

# Relación entre Cinética de Nucleación y Composición en el Sistema Solución Sólida-Solución Acuosa $Pb_xSr_{1-x}SO_4-H_2O$

/CARLOS M. PINA(\*), AIDA RICO GARCÍA, VICTOR LÓPEZ-CUESTA

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid (España)

## INTRODUCCIÓN.

La precipitación de soluciones sólidas con estructura tipo barita (grupo espacial rúbico  $Pnma$ ) es de gran interés por sus implicaciones medioambientales. Ello se debe a que su extensión composicional y su baja solubilidad permiten utilizarlas para inmovilizar numerosos metales y radionucleidos disueltos en aguas contaminadas. No obstante, para evaluar la eficacia de estas soluciones sólidas como "limpiadoras" de aguas es necesario conocer los coeficientes de distribución de los elementos contaminantes. En condiciones de equilibrio, estos coeficientes de distribución se relacionan directamente con la solubilidad, de tal modo que las soluciones sólidas tenderán a ser más ricas en las composiciones más insolubles. Así, aquellas soluciones sólidas con bajas solubilidades para las composiciones más ricas en un elemento contaminante serán, en principio, eficaces inmovilizadoras de dicho elemento. Sin embargo, la precipitación de soluciones sólidas con estructura tipo barita tiene lugar con frecuencia a elevadas sobresaturaciones, es decir, bajo condiciones alejadas del equilibrio (Prieto et al., 1993). Como ha sido demostrado previamente, la cristalización de soluciones sólidas a elevadas sobresaturaciones tiene un claro efecto sobre los coeficientes de distribución, el cual consiste esencialmente en un desplazamiento hacia composiciones más solubles (Prieto et al., 1997; Pina & Putnis, 2002). Dicho efecto y su dependencia de la sobresaturación puede predecirse generalizando la ecuación clásica de velocidad de nucleación a partir de soluciones acuosas y considerando que sólo nuclearán aquellas composiciones de las soluciones sólidas para las cuales

la velocidad de nucleación sea máxima (Walton, 1969; Pina & Putnis, 2002).

En este trabajo se presenta una aplicación del modelo de Pina & Putnis (2002) al caso de la nucleación en el sistema solución sólida-solución acuosa  $Pb_xSr_{1-x}SO_4-H_2O$  con el fin de evaluar el efecto de la sobresaturación sobre los coeficientes de distribución. Las predicciones del modelo se compararán con los resultados de experimentos de nucleación en soluciones acuosas  $Sr^{2+}$ - $Pb^{2+}$ - $SO_4^{2-}$  con diferentes niveles de sobresaturación y fracciones de actividad de plomo.

## TEORÍA.

### Diagramas de Roozeboom de equilibrio.

Los pares de equilibrio solución sólida-solución acuosa pueden representarse mediante los denominados diagramas de Roozeboom. Estos diagramas son una forma fácil de visualizar los coeficientes de distribución en sistemas solución sólida-solución acuosa (SS-SA). En la figura 1 se muestran dos curvas de Roozeboom correspondientes al sistema SS-SA  $Pb_xSr_{1-x}SO_4-H_2O$ , obtenidas considerando dos modelos termodinámicos alternativos para la solución sólida  $Pb_xSr_{1-x}SO_4$ . Ambas curvas responden a la siguiente ecuación:

$$X_{PbSO_4}^{Eq} = \frac{K_{Sr} \gamma_{Sr} X_{Pb,aq}}{[K_{Sr} \gamma_{Sr} - K_{Pb} \gamma_{Pb}] \cdot X_{Pb,aq} + K_{Pb} \gamma_{Pb}} \quad (1)$$

en donde  $X_{PbSO_4}^{Eq}$  es la fracción molecular de  $PbSO_4$  en la solución sólida en equilibrio con la solución acuosa;  $K_{Pb} = 10^{-7.86}$  y  $K_{Sr} = 10^{-6.63}$  son los productos de solubilidad de  $PbSO_4$  y  $SrSO_4$ , respectivamente;  $X_{Pb,aq}$  es la fracción de actividad del  $Pb^{2+}$  en la solución acuosa y  $\gamma_{Sr}$  y  $\gamma_{Pb}$  son los coeficientes de

actividad de  $SrSO_4$  y  $PbSO_4$  en la solución sólida  $Pb_xSr_{1-x}SO_4$ , los cuales pueden expresarse como:

$$\gamma_{Pb} = e^{\frac{(1-X_{PbSO_4})^2 W}{RT}} \quad (2a)$$

$$\gamma_{Sr} = e^{\frac{(X_{PbSO_4})^2 W}{RT}} \quad (2b)$$

en donde  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta y  $W$  es el parámetro de Margules ( $W = 0$ , considerando que la solución sólida es ideal y  $W = -386$  cal/mol, según la estimación de Zhu, 2004).

