

## CAPÍTULO 3

# Modelado de la especiación química de cationes en aguas superficiales

*Andrés Porta*

*Resumen: A partir de cuantificar las distintas interacciones específicas entre contaminantes y las matrices ambientales, mediante constantes de estado estacionario o pseudo equilibrio, es posible parametrizar las especies formadas. Estas especies definen las propiedades finales de los contaminantes respecto a distintos fenómenos, por ejemplo, en caso de los metales su biodisponibilidad. En tal sentido modelos como el MINTEQ resultan de gran utilidad para describir dichas propiedades y definir los impactos posibles de su presencia en el ambiente, y por lo tanto definir límites de regulación. En este capítulo se desarrollan las bases de modelos desarrollados para iones metálicos y se brindan ejemplos de aplicación.*

## Metales en los ambientes acuáticos

El incremento de la concentración de metales en los ambientes acuáticos se asocia a muy diversas actividades antropogénicas, sea por descargas desde fuentes puntuales, como efluentes mineros o plantas de tratamiento de aguas residuales, o bien desde fuentes difusas. Las relaciones entre las fuentes, la exposición de la población y la posible toxicidad de los metales son complejas y varían según los metales, las características del sitio y los diferentes organismos. Si bien muchos metales son esenciales en pequeñas cantidades para el funcionamiento normal de los organismos acuáticos (micronutrientes), incluso éstos suelen ser tóxicos si sus concentraciones exceden ciertos niveles (Luoma & Rainbow, 2008; Väänänen *et al.*, 2018; Garman *et al.*, 2020).

|   |                                       |
|---|---------------------------------------|
| Metales pesados que son micronutrientes esenciales (unos pocos mg o µg/día) | As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, V, Zn |
| Otros micronutrientes esenciales  | F, I, Si                              |
| Macronutrientes (100 mg o más por día)                                      | Ca, Cl, Mg, P, K, Na, S               |
| Metales pesados no esenciales   | Be, Cd, Hg, (Ni), Pb, Sb, (Sn), Ti    |

Tabla 3.1. Micronutrientes y macronutrientes para el óptimo funcionamiento de los organismos vivos

Muchos estudios evidencian como la concentración total de un metal correlaciona, e incluso frecuentemente de modo significativo, con los efectos biológicos observados, pero esto suele depender del diseño del estudio, como ocurre en la comparación de sitios muy contaminados con otros ligeramente contaminados. Por otro lado, dado que generalmente las concentraciones totales de metales en los sedimentos pueden ser varios órdenes de magnitud superiores a las presentes en la fracción acuosa en contacto, cambios muy pequeños en el intercambio de metales desde el sedimento hacia las aguas suprayacentes pueden ejercer efectos biológicos significativos (Luoma & Rainbow, 2008; Väänänen *et al.*, 2018).

Sin embargo, desde hace varias décadas se reconoce que en los ecosistemas acuáticos los metales se distribuyen entre la biota, el agua, las partículas en suspensión, el agua intersticial y la fase sólida de los sedimentos, en función de las propiedades fisicoquímicas de los distintos iones metálicos y las fases mencionadas. Y lograr predecir qué fracción de la concentración total de metales está asociada a cada fase es un desafío, ya que los metales se complejan y/o adsorben en diversos grados con diversas entidades, y por lo tanto sus propiedades, y en particular su toxicidad, cambia rápidamente con las distintas asociaciones (especies) que estos iones metálicos logren conformar. Se define entonces como especiación, al conjunto de las diversas especies químicas en equilibrio, conformadas en estas circunstancias (Luoma & Rainbow, 2008; Väänänen *et al.*, 2018; Garman *et al.*, 2020).

En este contexto, en la evaluación de la toxicidad de los metales, conocer su biodisponibilidad, es decir cuánto de ese metal puede ser incorporado por los organismos, y de ese modo interferir en su metabolismo, resulta decisivo, ya que la fracción de metal biodisponible (principalmente cationes metálicos, pero también especies aniónicas y neutras) representa la fracción de metal tóxico (van Leeuwen *et al.*, 2005; Mebane *et al.*, 2020). La biodisponibilidad de los metales es un fenómeno complejo, controlado por muchos procesos. Varios factores, incluidos el pH, el contenido de carbono orgánico, la dureza del agua, la alcalinidad, el oxígeno disuelto y los sulfuros, influyen en la especiación y biodisponibilidad de los metales (Luoma & Rainbow, 2008; van Leeuwen *et al.*, 2005; Garman *et al.*, 2020).

Se han desarrollado muchos métodos y modelos químicos para la evaluación de la biodisponibilidad de metales específicos del sitio en aguas y sedimentos, incluidos métodos de extracción

secuencial, muestreadores pasivos y modelos de ligandos bióticos (BLM) (Paquini *et al.*, 2002; van Leeuwen *et al.*, 2005; Mebane *et al.*, 2020).

Asimismo, se reconocen diversos mecanismos naturales para regular la biodisponibilidad. En los sistemas acuáticos son aquellos que definen la especiación, tales como la asociación de los iones metálicos con aniones inorgánicos (simples y agrupados, incluyendo fases minerales) y orgánicos, en particular con las sustancias húmicas (componentes mayoritarios de la materia orgánica disuelta o MOD), y la interacciones con sólidos en suspensión, sedimento y suelo. Por otro lado, en los organismos también actúan este tipo de mecanismos, sea a nivel intracelular (metalotioneínas y fitoquelatinas, fracciones lisosomales), o extracelular, como ocurre con ciertos mucopolisacáridos exudados, o bien la presencia de sitios extracelulares ricos en grupos –SH (Cobbet & Goldsbrough, 2002; Changa *et al.*, 2008).

## Especiación y biodisponibilidad

La especiación de un metal en solución modifica sus propiedades. Al respecto, la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) presenta dos definiciones relevantes (Templeton *et al.*, 2000):

*Especie química*: forma específica de un elemento definido por su composición isotópica, su estado de oxidación y/o estructura compleja o molecular.

*Análisis de especiación*: actividades de análisis de identificación y/o determinación de una o más especies químicas en una muestra.

Un claro ejemplo, lo presenta el hierro. Mientras que el Fe (II) es soluble en soluciones acuosas naturales, el Fe (III) es prácticamente insoluble, como se ilustra en la figura 3.1. En este caso, el pH es decisivo, incluso considerando la presencia de otros ligandos como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$

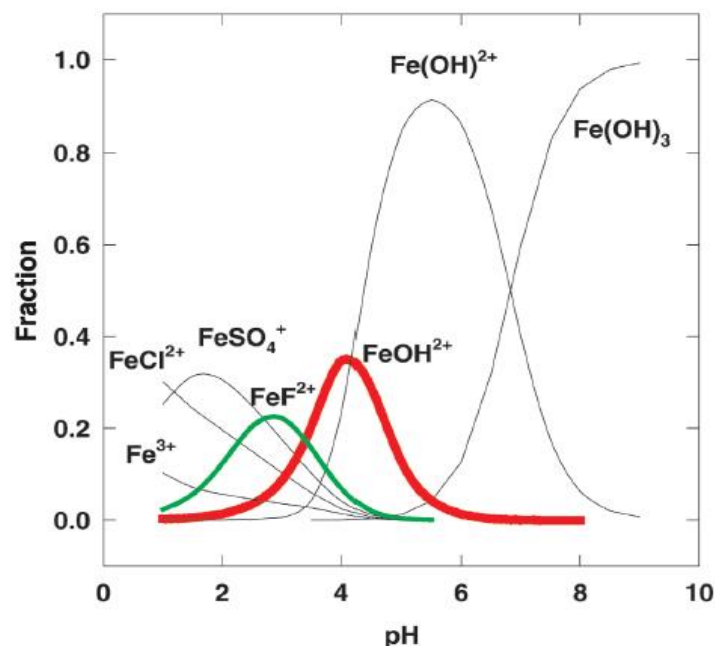


Figura 3.1 Especiación del Fe (III) en función del pH a 25°C.

