

# Interacción de Anhidrita con Soluciones Acuosas que Contienen Plomo. I. Evolución Físicoquímica del Sistema

JUAN MORALES SÁNCHEZ (1), JOSE MANUEL ASTILLEROS (1,2), AMALIA JIMÉNEZ (3), LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ (1,2,\*)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/José Antonio Novais 2. 28040 Madrid (España)

(2) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC). Facultad de CC. Geológicas, 28040 Madrid (España)

(3) Dpto. de Geología, Universidad de Oviedo, c/ Jesús Arias de Velasco s/n 33005 Oviedo (España)

## INTRODUCCIÓN.

El Pb es un metal tóxico cuyo uso extensivo durante siglos ha derivado en la liberación de este elemento al medio ambiente, resultando potencialmente peligroso para la salud pública. La exposición de los organismos a este elemento puede causar graves problemas para la salud, afectando a múltiples sistemas del organismo, como el sistema nervioso, sanguíneo, digestivo, cardiovascular o el sistema renal. Afecta particularmente al sistema nervioso de niños, incluso con muy bajos niveles de exposición, causando daños neurológicos irreversibles (García-Lestón, 2010). Si bien el Pb se encuentra en el medio de forma natural, los niveles más altos y peligrosos están relacionados con actividades antrópicas. A pesar de que la gran mayoría de procesos industriales que liberan Pb al medio han sido sustituidos por otros con menor incidencia en el medioambiente, este elemento sigue jugando un papel importante en ciertos ámbitos como en la fabricación de baterías y componentes electrónicos, pigmentos, pinturas, vidrios, aleaciones metálicas y, especialmente, en la industria armamentística.

La interacción entre superficies minerales y soluciones acuosas se ha revelado como una vía efectiva para la eliminación de metales contaminantes de fases fluidas. En el caso concreto del plomo, estudios recientes (Astilleros et al., 2010; Godelitsas et al., 2003) han demostrado que la interacción entre soluciones acuosas con contenidos elevados de este metal y cristales de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) conduce a un importante descenso de la concentración de plomo disuelto. Este descenso es la consecuencia de un proceso físicoquímico que implica a) la

disolución de los cristales de yeso, liberando iones sulfato y calcio a la solución acuosa, y b) la reacción entre los iones sulfato y plomo, que da lugar a la precipitación de anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ). Aunque el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) es la fase mineral del  $\text{CaSO}_4$  más abundante en la superficie terrestre, la anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) es también un constituyente frecuente de las rocas sedimentarias. Por este motivo, en este trabajo se aborda el estudio de las características de la interacción entre cristales de anhidrita y soluciones acuosas que contienen plomo disuelto, con la doble intención de (1) analizar la evolución físicoquímica del sistema durante el proceso de disolución-cristalización y (2) comparar la capacidad de las superficies de yeso y anhidrita como eliminadoras de disuelto plomo.

## EXPERIMENTAL

Se han realizado experimentos de interacción, haciendo reaccionar 2g de fragmentos de anhidrita, con un tamaño comprendido entre 1 y 1,5 mm, con 100mL de soluciones acuosas que contenían Pb. Los cristales de anhidrita proceden de Naica, Chihuahua, (Méjico) y antes de ser utilizados fueron machacados, tamizados y seleccionados ópticamente. Después fueron lavados con etanol para eliminar la fracción más fina. Las concentraciones de Pb iniciales utilizadas fueron de 10, 50, 100 y 1000 ppm. Los tiempos de interacción variaron desde 5 minutos a 5 semanas. Los reactores permanecieron cerrados y en permanente agitación para garantizar la homogeneidad de la solución. Una vez transcurrido el periodo de interacción, se separó por una parte la solución y por otra la fase sólida, utilizando un equipo de filtración Millipore, mediante filtros con diámetro de poro 0.45  $\mu\text{m}$ . La fase sólida fue incorporada por defecto en la mayor

