

# INTERACCIÓN DE IONES ARSENIATO CON CRISTALES DE YESO A pH BÁSICO: CRISTALIZACIÓN DE $\text{NaCaAsO}_4 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$

J.D. RODRÍGUEZ-BLANCO, A. JIMÉNEZ Y M. PRIETO

Dpto. de Geología. C/ Jesús Arias de Velasco, s/n. 33005 Oviedo.

## INTRODUCCIÓN

La interacción de minerales con aguas naturales en condiciones superficiales (baja temperatura y presión atmosférica) se traduce en una serie de fenómenos de incorporación de superficie agrupados bajo el término de sorción (Sposito, 1986). Aunque existen varios trabajos publicados acerca de la absorción de arsénico en arcillas y óxidos de hierro (Frost y Griffin, 1977), los estudios sobre la incorporación de este elemento en superficies minerales son escasos y no existen datos bibliográficos sobre sorción de As(V) en la superficie del yeso. El presente estudio se enmarca en una investigación sobre la interacción de iones As(V) en disolución acuosa con cristales de yeso a diferentes rangos de pH y concentraciones, con la finalidad de conocer los mecanismos de sorción, la cinética del proceso y la efectividad para eliminar arsénico de aguas contaminadas.

## EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevaron a cabo en disolución libre, situando  $2.000 \pm 0,005$  g de cristales de yeso (1,0-1,5 mm) en el seno de una disolución acuosa de ácido arsénico ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) 25 mM previamente neutralizada con hidróxido de sodio (NaOH) hasta alcanzar un pH de 12. Estos experimentos se mantuvieron durante un intervalo de tiempo de ~20 días (480 horas) en vasos de precipitado Azlon cerrados con aislante Parafilm para evitar la evaporación de la disolución, en agitación constante, a presión atmosférica y a una temperatura de  $25 \pm 0,1$  °C.

La metodología de estudio consistió en la extracción de muestras de 2 ml de disolución a intervalos de tiempo preestablecidos, analizando el contenido total en arsénico (cromatografía iónica), calcio y sodio (AAE) y monitorizando asimismo la evolución del pH durante todo el proceso, siendo el error en la medición de As del  $\pm 2\%$  y el del Na y Ca en torno a  $\pm 6\%$ . En promedio, cada