En la figura 3.2 a se puede observar cómo se modifica la solubilidad de varios iones metálicos con el pH y el Eh (potencial redox), en ausencia de grupos sulfhídrico (-SH) en fase disuelta o sólida. Incluso, es para destacar la importancia de los principales aniones inorgánicos en la solubilidad de los iones metálicos, es decir como los principales minerales controlan la solubilidad de los metales pesados debido a sus respectivos Kps (ver figura 3.2b).

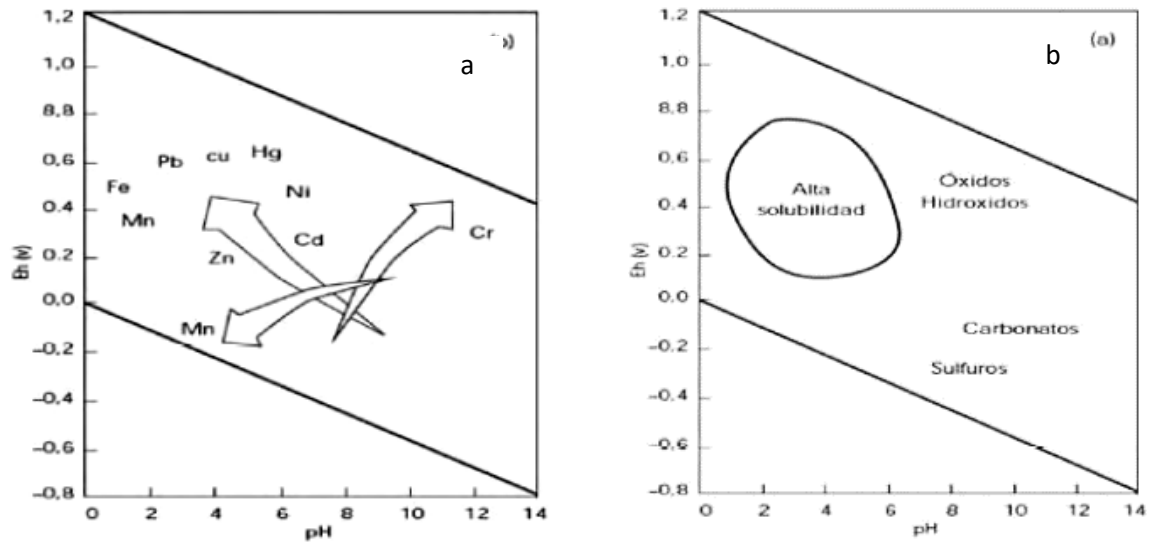


Figura 3.2. a) Solubilidad de varios metales en función de pH y Eh (potencial redox) b) influencia de los minerales en la solubilidad de los metales (modificada de 20)

Los estudios de especiación química requieren por lo tanto el estudio de la asociación de iones con especies disueltas y fase sólida. En tal sentido se analizan las formas acuosas predominantes (en equilibrio), tales como los iones metálicos adsorbidos a partículas (retenido en poro 0.45 mm); iones libres hidratados; complejos inorgánicos simples; complejos orgánicos simples; complejos inorgánicos estables; complejos orgánicos estables; iones adsorbidos por coloides inorgánicos; iones adsorbidos por coloides orgánicos (ver tabla 3.2). También se estudia la distribución geoquímica de especies que predominan en los sedimentos. Con esta información se modela la especiación en función de los equilibrios químicos y del pH, considerando las distintas especies disueltas que los iones pueden formar, es decir, las especies iónicas y/o complejos disueltos que predominan (Sigg & Xue, 1994; Campbell, 1995; Paquin *et al.*, 2002; van Leeuwen *et al.*, 2005).

| Fase                | Clase  | Tamaño     |
|---------------------|--|------------|
| Disuelta            | <input type="checkbox"/> Complejos metálicos inorgánicos.<br><input type="checkbox"/> Complejos metálicos con pequeñas moléculas orgánicas.<br><input type="checkbox"/> Iones metálicos libres.  | 0-0.8 nm   |
| Coloidal            | <input type="checkbox"/> Metales asociados con especies orgánicas.<br><input type="checkbox"/> Coloides de óxido de hierro.  | 0.8-400 nm |
| Sólidos suspendidos | <input type="checkbox"/> Iones metálicos unidos a carbonatos.<br><input type="checkbox"/> Iones metálicos adsorbidos o unidos a oxohidróxidos de hierro y manganeso.<br><input type="checkbox"/> Iones metálicos acomplejados inorgánicamente.<br><input type="checkbox"/> Iones metálicos adsorbidos o contenidos en las redes de arcilla, arena y cieno. | >400 nm    |

Tabla 3.2. Clasificación de distintas especies que puede presentar un ion metálico en sistemas acuáticos.

Respecto a la especiación en el suelo, las distintas formas se relacionan de manera determinante con la adsorción de los iones metálicos a las superficies presentes en equilibrio con el agua intersticial presente. Las principales especies se presentan a continuación en la tabla 3.3 junto a su movilidad en esa matriz.

| Forma del metal en el suelo                                    | Movilidad-Disponibilidad relativa                    |
|--|--|
| Iones simples o complejos en solución                          | Fácil  |
| Cationes de cambio   | Media  |
| Metales quelatados por compuestos orgánicos                    | Menos disponibles                                    |
| Metales adsorbidos sobre partículas del suelo                  | Menos disponibles                                    |
| Compuestos metálicos precipitados sobre partículas del suelo   | Disponibles cuando se disuelve el compuesto          |
| Metales asociados o incorporados a una matriz biológica        | Disponibles cuando se descompone                     |
| Metal asociado o formando parte de la estructura de un mineral | Disponibles cuando se meteoriza /destruye el mineral |

Tabla 3.3. Principales especies predominantes de metales en el suelo y su respectiva movilidad.

En definitiva, puede plantearse un esquema simplificado integrador de estas interacciones descriptas, tal como se presenta en la figura 3.4.

