



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Sorción simultánea de Arsénico y Plomo por jarositas
sintéticas y naturales

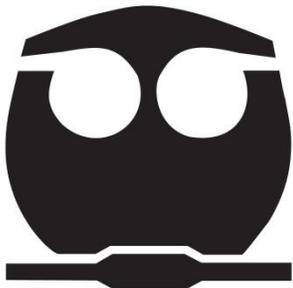
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

DAVID ISAAC ALCALDE FRANCO



MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO.

AÑO 2016

Ciudad Universitaria, CDMX



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente: CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA

Vocal: JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

Secretario: MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA

1er. Suplente: MARTHA PATRICIA GARCÍA CAMACHO

2° Suplente: JOSÉ ENRIQUE BARQUERA LOZADA

Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Geología, UNAM

Asesor: Dr. Mario Villalobos
Peñalosa

Sustentante: David Isaac
Alcalde Franco

Índice

| Tema | Página |
|---|---------------|
| Capítulo 1. Introducción | 1 |
| 1.1 Antecedentes históricos | 1 |
| 1.2 Drenaje Ácido de Minas y Remediación | 1 |
| 1.3 Objetivos | 3 |
| 1.4 Hipótesis | 3 |
| Capítulo 2. Marco teórico | 4 |
| 2.1 Jarositas en Marte | 4 |
| 2.2 Región de pe-pH de estabilidad de la jarosita | 4 |
| 2.3 Drenaje ácido de minas | 6 |
| 2.4 Estructura cristalina | 8 |
| 2.4.1 As-jarosita | 10 |
| 2.4.2 Pb-jarosita | 11 |
| 2.4.3 Pb-As-jarosita | 12 |
| 2.4.4 Beudantita | 14 |
| 2.5 Sorción | 15 |

| | |
|---|----|
| 2.5.1 Mecanismos de precipitación | 16 |
| 2.5.1.1 Nucleación | 16 |
| 2.5.1.2 Crecimiento de los cristales | 17 |
| 2.5.1.3 Aglomeración y Maduración | 17 |
| 2.5.2 Absorción- Formación de soluciones sólidas | 17 |
| 2.5.3 Adsorción | 19 |
| 2.5.3.1 Isotermas de Adsorción | 20 |
| 2.5.3.1.1 Isoterma de Freundlich | 22 |
| 2.5.3.1.2 Isoterma de Langmuir | 22 |
| 2.6 Técnicas espectroscópicas y analíticas | 24 |
| 2.6.1 Polarografía | 24 |
| 2.6.2 Reflectancia Total Atenuada –FTIR (ATR-FTIR) | 25 |
| 2.6.3 Difracción de Rayos-X (DRX) | 26 |
| 2.6.4 Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) | 27 |
| 2.6.5 Espectroscopía de Absorción de Rayos-X (XAS) | 28 |
| | |
| Capítulo 3. Materiales y métodos | 39 |
| 3.1 Reactivos y equipos utilizados | 39 |
| 3.2 Preparación de disoluciones y suspensiones | 40 |
| 3.3 Sorción/retención de Pb (II) en K-jarosita y As-jarositas | 41 |
| 3.3.1 Metodología general | 41 |

| | |
|---|----|
| 3.3.2 Detalles de los experimentos | 41 |
| 3.3.3 Medición de pH | 43 |
| 3.4 Síntesis de Pb-As-jarositas | 43 |
| 3.4.1 Síntesis 1: de Pb(3.7)-As(6.25%)-jarosita | 44 |
| 3.4.2 Síntesis 2: de Pb(3.4)-As(11.80%)-jarosita | 45 |
| 3.5 Caracterización por DRX | 46 |
| 3.6 Caracterización por ATR-FTIR | 46 |
| 3.7 Espectroscopía XAS (XANES y EXAFS) | 46 |
| 3.8 Modelación termodinámica | 47 |
| 3.9 Experimentos de digestión | 49 |
| 3.10 Cuantificación de Pb | 49 |
| 3.10.1 Polarografía | 49 |
| 3.10.2 ICP-OES | 55 |
| Capítulo 4. Resultados y discusión | 55 |
| 4.1 Experimentos de digestión | 55 |
| 4.2 Difractogramas y análisis comparativo de muestra | 56 |
| 4.3 Tiempos e isothermas de sorción/retención de Pb(II) | 63 |
| 4.4 Caracterización por ATR-FTIR | 69 |
| 4.5 Modelación termodinámica | 74 |

