

# Incorporación de Se(VI) en Etringita

## $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2[(\text{SO}_4)_1,(\text{SeO}_4)]_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$

/ AMALIA JIMÉNEZ (1,\*), MANUEL PRIETO (1)

(1) Departamento de Geología, Universidad de Oviedo, C/ Jesús Arias de Velasco s/n. 33005, Oviedo (España)

### INTRODUCCIÓN.

La etringita es un sulfoaluminato de calcio hidratado que se forma durante las primeras etapas de hidratación del cemento Portland a partir de la reacción de la fase aluminato del clinker ((CaO)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con el yeso (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) empleado para retardar el fraguado. La importancia del estudio de etringita reside en la influencia de esta fase en las propiedades reológicas del cemento. Además, la configuración de la estructura cristalina de etringita favorece la sustitución de especies atómicas en las posiciones cristalo-gráficas ocupadas tanto por los cationes como por los aniones y además permite la movilidad de moléculas de agua e iones. Todo ello contribuye a variaciones significativas en la composición química de esta fase tal y como reflejan numerosos trabajos de investigación. Así, Poellman et al. (1990, 1993) concluyen que los grupos de sulfato pueden estar sustituidos por diversos grupos aniónicos (B(OH)<sub>4</sub><sup>4-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Por otro lado, Baur & Johnson (2003) cristalizaron la fase análoga a la etringita, en la cual el seleniato sustituye al sulfato. Sin embargo, la capacidad de incorporación de iones seleniato en la estructura de etringita no se ha estudiado en detalle. La inmovilización de iones tóxicos y contaminantes mediante la formación de soluciones sólidas se ha propuesto en diversos trabajos como un método viable para descontaminación de residuos perjudiciales para el medio ambiente. En este contexto, se plantea el estudio de la retención de iones seleniato (Se-VI) en la estructura de etringita mediante la formación de soluciones sólidas. Para conseguir este objetivo, se ha desarrollado una metodología nueva que permite cristalizar los extremos puros y miembros intermedios de la solución sólida (Ca<sub>6</sub>[Al(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[(SeO<sub>4</sub>),(SO<sub>4</sub>)]<sub>3</sub>·26H<sub>2</sub>O).

### EXPERIMENTAL

Las fases cristalizadas se han obtenido mediante la mezcla de cantidades estequiométricas de los reactivos incluidos en la Tabla 1 con CaO (24 mmoles/L) en agua MilliQ a 25°C. Debido a la baja solubilidad de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fue preciso preparar previamente una disolución con la concentración requerida para cada experimento. Los reactivos se mezclaron en un matraz situado en el interior de una cámara de guantes con atmósfera de nitrógeno. La mezcla se mantuvo en agitación durante 24 h (400 rpm) y, posteriormente, en reposo durante cuatro semanas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, el precipitado se filtró empleando un filtro de 1.6 µm sobre un embudo cerámico y se almacenó en un desecador saturado con una disolución de CaCl<sub>2</sub> para mantener una humedad relativa de aproximadamente 30%. Los precipitados obtenidos en los experimentos de cristalización fueron pulverizados en un mortero de ágata para su posterior análisis en un difractor de Rayos X Philips X'Pert

Pro usando radiación CuKα y un barrido 5° to 80° (2θ) con un paso de 0.02°. La identificación de las fases se realizó con el programa X'pert Plus.

	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>
S1	4	0	0
S2	3	1	1
S3	2.5	1.5	1.5
S4	2	2	2
S5	1	3	3
S6	0	4	4

Tabla 1. Concentraciones (mmol/L) empleadas en los experimentos de precipitación de la solución sólida.

### RESULTADOS Y DISCUSION.

La figura 1 muestra el diagrama de rayos X obtenido a partir de los experimentos de síntesis de la etringita. Como puede observarse, la fase mayoritaria es la etringita, de la cual se han identificado las reflexiones más características. Además en el difractograma aparecen reflexiones pertenecientes al yeso (G) que es una fase minoritaria que precipita en las

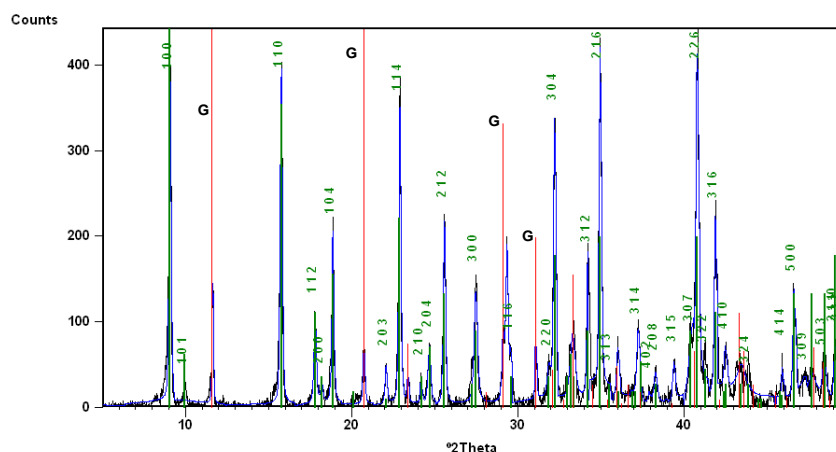


fig 1. Diagrama de difracción de polvo con las reflexiones características de etringita (fase mayoritaria) junto con algunas reflexiones de yeso (G).

