

# Interacción de Yeso con Aguas Ricas en As(V): Precipitación en Superficie de Arseniatos de Calcio a Diferentes Rangos de pH

/ AMALIA JIMÉNEZ BAUTISTA \* / JUAN DIEGO RODRÍGUEZ BLANCO / MANUEL PRIETO RUBIO

Departamento de Geología; Universidad de Oviedo; C/ Jesus Arias de Velasco s/n, 33005 Oviedo

*La interacción de disoluciones ricas en As(V) con yeso a distintos pHs de partida (12, 9 y 7.5) tiene lugar mediante la precipitación en superficie de diferentes arseniatos de calcio. Este proceso ocasiona una disminución de la concentración inicial de As(V) en la disolución hasta alcanzar valores controlados por la solubilidad de las fases que precipitan. Se ha determinado el producto de solubilidad de varios arseniatos de calcio. Los resultados obtenidos en los experimentos realizados a pH alto (11-12) sugieren la eliminación casi total de As(V) de la disolución acuosa mediante la formación de dos arseniatos ricos en calcio. Desde el punto de vista de la calidad de las aguas, el yeso no se puede considerar un método adecuado para la eliminación As(V) en el rango de pH entre 9 y 6.5. The interaction of arsenate-bearing aqueous solutions with gypsum at starting pH of 12, 9 and 7.5 results in surface precipitation of different calcium arsenates. The interaction leads to a decrease in the As(V) concentration in the aqueous phase to reach values controlled by the solubility of the solid phases. The thermodynamic solubility product of several calcium arsenates were determined. The results obtained in the experiments performed at high pH (11-12) suggest that As(V) could be completely removed from the aqueous solution by forming two calcium arsenate phases. The concentration of As (V) at the end of the other experiments is high from the perspective of water quality and thus gypsum does not seem to be a suitable remediation tool at pH ranges between 9 and 6.5.*

## INTRODUCCIÓN

La interacción entre soluciones acuosas y minerales se desarrolla en la superficie de los minerales y es responsable de los procesos de nucleación, crecimiento y disolución. Desde un punto de vista medioambiental, dicha interacción produce la inmovilización parcial de los contaminantes disueltos, modifica la composición de la disolución y afecta al transporte efectivo en el medio. Esta inmovilización corresponde a un conjunto de procesos agrupados bajo el término de "sorci3n" (Sposito, 1986).

El arsénico (As) es un elemento cuyos efectos t3xicos son conocidos desde hace siglos, si bien su presencia en aguas naturales –derivada de procesos naturales o de la actividad humana– continua siendo un problema de máxima actualidad (Vaughan, 2006). Debido a su importancia medioambiental, diversos autores han estudiado la sorci3n de arsénico en distintos sustratos (arcillas, 3xidos de aluminio, de hierro y de manganeso, calizas). En este trabajo se estudia la interacci3n de iones As(V) en disoluci3n acuosa con cristales de yeso (a diferentes rangos de pH) con el objetivo de determinar la naturaleza, solubilidad y comportamiento de cristalizaci3n de las fases que precipitan.

## EXPERIMENTAL

Los experimentos se han llevado a cabo

a 25°C mediante la reacci3n de cristales de yeso con disoluciones acuosas (100 ml) con concentraciones de As (V) que varían entre 2mM hasta 100mM. Las disoluciones de partida se prepararon con diferentes valores iniciales de pH=7.5, pH=9 y pH=12 para lo cual se ańadi3 NaOH a la disoluci3n hasta alcanzar el pH requerido, que se monitoriz3 con un pHmetro Thermo Orion 920A. Las condiciones experimentales se determinaron a partir de estudios previos en los que se observ3 que para valores de pH inferior a 6.5 no se produce sorci3n. Aunque en la mayor parte de los experimentos se utilizaron 2.00 gramos de fragmentos de yeso, en algunos casos (experimentos a pH de partida 12), la cantidad empleada fue de 4.00 , 6.00 , 8.00 y 10.00 gramos, con el prop3sito de valorar el efecto de la superficie reactiva. La duraci3n de todos los experimentos fue de 20-30 días (480 horas), si bien algunos se alargaron hasta 60 días (1440 horas). La concentraci3n de arseniato y sulfato en la disoluci3n se determin3 mediante cromatografía i3nica (Metrohm 861 IC).

En aquellos casos en los que el As estaba por debajo del límite de detecci3n del cromat3grafo, se emple3 la espectrometría de emisi3n 3ptica con plasma de acoplamiento inductivo (Icap 6000). La concentraci3n de calcio se midi3 mediante espectrometría de absorci3n at3mica (Pye Unicam SP9). La caracterizaci3n de las fases cristalinas se realiz3 mediante difracci3n de rayos X (polvo y monocristal) y microscopía electr3nica de barrido (MEB JEOL-6100) equipada con un espectr3metro de energía dispersiva (EDS) mientras que las fases amorfas se caracterizaron con una microsonda electr3nica (CAMEBAX SX-100). Todos los detalles experimentales se pueden consultar en Rodríguez et al., (2007).

## EVOLUCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES EN LA DISOLUCIÓN ACUOSA

La Tabla 1 muestra los resultados analíticos obtenidos al final de cada experimento ( $As_{\infty}$ ,  $Ca_{\infty}$ ,  $S_{\infty}$ ) y los pHs de partida ( $pH_0$ ) y final ( $pH_{\infty}$ ) utilizando 2 gramos de yeso. Al inicio de cada experien-

Concentraci3n inicial As(V) (mM)	$As_{\infty}$ (mM)	$Ca_{\infty}$ (mM)	$S_{\infty}$ (mM)	$pH_0$	$pH_{\infty}$
100	79.9	$18.19 \pm 0.5$	38.19	7.5	$6.7 \pm 0.05$
100	62.5	$16.6 \pm 2$	$63.5 \pm 3$	9.10	$7.05 \pm 0.05$
50	31.3	$17.8 \pm 1.4$	$41.0 \pm 3$	9.05	$7.14 \pm 0.1$
25	16.2	$17.7 \pm 1.3$	$28.6 \pm 2$	9.05	7.15
20	13.8	$18.5 \pm 1.1$	$26.3 \pm 2$	8.91	7.18
25	12.88	$1.51 \pm 0.91$	$8.45 \pm 0.2$	12	$10.54 \pm 0.05$

Tabla 1. Resultados analíticos obtenidos en experimentos realizados con 2 gramos de yeso y a diferentes rangos de pH.

**palabras clave:** arsenato cálcico, yeso, precipitaci3n superficial, solubilidad

**key words:** Calcium arsenate, gypsum, surface precipitation, solubility

cia, la solución está libre de calcio, pero la disolución del yeso produce un incremento en la concentración de este elemento hasta alcanzar un valor límite asintótico ( $Ca_{\infty}$ ) para tiempos de reacción muy prolongados. La concentración de sulfato se incrementa del mismo modo, siendo su valor siempre superior a la del calcio debido a que parte del calcio se consume en las fases que precipitan. El descenso de la concentración de As(V) y del pH hasta alcanzar valores asintóticos ( $As_{\infty}$  y  $pH_{\infty}$ ) resulta de la precipitación de arseniatos de calcio.

De los resultados obtenidos se deduce que la eficacia del proceso es dependiente del pH al que se produzcan los procesos de interacción, ya que este parámetro es el que determina las especies de As(V) dominantes en la disolución acuosa y como consecuencia, la solubilidad de las fases susceptibles de precipitar. El yeso es eficaz a la hora de eliminar el As(V) de disoluciones acuosas a pH muy básicos (11-12) y con cantidades de yeso superiores a 4 gramos, atrapándose prácticamente el 100% del As(V) de partida (25mM) en un intervalo de tiempo de pocos días. En este caso, la eliminación de As(V) en aguas naturales contaminadas (generalmente ácidas) requeriría de un proceso adicional que permita incrementar el pH. Los experimentos realizados con distintas cantidades de yeso indican que, únicamente a pHs muy básicos (11-12), la cantidad de As(V) eliminada es proporcional a la superficie reactiva. En el resto de rangos de pH estudiados la superficie reactiva tan solo afecta a la cinética del proceso debido a que la eliminación de As(V) está limitada por la solubilidad de las fases susceptibles de formarse.

### CARACTERIZACIÓN, ESTABILIDAD Y SOLUBILIDAD DE LAS FASES NEOFORMADAS

Los resultados obtenidos en el conjunto de experimentos muestran que las fases que precipitan son de naturaleza química y estructura diferentes dependiendo del rango de pH. Las fases que precipitan se han identificado como arseniatos ricos en calcio con distintos grados de hidratación (figura 1). Como se deduce de esta figura, la estabilidad de los arseniatos de calcio está relacionada directamente con la distribución de especies de As(V) en la disolución. Así, en los experimentos realizados a pH muy básico se favorece la formación de fases en las que solo se encuentra el grupo  $(AsO_4)^{3-}$ , mientras que a pH 9 cristalizan fases como sainfeldita y guerinita en las que coexisten grupos sin protonar  $(AsO_4)^{3-}$  y protonados  $(HAsO_4)^{2-}$ . Por último a pH más bajos precipita farmacolita.

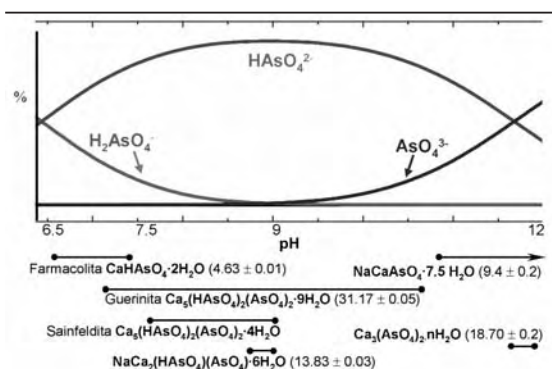


Fig. 1. Fases formadas y su estabilidad en distintos rangos de pH. El producto de solubilidad determinado para cada fase aparece entre paréntesis.