| | |
|---|----|
| 4.6 Espectroscopía XAS (XANES y EXAFS) de Fe(III) | 82 |
| Capítulo 5. Conclusiones | 85 |
| Capítulo 6. Referencias | 87 |

Capítulo 1. Introducción

1.1 Antecedentes Históricos

En 1852, el mineralogista alemán, August Breithaupt, descubrió un mineral café-amarillo en Barranca del Jaroso, localizado en la Sierra Almagrera en la costa sureste de España. Nombró al mineral portador de potasio, hierro, sulfato e hidróxido como jarosita. La fórmula general de la jarosita es $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ y ha recibido mucha atención en años recientes ya que fue uno de los minerales hidratados encontrados utilizando el espectrómetro Mossbauer del “rover” marciano *Opportunity* de la NASA en “Eagle Crater” (Catling, et al., 2004).

En el planeta Tierra, la jarosita es muy común en suelos ácidos, en residuos mineros formados por la oxidación de minerales de sulfuro, o como un producto de precipitación de hierro antes del refinamiento electrolítico del Zn. Debido a su asociación con minerales de sulfuros, condiciones ácidas y metales pesados en estos residuos mineros, las jarositas pueden utilizarse como agentes en estudios para localizar áreas de alta acidez y lixiviados metálicos; esto provee una manera rápida para escanear áreas mineras para fuentes potenciales de drenaje ácido. (Gregg A. Swayze et al., 2008)

1.2 Drenaje Ácido de Minas y Remediación

La minería ha producido cantidades colosales de desechos sólidos y líquidos. Casi todos los países del mundo han tenido industria minera y por ello existe todo un legado de desechos mineros. La producción a gran escala de los desechos mineros y su remediación o remoción segura son problemas de importancia mundial. Se ha estimado que anualmente la producción de residuos mineros sólidos es igual que la cantidad de material movilizado por procesos geológicos globales miles de millones de toneladas por año. (Hudson-Edwards K. A. et al., 2011)

La oxidación de sulfuros removidos de las capas subterráneas y expuestos al aire en ambientes mineros genera soluciones ácidas conocidas como drenaje ácido de

minas (DAM o AMD por sus siglas en inglés); esto conlleva a la formación de especies de sulfatos metálicos, hidroxisulfatos y óxidos (Hochella, et. al., 2005). Entre las especies sólidas más comunes que se forman a valores de pH más ácidos se encuentran los hidroxisulfatos llamados jarositas.

El proceso de precipitación de diferentes fases de jarositas $[AFe_3(SO_4)_2(OH)_6 ; A= Na^+, K^+, NH_4^+, Pb^{2+0.5}, \text{ etc.}]$ ha sido eficientemente utilizado en plantas hidrometalúrgicas como un procedimiento sumamente útil para remover Fe en medios ácidos, siendo estos precipitados de fácil filtración. Adicionalmente se usa como un método para controlar el As en lixiviados (Alcobé, X. et al., 2001). La jarosita se presenta donde la pirita es expuesta al medio ambiente, dependiendo de la actividad del K^+ , Fe^{3+} y SO_4^{2-} , y es generalmente estable en el intervalo de pH de 1 a 3 (Hochella M. et al., 2005).

Por ende, la formación de los hidroxisulfatos de Fe es un medio eficiente de remoción de contaminantes en medios ácidos, comparando con otras estrategias de remediación en estas condiciones y es la que será investigada en este trabajo.