### Especiación de metales en ambientes acuáticos

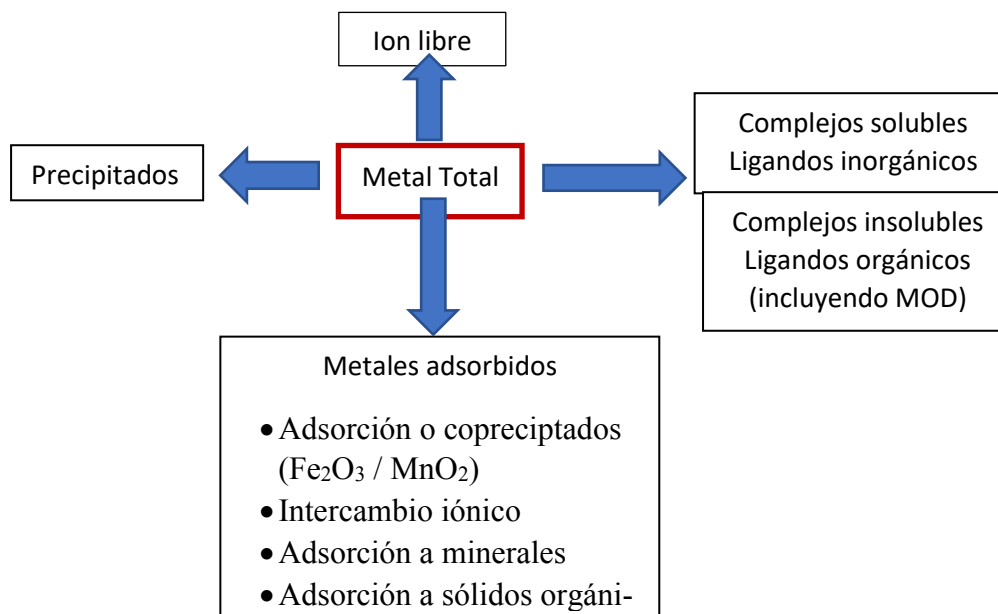


Figura 3.4. Esquema simplificado de las interacciones que definen la especiación de iones metálicos en ambientes acuáticos

En función de estas asociaciones descritas, el cálculo de la especiación de iones metálicos recurre al análisis de los posibles equilibrios de asociación entre éstos y los ligandos presentes, el pH, la solubilidad y el potencial redox; las interacciones de adsorción con la fase sólida presente, y la cinética de cada uno de estos procesos. Con estos datos se plantean las correspondientes ecuaciones, que son las bases para los distintos modelos desarrollados para el cálculo de la especiación de iones metálicos en sistemas acuáticos, y por consiguiente de su biodisponibilidad.

#### Modelos de especiación de metales

Uno de los primeros modelos para evaluar la biodisponibilidad de metales es el Modelo de actividad de iones libres (FIAM). FIAM establece que los efectos biológicos de los metales surgen de los iones metálicos libres, en lugar de la concentración total. Este modelo no considera la interacción entre los metales y la materia orgánica disuelta, situación crítica en los sistemas de agua dulce. Por otro lado, el modelo *Equilibrium Partitioning* (EqP) caracteriza la biodisponibilidad del metal en sedimentos basado en la distribución del metal entre el sedimento y el agua intersticial, considerando que las concentraciones químicas en el agua intersticial, los sedimentos y los organismos bentónicos se encuentran en un estado de equilibrio. La debilidad de estos modelos radica en suponer continua situación de equilibrio, cuando los sistemas ambientales son intrínsecamente procesos dinámicos (Campbell 1995; van Leeuwen *et al.*, 2005; Väänänen *et al.*, 2018).

En la actualidad existen varios modelos de equilibrio, informatizados, basados en la termodinámica para calcular la especiación de metales (p. ej., MINTQA2 y PHREEQC), incluyendo la materia orgánica disuelta como ligando relevante, considerando modelos de unión multisitio para

iones metálicos con ácidos húmicos y fúlvicos, entre los que se destacan los modelos WHAM (Windermere Humic Aqueous Model) y NICA-Donnan (Tipping, 1994; Koopal *et al.*, 2005).

### Modelos de biodisponibilidad de metales

La incorporación de la biodisponibilidad del metal como un factor clave para la toxicidad de los metales para los organismos acuáticos (Väänänen *et al.*, 2018; Garman *et al.*, 2020; Mebane *et al.*, 2020) se basa en una destacada cantidad de estudios experimentales que establecieron que la toxicidad podría variar considerablemente según la química del agua, con notable influencia de ciertos factores como la salinidad: pH, dureza (concentración de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ ), alcalinidad y MOD, como fue ya señalado. Hoy reconocemos que estos factores reflejan la competencia de los cationes naturales mayoritarios ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ) por la unión de cationes metálicos libres ( $\text{Me}^{n+}$ ) a ligandos presentes en los organismos y la complejación de estos iones  $\text{Me}^{n+}$  por aniones presentes en el agua ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , MOD). En ambos casos, se reduce la unión del metal a los ligandos presentes en el organismo, situación que ofrece protección (Playle *et al.*, 1993; Sigg & Xue, 1994; van Leeuwen *et al.*, 2005).

Pagenkopf (1983) presentó el primer modelo mecanicista, denominado Modelo de interacción de la superficie branquial (GSIM). Este reconoció que los metales podrían unirse a ligandos biológicos en las superficies respiratorias de los organismos expuestos, causando toxicidad. El GSIM postula que la toxicidad correlaciona con la concentración de los iones de metales libres ( $\text{Me}^{n+}$ ) y mediante la especiación de metales traza, su interacción con la superficie branquial y la inhibición competitiva, logró explicar el efecto protector de la dureza del agua. El modelo también reconoce que el pH y la alcalinidad influyen en la especiación de los metales y que los aniones inorgánicos podrían complejar los metales, disminuyendo su biodisponibilidad. A estas reacciones, incluidas las de las branquias, se les asignaron valores de constante de equilibrio condicional ( $\log K$ ) y se asumieron condiciones de estado estacionario, lo que permitió predecir la toxicidad a través del modelo de equilibrio. Más adelante, con los aportes de Playle y colaboradores (1993), Bergman y Dorward-King (1997), se fue perfeccionando el modelo. Finalmente, con la incorporación de los submodelos de interacción entre los metales y la MOD, y las publicaciones históricas de Paquin (2002) y Santore (2002), se logró establecer un marco técnico formal para el Modelo del ligando biótico (BLM) y demostrar su utilidad para predecir la toxicidad aguda de  $\text{Cu(I)}$  y  $\text{Ag(I)}$  para peces. En la actualidad se ha demostrado su gran potencia descriptiva y predictiva para la mayoría de los metales y sus efectos en los organismos acuáticos, fundamentalmente en exposición aguda, y en muchos casos exposición crónica (Väänänen *et al.*, 2018; Mebane *et al.*, 2020). Incluso, la US EPA ha incorporado al BLM como sistema de cálculo de la toxicidad con fines regulatorios (US EPA, 2016). En la figura 3.4 se presenta un esquema básico del BLM.

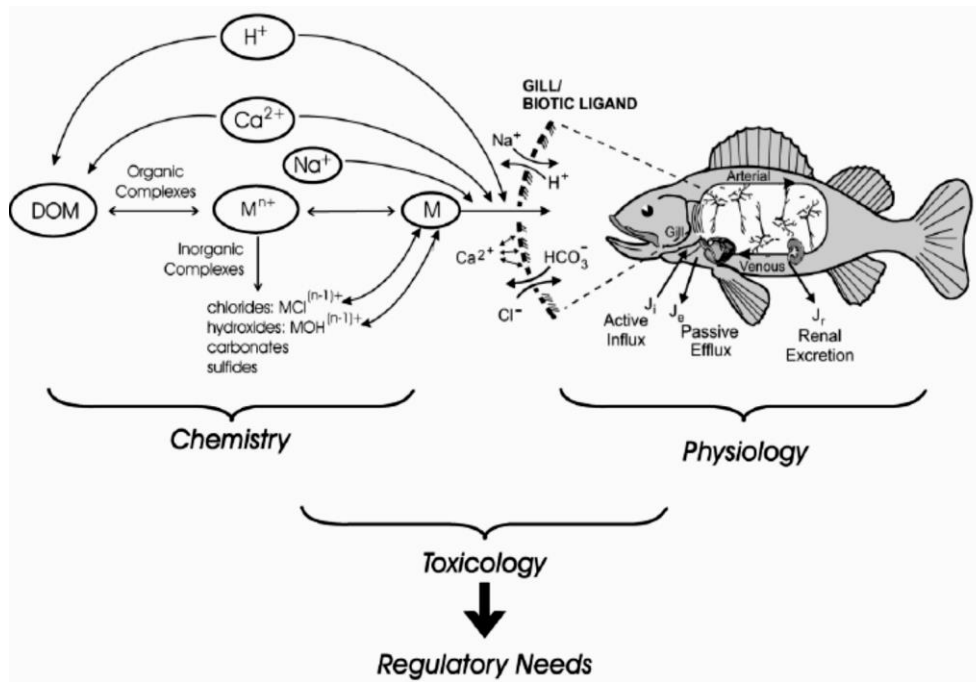


Figura 3.4. Representación de la influencia de la especiación y la biodisponibilidad en el efecto tóxico. (12)