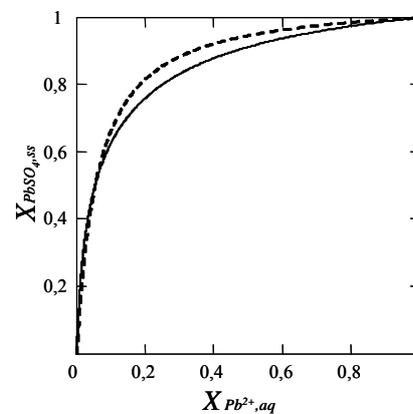


fig. 1. Curvas de Roozeboom de equilibrio para el sistema SS-SA  $Pb_xSr_{1-x}SO_4-H_2O$ . Línea discontinua: solución sólida ideal ( $W = 0$ ); Línea continua: solución sólida con  $W = -386$ .

Las curvas de Roozeboom de la figura 1 muestran que los dos modelos para la solución sólida ( $W = 0$  y  $W = -386$ ) predicen que, para un amplio intervalo de fracciones de actividad del  $Pb^{2+}$  en la solución acuosa, las composiciones de equilibrio de la solución sólida serán ricas en plomo.

### Diagramas de Roozeboom Cinéticos.

El efecto de la sobresaturación sobre los coeficientes de distribución puede evaluarse mediante diagramas de

Roozeboom cinéticos (Pina & Putnis, 2002). Para una solución sólida con fórmula general  $B_xC_{1-x}A$ , estos diagramas se construyen proyectando la composición de la solución sólida para la cual la velocidad de nucleación es máxima frente a la correspondiente fracción de actividad de uno de los cationes presentes en la solución acuosa. La velocidad de nucleación se calcula mediante la función  $J(x)$ :

$$J(x) = \Gamma(x) \exp \frac{-16\pi\sigma^3(x)\Omega^2(x)}{3k^3T^3(\ln \beta(x))^2} \quad (3)$$

en donde  $k$  es la constante de Boltzmann;  $\sigma(x)$  es la variación de la energía libre interfacial entre  $PbSO_4$  ( $0,104 \text{ J/m}^2$ ) y  $SrSO_4$  ( $0,094 \text{ J/m}^2$ );  $\Omega(x)$  es la variación del volumen molecular entre  $PbSO_4$  ( $7,95 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ ) y  $SrSO_4$  ( $7,7 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ );  $\Gamma(x)$  es un factor pre-exponencial, el cual puede aproximarse como  $\Gamma(x) = D/\Omega^{1,66}(x)$ , siendo  $D$  el coeficiente de difusión medio de los iones en agua. Finalmente,  $\beta(x)$  es la función de sobresaturación:

$$\beta(x) = \frac{a(Pb^{2+})^x a(Sr^{2+})^{1-x} a(SO_4^{2-})}{(K_{Pb} \gamma_{Pb} x)^x (K_{Sr} \gamma_{Sr} (1-x))^{1-x}} \quad (4)$$

en donde  $a(Sr^{2+})$ ,  $a(Pb^{2+})$  y  $a(SO_4^{2-})$  son las actividades de los iones en solución.

En la figura 2 se muestra un diagrama de Roozeboom cinético correspondiente a elevadas condiciones de sobresaturación y considerando los dos modelos para la solución sólida  $Pb_xSr_{1-x}SO_4$ :  $W = 0$  y  $W = -386$ . Como puede verse, las dos curvas de Roozeboom predicen un desplazamiento hacia composiciones más ricas en estroncio en la solución sólida. Sin embargo, este desplazamiento es diferente según el modelo de solución sólida empleado.

**PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**

Se han llevado a cabo experimentos de nucleación homogénea en el sistema SS-SA  $Pb_xSr_{1-x}SO_4-H_2O$  mediante la mezcla de pares de soluciones con las concentraciones que aparecen en la tabla 1. Todas estas soluciones se encuentran altamente sobresaturadas para todas las composiciones de la solución sólida ( $\beta(x) > 400$ ). La precipitación se produjo al verter simultáneamente  $10 \text{ cm}^3$  de cada una de las soluciones reactivas en un cristizador. Los precipitados fueron

inmediatamente separados de la fase acuosa por filtración y secados a temperatura ambiente durante 48 horas. Posteriormente, se prepararon probetas pulidas para el análisis EDAX de los centros de los cristales que forman los precipitados.

