

# El Papel del Sulfato en la Adsorción de As en Basaluminita

/ SERGIO CARRERO (1\*), ALEJANDRO FERNANDEZ-MARTINEZ (2,3), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (1), JOSÉ MIGUEL NIETO (1)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Campus "El Carmen" s/n, 21071, Huelva (España)

(2) CNRS, ISTERRE, F-38041 Grenoble (France)

(3) Université Grenoble Alpes, ISTERRE, F-38041 Grenoble (France)

## INTRODUCCIÓN

La basaluminita ( $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ ) y la schwertmannita ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x$ , donde  $1 < x < 1,75$ ), han sido descritas como fases nanocristalinas que precipitan en medios afectados por drenaje ácido con alta concentración en  $\text{Fe}^{3+}$ , Al y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Dichas fases presentan una alta capacidad para retirar contaminantes como Cu y Si en el caso de la basaluminita; o As y Cr en la schwertmannita, cuyas concentraciones en medios contaminados, como en los drenajes ácidos de mina (acid mine drainage, AMD), pueden llegar a ser muy elevadas ( $1.7 \text{ mg L}^{-1}$  de As o  $8.8 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu). La precipitación de schwertmannita ocurre de forma espontánea cuando el pH alcanza valores entre 2.5 y 3.5, mientras que la basaluminita lo hace a valores entre 4 y 5.

Estudios recientes han cuantificado la capacidad de la schwertmannita para retirar As en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica (Antelo et al., 2012). La basaluminita también ha sido descrita como una fase capaz de retirar As en solución (Carrero et al., 2014), hecho que no había sido considerado previamente dado que (1) en los sistemas afectados por AMD, la schwertmannita precipita en primer lugar, retirando todo el As en solución, y (2) la concentración de Fe en este medio es varias veces superior a la de Al. Sin embargo, esta información tiene un gran interés para otros sistemas con altas concentraciones de Al,  $\text{SO}_4^{2-}$  y As, donde el Fe no está presente (Acid Sulfate Soils) o lo está como  $\text{Fe}^{2+}$  (en el fondo de embalses afectados por AMD).

En el presente estudio se han realizado isotermas de As en basaluminita para determinar la capacidad de adsorción

en medios afectados por drenaje ácido. Por otro lado, se han aplicado técnicas de radiación sincrotrón para estudiar los mecanismos que actúan en dicha adsorción.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales de laboratorio empleados en este trabajo fueron previamente lavados con  $\text{HNO}_3$  al 10% y posteriormente con agua milli-Q repetidas veces. Las muestras de basaluminita fueron sintetizadas añadiendo 0.214 L de 0.015 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 0.03 L de 0.05 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . El precipitado fue filtrado a través de un filtro de nylon de  $0.45 \mu\text{m}$  y enjuagado varias veces con agua milli-Q.

En los estudios de isotermas de adsorción, las soluciones de As con concentraciones entre  $3 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  fueron preparadas mediante la adición de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . El pH fue estabilizado en  $5 \pm 0.15$  con la adición de HCl y la fuerza iónica se mantuvo en 0.1 mol  $\text{L}^{-1}$  con NaCl. En los experimentos, 0.05 g de basaluminita fueron puestos en contacto con 20 mL de solución en botes de polietileno de alta densidad. El experimento se desarrolló a temperatura ambiente durante 72 h, minimizando la exposición a la luz de las muestras. Una vez finalizado el experimento, el sobrenadante fue recuperado, filtrado a través de filtros de nylon de  $0.2 \mu\text{m}$  y acidificado con  $\text{HNO}_3$  para su análisis en inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

Los análisis de extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) fueron realizados en ELETTRA Light Source, con un haz monocromático en la energía del eje de absorción K del S (2485 eV). Los

espectros de EXAFS fueron adquiridos en el rango entre 2300 y 3220 eV, con 0.2 eV por paso, y en modo fluorescencia a temperatura ambiente. Los datos fueron analizados con el software Artemis donde se emplearon diferentes estructuras estándar con distintas posiciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  con respecto a Al, para modelizar la posición estructural del  $\text{SO}_4^{2-}$  en la muestra. Finalmente, se aplicaron estudios estadísticos (F-test) para determinar la fiabilidad de los resultados conseguidos con Artemis.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### Estudio de Adsorción de As

Los análisis químicos llevados a cabo tras el estudio de adsorción muestran una buena correlación entre el As (cuya especie a pH 5 es  $\text{HAsO}_4^-$ ) adsorbido por la basaluminita y el  $\text{SO}_4^{2-}$  que está presente en la solución, procedente del intercambio con As (Fig. 1).