**palabras clave:** Etringita, Seleniato, Solución Sólida.

**key words:** Etringite, Selenate, Solid Solution.

condiciones experimentales empleadas en el presente trabajo.

Los diagramas de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos por precipitación confirman la obtención de diferentes miembros de la solución sólida ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4, \text{SeO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ). La figura 2 muestra los diagramas experimentales de todos los precipitados obtenidos y de los diagramas correspondientes a los ficheros de la base de datos PDF-2 que se han utilizado para identificar los extremos puros  $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  (PDF 41-1451) y  $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SeO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  (PDF 42-224). Las principales reflexiones de los extremos puros (100, 110, 104, 114, etc.) han sido identificadas en todos los diagramas de polvo experimentales. Un análisis detallado de las reflexiones indica que los espaciados aumentan a medida que los precipitados se enriquecen en el ion seleniato. Estos resultados concuerdan con el tamaño mayor que presenta el radio iónico del Se (VI) con respecto al del S (V).

A partir de las reflexiones previamente indexadas, se pueden obtener y refinar los parámetros de celda de los miembros de la solución sólida empleando el programa X'Pert Plus. En la Tabla 2 se recogen los valores de los parámetros de celda refinados (sistema hexagonal) para cada una de las composiciones de la solución sólida. Los valores del parámetro  $a$  permiten obtener una aproximación a la composición de la fase sólida aplicando la ley de Vegard. Como se puede observar en la Tabla 2, el parámetro  $a$

del precipitado S5 no sigue una tendencia lineal con el resto de precipitados. Estos resultados indican que los aniones de seleniato pueden sustituir a los del sulfato en la estructura cristalina de la etringita. Sin embargo, no se puede descartar un hueco de miscibilidad para composiciones  $0.59 < X(\text{SeO}_4) < 1$ .

	X (SeO <sub>4</sub> )	a (Å)	c (Å)	V celda (Å <sup>3</sup> )
S1	0	11.23	21.37	2336.0
S2	0.38	11.29	21.98	2427.3
S3	0.53	11.31	21.88	2426.7
S4	0.59	11.32	21.47	2383.9
S5	-	11.30	22.08	2376.8
S6	1	11.39	22.24	2461.7

Tabla 2. Parámetros refinados y composición de los miembros de la solución sólida.

### CONCLUSIONES.

Se han precipitado distintos miembros de la solución sólida ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4, \text{SeO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) a partir de reacciones químicas en disolución acuosa a temperatura ambiente. Se ha determinado que el anión seleniato puede sustituir al anión sulfato en la estructura cristalina de etringita. Este solución sólida podría presentar un hueco de miscibilidad para composiciones  $0.59 < X(\text{SeO}_4) < 1$ .

### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo forma parte del proyecto de investigación "Retención de Se(VI) - As(III/V) - Ni(II) en cemento y hormigón. Aplicación al concepto de barreras

cementantes en vertederos de residuos tóxicos y peligrosos" realizado en colaboración con la empresa Amphos XXI y financiado por el Ministerio de Industria, Turismo y Comercio.

### BIBLIOGRAFÍA.

- Baur, I. & Johnson, A. (2003): The solubility of selenate-AFT ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSeO}_4 \cdot 37.5\text{H}_2\text{O}$ ) and selenate AFm ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSeO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). *Cement and Concrete Res.* **33**, 1741-1748.
- Poellman, H., Kuzel, H.J., Wenda, R. (1990): Solid Solution of ettringites. Part I. *Cement Concrete Res.*, **20**, 941 - 947.
- , Auer, S.T., Kuzel, H.J., Wenda, R., (1993): Solid Solution of ettringites. Part II. *Cement Concrete Res.*, **23**, 422-430.

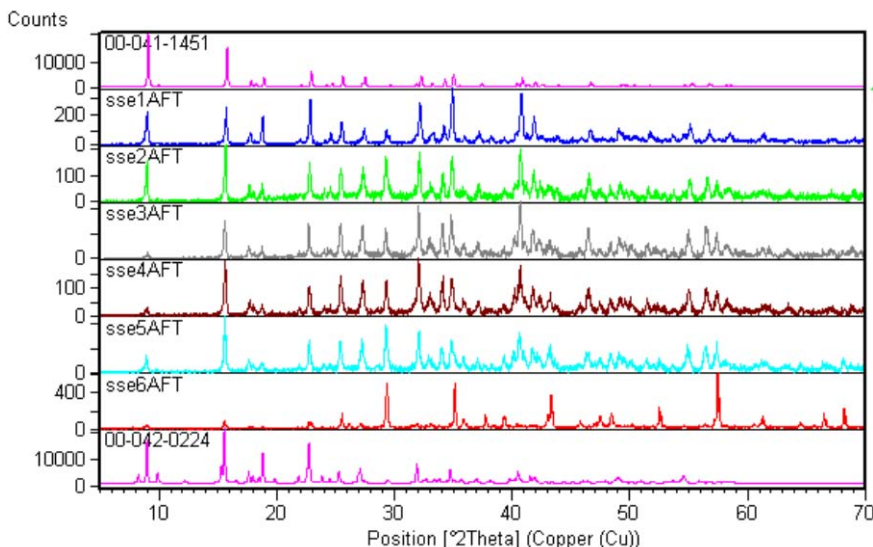


Fig.2. Diagramas de difracción de polvo de los precipitados de la solución sólida.