analizada mediante difracción de rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con análisis mediante energías dispersivas de rayos X (EDX). Las soluciones de los diferentes experimentos fueron analizadas mediante ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). Con los datos obtenidos, se realizó una modelización mediante el software PHREEQ (Parkhurst and Appelo, 2000), a través de la cual se han determinado los índices de saturación de las diferentes fases cristalinas a lo largo de todo el periodo de interacción.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La Fig. 1 muestra la evolución de la concentración de Ca, S y Pb en las soluciones utilizadas en este trabajo. En el caso de los experimentos con [Pb] inicial = 1000 ppm (Fig.1d), tras varios minutos, la solución pasó de ser transparente a enturbiarse, mostrando un color blanquecino. Los resultados de los análisis de DRX, revelaron que la nueva fase que precipitó en la solución era anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ). La Fig. 2 muestra una serie de imágenes, obtenidas mediante MEB, de la superficie de algunos de los cristales de anhidrita utilizados en este trabajo. El cambio de color en la solución también se observó en las soluciones con [Pb] inicial = 50 y 100 ppm, aunque de forma menos marcada. Los análisis de las soluciones muestran una caída rápida en la concentración de Pb en solución cuando la concentración [Pb] inicial es superior a 50 ppm, llegando a un valor constante ( $\approx 5$  ppm) tras 6 horas de interacción. En el caso de la solución con la menor concentración inicial de Pb, 10 ppm (Fig. 1a), también se produce una caída de la concentración de Pb en la solución, aunque ésta es menos acusada. El valor constante que se alcanza es aproximadamente el mismo,

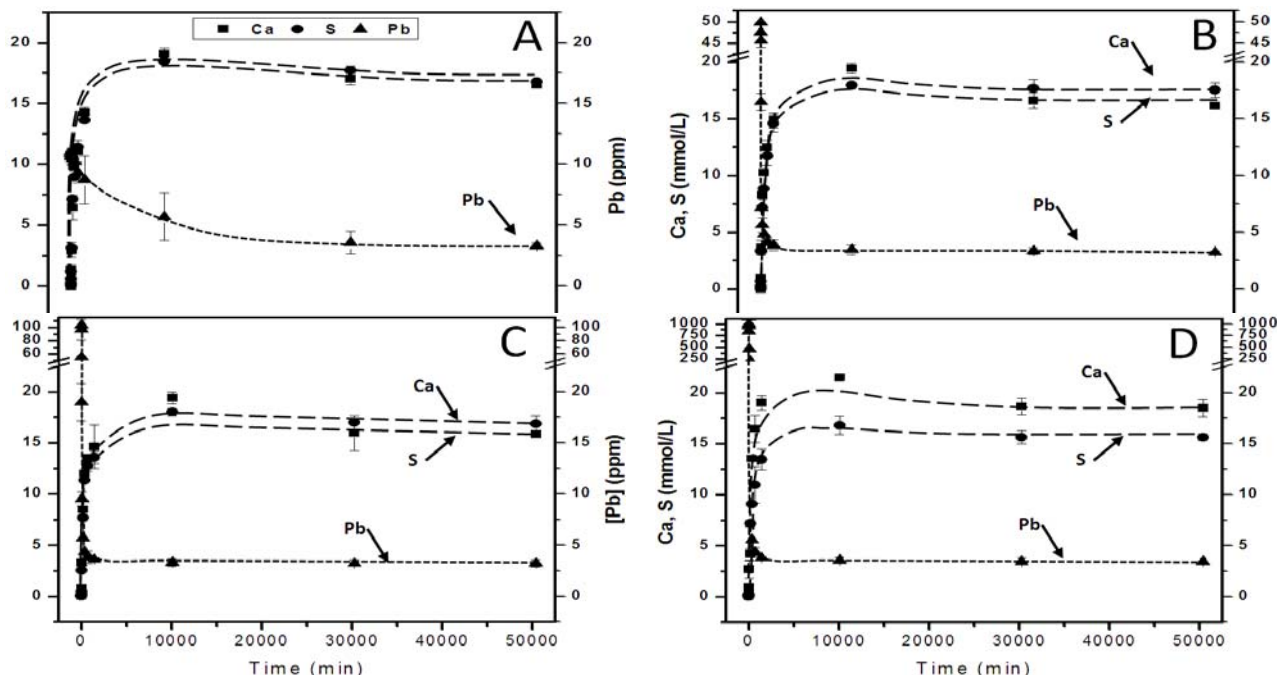


fig 1. Evolución de las concentraciones de Ca, S y Pb en las diferentes soluciones utilizadas: [Pb] inicial = 10 (1a), 50 (1b), 100 (1c), y 1000 ppm (1d).