## Cálculo de Especiación de Iones Metálicos en Sistemas Naturales

Como se indicó anteriormente en la actualidad existen varios modelos basados en equilibrios termodinámicos, que incluso incorporan la materia orgánica disuelta como ligando relevante, para calcular la especiación de metales en ambientes acuáticos. Entre ellos, el MINTEQA2 es uno de los más utilizados por las agencias de gestión ambiental, por su solidez conceptual, por su robustez demostrada por una gran variedad y cantidad de trabajos experimentales, porque funciona con los parámetros habituales en los estudios de calidad de agua, y además es de acceso libre. Por estas razones, presentamos con mayor detalle su estructura conceptual y funcional, que, por otro lado, son también representativas de los otros modelos vigentes.

### Modelo MinteQA2

El MINTEQA2 (<https://www.epa.gov/ceam/minteqa2-equilibrium-speciation-model>) es un modelo gratuito de equilibrio químico para el cálculo de especiación de metales, que permite calcular la distribución de masa en equilibrio entre especies disueltas, especies adsorbidas y múltiples fases sólidas en una variedad de condiciones, incluida una fase gaseosa con presiones parciales constantes y el potencial de óxido-reducción (ORP o Eh), para aguas naturales. Se utiliza un conjunto predefinido de componentes que incluye iones libres, complejos neutros y cargados, y combina ecuaciones completas de las reacciones de sorción y complejación, incluyendo la materia orgánica, con menús y opciones fáciles de usar para importar y exportar datos. El MINTEQA2 es un modelo desarrollado por la US EPA.



Para calcular la composición de equilibrio se requieren el análisis químico de la muestra para ser modelada, incluyendo concentraciones disueltas totales para los componentes de interés, además de otras mediciones invariantes que resulten relevantes para el sistema de interés, como pH, Eh, las presiones parciales de uno o más gases y las fases minerales presentes. También alguna de estas variables puede ser estimada por el sistema.

MINTEQA2 cuenta con una extensa base de datos termodinámicos, adecuada para resolver una amplia gama de problemas sin necesidad de constantes de equilibrio adicionales proporcionadas por el usuario. La base de datos estándar se puede modificar fácilmente si se encuentra incompleta o inadecuada para un problema en particular. La naturaleza empírica de los datos de adsorción de metales disponibles refleja el hecho que las fases adsorbentes naturales a menudo se presentan como mezclas de sustancias amorfas impuras que varían ampliamente en su comportamiento químico de un sitio a otro. Por esta razón, los datos de adsorción se dejan a discreción y al conocimiento específico del problema del usuario. Siete modelos de adsorción están disponibles en MINTEQA2 para coincidir con el tipo de datos disponibles para problemas específicos.

La Agencia Ambiental Norteamericana (US EPA) a través de su Centro de Modelado de Evaluación de la Exposición (CEAM) distribuye diversos modelos de simulación y software de base de datos (modelos multimediales), diseñados para cuantificar el movimiento y la concentración de contaminantes presentes tanto en aguas subterráneas como superficiales, y también considerando la cadena alimentaria, todos disponibles para su descarga. Entre estos modelos se encuentra el MINTEQA2 4.03, que operan bajo Windows. (<https://www.epa.gov/ceam/minteqa2-equilibrium-speciation-model>).

Otra versión de gran versatilidad y amigable con el usuario es la denominada **Visual MINTEQ** (<http://vminteq.lwr.kth.se/download/>), una aplicación de MINTEQA2 4.0 en Windows, de gran utilidad con fines académicos y de investigación, tiene el potencial de acelerar la gestión de los datos de entrada y de salida. Visual MINTEQ también incluye nuevas opciones para el modelado de adsorción. Puede calcular la especiación de distintos iones de interés ambiental utilizando la base de datos MINTEQA2, actualizada con los datos más recientes del NIST, alcanzando más de 3000 especies acuosas y 600 sólidos. Visual MINTEQ interactúa con Excel para la importación y exportación de datos. Su código, construido originalmente en el software MINTEQA2 de la US EPA, es mantenido por Jon Petter Gustafsson en el KTH Royal Institute of Technology (KTH, Suecia), desde 2000. Se ofrece un curso básico sobre el modelo y sus aplicaciones en internet: [https://www.youtube.com/channel/Uck0OcWbAM4eqwiiT\\_3ELNTg](https://www.youtube.com/channel/Uck0OcWbAM4eqwiiT_3ELNTg)

### Aplicación de MINTEQA2

La aplicación de MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991) en una determinada situación ambiental requiere cuatro pasos:

1. Plantear las preguntas con precisión, en función del conocimiento de la composición de equilibrio del sistema, y respetando las limitaciones inherentes a los datos específicos del sitio, tales como muestreo incompleto o sustancias analizadas.

2. Completar las pantallas de datos respetando los símbolos, unidades y los formatos en que está programado el sistema, para comprender e interpretar correctamente el sistema de ecuaciones.
3. Cumplimentar todos los pasos requeridos para lograr una adecuada resolución del problema matemático.
4. Interpretar la salida del modelo en términos de la problemática ambiental original.

El primer paso es crítico, requiere conocer los equilibrios y sus parámetros centrales, además de la configuración del modelo, para lo cual, el modelo cuenta con aplicaciones ilustrativas y ayudas. Además, está diseñado para llevar a cabo el paso dos, haciendo preguntas sobre el sistema químico a ser modelado y la construcción de las respuestas.

La tercera etapa se refiere a la ejecución real de MINTEQA2, y es prácticamente automática y no requiere del usuario una vez iniciada. Ocasionalmente, algunos problemas de cálculo pueden requerir ajustes en el archivo de entrada y volver a ejecutar el sistema. La etapa final consiste en el análisis de los datos de salida e interpretar su significado respecto al problema planteado.

Para utilizar MINTEQA2, se debe especificar la **composición química fundamental** y las **limitaciones para el sistema** de interés. Entre las opciones incluidas, se destacan los parámetros generales (fuerza iónica, temperatura, alcalinidad, etc.), la concentración de los componentes de interés, totales y disueltos (<0,45  $\mu\text{m}$ ), incluyendo iones mayoritarios (calcio, sodio, carbonatos y bicarbonatos, sulfatos, cloruros, etc.) y minoritarios; restricciones al equilibrio en cuanto al pH, el Eh (potencial redox, y pares redox), además de la composición y las propiedades de la fase sólida, de la fase gaseosa, y de la materia orgánica. Asimismo, debe definirse el modelo de interacción con la fase sólida, incluyendo los mecanismos y la cinética de adsorción y de solubilidad. Finalmente deben especificarse las especies que son excluidas del cálculo del equilibrio.