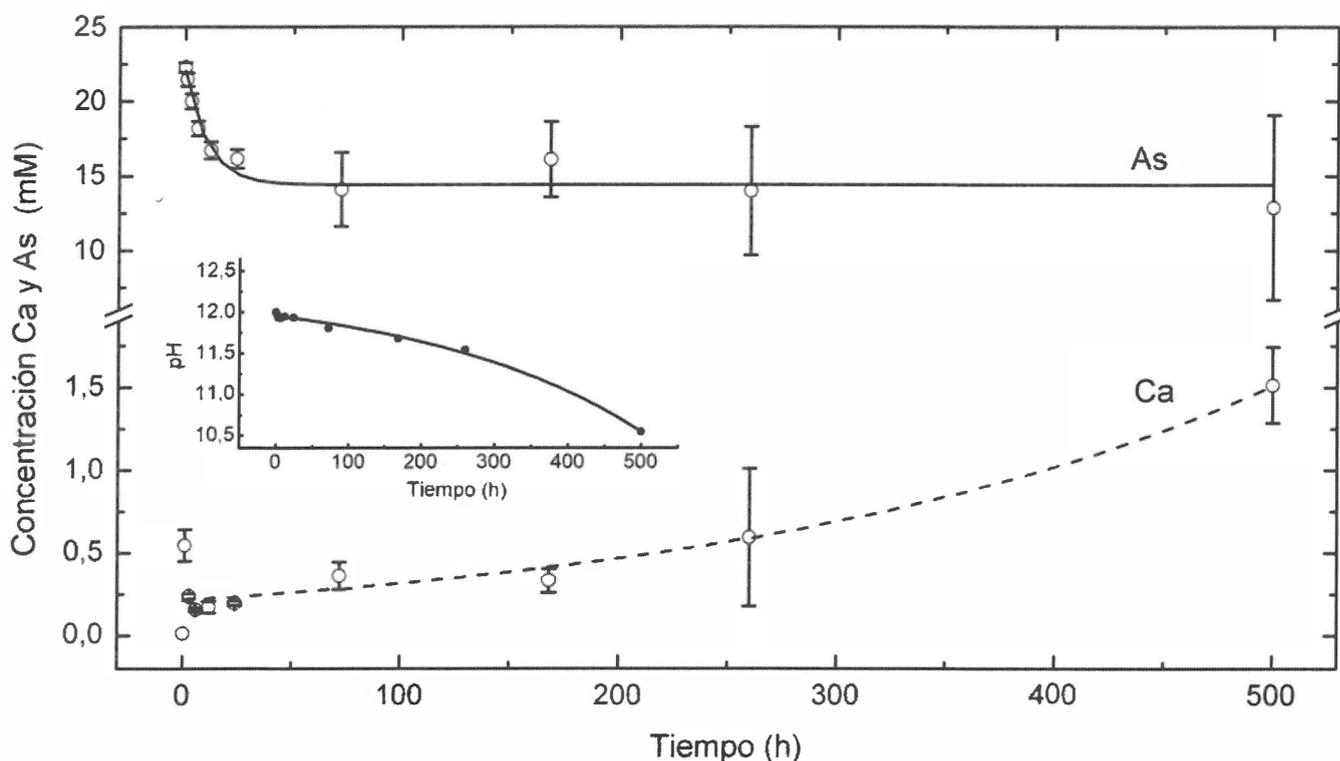


Figura 1: Evolución de la concentración de arsénico y calcio y del pH de la disolución en función del tiempo.