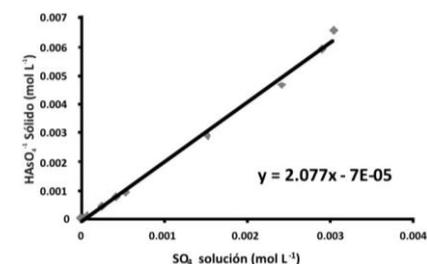


fig 1. Relación entre el sulfato liberado a la solución y  $\text{HAsO}_4^-$  retenido en el sólido (mol  $\text{L}^{-1}$ ).

La línea de tendencia presenta una pendiente de 2, indicando que el proceso de adsorción implica un intercambio entre As y S con una relación de 2:1, lo cual responde a la diferencia de valencia entre  $\text{HAsO}_4^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . El modelo de adsorción se ajusta a las ecuaciones de isotermas de intercambio, donde se enfrenta  $\bar{E}_k$  del

ion K adsorbido en el sólido con  $E_k$  del ion k que es mantenido en solución (Fig. 2) (Ec. 1):

$$E_k = N_k / N_{\text{total}} \quad (1)$$

donde  $E_k$  es la fracción molar de intercambio para el ion K,  $N_k$  es la normalidad del ion K (en mol L<sup>-1</sup> para  $E_k$  o en mol Kg<sup>-1</sup> para  $\tilde{E}_k$ ) y  $N_{\text{total}}$  es la normalidad total (en mol L<sup>-1</sup> para  $E_k$  o en mol Kg<sup>-1</sup> para  $\tilde{E}_k$ ).

La pendiente que presenta la curva de absorción al inicio de la misma indica que la afinidad de basaluminita por As es muy alta, llegando a absorber todo el As disponible en solución hasta porcentajes de intercambio cercanos a la saturación. Por otro lado, el As es adsorbido ocupando en la estructura una única posición, como muestra la ausencia de puntos de inflexión en la curva de absorción. Finalmente, la capacidad máxima de adsorción de la basaluminita para As es de 327 mmol<sub>As</sub> mol<sub>Al</sub><sup>-1</sup>, llegando a intercambiar hasta un 50% del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> presente en la estructura por el HAsO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Estos resultados muestran que la basaluminita presenta una capacidad de adsorción mayor que la indicada previamente por Antelo et al. (2012) para schwertmannita a pH próximos a 5 (196 mmol<sub>As</sub> mol<sub>Al</sub><sup>-1</sup>).

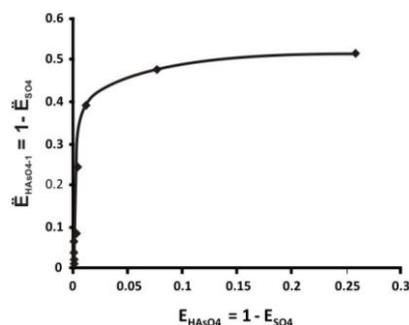


fig. 2: Curva de adsorción del HAsO<sub>4</sub><sup>-</sup> aplicando la ecuación de la isoterma de intercambio. Se enfrentan la fracción molar de HAsO<sub>4</sub><sup>-</sup> en el sólido y en solución.

### EXAFS Sobre S en Basaluminita

Como se ha mostrado anteriormente, el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> controla los procesos de adsorción de arsénico en la basaluminita. Por este motivo es de especial importancia determinar la posición que ocupa el sulfato en la estructura. En la figura 3, se muestra el espectro de EXAFS en el eje de adsorción K del S en basaluminita junto con el mejor ajuste encontrado, correspondiente a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en posición de esfera externa. La transformada de

Fourier del espectro EXAFS presenta un pico a 1.47 Å correspondiente a la distancia S-O en los tetraedros. Por otro lado, se observa un segundo pico a 2.7 Å que podría corresponder a la distancia S-Al de un segundo vecino.