Se ha desarrollado una metodología sencilla que permite calcular el producto de solubilidad de los arseniatos de calcio (Rodríguez et al., 2007) a partir de los datos analíticos (calcio, sodio, azufre, arsénico y pH), conociendo la composición de las fases neoformadas y mediante el uso de un programa de especiación hidrogeoquímica (PHREEQC). A partir de los datos que aparecen en la figura 1, se deduce una tendencia general en la solubilidad de las fases precipitadas: las fases que presentan menor grado de protonación como  $NaCaAsO_4 \cdot 7.5 H_2O$  son más insolubles que aquellas con doble grado de protonación como  $(NaCa_2(HAsO_4)(AsO_4) \cdot 6H_2O)$  y que aquellas fases en las que sólo hay  $(HAsO_4)^{2-}$  como farmacolita. Asimismo, a partir de lo observado en los experimentos, se deduce que los compuestos con mayor hidratación como la guerinita  $(Ca_5(HAsO_4)_2(AsO_4)_2 \cdot 9H_2O)$  son más insolubles que las que presentan menos moléculas de agua como la sainfeldita  $(Ca_5(HAsO_4)_2(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O)$ . El producto de solubilidad de la sainfeldita no ha podido ser determinado ya que este compuesto no cristaliza aislado del resto.

A la vista de estos resultados se puede determinar que la interacción de As(V) con yeso tiene lugar por precipitación de los diferentes arseniatos de calcio sobre la superficie del yeso. Si bien, el mecanismo es el mismo, se encuentran diferencias en cuanto a las fases que precipitan en los distintos rangos de pH. A pH de partida 12, se distinguen dos procesos: en primer lugar precipita un compuesto amorfo  $(Ca_3(AsO_4)_2 \cdot nH_2O)$  que tiende a recubrir homogéneamente la superficie del yeso y posteriormente, cuando el área de la superficie reactiva es baja, precipita una fase cristalina  $(NaCaAsO_4 \cdot 7.5H_2O)$ . A pH de partida 9, tiene lugar la precipitación de superficie de dos fases cristalinas: guerinita y sainfeldita. Se ha deducido además la posible presencia de un compuesto cristalino,  $(Ca_2Na(HAsO_4)(AsO_4) \cdot 6H_2O)$  en las

etapas iniciales de los experimentos de alta concentración. Por último a pHs neutros tiene lugar la formación de guerinita y farmacolita, produciéndose un crecimiento epitaxial de la segunda sobre la superficie de yeso. Rodríguez et al., (2008) muestran que en este caso se produce una precipitación de farmacolita sobre la superficie del yeso que estaría mediatizada por el solvente.

### CONCLUSIONES

El mecanismo de formación de fases cristalinas o amorfas sobre el sustrato de yeso se produce por precipitación en superficie de diversos arseniatos de calcio con distinto grado de protonación y de hidratación. El proceso de sorción en lo relativo a la eliminación de As(V) de la fase acuosa es completamente dependiente del pH: en condiciones muy básicas (pH 11-12) es posible eliminar prácticamente todo el As(V) en disolución acuosa, lo cual permitiría emplear el método como sistema de descontaminación de aguas, aunque ello requeriría un tratamiento previo para incrementar el pH. La eficiencia del proceso en otros rangos de pH es nula a concentraciones inferiores a los ~10 mM (750 000  $\mu g/l$ ), que son muy superiores a los límites tolerables (10  $\mu g/l$ ). A concentraciones de partida superiores (20-100 mM) la eficacia del proceso es restringida, eliminándose un máximo de un ~37% de la concentración inicial de contaminante en las condiciones más óptimas. Todo esto conlleva incompatibilidades serias a la hora de utilizar este método como sistema de eliminación del As(V) en aguas contaminadas.

### REFERENCIAS

Rodríguez, J.D., Jiménez, A. & Prieto, M. (2007) Oriented Overgrowth of Pharmacolite ( $CaHAsO_4 \cdot 2H_2O$ ) on gypsum ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) Cryst. Growth Des., 7, 2756-2763.

—, —, —, Torre, L. & García-Granda S. (2007) Interaction of gypsum with As(V)-bearing aqueous solutions: Surface precipitation of guerinita, sainfeldite and  $Ca_2NaH(AsO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , a synthetic arsenate. Am. Mineral., 93, 928-939.

Sposito, G. A. (1986) On distinguishing adsorption from surface precipitation. In "Geochemical Processes and Mineral Surfaces" J. A. Davis & K.F. Hayes ACS Symposium Series, 223, 217-228.

Vaughan, D. J. (2006) Arsenic Elements, 2, 71-75.