

Estudio Preliminar de la Inmovilización de As(V) en Cementos.

/ ANDRÉ JORGE PINTO, AMALIA JIMÉNEZ(*), MANUEL PRIETO

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

INTRODUCCIÓN.

La acumulación de concentraciones altas de metales pesados en la superficie terrestre (rocas, sedimentos, etc.) es una de las principales causas de los problemas medioambientales que afectan a los medios naturales. El suelo es uno de los receptores habituales de metales, lo cual implica la alteración de sus propiedades y en ocasiones, su inutilización para uso agrícola, urbano o industrial. Algunos metales como el arsénico o el selenio son elementos especialmente sensibles a los cambios en las condiciones redox, forman especies oxoaniónicas de alta movilidad y son considerados nocivos por su elevada toxicidad. En estos casos, la inmovilización o el confinamiento de los residuos metálicos en depósitos seguros que garanticen su aislamiento durante largos periodos de tiempo, resulta una metodología viable de remediación. El cemento es uno de los materiales más utilizados para la contención de este tipo de residuos tóxicos y peligrosos (Atkins et al., 1991; Atkins et al., 1992). Las propiedades químicas del cemento, como su alta basicidad y la estructura cristalina de las fases que lo componen le confieren a este material un carácter idóneo para inmovilizar los residuos metálicos. Aunque existen numerosos trabajos publicados sobre la inmovilización de residuos tóxicos en el cemento, aun no se ha estudiado la incorporación de estos metales en las fases cristalinas del clinker (material precursor del cemento). En este trabajo se presentan los resultados preliminares sobre la interacción de iones As(V) en disolución acuosa con nódulos de clinker en presencia de cristales de yeso. El presente estudio pretende identificar las fases del clinker que son responsables de la retención del arsénico. Este trabajo se enmarca dentro de una investigación cuyo objetivo final es determinar la capacidad de retención, así como los mecanismos de sorción de elementos como el As o el Se en las fases cristalinas del cemento.

EXPERIMENTAL.

Los experimentos se llevaron a cabo en disolución libre, situando 2 g de cristales de yeso (0.5 - 1.0 mm) y un nódulo de clinker (2 cm de diámetro y aproximadamente 3 gr) en 100ml de una disolución acuosa con 100 ppm de Na₂HAsO₄. El agua MilliQ utilizada en estos experimentos se mantuvo en burbujeo constante con nitrógeno durante 2 horas con el objetivo de eliminar el CO₂ de la disolución. Los experimentos se mantuvieron a 4 °C durante 32 días y a presión atmosférica.

Antes del inicio de los experimentos de interacción, los nódulos de clinker fueron pulidos y embebidos en resina con el objetivo de obtener una superficie de reacción menor que en una cantidad equivalente de cemento pulverizado. La superficie del clinker fue estudiada empleando un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM-6100

equipado con un sistema de microanálisis (EDS) INCA Energy 2000. Asimismo, el clinker fue caracterizado mediante difracción de Rayos X (método de polvo) empleando un difractómetro Phillips X'Pert Plus. La identificación de las fases cristalinas se realizó con el programa X'Pert Plus v. 1.0.

RESULTADOS Y DISCUSION.

Las fases cristalinas que componen el clinker se muestran en la Figura 1. Estas fases consisten en cristales de silicato cálcico (alita) embebidos en una matriz formada por distintas fases de aluminato cálcico (aluminato y ferrita). Estas fases reaccionan de diferente manera cuando el cemento se hidrata en el proceso de fraguado. Durante la hidratación del cemento y en presencia de yeso en la disolución (u otros sulfatos) se forman fases cristalinas (sulfoaluminatos cálcicos hidratados)

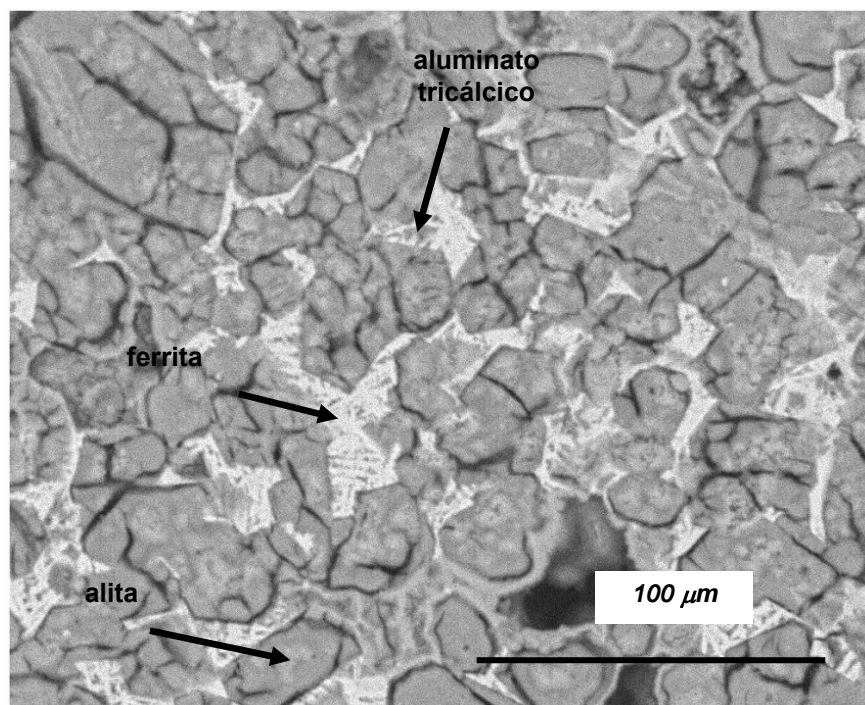


Fig 1. Imagen de electrones retrodispersados de la superficie pulida de clinker. Cristales de alita entre los que se encuentra una matriz formada por aluminato (gris oscuro) y ferrita (blanco).

palabras clave: Arsénico, Clinker, Etringita, Monosulfato

key words: Arsenic, Clinker, Etringite, Monosulphate

como la etringita ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) y el monosulfato ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Poellman et al., (1990) sugieren que etringita se forma a partir de la fase aluminato en las primeras etapas de hidratación del cemento, mientras que el monosulfato es el resultado de la transformación de la etringita. Sin embargo, numerosas investigaciones (Baur et al., 2004, y referencias incluidas) indican que en algunas pastas de cemento maduras coexisten la etringita y el monosulfato. Emanuelson & Hansen (1997) obtienen etringita y monosulfato a partir de la disolución de ferrita en presencia de yeso.