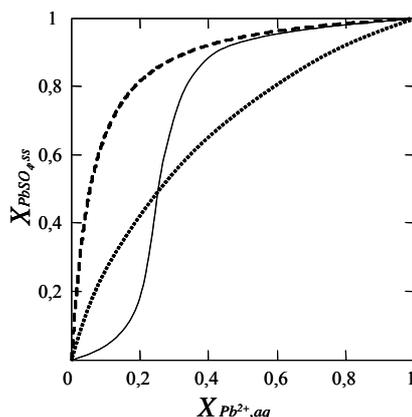


fig. 2. Curvas de Roozeboom para el sistema SS-SA  $Pb_xSr_{1-x}SO_4-H_2O$ . Estas curvas han sido construidas para sobresaturaciones con respecto  $Pb_xSr_{1-x}SO_4$ ,  $\beta(x) > 200$  y considerando  $W = 0$  (línea de puntos) y,  $W = -386$  (línea continua). La línea discontinua representa la curva de Roozeboom de equilibrio asumiendo que la solución sólida es ideal ( $W = 0$ ).

Solución A	Solución B	
$Na_2SO_4$ (mol/l)	$Pb(NO_3)_2$ (mol/l)	$Sr(NO_3)_2$ (mol/l)
0,25	0,225	0,025
0,25	0,200	0,050
0,25	0,175	0,075
0,25	0,150	0,100
0,25	0,125	0,125
0,25	0,100	0,150
0,25	0,075	0,175
0,25	0,050	0,200

Tabla 1. Composición de las soluciones empleadas en los experimentos de nucleación homogénea.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

La figura 3 muestra los resultados de los experimentos de nucleación homogénea y las predicciones hechas por el modelo presentado en la sección anterior.

Como cabía esperar, las composiciones de la solución sólida se alejan de la curva de Roozeboom de equilibrio debido a la elevada sobresaturación a la que se produjo la nucleación en todos los casos. Además, tal y como predice el modelo, este alejamiento se produce hacia composiciones de la solución sólida más ricas en estroncio. Sin embargo, mientras el modelo reproduce bastante bien los puntos experimentales

cuando se considera  $W = 0$ , dicha reproducción es bastante deficiente para  $W = -386$ . Este resultado, parece indicar que la solución sólida  $Pb_xSr_{1-x}SO_4$  tiene un comportamiento termodinámico no muy alejado de la idealidad.

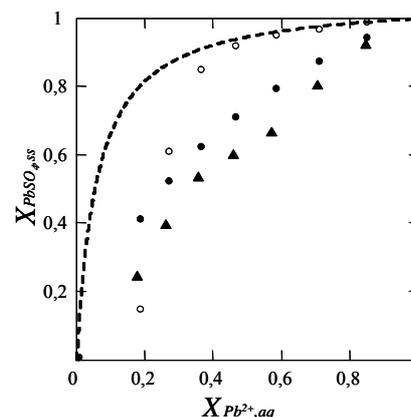


fig. 3. Diagrama de Roozeboom en el que se muestran los pares de composición solución sólida-solución acuosa correspondientes a los experimentos de nucleación realizados (triángulos) y las predicciones hechas por el modelo de Pina & Putnis (2002) considerando  $W = -386$  (círculos blancos) y  $W = 0$  (círculos negros). La línea discontinua representa la curva de Roozeboom de equilibrio asumiendo que la solución sólida es ideal ( $W = 0$ ).

**AGRADECIMIENTOS.**

Este trabajo ha sido financiado por la Universidad Complutense-Comunidad de Madrid (Proyectos: 910148-Superficies Minerales y CCG08-UCM/AMB-3795). Los análisis EDAX se realizaron en el Centro de Microscopia (UCM).

**REFERENCIAS.**

Pina C.M. & Putnis A. (2002): The kinetics of nucleation of solid solutions from aqueous solutions: A new model for calculating non-equilibrium distribution coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 2: 185-192  
 Prieto M., Putnis, A. & Fernández-Díaz, L. (1993): Crystallisation of solid solution from aqueous solutions in a porous medium: zoning in  $(Ba,Sr)SO_4$ . *Geol. Mag.*, **13**: 289-299.  
 Prieto M., Fernández-González, A., Putnis, A. & Fernández-Díaz, L. (1997): Nucleation, growth and zoning phenomena in crystallizing  $(Ba,Sr)CO_3$ ,  $Ba(SO_4,CrO_4)$ ,  $(Ba,Sr)SO_4$  and  $(Cd,Ca)CO_3$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**: 3383-339.  
 Walton A. G. (1969): Nucleation in liquids and solutions. In *Nucleation* (ed. Zettlemoyer), pp. 225-307. New York: Marcel Dekker Inc.  
 Zhu, C. (2004): Coprecipitation in the Barite Isostructural Family: 1. Binary Mixing Properties. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 16: 3327-3337.