El uso de la jarosita ha demostrado ser benéfico en el tratamiento de residuos, donde es empleada para secuestrar Fe, S y Na en procesos de limpieza de Carbón y en procesos hidrometalúrgicos para inmovilizar Fe y metales pesados de menas de Zn y Ni (Savage K.S. et al., 2005).

Baron y Palmer (2002) demostraron que la jarosita puede formar una solución sólida en la cual el cromato sustituye por completo al sulfato, haciendo al mineral un buen candidato para la remediación también de este oxianión.

Las reacciones que ocurren entre la jarosita y oxianiones que sustituyen al sulfato de su estructura interna original, se están comenzando a comprender, así como aquellas en que se sustituyen metales pesados en la posición A de la fórmula anterior. Sin embargo, no se conocen todos los detalles de los “mecanismos geoquímicos” de estas reacciones, y menos aún de las reacciones que ocurren cuando ambas posiciones son sustituidas simultáneamente.

En específico para este trabajo, se tienen algunas evidencias de que la incorporación de AsO_4^{3-} a la estructura de la jarosita promueve mayor incorporación de Pb^{2+} , y esto sería esperable por el desbalance de carga que ocurre al sustituir al sulfato divalente por un arseniato trivalente. Sin embargo, no se pueden ignorar los cambios de tamaño que implican dichas sustituciones isomórficas, así como el hecho de que la incorporación de arseniato puede estar acompañada de protones (HAsO_4^{2-}), y por tanto no se puede predecir de manera sencilla los mecanismos involucrados en la incorporación simultánea de ambas especies. Por otro lado, tampoco se descartan ciertas reacciones superficiales en estos minerales de tamaños pequeños de partícula. En función de esto, en este trabajo de investigación se plantean los siguientes:

1.3 Objetivos

General:

- Evaluar el “mecanismo geoquímico” de sorción (retención) de Pb (II) a la jarosita en función de la cantidad de As presente en su estructura cristalina.

Particulares:

- Comparar el comportamiento de sorción de Pb (II) a jarositas con diferentes contenidos de As, al realizar su síntesis con la presencia simultánea de Pb (II), y al hacerlas reaccionar con Pb (II) después de haberse sintetizado.
- Evaluar de forma exploratoria mediante el uso de técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), y de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) de Fe; y complementando con la información de química húmeda, los mecanismos de retención de Pb en jarositas con diferentes contenidos de As.

1.4 Hipótesis

- El AsO_4^{3-} al sustituir las posiciones de los SO_4^{2-} en la jarosita, modificará la estructura cristalina del sólido y con esto, sus propiedades, principalmente la capacidad de adsorción/incorporación de Pb (II).

- El Pb (II) se incorporará a la estructura de la (As-)jarosita después de la síntesis a través de una cinética lenta, que requerirá mayor tiempo para llegar al equilibrio termodinámico.
- La incorporación de Pb (II) durante la síntesis de (As-)jarosita, será un fenómeno de cinética rápida para alcanzar el equilibrio termodinámico.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Jarositas en Marte

Las jarositas han llamado la atención en los últimos años ya que como se mencionó anteriormente, el vehículo de exploración de Marte de la NASA, *Opportunity* (Fig. 1), encontró jarosita en rocas sedimentarias. El tipo de ambiente geoquímico marciano en el cual fue depositada no es conocido; una hipótesis sugiere que la jarosita fue depositada en agua ácida y con alta fuerza iónica, pero otra hipótesis propone que fluidos hidrotermales fueron clave en su formación (Fig. 2). (Swayze et. al., 2008)

