado por el ancho a media altura (FWMH). Este ensanchamiento de los picos se caracteriza a través de la variable H_k , denominado “ancho completo a la mitad de la altura”. Para considerar la contribución instrumental generalmente se emplea generalmente la fórmula empírica de Caglioti y col. (5) donde U , V y W son parámetros refinables, según la ecuación 5:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (5)$$

Algunas de las funciones perfil mayormente utilizadas para describir la forma de los picos son:

a) Gauss:

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_K \sqrt{\pi}} \cdot e^{(-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_K^2)}; \quad C_0 = 4 \ln 2 \quad (6)$$

b) Lorentz:

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_K} \cdot \frac{1}{\left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_K^2}\right]}; \quad C_1 = 4 \quad (7)$$

c) Lorentz modificada 1:

$$L = \frac{2\sqrt{C_2}}{\pi H_K} \cdot \frac{1}{\left[1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_K^2}\right]}; \quad C_2 = 4(\sqrt{2} - 1) \quad (8)$$

d) Lorentz modificada 2:

$$L = \frac{\sqrt{C_3}}{2H_K} \cdot \frac{1}{\left[1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_K^2}\right]^{1.5}}; \quad C_3 = 4(2^{2/3} - 1) \quad (9)$$

e) Pseudo-Voigt (pV) y Thompson-Cox-Hastings (TCH):

$$f_{pV} = \eta L + (1 - \eta) \cdot G \quad (10)$$

donde el parámetro de mezcla η puede ser ajustado mediante una función lineal de 2θ .

d) Pearson VII:

$$\frac{C_2}{H_K} \left[1 + \frac{4(2^{1/m}-1)(2\theta_i-2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-m} \quad (11)$$

donde m puede ser ajustado como una función de 2θ mediante:

$$m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2} \quad (12)$$

donde los parámetros a refinar son NA , NB y NC .

El modelo pseudo-Voigt está dado por una combinación lineal de las funciones de Gauss y Lorentz. η define cuán Gaussiana o Lorentziana es la forma de los picos. El modelo de Thompson-Cox-Hastings es una variable del pseudo-Voigt. La diferencia radica en la selección de cuáles parámetros se refinan y cuáles se calculan basándose en las magnitudes refinadas. En general se tienen cuatro parámetros interrelacionados: el parámetro de forma (η), el ensanchamiento total de los picos (H) y los ensanchamientos parciales de las componentes Gaussiana (H_G) y Lorentziana (H_L). En el modelo pV se refinan (η , H) y se calculan (H_G , H_L) = $f(\eta$, H). De manera inversa, en TCH se refinan (H_G , H_L) y se calculan (η , H) = $f^{-1}(H_G$, $H_L)$. Las fórmulas del modelo pV son:

$$\eta = N_A + N_B 2\theta \quad (13)$$

$$H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + \frac{I_G}{\cos^2\theta} \quad (14)$$

$$\frac{H_G}{H} = (1 - 0,74417\eta - 0,24781\eta^2 - 0,00810\eta^3)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

$$\frac{H_L}{H} = (0,72928\eta + 0,19289\eta^2 - 0,07783\eta^3)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

El parámetro η se refina a través de N_A y N_B . El ensanchamiento total H se determina a través del refinamiento de las magnitudes U , V , W (indicadoras del ensanchamiento instrumental) e I_G (característica del ensanchamiento por tamaño pequeño de cristalito). Las fórmulas (15) y (16) determinan H_G y H_L en función de η y H . Las fórmulas del modelo TCH se muestran en las ecuaciones 17-20:

$$H_G^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + \frac{I_G}{\cos^2\theta} \quad (17)$$

$$H_L = X \tan\theta + \frac{Y}{\cos\theta} \quad (18)$$

$$H = (H_G^5 + AH_G^4H_L + BH_G^3H_L^2 + CH_G^2H_L^3 + DH_GH_L^4 + H_L^5)^{\frac{1}{3}} \quad (19)$$

con: A=2,9269 B=2,42843 C=4,47263 D=0,07842

$$\eta = 1,36603q - 0,47719\eta^2 + 0,1116q^3 \quad ; \quad q = \frac{H_L}{H} \quad (20)$$