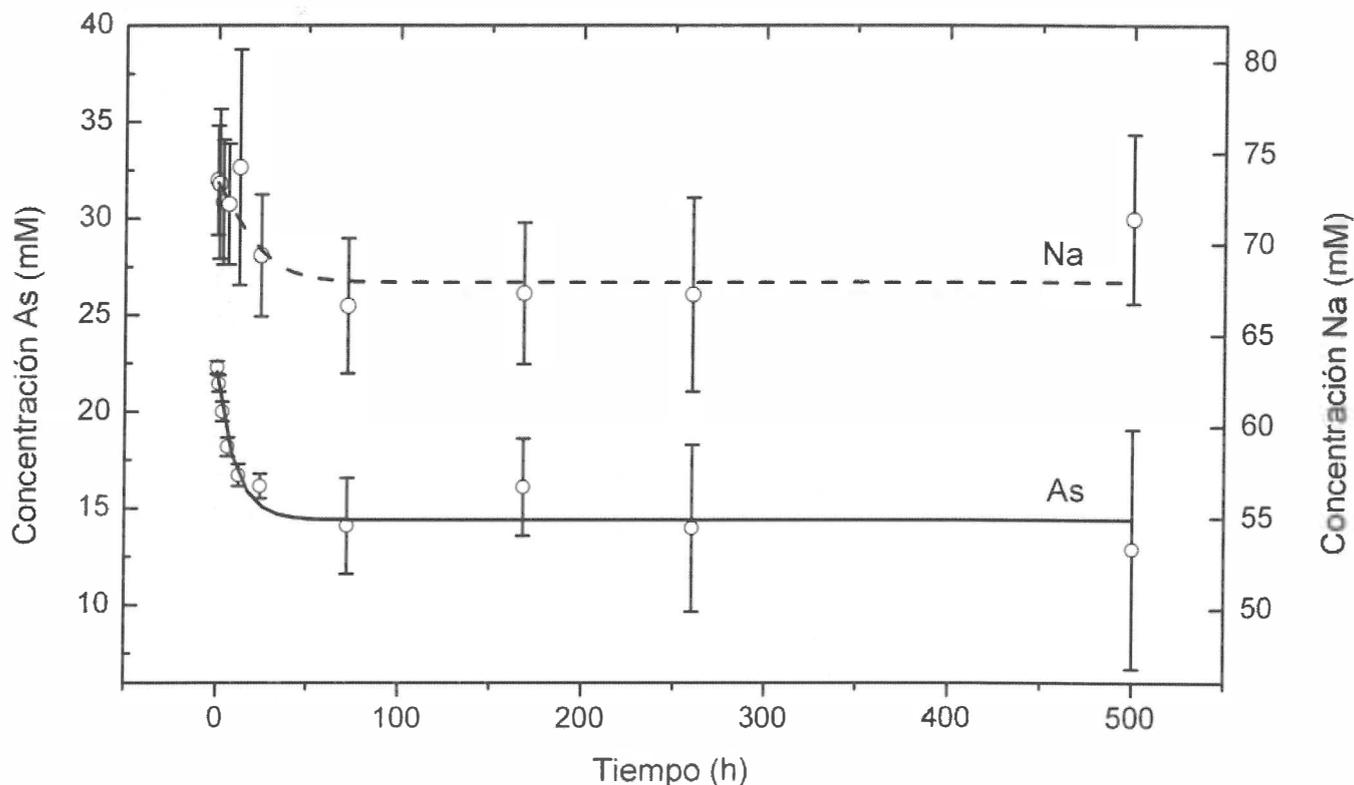


Figura 2: Evolución de la concentración de arsénico y sodio en disolución en función del tiempo.

experimento se ha repetido cinco veces con la finalidad de obtener varias medidas para cada tiempo de toma de muestra, si bien en algunos casos se ha optado por repetirlos 10 ó 15 veces con la finalidad de asegurar la obtención de resultados representativos. Durante el transcurso y al final de los experimentos se recogieron muestras de los cristales de yeso para caracterizar las fases neoformadas, lo cual se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), seleccionándose también varios cristales para su identificación (difracción de rayos X; método de polvo) y resolución estructural (difracción de rayos X; monocristal).

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

La evolución de la concentración de arsénico se detalla en la Fig.1., en la cual se observa como la concentración de este elemento va disminuyendo rápidamente durante las primeras 30-40 horas desde su valor inicial para posteriormente decrecer más lentamente hacia una concentración límite en torno a 15 mM, lo cual corresponde aproximadamente a un atrapamiento aproximado de un ~35%. Paralelamente a este decrecimiento del arsénico, la concentración de calcio –procedente de la disolución del yeso– se incrementa progresivamente sin llegar a alcanzarse un valor límite. En el transcurso del intervalo temporal de estudio, el valor del pH disminuye gradualmente desde 12 hasta ~10,5.

Al comparar la evolución de la concentración de As y Na en el transcurso del experimento (Fig. 2) se observó un comportamiento paralelo entre ambas, disminuyendo sus concentraciones durante las primeras 30-40 horas para posteriormente decrecer más lentamente hacia una concentración límite durante el tiempo restante.

En este tipo de experiencias la reproducibilidad no es tan alta como cabría esperar [Rodríguez-Blanco et al., en-viado] a la vista de los resultados obtenidos que se refle-

jan en las bandas de error mostradas en las gráficas. Esto se debe a que a estos pH las fases obtenidas son metaestables, por lo cual las variaciones en las condiciones a las cuales tiene lugar su nucleación y crecimiento se traducen en diferencias en la concentración y el pH.

Durante el transcurso del experimento se ha observado la aparición de dos fases de naturaleza diferente: una fase amorfa que se forma en menos de 12 horas después del inicio de la experiencia y que cubre completamente los cristales de yeso, y una fase cristalina (Fig. 3), que comienza a formarse generalmente tras 24 horas de reacción, aunque en algunos casos su nucleación y crecimiento no tiene lugar hasta pasados unos días. El estudio de la fase amorfa mediante SEM-EDS muestra que su composición química es rica en calcio, arsénico y sodio