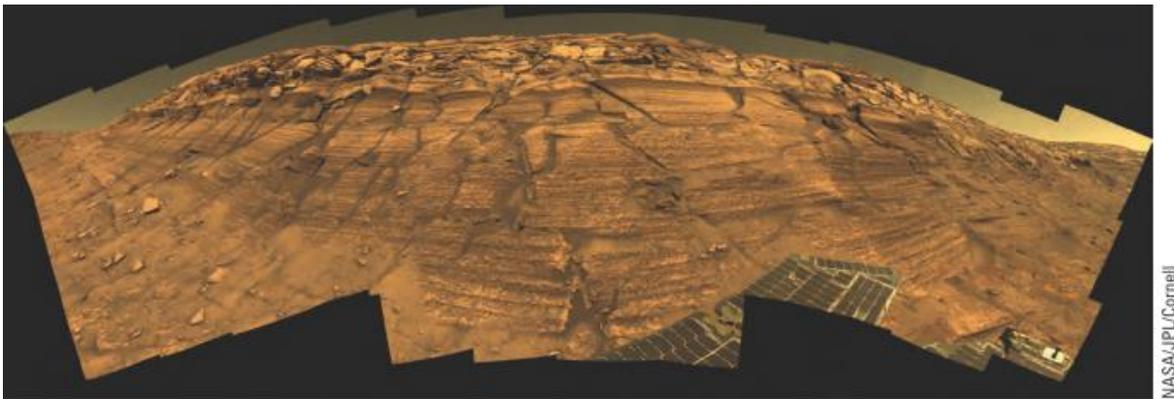


Figura 1. Imagen de Marte tomada por *Opportunity*.

2.2 Región de pe-pH de estabilidad de la jarosita

Mediante uso de datos termodinámicos se concluye que estas jarositas se debieron haber formado en un ambiente ácido oxidante (Fig. 2), una prueba más de que Marte una vez tuvo agua líquida.

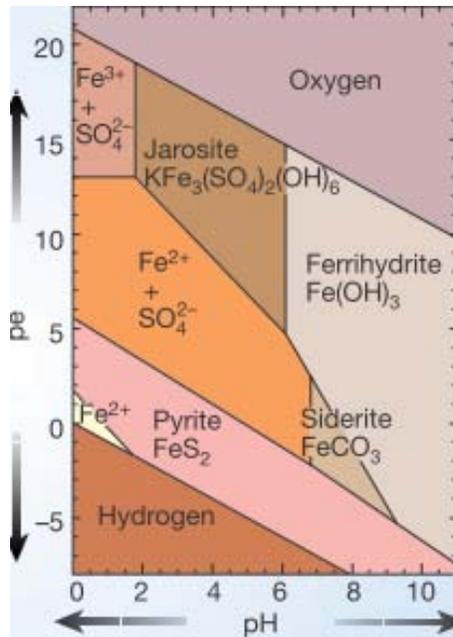


Figura 2. Diagrama de estabilidad de especies de óxidos e hidrosulfatos de Fe de pe-pH (tomado de Caitling et al., 2004)

La figura 2 muestra el diagrama pe-pH de las jarositas. Tal como el pH se define como el logaritmo de la actividad de los H⁺ ($\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+})$) para medir acidez, el pe se define análogamente como el logaritmo de la actividad de los electrones ($\text{pe} = -\log(a_{\text{e}^-})$), para indicar la diferencia de potencial en una escala logarítmica adimensional tal como la de pH. (Ver anexo 1).

Éste es un diagrama simplificado que muestra las regiones de estabilidad termodinámica de las fases estables de óxidos de Fe en ambientes óxicos a 25 °C, $P_{\text{CO}_2} = 0.01$ bar y actividades de $[\text{Fe}]_{\text{T}} = 10^{-4}\text{M}$, $[\text{S}]_{\text{T}} = 10^{-2}\text{M}$ y $[\text{K}]_{\text{T}} = 10^{-4}\text{M}$ (Caitling, D.C., 2004).

Hayes et al. (2014) muestra un diagrama más completo en ambientes áridos (Fig. 3) con fases meta-estables de jarosita, schwertmanita y ferrhidrita; El diagrama fue construido utilizando información de XANES y DRX y tomando en cuenta actividades específicas para cada especie en sitios mineros; por ello la figura 3 es mejor para explicar las especies formadas en jales.