El ensanchamiento Gaussiano, H_G , responde al mismo formalismo (ecuación 17) que el ensanchamiento total del modelo pV (ecuación 10). Los términos X e Y en la fórmula para H_L (ecuación 18) representan respectivamente las contribuciones de microdeformaciones (strain) y tamaño de cristalito al ensanchamiento Lorentziano de los picos. A través del refinamiento de X e Y es posible estimar las mencionadas características en una muestra dada. Un efecto que produce cambios apreciables en las intensidades es la distribución no aleatoria de las orientaciones en un agregado policristalino, es decir la textura. Para el tratamiento de este efecto el propio Rietveld introdujo un formalismo simple y posteriormente March-Dollase (6) propuso un algoritmo más completo. Las fórmulas respectivas son mostradas en las ecuaciones 21 y 22,

$$P_K = G_2 + (1 - G_2)\exp(-G_1\alpha_k^2) \quad (21)$$

$$P_K = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha_k + \left(\frac{1}{G_1} \right) \operatorname{sen}^2 \alpha_k \right)^{\frac{3}{2}} \quad (22)$$

donde α_k es el ángulo entre la normal a la familia de planos k y la normal a la familia con orientación preferida y G_1 y G_2 son parámetros refinables. En el modelo de Rietveld la no existencia de textura se expresa poniendo $G_1 = 0$; en la fórmula de March-Dollase esta condición se traduce a $G_1 = 1$.

En el caso de una mezcla de fases, los factores de escala se ajustan según la abundancia relativa de cada fase. El refinamiento de los factores de escala conduce a la determinación de las fracciones en peso W_k (análisis cuantitativo de fases) mediante el uso de la ecuación 23:

$$W_k = \frac{s_j Z_j M_j V_j / t_j}{\sum_i (s_j Z_j M_j V_j / t_j)} \quad (23)$$

s_j son los factores de escala; Z_j es el número de moléculas por celda elemental; M_j es la masa molecular; V_j es el volumen de la celda unidad y t_j es el *factor de Brindley* para el contraste de absorción. Este factor (distinto de la unidad) viene tabulado y es importante si los tamaños de partícula no son lo suficientemente pequeños.

Factores de acuerdo

Una manera de seguir el ajuste de un refinamiento de Rietveld puede ser numéricamente, en términos de índices de acuerdo o valores R . El valor R_{wp} ("del patrón pesado") se define como se muestra en la ecuación 24,

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i W_i (y_i - y_{cal})^2}{\sum_i W_i (y_i)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

La expresión en el numerador es el valor que es minimizado durante un refinamiento Rietveld. Idealmente, el valor final R_{wp} debería aproximarse al valor de R estadísticamente esperado, R_e , donde

$$R_e = \left[\frac{(N-M)}{\sum_i^N w_i y(2\theta_i)_{obs}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

N es el número de puntos medidos en el patrón y M la cantidad de parámetros refinados. R_e refleja la calidad de los datos. La relación entre estos dos parámetros se define como el parámetro S comúnmente llamado “bondad de ajuste” (ver ecuación 25), y debería aproximarse a 1.

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (26)$$

Un valor de S en el entorno de 1,3 ó menor se considera satisfactorio. De manera similar, el valor de R de Bragg, R_B ,

$$R_B = \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}(obs) - I_{hkl}(calc)|}{\sum_{hkl} |I_{hkl}(obs)|} \quad (28)$$

donde $I_{hkl} = mF_{hkl}^2$ (m = multiplicidad), o su equivalente ponderado puede usarse para monitorear el mejoramiento del modelo estructural. Los valores de R son indicadores útiles para la evaluación del refinamiento, especialmente en el caso de pequeños mejoramientos del modelo, pero no deberían ser sobre interpretados.