### Interacciones con fase sólida

El modelo proporciona siete modelos de interacción para los iones metálicos con la fase sólida, a seleccionar en función de la situación en estudio y los datos disponibles. Todos incluyen interacciones físicas y químicas para soluto superficial. En general, los equilibrios de adsorción son considerados de modo análogo a los de coordinación en solución, y se escriben como reacciones químicas, independientemente del mecanismo.

Los modelos más complejos que presentan una descripción más precisa y ajustada a la realidad incorporan un **término electrostático adicional**. En estos casos se considera básicamente que el coeficiente de actividad en la solución está compuesto de dos partes, la primera relacionada con interacciones normales ión-ión en la solución (ecuación de Debye-Hückel) y en segundo lugar una contribución de la fase sólida cargada, el potencial electrostático superficial presente ( $\psi_0$ ), que afecta decisivamente la actividad del ion en solución (Allison *et al.*, 1991; van Hal *et al.*, 1996). Este efecto es representado por el factor de Boltzmann:  $e^{-\psi_0 F/RT}$ .

### Modelo lineal de reparto

Queda definido por una constante  $K_d$ , con  $C_s = K_d C_d$ ;  $K_d = [AS] / \{A\} [S]$

Es el más simple de los modelos de sorción incluidos en MINTEQA2. Analiza la partición del ion entre la superficie y solución (disuelto), no requiere especificar concentración de sitios de sorción, que se supone ilimitada. Se supone que la sorción se lleva a cabo en sitios específicos, y que el aumento de la concentración de metal en solución ( $C_d$ ) redundará en un incremento proporcional de la cantidad absorbida ( $C_s$ ).  $A$  representa al metal en solución,  $AS$  al adsorbido,  $S$  una superficie con sitios en cantidad ilimitada (actividad unitaria).

En la segunda expresión, los corchetes indican concentración, las llaves actividad ( $\gamma C$ )

### Modelo de adsorción de Langmuir

Este modelo considera un modelo simplificado de la superficie de un sólido, que propone:

- La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción, todas son equivalentes y conforman una monocapa
- Sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición
- Su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (los iones adsorbidos no interactúan entre sí, no se considera efecto de carga).

Se trata de un proceso dinámico de adsorción que se puede plantear como:



$k_a$ : constante de velocidad para la adsorción;  $k_d$ : constante de velocidad para la desorción

Por otro lado, para expresar el grado de extensión de la adsorción se introduce la *fracción de recubrimiento*  $\theta$ , considerando que en cada posición sólo puede adsorberse una molécula:

$\theta$  = moléculas adsorbidas (posiciones ocupadas) / posiciones disponibles.

En un instante  $t$  se cumple que:

- fracción de posiciones de adsorción ocupadas =  $\theta = [A-S]$
- fracción de posiciones de adsorción libres =  $(1 - \theta)$

Y se puede estimar  $\theta$ , desde la concentración del ion en solución y  $K_{ads}$ :

$$K_{ads} = [A-S] / \{A\} [S]; K_{ads} = \theta / [A] (1 - \theta); \theta = K_{ads} \{A\} / 1 + K_{ads} \{A\}$$

### Modelo de adsorción de Freundlich

Aquí se asume que la oferta de sitios de sorción es ilimitada y no requiere especificación de concentración de sitios, es decir que la fracción de metales adsorbidos no se ve afectada por la oferta de sitios sin reaccionar. Sin embargo, en este modelo se da cuenta de la disminución de la fracción de metales absorbidos a medida que la concentración total del metal se incrementa, mediante un exponente en la expresión de la isoterma.

Se utiliza la expresión:  $K_{ads} = [A - S] / \{A\}^{\#} [S] \cong C_s / C_d^{\#}$

La isoterma de Freundlich es idéntica al modelo de lineal de reparto si # se hace igual a uno.

### Modelo de intercambio iónico

Se analiza el proceso que incluye el intercambio de iones de la solución con otros presentes en la superficie sólida. La afinidad relativa por la fase sólida es determinada por la actividad de la solución y las propiedades intrínsecas de los iones.

En MINTEQA2 se asume que el sitio en la superficie está ocupada inicialmente por un ion intercambiable que puede ser reemplazado por los iones presentes en la solución, según:



$M_1$  es el ion inicialmente presente en el sitio de intercambio SOH,  $M_2$  es el ion de reemplazo que se adsorberá y SOH- $M_1$  y SOH- $M_2$  son sitios superficiales ocupados por los respectivos iones.

Estas K adimensionales son llamadas a veces “coeficientes de selectividad”, se puede escribir en términos de concentraciones mediante la sustitución de la actividad de cada soluto en la ecuación, por el producto de la concentración y el coeficiente de actividad. Si  $M_1$  y  $M_2$  son de carga igual, los coeficientes de actividad se cancelan.

La estequiometría de reacción está relacionada con la carga de iones. Por ejemplo, un ion  $Ca^{2+}$  puede sustituir a dos iones  $Na^+$  y por lo tanto ocupan dos sitios. Los coeficientes de selectividad para la mayoría de los iones mayoritarios, tales como  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , se pueden derivar de la literatura, no es el caso de los metales traza. El suelo, el sedimento, la arcilla, o la materia orgánica también son caracterizados por una capacidad total de intercambio catiónico, CIC (mili equivalentes de iones intercambiables/g sólido).

### Modelos electrostáticos en MINTEQA2

Los cuatro modelos de adsorción discutidos anteriormente no consideran las influencias de las superficies cargadas en la solución y su interacción con los iones disueltos. Esto ocurre también con muchas partículas coloidales, con una carga superficial significativa. Los potenciales electrostáticos asociados con estas superficies se incorporan en los modelos de adsorción electrostática mediante la inclusión de términos específicos en las ecuaciones de acción de masas, que modifican las actividades de los iones que se acercan a las superficies cargadas, considerando el trabajo eléctrico necesario para penetrar la zona de potenciales electrostáticos ( $\Psi$ ) que se extienden alejándose de la superficie. Varios modelos dan cuenta de estos efectos, para analizarlos en detalle se puede recurrir a varios trabajos de referencia donde se los compara (Davies & Kent, 1990; Goldberg, 1995; van Hal *et al.*, 1996).

Sintéticamente, se describen a continuación las tres opciones de modelos de complejación de superficies proporcionadas en MINTEQA2: los modelos de capacitancia constante, de capa difusa y de triple capa. Estos tres modelos tratan la adsorción como una reacción de formación de complejos superficiales, gobernada por una ecuación de acción de masas, pero con los coeficientes de actividad tratados como términos de interacción electrostática. Cada uno de ellos

considera los potenciales electrostáticos en la superficie cargada con distintas estrategias, según las cargas presentes y los parámetros del modelo electrostático utilizado.

Los modelos disponibles en MINTEQA2 se desarrollaron a partir de estudios de reacciones superficiales en sistemas de óxidos amorfos de metales, sistemas de arcillas y materiales húmicos, e incluso en sistemas acuáticos enriquecidos con cationes metálicos. Fueron validados con datos de campo (Davies & Kent, 1990; Dzombak & Morel, 1990). Los tres modelos propuestos tratan las reacciones superficiales de  $H^+$ ,  $OH^-$  y los iones de metales traza como reacciones de complejación, análogas a la formación de complejos en solución.