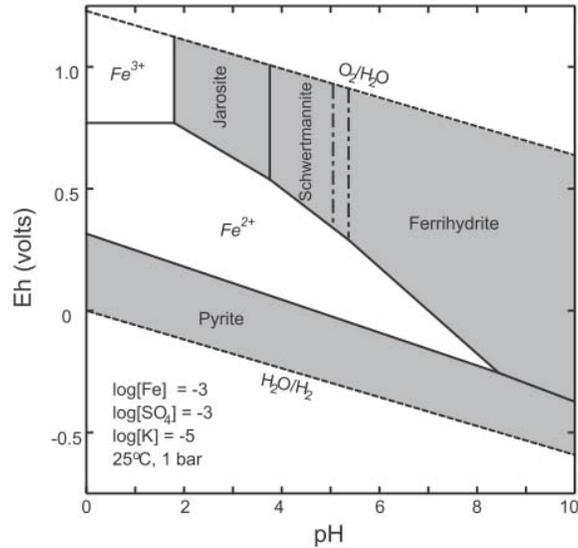
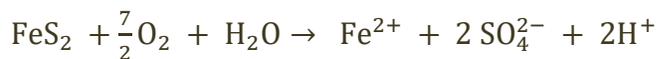


Figura 3. Diagrama de estabilidad de especies estables y meta-estables de óxidos e hidroxisulfatos de Fe. (Hayes et al., 2014)

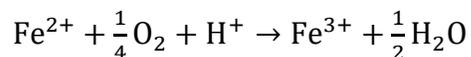
2.3 Drenaje ácido de minas (DAM)

Las reacciones principales que ocurren en el DAM son las siguientes:

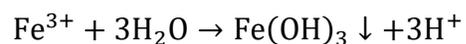
1. Comienza con la oxidación de pirita, liberando Fe²⁺ y formando ácido sulfúrico:



2. En presencia de Oxígeno, el Fe²⁺ es oxidado a Fe³⁺; esta reacción puede ser catalizada por bacterias:

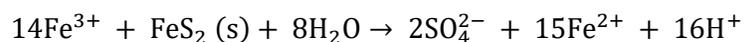


3. Debido a que el Fe³⁺ es un catión ácido, y dado el pH del ambiente (pH<5), éste precipita como un hidróxido, contribuyendo a aumentar la acidez del medio:



4. Además de formar un precipitado de Fe(OH)₃, el Fe³⁺ también contribuye a la oxidación de la pirita, produciendo mayor acidez al medio a través de la liberación

de una concentración considerable de protones, y formando más iones de Fe^{2+} , los cuales continúan el ciclo de reacciones desde el punto 2:



De esta manera, el DAM generado por la oxidación de sulfuros provenientes de procesos mineros, es una de las mayores causas de contaminación a nivel mundial (D.K. Nordstrom, C.N. Alpers, 1999) y (Hudson-Edwards K. A. et al., 2011).

Es en este tipo de zonas, donde la contaminación con As (y metales pesados) ocurre más comúnmente, sus estrategias de remediación son varias, tales como adsorción con óxidos de Al y Fe, precipitación con dolomita y coprecipitación con Zn; sin embargo, estudios cinéticos han demostrado que la mayoría de las técnicas antes mencionadas forman fases metaestables, redisolviéndose después de un periodo de aproximadamente 6 meses (Gräfe, M. et al., 2008).

El arsénico proveniente de minerales sulfurosos, como la arsenopirita (FeAsS), se disuelve al ser oxidado a As(III) y a As(V) (María P. Asta, et al., 2005).