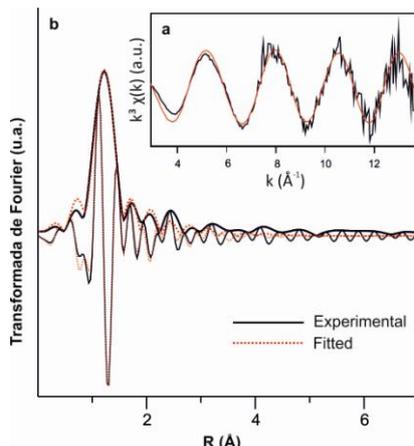


fig. 3. (a) Espectro de EXAFS sobre S en basaluminita y (b) su transformada de Fourier. El ajuste corresponde a sulfatos en esfera externa.

Los diferentes modelos de ajuste de la señal de EXAFS se realizaron considerando diferentes posiciones de sulfato en la estructura. Los dos modelos que mejor ajuste muestran son aquellos en los que el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> presenta una posición de esfera externa (los tetraedros de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> no comparten oxígenos con los octaedros de aluminio) y de esfera interna monodentada (los tetraedros comparten un oxígeno con los octaedros).

Aunque el modelo de esfera interna presenta mejores valores en los parámetros de ajuste, el F-test determina que dicho modelo estructural no mejora el ajuste de forma significativa. Por otro lado, estudios previos indican que una disposición en esfera interna monodentada para aniones en fases de Al es poco probable, dado que el enlace anión-O-Al presentaría un alto grado de libertad y con un alto factor térmico, lo que daría lugar a picos amplios en la transformada de Fourier (Li et al., 2011). Estos resultados muestran que la basaluminita presenta el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en esfera externa, facilitando el intercambio por otros aniones cuando se establecen relaciones de competencia. Por otro lado, deben de existir distintas posiciones en esfera externa que justifiquen que solo un 50% del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sea susceptible al intercambio aniónico.

### CONCLUSIONES

La basaluminita es un oxi-hidróxido sulfato de Al nanocrystalino que precipita en drenajes ácidos con pH entre 4 y 5, retirando elementos contaminantes en solución como Cu y As. La capacidad de adsorción de basaluminita con respecto al As es de 327 mmol<sub>As</sub> mol<sub>Al</sub><sup>-1</sup>, superando los valores previamente descritos para la schwertmannita. Por otro lado, la adsorción de As implica la desorción del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> presente en la estructura, con una relación de intercambio As/S de 2:1. Este hecho indica que el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> controla los procesos de adsorción de As en basaluminita, dando lugar a un intercambio entre aniones, que llegan a valores de sustitución del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de hasta el 50%. En este marco, los estudios de EXAFS realizados en el eje de adsorción K del S en basaluminita indican que, con gran probabilidad, el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> presenta una posición de esfera externa. Si consideramos que el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> no comparte oxígenos con los octaedros de Al en la estructura, las fuerzas que retienen a estos son relativamente débiles y por lo tanto más susceptibles de ceder en los procesos de intercambio con otros aniones.

### AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada dentro del proyecto EMPATIA (CGL2013-48460-C2-R) y el proyecto Labex OSUG@2020 (investissements d'avenir - ANR10 LABX56). Sergio Carrero fue financiado por el programa FPU del Ministerio de Educación AP2010-2117. Los autores quieren agradecer también al personal de ELETTRA (XAFS, 11.1R) por la gran ayuda prestada durante el desarrollo del experimento (20140046).

### BIBLIOGRAFÍA

Antelos, J., Fiol, S., Gondar, D., López, R, Arce, F. (2012): Comparison of arsenate, chromate and molybdate binding on schwertmannite surface adsorption vs anion-exchange. *J. Coll. And Inter. Sci.*, **386**, 338-343.  
 Carrero, S., Cruz-Hernández, P., Pérez-López, R., Nieto, J. M. (2014): Movilidad de contaminantes durante el drenaje ácido de mina. *Macla*, **19**, On-line.  
 Li, W., Harrington, R., Tang, Y., Kubicki, J. D., Aryanpour, M., Reeder, R. J., Parise, J. B. and Phillips, B. L. (2011): Differential pair distribution function study of the structure of arsenate adsorbed on nanocrystalline alumina. *Env. Sci. Tech.*, **45**, 9687-9692.