Otro parámetro que indica la calidad del ajuste es el χ^2 . Este es el más utilizado durante este trabajo de tesis y se obtiene a partir de,

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_e} \right]^2 \quad (29)$$

Para juzgar la calidad de un refinamiento de Rietveld debe considerarse (i) el ajuste del diagrama calculado a los datos observados y (ii) el sentido químico del modelo estructural. El primero puede evaluarse sobre el perfil final y el último sobre un examen cuidadoso de los parámetros atómicos finales: las distancias interatómicas deben ser razonables, los ángulos de enlace sensibles y los parámetros consistentes con la composición química del material. El refinamiento de una estructura utilizando el método Rietveld es una técnica poderosa para obtener detalles estructurales a partir de datos de difracción de polvos.

El programa de Método de Rietveld utilizado en esta tesis fue GSAS- EXPGUI– General Structure Analysis System – Autores: A. C. Larson A. C. y R. B. Von Dreele (7, 8).

BIBLIOGRAFÍA

1. L. Fuentes, *Sociedad Mexicana de Cristalografía, Cd. México,(2002, re-ediciones 2004, 2006).*
2. L. McCusker, R. Von Dreele, D. Cox, D. Louer, P. Scardi, *Journal of Applied Crystallography* **32**, 36 (1999).
3. H. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65 (1969).
4. F. Izumi, R. Young, *by RA Young, Oxford University Press, Oxford, 236* (1993).
5. G. Caglioti, A. t. Paoletti, F. Ricci, *Nuclear Instruments* **3**, 223 (1958).
6. W. Dollase, *Journal of Applied Crystallography* **19**, 267 (1986).
7. B. H. Toby, *Journal of Applied Crystallography* **34**, 210 (2001).
8. A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *General Structure Analysis System. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico, (1994).*

PRODUCTIVIDAD

ARTICULOS EN REVISTAS CIENTIFICAS

- “Structural and hyperfine properties of Mn and Co-incorporated akaganeites”. Autores: **Ana E. Tufo**, K. E. García, C. A. Barrero y Elsa E. Sileo. Revista Hyperfine Interactions. 13 de febrero de 2013. Ms. Ref. No.: HYPE-S-12-00312. En prensa.
- “Structural properties and hyperfine characterization of Sn-substituted goethites”. Autores: Ana L. Larralde, Cintia Ramos, Bibiana Arcondo, **Ana E. Tufo**, Celia Saragovi y Elsa Sileo. Materials Chemistry and Physics, volume 133, issues2-3, 16 April 2012, Pages 735-740.
- “Release of metals from Cr-Goethites under acidic and reductive conditions: effect of aging and composition”. Autores: **Ana E. Tufo**, Elsa E. Sileo and Pedro J. Morando. Applied Clay Science, volume 58, April 2012, Pages 88-95.
- “XAFS studies of the arsenate adsorption onto substituted goethites”. Autores: **Tufo, A.E**, Hein, L., Rueda, E.H., and E. E. Sileo. Activity Report 2009, Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS). Año: 2010.

CAPÍTULOS DE LIBRO

- Libro: CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL UN ENFOQUE INTEGRADOR. ISBN 978-987-28123-2-4. Medio de divulgación: DVD. Editorial: Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias, Buenos Aires – Argentina, 2012. Capítulo: Producción y Ambiente / Residuos Sólidos y Efluentes (RSE). Páginas: 591-596. Título: “Óxidos de Hierro Multisustituidos para Uso en Tecnologías de Remediación: Obtención y caracterización de

goetitas con Incorporación Simultanea de Al, Co y Mn”. Autores: Maria C. Zenobi, **Ana E. Tufo**, Elsa E. Sileo y Mariana Álvarez.

- Libro: CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL UN ENFOQUE INTEGRADOR. SBN 978-987-28123-2-4. Medio de divulgación: DVD. Editorial: Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias, Buenos Aires – Argentina, 2012. Capitulo: Dimensiones Sociopolíticas / Problemática del Arsénico (PAs). Paginas: 1022-1027. Titulo: “Adsorción de Arsénico (V) sobre goetitas sustituidas con aluminio”. Autores: **Tufo Ana E.**, dos Santos Afonso María y Sileo Elsa E.