Se ha observado que minerales que contienen hidroxisulfato férrico tienen la capacidad de incorporar el As liberado durante el proceso de oxidación de la arsenopirita y otros sulfuros. (Kaye S. Savage et al., 2005). De esta forma, el As liberado en áreas que presentan una contaminación por el DAM es naturalmente atenuado por fases cristalinas formadas durante el proceso de incorporación; como la schwertmanita [$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.5}(\text{SO}_4)_{1.25}$], K-jarosita [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$] y goethita (FeOOH) (Gräfe, M. et al., 2008). La escorodita (FeAsO_4) y jarositas sustituidas con As han sido identificadas en ambientes naturales e industrialmente contaminados con As.

Por ello, la incorporación de AsO_4^{3-} en la estructura de algunas fases condensadas o la adsorción de este anión en superficies minerales son importantes mecanismos mediante los cuales el As(V) puede ser inmovilizado del ambiente (Swayze, G. A. 2008).

Sin embargo, no todas estas fases son estables; la inestabilidad de la schwertmanita ha demostrado tener un impacto negativo en la química del agua ya que su

transformación progresiva a fases amorfas de oxi-hidróxidos de Fe que contienen As, y luego a óxidos de Fe más cristalinos conllevan a la liberación del As a la fase acuosa. (María P. Asta, et al., 2005)

2.4 Estructura cristalina

La jarosita $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ pertenece al grupo mineral de la alunita, minerales que poseen simetría romboédrica $R3m$. La fórmula generalizada puede ser expresada como $AB_3(TO_4)_2(OH)_6$, donde A es un catión monovalente o divalente, simple (como K^+) o complejo (como NH_4^+), B es un catión trivalente (Fe siendo el dominante en la familia de las jarositas y Al en la de alunitas) y TO_4 un oxianión con carga -2, -3 o una combinación de ambas; dependiendo de los sustituyentes en A (K.S. Savage. et al., 2005). La estructura de estas jarositas puede entenderse como capas lineales de T-O-T (Tetraedros-Octaedros-Tetraedros), compuestos de octaedros ligeramente distorsionados de FeO_6 y tetraedros de SO_4^{2-} . (Smith et al., 2006)

La variabilidad en la composición elemental en A, B y T ha llevado a la distinción de más de 40 minerales en este subgrupo. (Jambor J.L., 1999)

El sitio A está coordinado en un dodecaedro por átomos de oxígeno asociados con seis grupos TO_4 . El sitio B está coordinado en un octaedro con dos átomos de oxígeno puenteando a los grupos TO_4^{2-} ; teniendo 4 átomos de oxígeno ecuatoriales completamente protonados y haciendo un puente a octaedros de BO_6 (Fig. 4).