En los tres modelos se supone que una carga ( $\sigma$ ) asociada con la superficie está equilibrada por una carga ( $\sigma_d$ ), asociada con una capa difusa de contraiones. Los iones adsorbidos definen el valor de  $\sigma$ , y determinan los gradientes de potencial eléctrico ( $\Psi$ ). De este modo gobiernan las distribuciones de contraiones en la capa difusa.

De acuerdo con el principio de electroneutralidad, estas cargas son tales que  $\sigma + \sigma_d = 0$ . Esta situación se representa en la figura 3.5.

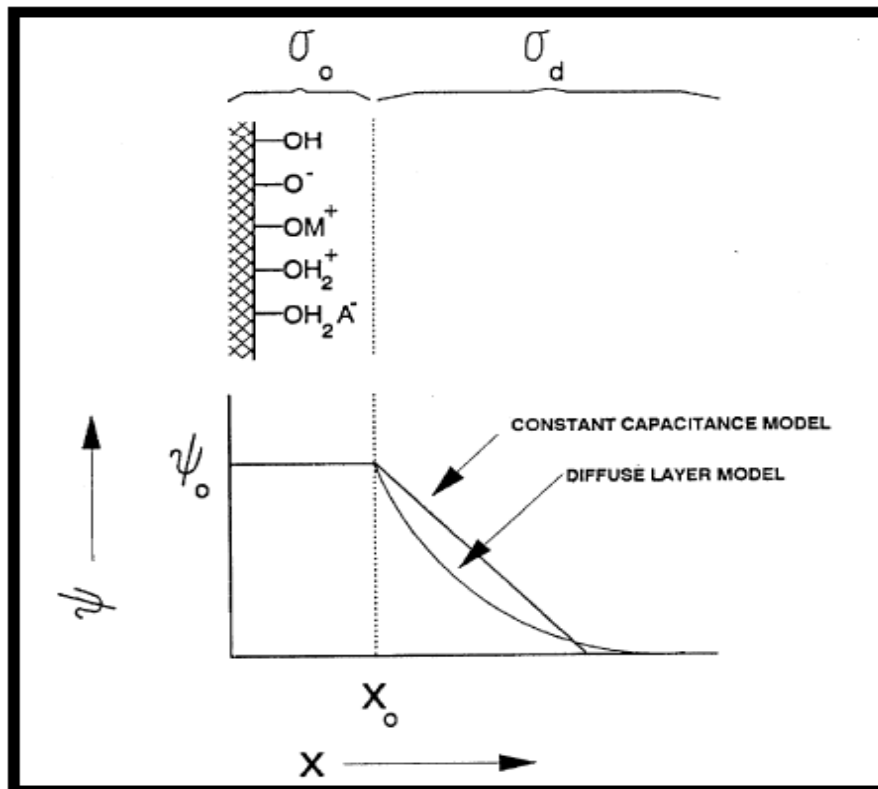


Figura 3.5. Representación esquemática de las relaciones de potencial / carga superficial utilizadas en los modelos de capa difusa y de capacitancia constante.

Sin embargo, en el **modelo de triple capa**, la carga neta debida a la adsorción es la suma de las cargas asociadas a dos planos de adsorción en lugar de uno. El más interno de los dos planos (el plano “o”) adsorbe específicamente  $H^+$  y  $OH^-$  y se caracteriza por la carga  $\sigma_o$ . El otro plano ( $\beta$ -plano) tiene carga  $\sigma_\beta$  resultante de la adsorción de otros iones. Entonces, para el modelo de

triple capa, la carga superficial neta está dada por  $\sigma = \sigma_o + \sigma_\beta$  y está balanceada por la carga en la capa difusa tal que  $\sigma + \sigma_d = 0$ . Esta situación se representa en la figura 3.6.

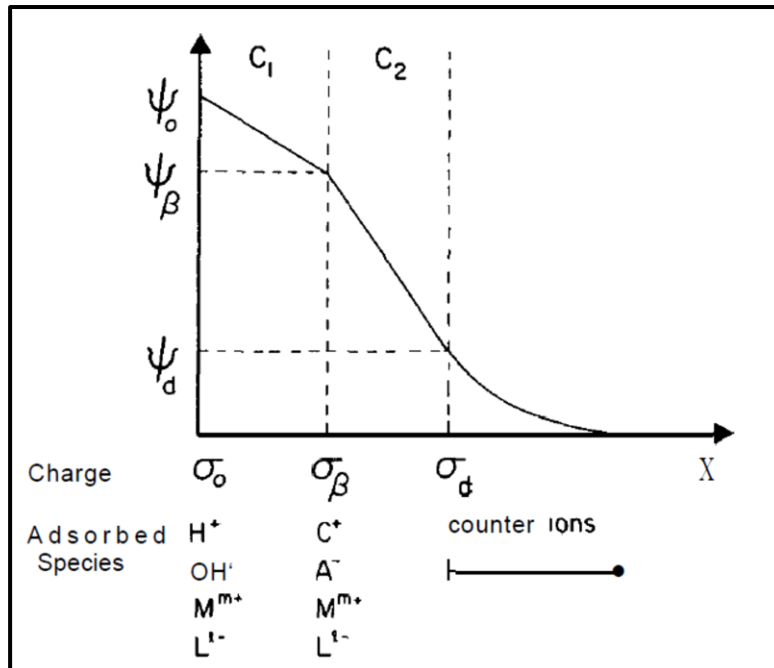


Figura 3.6. Representación esquemática de las relaciones de potencial / carga superficial utilizadas en el modelo de la triple capa.

Como se ha señalado, las actividades de los iones en solución y en particular de los cercanos a la superficie están influenciadas por  $\Psi$ . La diferencia de actividad entre los iones cercanos y los lejanos es el resultado del trabajo eléctrico requerido para mover los iones a través del gradiente de  $\Psi$  entre la superficie y el seno de la solución. El cambio de actividad entre estas zonas está relacionado con la carga iónica ( $z$ ) y  $\Psi$ , y se puede expresar mediante la expresión exponencial de Boltzmann:

$$\{X_s^z\} = \{X^z\} [e^{-\Psi F/RT}]^z$$

Con:

$z$  = carga del ion X;

$\{X_s^z\}$  = actividad del ion X con carga  $z$  cercano a la superficie (s);

$\{X^z\}$  = actividad del ion X con carga  $z$  en el seno de la solución;

$e^{-\Psi F/RT}$  = factor de Boltzmann;

F = constante de Faraday;

R = constante de gases ideales;

T = temperatura absoluta

Este algoritmo general es similar para los tres modelos electrostáticos. Los detalles específicos para cada modelo se analizan luego por separado. Como se mencionó anteriormente, para

los modelos de capacitancia constante y capa difusa, solo hay una capa o plano dentro del cual los iones adsorbidos específicamente definen la carga superficial  $\sigma$ . En consecuencia, ese plano se conoce comúnmente como el plano “o”, mientras que su carga superficial y su potencial se denotan  $\sigma_o$  y  $\Psi_o$ , respectivamente. Del mismo modo, se denominan  $\sigma_d$  y  $\Psi_d$  para sus contrapartes en la capa difusa.