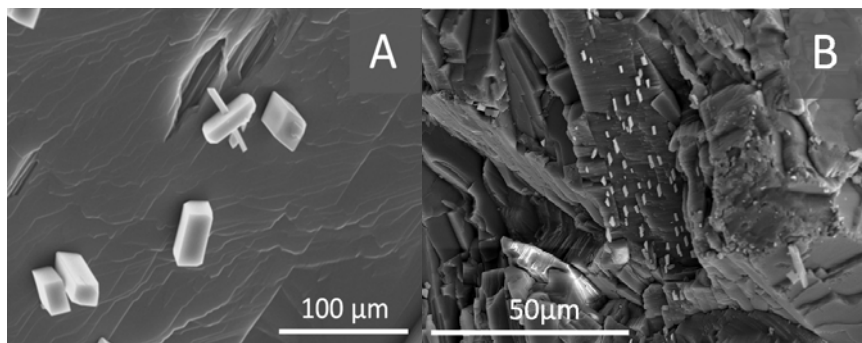


fig 2. Imágenes obtenidas mediante MEB de la superficie de los cristales de anhidrita. 2a) muestra la distribución de cristales de anglesita en el caso de una solución con [Pb] inicial = 50ppm, tras un periodo de interacción de 60 minutos. 2b) muestra una superficie de anhidrita después de 5 minutos en contacto con una solución con [Pb] inicial = 100ppm. En esta imagen se puede observar la relación cristalográfica que adquieren los cristales de anglesita que crecen sobre el cristal de anhidrita.

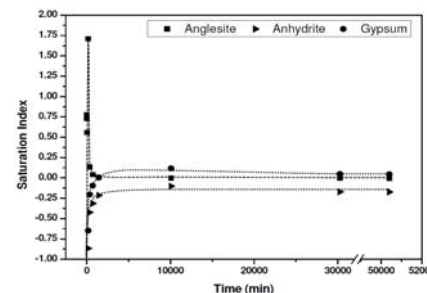


fig 3. Evolución de los índices de saturación de anglesita, anhidrita y yeso en las soluciones con [Pb] inicial = 1000 ppm.

pero en este caso la solución sólo alcanza un estado estable tras  $\approx 1$  semana desde el inicio de la interacción.

Mediante la modelización geoquímica se ha realizado un control de los índices de saturación de las distintas soluciones con respecto a las posibles fases implicadas. La Fig. 3 muestra la evolución de los índices de saturación de la soluciones con respecto a la anglesita, anhidrita y yeso en la solución para el caso de una concentración inicial de Pb de 1000 ppm. Tomando como modelo este caso, se puede observar que tras varios minutos de interacción entre la solución acuosa y los cristales de anhidrita se alcanza una sobresaturación moderada-alta con respecto a anglesita. Cuando ha transcurrido un periodo de entre 24

horas y 1 semana, las concentraciones de Ca, S y Pb se estabilizan y la solución alcanza la saturación con respecto a anhidrita y anglesita. La concentración final de Pb en todos los casos es de  $\approx 3,5$  ppm. La reducción de la concentración Pb en la solución se produce a consecuencia de un proceso de sorción en el cual la disolución rápida de la anhidrita libera iones sulfato al medio, y simultáneamente se produce la precipitación de anglesita. La concentración final de Pb en la solución es muy similar tanto si la interacción se produce con cristales de anhidrita como de yeso.

**AGRADECIMIENTOS.**

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2007-65523-C02-01 y CGL2010-20134-C02-01 (MECI). Juan

Morales agradece el disfrute de una beca FPI (MICINN). Agradecemos muy sinceramente a los miembros de los Centros de Difracción de Rayos X y de Microscopía Electrónica y Citometría (Centros de Apoyo a la Investigación de la UCM) su asistencia técnica en el proceso de caracterización de las muestras.

**REFERENCIAS.**

Astilleros J.M., Godelitsas A., Rodríguez-Blanco J.D, Fernández-Díaz L., Prieto M., A. Lagoyannis, S. Harissopoulos (2010); *Applied Geochemistry* **25**, 1008-1016.  
 García-Lestón, J.; Méndez, J.; Pásaros, E.; Laffon, B. (2010): *Genotoxicity evaluation of exposure to lead. International Journal of Medical and Biological Frontiers* **16**, 51-80.  
 Godelitsas, A., Astilleros, J.M., Hallan, Harissopoulos, S. y Putnis, A. (2003): *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3351-3360.  
 Parkhurst D.L. y Appelo C.A.J. (2000): *User's guide to PHREEQC (version 2). US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259*, 312 p.