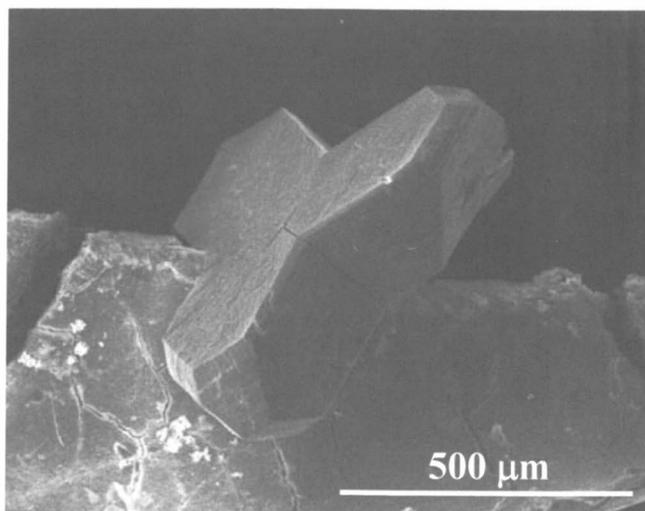
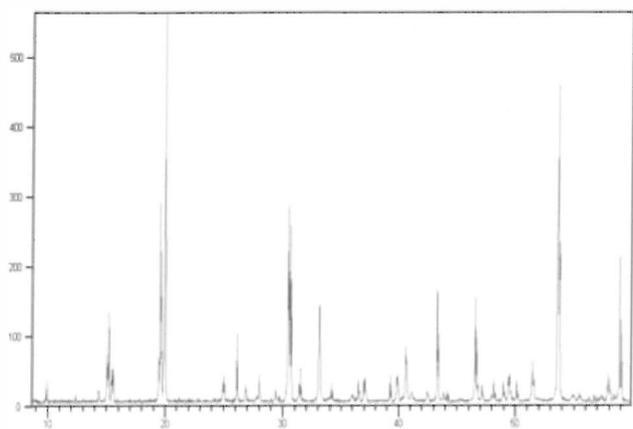


Figura 3: Aspecto de un cristal maclado de  $\text{NaCaAsO}_4 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$  situado sobre la fase amorfa rica en Ca, Na y As que envuelve a los cristales de yeso.



2θ

Figura 4: Diagrama de difracción de polvo de los cristales neoformados sobre el yeso, que se corresponde con la fase  $\text{NaCaAsO}_4 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ .

(en este orden de abundancia, aunque en cantidad y proporciones variables), no hallándose siempre presente el sodio; en algunos casos se han detectado cantidades de azufre que nunca superan el 2%. Las observaciones efectuadas de la fase cristalina revelan la presencia de cristales de morfologías prismáticas muy frecuentemente maclados que cubren sólo una pequeña parte de la superficie de los granos de yeso, sin relaciones cristalográficas entre ambas fases. Los análisis semicuantitativos efectuados mediante EDS revelan que su composición es rica en As, Na y Ca, no observándose la presencia de otros elementos como impurezas o trazas y siendo la proporción entre el As:Ca:Na muy próxima o igual a 1:1:1.

La caracterización mediante difracción de rayos X de polvo (Fig. 4) indica que se trata del compuesto

$\text{NaCaAsO}_4 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ , cuya estructura aun no está resuelta. Las relaciones estequiométricas de elementos de este sólido están son coherentes con los análisis efectuados mediante SEM-EDS. Este compuesto, recogido en la base de datos PDF (Powder Data File; JCPDS) e identificado por Ariguib-Kbir et al (1973), cristaliza en el sistema rómbico, con  $a=6,8070 \text{ \AA}$ ;  $b=11,3430 \text{ \AA}$ ;  $c= 14,1810 \text{ \AA}$ , sin existir hasta la fecha datos sobre su grupo espacial. La resolución estructural de este mineral está actualmente en proceso, habiéndose efectuado ya la recogida de datos mediante difracción de monocristal. A partir de esta resolución estructural, se llevará cabo el estudio de las morfologías de estos cristales.

## CONCLUSIONES

Los estudios realizados muestran que en condiciones de pH básico la interacción de iones arseniatos con yeso tiene como consecuencia un atrapamiento máximo de ~35% del As(V) de partida, lo cual se traduce en la precipitación de una capa amorfa y posterior formación de cristales de composición  $\text{NaCaAsO}_4 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ . La reproducibilidad de este mecanismo –muy limitado como para suponer un método de descontaminación eficiente– es variable debido a la formación de fases metaestables.

## REFERENCIAS

- Ariguib-Kbir, Najia y Guerin, Henri. (1973) Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie D: Sciences Naturelles. 276(9), 67-70
- Frost, R.R. y Griffin, R.A., (1977). Soil Sci. Soc. Am. J. 41, 53-57.
- Rodríguez-Blanco, J., Jiménez, A., Prieto, M., Torre, L., García-Granda, S. Amer. Min. (enviado)
- Sposito, G.A. (1986). Acs Symposium Series, 223, 217-228.