Señalamos, sin embargo, que el plano “o” se define de manera diferente en el modelo de triple capa y los parámetros subíndices con “o” en ese modelo no deben considerarse equivalentes a los parámetros del plano “o” de los dos modelos anteriores. Además, con respecto a los modelos de capacitancia constante y capa difusa, podemos referirnos a  $\sigma_o$  y  $\Psi_o$  como carga “superficial” y potencial “superficial”. Esto no es cierto para el modelo de triple capa porque hay dos planos (“o” y “ $\beta$ ”) asociados con la superficie. Así, la carga al comienzo de la capa difusa se define en términos de  $\sigma_o + \sigma_\beta$ .

### Modelo de capacitancia constante

El modelo de adsorción por capacitancia constante emplea un término de capacidad en la representación del campo electrostático asociado con la superficie adsorbente (Goldberg, 1995). La capacidad (C) relaciona la densidad de carga superficial ( $\sigma_o$ ) con el potencial eléctrico superficial ( $\Psi_o$ ).

Con su único plano de carga, el modelo de capacitancia constante requiere una sola densidad de capacitancia expresada en faradios por metro cuadrado (faradios/m<sup>2</sup>). Los parámetros de entrada necesarios incluyen la concentración del adsorbente, su capacitancia (faradios/m<sup>2</sup>), su superficie específica (m<sup>2</sup>/g), y la concentración de los sitios de adsorción (moles /litro). Pueden ser definidas hasta dos tipos de sitios disponibles donde ocurren las reacciones. En la práctica, un valor óptimo se utiliza para la superficie de cada mineral particular, por ejemplo, para goethita: C=1.8 faradios/m<sup>2</sup> y para óxido de aluminio C=1.06 faradios/m<sup>2</sup>.

### Modelo de Capa Difusa

El MINTEQA2 incluye también reacciones de adsorción que se comportan de acuerdo con el modelo de doble capa difusa (Dzombak (1990)). Se plantea que la carga superficial  $\sigma_o$  cuenta con dos aportes, correspondientes a la capa interna y la capa externa. Se cuenta con bases de datos predefinidas de reacciones de sorción, por ejemplo, para óxido férrico hidratado y goethita para este modelo.

Se asumen tres condiciones básicas en este modelo:

- Los complejos de la superficie presentan una zona interna (inner-sphere) inerte, poco reactiva (enlaces covalentes o iónicos); y una zona externa (outer-sphere) conformada por pares iónicos
- Los complejos no superficiales o externos se forman con los iones presente en solución (electrolito de fondo) en la zona difusa.
- La superficie está representada por dos planos cargados: zona interna, conformada por los óxidos/hidróxidos (s) y zona externa (a)

En la figura 3.7 se representa esta distribución en los planos referidos

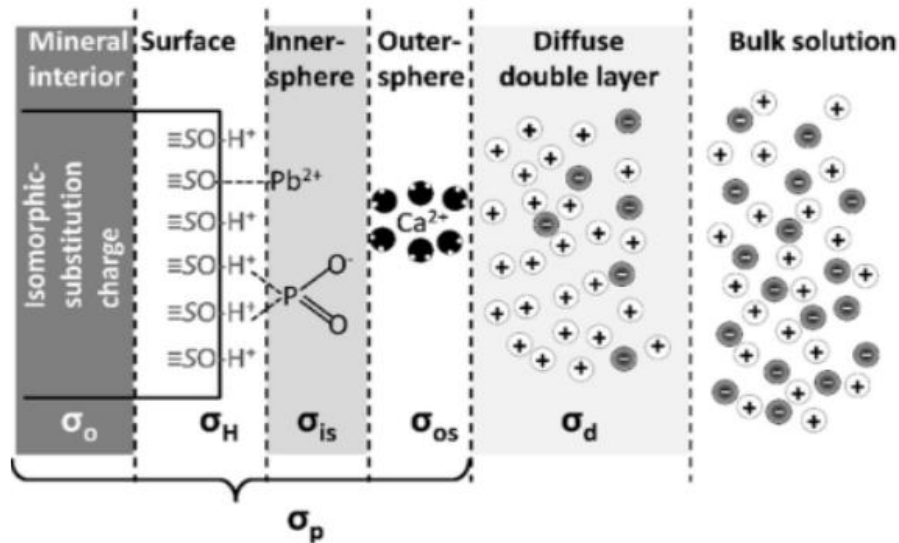


Figura 3.7. Representación de adsorción de iones como complejos de zona interna y externa en una superficie mineral. Los iones en la capa doble difusa están hidratados (no se muestran las moléculas de agua). Se muestran los componentes de la carga superficial  $\sigma_o$ , correspondiendo  $\sigma_H$  a los ligandos de superficie,  $\sigma_{is}$  a los complejos de zona interna y  $\sigma_{os}$  a los de zona externa. Se cumple que  $\sigma_o = \sigma_p = \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os}$ . La carga correspondiente a la capa difusa se representa por  $\sigma_d$ .

### Modelo de Triple Capa

El modelo de triple capa para la interfaz de óxido-solución fue desarrollado como una extensión del modelo de sitio de unión y modificado para incluir el centro de la esfera de complejos superficiales (Davies & Kent, 1990; Sverjensky, 2001).

Los supuestos del modelo de triple capa son:

- $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  forma complejos de superficie de esfera interna, o plano O
- Las reacciones de adsorción de iones forman complejos de superficie de esfera externa o de esfera interna, o plano  $\beta$
- Los complejos de superficie de esfera externa, plano d, son formado con iones del electrolito de fondo,
- La superficie queda representada por tres planos O,  $\beta$  y d, con cargas  $\sigma_o$ ,  $\sigma_\beta$  y  $\sigma_d$ , respectivamente.

El modelo propone que los protones y los hidróxidos se adsorben en el plano O, mientras que los iones metálicos del electrolito ( $\text{Me}^{n+}$ ) y el ligando ( $\text{L}^{n-}$ ) se adsorben en el plano  $\beta$ . La distancia más cercana de aproximación de los contraiones está definida por el plano d. Las tres capas de potencial están separadas por regiones intermedias dieléctricas, y se modelan como un capacitor de placas paralelas de capacitancias  $C_1$  y  $C_2$  (ver figura 3.8)



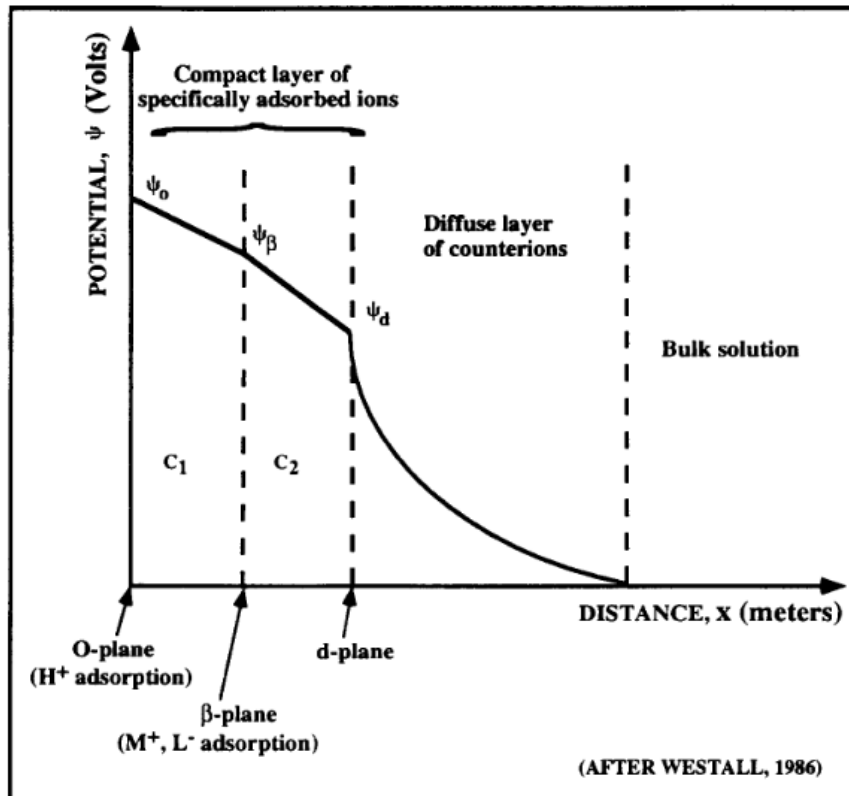


Figura 3.8. Representación del modelo de triple capa, que muestra para la interfaz fase sólida-solución tres planos 0,  $\beta$  y d.