ARTÍCULOS PUBLICADOS EN CONGRESOS CON REFERATOS

- “Óxidos de Hierro Multisustituidos para Uso en Tecnologías de Remediación: Obtención y caracterización de goetitas con Incorporación Simultanea de Al, Co y Mn”. Autores: Maria C. Zenobi, **Ana E. Tufo**, Elsa E. Sileo y Mariana Álvarez. Exposición oral por **Ana E. Tufo**, en el congreso Argentina y Ambiente I Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental. 28 mayo al 1 junio de 2012, Mar del Plata, Bs. As., Argentina.
- “Adsorción de Arsénico (V) sobre goetitas sustituidas con aluminio”. Autores: **Tufo Ana E.**, dos Santos Afonso María y Sileo Elsa E. Exposición oral por **Ana E. Tufo**, en el congreso Argentina y Ambiente I Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental 28 Mayo al 1 Junio de 2012, Mar del Plata, Bs. As., Argentina.

PRESENTACIONES A CONGRESOS CON REFERATOS

- “Adsorción de As(V) sobre goetitas mono-, di- y tri- sustituidas con Co, Mn, y Al”. Autores: **Ana E. Tufo**, Maria C. Zenobi, Mariana Alvarez, Maria S. Olivera, Elsa E. Sileo. XVIII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. 9 al 12 de abril de 2013, Rosario, Santa Fe, Argentina.
- “Efecto del pH en la adsorción de As(V) sobre goetitas dopadas con Sn”. Autores: Ana L. Larralde, **Ana E. Tufo**, Elsa E. Sileo. XVIII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. 9 al 12 de abril de 2013, Rosario, Santa Fe, Argentina. **Primer premio al Mejor Trabajo en la Sección Química de Superficies e Interfaces (Adsorción, Catálisis).**
- XIII Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect LACAME 2012 And International School on Recent Advances in Mössbauer Spectroscopy. “Hyperfine parameters of Co- and Mn- akaganeite”. Autores: K.E. Garcia, **A. E. Tufo**, E. E. Sileo, C. Aristizabal, C. A. Barrero. Modalidad Poster. 11 al 16 de noviembre de 2012, Medellin, Colombia.
- “Efecto de la cristalinidad y del área superficial sobre las propiedades de adsorción de goetitas sustituidas con Sn (IV)”. Autores: Ana L. Larralde, **Ana E. Tufo** y Elsa E. Sileo. VIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía Argentina. 31 de octubre al 2 de noviembre de 2012. Santa Fe, Argentina.
- “Adsorción de arsénico (V) sobre goetitas sustituidas con aluminio”. Autores: **A.E. Tufo**, E.E., Maria dos Santos Afonso y E.E. Sileo. Congreso de Ciencias Ambientales – COPIME 2011. 5 al 7 de octubre de 2011, Ciudad de Buenos Aires, Argentina.
- “Caracterización de nanopartículas de magnetita con potencial uso en la adsorción de arsénico (V) en fuentes de agua”. Autores: Urquijo, J.P., García, K.E., **Tufo, A. E.**, Sileo, E.E., y Morales, A. L. XVII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica.

“Punto de encuentro de la Física, la Química y la Biología”. 3 al 6 de mayo de 2011, Córdoba, Argentina.

- “Effects of Co, Al, Mn and urea on hyperfine parameters of akaganeite”. Autores: Karen E. García, **Ana E. Tufo**, Elsa E. Sileo, César A. Barrero. XVII ENCONTRO JACQUES DANON ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER. 15 al 18 de noviembre de 2011. Ponta Grossa, Brasil.
- “Improving the adsorption of arsenic (V) by akaganeite nanoparticles”. Autores: K.E. García, **A.E. Tufo**, E.E. Sileo, and C.A. Barrero. XII Latin American Conference of the Application of the Mössbauer Effect (LACAME 2010). 7 al 12 de noviembre de 2010, Lima, Peru.
- “Adsorción de Arsénico (V) sobre akaganeítas y goetitas modificadas con Aluminio”. Autores: **Ana E. Tufo**, Karen García Tellez y Elsa E. Sileo. III Congreso Argentino de la Sociedad de Toxicología y Química Ambiental (SETAC). 12 al 14 de mayo de 2010, Santa Fe-Argentina.
- “Mecanismos de movilización de contaminantes en suelos I: Disolución de Goetitas sustituidas con cromo”. Autores: **Ana E. Tufo**, Elsa E. Sileo y Pedro J. Morando. XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. 18 al 21 de mayo 2009, Salta-Argentina.