La Figura 2 muestra una imagen de MEB de la superficie del clinker al final del experimento. En ella se distinguen señales claras de disolución, que afectan de manera diferente a las fases cristalinas del clinker. Asimismo, en esta figura se observa la precipitación de dos fases sólidas con diferente morfología sobre la superficie del clinker. Estas observaciones revelan que la interacción de disoluciones acuosas con la superficie del clinker esta regida por procesos de disolución - precipitación.

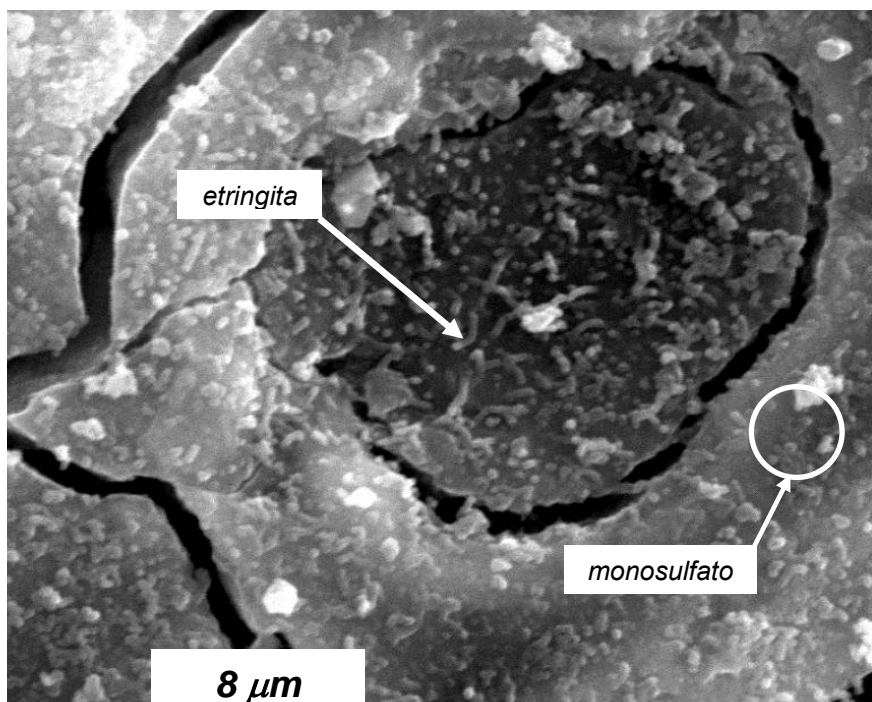


fig. 2. Imagen de electrones secundarios de la superficie del clinker con marcas de disolución de la alita. Las fases que precipitan presentan morfología vermiculares (etringita) y placas lamelares (monosulfato).

La fase neoformada más abundante presenta una morfología vermicular de tamaño próximo a $1 \mu\text{m}$, que resulta similar a la obtenida por Emanuelson et al. (1997) para cristales de etringita. El estudio realizado con MEB-EDS revela que su composición química es rica en calcio, aluminio y azufre, sin que se haya detectado arsénico. La proporción relativa de estos elementos indica que estos cristales podrían corresponder a etringita. Sin embargo, este análisis semicuantitativo no es concluyente ya que el tamaño de los cristales es muy pequeño y el análisis podría involucrar al sustrato. El resto de cristales que precipita sobre la superficie tienen una morfología similar a la obtenida para el monosulfato por Emanuelson & Hansen (1997). Los análisis semicuantitativos efectuados mediante EDS sobre estos cristales muestran una composición rica en calcio, aluminio y azufre siendo la proporción próxima a 4:2:1. Asimismo, se han detectado pequeñas proporciones de arsénico, lo cual es indicativo de que el arsénico se incorpora en la estructura cristalina del monosulfato. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Baur et al. (2004) quienes concluyen que la incorporación de contaminantes en la

estructura cristalina de sulfoaluminatos cálcicos hidratados como consecuencia de procesos de disolución - precipitación dan lugar a fases que son termodinámicamente más estables que la fase original del cemento.

Los resultados preliminares obtenidos en este trabajo permitirán diseñar una serie de experimentos destinados a obtener cristales de mayor tamaño de las fases que forman los cementos. Con ello se pretende determinar la capacidad de incorporación de elementos tóxicos en dichas fases.

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.

- Atkins, M., Glasser F.P., Kindness, A. (1992): *Cement hydrate phases: solubility at 25°C. Cement and Concrete Research*, **22**, 241-246.
- , Macphee, D., Kindness, A., Glasser F.P. (1991): *Solubility properties of ternary and quaternary compounds in the CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O system. Cement and Concrete Research*, **21**, 991-998.
- Baur, I., Keller, P., Mavrocordatos, D., Wehrli, B., Johnson, A. (2004): *Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research*, **34**, 341-348.
- Emanuelson, A. & Hansen, S. (1997): *Distribution of iron among ferrite hydrates. Cement and Concrete Research*, **27**, 1167-1177.