## Bibliografía

- Allison J.D., DS. Brown, K.J. Novo-Gradac, 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. Environmental Modeling Community of Practice, US EPA. <https://www.epa.gov/ceam/minteqa2prodefa2-geographical-assessment-model-environmental-systems-version-30-users-manual>.
- Bergman, H.L., and E.J. Dorward-King, eds., 1997. Reassessment of Metals Criteria for Aquatic Life Protection: Priorities for Research and Implementation, Proceedings of the Pellston Workshop on Reassessment of Metals Criteria for Aquatic Life Protection, February 10-14, 1996, Pensacola, Florida, SETAC Press.
- Campbell, P.G.C., 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In: Tessier, A., Turner, D.R. (Eds.), Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. Wiley, Chichester, pp. 45–102
- Changa J.H., H. Hocheng, H.Y. Chang, A. Shih, 2008. Metal removal rate of Thiobacillus thiooxidans without pre-secreted metabolite. J. Materials Processing Technology, 201: 560–564. Doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.11.171
- Cobbet C., Goldsbrough P., 2002. Phytochelatin and Metallothioneins: Roles in Heavy Metal Detoxification and Homeostasis Annual Review of Plant Biology, 53:159-182. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.53.100301.135154>

- Davis J.A., Kent D.B., 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: Hochella Jr., M.F., White, A.F. (Eds.), *Mineral–Water Interface Geochemistry, Reviews in Mineralogy*, vol. 23. Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 177–260
- Dzombak D.A., F.M.M. Morel, 1990. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, NY, pp. 416. ISBN: 978-0-471-63731-8
- Garman E., J.S. Meyer, C.M. Bergeron, T.A. Blewett, W.H. Clements, M.C. Elias, K.J. Farley, F. Gissi, A.C. Ryan, 2020. Validation of Bioavailability-Based Toxicity Models for Metals. *Environ. Toxicol. Chem.*, 39(1): 101–117. doi:10.1002/etc.4563
- Goldberg S., 1995. Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium Models. In: *Chemical Equilibrium and Reaction Models*, Soil Science Society of America, Special Publication, 42, 75-95.
- Koopal L.K., Saito T., Pinheiro J.P., van Riemsdijk W.H., 2005. Ion binding to natural organic matter. General considerations and the NICA-Donnan model. *Colloids Surf. A: Physiochem. Eng. Asp.* 265 (1–3), 40–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.11.050>.
- Luoma S., Rainbow P., 2008. *Metal contamination in aquatic environments: science and lateral management*. Cambridge University Press, New York. ISBN : 9780521860574
- Mebane C.A., Chowdhury M.J., De Schamphelaere K.A.C. Lofts S., Paquin P.R., Santore R.C., Wood C.M., 2020. Metal Bioavailability Models: Current Status, Lessons Learned, Considerations for Regulatory Use, and the Path Forward. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 39(1): 60–84. DOI: 10.1002/etc.4560
- Pagenkopf, G.K., 1983. Gill surface interaction model for trace-metal toxicity to fishes: role of complexation, pH and water hardness. *Environ. Sci. Technol.* 17 (6), 342–347. <http://dx.doi.org/10.1021/es00112a007>.
- Paquin P.R., J.W. Gorsuch, S. Apte, G.E. Batley, K.C. Bowles, P.G.C. Campbell, Ch.G. Delos, D.M. Di Toro, R.L. Dwyer, F. Galvez, R.W. Gensemer, G.G. Goss, Ch. Hostrand, C.R. Janssen, J.C. McGeer, R.B. Naddy, R.C. Playle, R.C. Santore, U. Schneider, W.A. Stubblefield, C.M. Wood, K.B. Wu, 2002. The biotic ligand model: a historical overview. *Review. Comp. Biochem. Physiol. C. Toxicol. Pharmacol.*, 133(1-2): 3-35. doi: 10.1016/s1532-0456(02)00112-6.
- Playle, R.C., D.G. Dixon and K. Burnison, 1993. "Copper and Cadmium Binding to Fish Gills: Estimates of Metal-Gill Stability Constants and Modeling of Metal Accumulation," *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 50: 2678-2687.
- Santore, R.C., Ryan, A.C., 2015. Development and application of a multimetal multibiotic ligand model for assessing aquatic toxicity of metal mixtures. *Environ. Toxicol. Chem.* 34 (4), 777–787. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.2869>.
- Sigg, L., Xue, H. (1994). Metal Speciation: Concepts, Analysis and Effects. In: Bidoglio, G., Stumm, W. (eds) *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives*. EU-ROCOURSES, vol 5. Springer, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-1024-4\\_7](https://doi.org/10.1007/978-94-017-1024-4_7)

- Sverjensky D.A., 2001. Interpretation and prediction of triple-layer model capacitances and the structure of the oxide– electrolyte–water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21): 3643–3655.
- Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L., Muntau H., Van Leeuwen H.P., & Łobiński R., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. IUPAC Recommendations 2000. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 72, No. 8, pp. 1453–1470, 2000.
- Tipping, E., 1994. WHAM: A Chemical-Equilibrium Model and Computer Code for Waters, Sediments, and Soils Incorporating: A Discrete Site Electrostatic Model of Ion-Binding by Humic Substances. *Computers & Geosciences*, 2, 973-1023. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(94\)90038-8](https://doi.org/10.1016/0098-3004(94)90038-8)
- US EPA, 2016. Water Quality Standards Academy Biotic Ligand Model and Copper Criteria March 2016 Office of Science and Technology Office of Water US Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/wqs-tech/copper-biotic-ligand-model> (Acceso julio 2022)
- Väänänen K., Leppänen M.T., Chenc X.P., Akkanen J., 2018. Review. Metal bioavailability in ecological risk assessment of freshwater ecosystems: From science to environmental management. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147: 430–446. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.064>
- van Hal R.E.G., J.C.T. Eijkel, P.Bergveld, 1996. A general model to describe the electrostatic potential at electrolyte oxide interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 69(1-3): 31-62. December 1996, Pages 31-62
- van Leeuwen H.P., R.M. Town, J. Buffle, R.F.M.J. Cleven, W. Davison, J. Puy, W.H. van Riemsdijk, L. Sigg, 2005. Critical Review. Dynamic Speciation Analysis and Bioavailability of Metals in Aquatic Systems. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39(22): 8545–8556. <https://doi.org/10.1021/es050404x>.