ESTADIAS EN EL EXTERIOR

- Estadia en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en la línea de XAS (D04B - XAFS1-10784) durante en el 01 al 04 de marzo de 2011 bajo el proyecto: ***“Xafs studies of the arsenate adsorption onto diaspore and Mn, Al substituted oxides”***.

- Estada en la Universidad de Antioquia, Medelln en el Laboratorio de Ffsica del Sólido durante enero y febrero de 2011 bajo el proyecto ***“Sntesis y uso de la Akaganeita como adsorbente del Arsénico y otros metales pesados”*** .Perteneiente al programa de Cooperación Científico-Tecnológico entre el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de la República Argentina (MINCYT) y el Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y Tecnología “Francisco José de Caldas” (COLCIENCIAS).
- Estada en la Universidad de Antioquia, Medelln en el Laboratorio de Ffsica del Sólido durante octubre y Noviembre 2009 bajo el proyecto ***“Sntesis y uso de la Akaganeita como adsorbente del Arsénico y otros metales pesados”*** .Perteneiente al programa de Cooperación Científico-Tecnológico entre el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de la República Argentina (MINCYT) y el Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y Tecnología “Francisco José de Caldas” (COLCIENCIAS).
- Estada en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en la línea de XAS (D04B - XAFS1-8291/08) durante en el 16 al 20 de marzo de 2009 bajo el proyecto ***“Xafs studies of the arsenate adsorption onto substituted goethites”***.

PARTICIPACIÓN EN PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

- Proyecto: ***“As(V) adsorption onto Al-goethites and diaspore (AlOOH)”***. Proyecto ***aceptado aguardando para su ejecución*** XAFS1 – 15222 Línea de XAS Institución: Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón. LNLS. Campañas S.P. Cargo: Integrante.
- Proyecto: ***“Xafs studies of the arsenate adsorption onto diaspore and Mn, Al substituted oxides”***. D04B - XAFS1-10784, Línea de XAS Institución: Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón. LNLS. Campañas S.P. Periodo: 01-04 Marzo 2011. Asignado: \$5.000 Cargo: Integrante.

- Proyecto: ***“Oxo- hidróxidos puros y sustituidos para tecnologías de remediación. Propiedades de materiales micro- y nanoparticulados”***. Subsidio ANPCyT, PICT-2008-0780, Tecnología del Medio Ambiente, asignado \$ 242.300. Cargo: Integrante.
- Proyecto: ***“Comportamiento de (Hidr)óxidos de Fe y Al en la movilidad y retención de metales pesados en suelos y acuíferos. Diseño de óxidos modificados para aplicaciones en tecnologías de remediación”***, ANPCyT, PICT 2005-32469 (asignado \$242.961), en ejecución. Cargo: Becario de doctorado.
- Proyecto: ***“Síntesis y uso de la Akaganeíta como adsorbente del Arsénico y otros metales pesados”*** Programa de Cooperación Científico-Tecnológico entre el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de la República Argentina (MINCYT) y el Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y Tecnología “Francisco José de Caldas” (COLCIENCIAS). Código CO/08/15. Desde 03/03/2009-02/03/2011, en ejecución. Asignado: \$20.000 Cargo: integrante. Asistí a la primera y segunda misión: Octubre- Noviembre 2009 y Enero-Febrero 2011.
- Proyecto: ***“Xafs studies of the arsenate adsorption onto substituted goethites”***. D04B - XAFS1-8291/08, Línea de XAS Institución: Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón. LNLS. Campiñas S.P. Periodo: 16-20 Marzo 2009. Asignado: \$5.000 Cargo: Integrante.