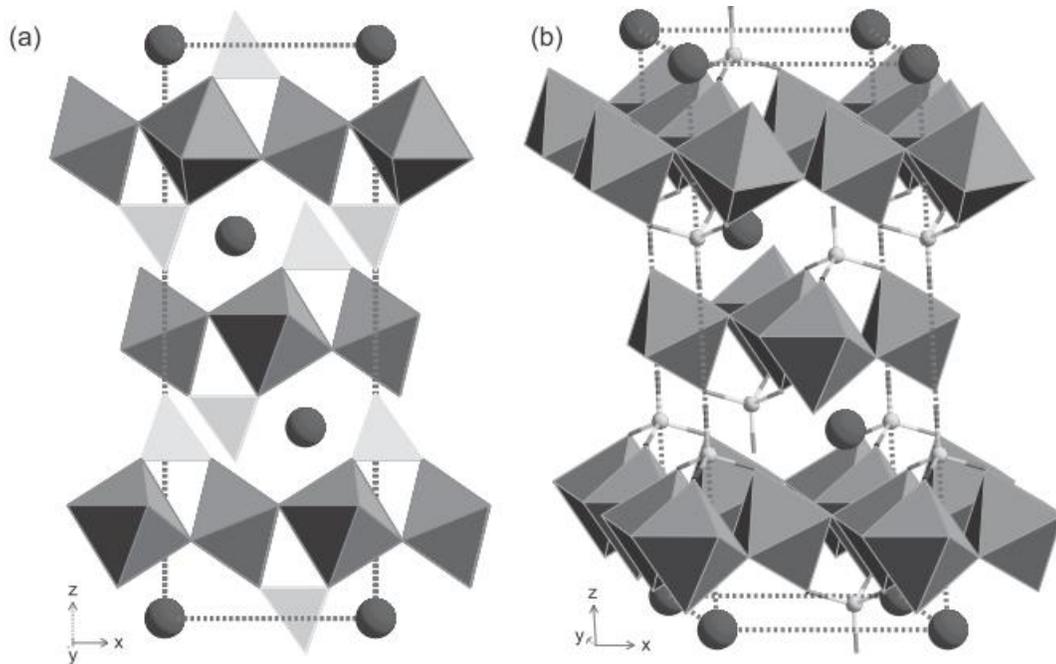


Figura 4. Modelo cristalino de jarosita (a) visto desde el eje a. (b) mostrando los tetraedros de sulfatos (esferas blancas pequeñas) tri-coordinados con octaedros de FeO_6 . Para balancear la carga, el sitio A (esferas oscuras grandes), es ocupado por cationes monovalentes; en este caso K^+ . (Tomada de Savage K.S. et al., 2005)

En las plumbojarositas (Pb-jar), el sitio B está ocupado por Fe (III) y el sitio A está ocupado por ambos Pb (II) y H_3O^+ ; con un ambiente de coordinación de 12. El sitio T en las jarositas se encuentra ocupado por sulfato, como se había mencionado antes; pero en las Pb-As-jarositas este sitio se encuentra ocupado por ambos SO_4^{2-} y AsO_4^{3-} en proporciones variables. (Smith. et al., 2006)

Con esta amplia variabilidad en composición debido a las múltiples sustituciones de A, B y T, el balance de cargas de la estructura cristalina de la jarosita es un problema inherente, sin embargo, puede lograrse mediante sustituciones acopladas en los diferentes sitios, vacantes catiónicas o protonación de los grupos OH^- o TO_4 . Paktunc y Dutrizac (2003) reportaron que la incorporación de AsO_4^{3-} dentro de los sitios T implica una carga neta negativa que puede ser compensada con una protonación del oxoanión (HAsO_4^{2-}).

De esta forma, la capacidad para incorporar aniones y/o cationes, junto con la elevada estabilidad que exhiben estos minerales, hacen de los compuestos tipo

jarosita potencialmente atractivos para el almacenamiento a largo plazo de metales tóxicos (Patiño et al., 2012) en condiciones ácidas.

Estudios enfocados en la incorporación de arseniato (AsO_4^{3-}) en jarositas ideales $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ dan a conocer resultados del grado máximo de sustitución de arseniato dentro de la estructura, entre 17 y 30 % molar en el sitio tetraédrico TO4 (Paktunc and Dutrizac, 2003; Savage et al., 2005). Tomando en cuenta que las jarositas son capaces de incorporar elementos traza en ambientes sumamente ácidos, como los derivados de procesos metalúrgicos (DAM); la jarosita puede jugar un papel muy importante en la inmovilización y procesos de atenuación de elementos tóxicos, debido a las características estructurales antes mencionadas.

Las Pb-jarositas y Pb-As-jarositas, tienen una gran relevancia ambiental ya que contienen a los elementos tóxicos Pb y As en cantidades significativas. Poco trabajo se ha hecho sobre la estabilidad de ambas jarositas, pues su disolución liberaría ambos elementos dejándolos de forma biodisponible.

El único estudio sobre estas dos jarositas, fue realizado por Smith. et al. (2006), donde se experimentó con la capacidad que tienen las Pb-jarositas y Pb-As-jarositas de disolverse a una temperatura constante de 20 °C y pH de 2 y 8. Obtuvieron hallazgos de sumo interés, justificando la capacidad de éstas para su uso en remediación ambiental. Dada la relación con el tema, se abordarán únicamente los resultados a pH=2.

2.4.1 As-jarosita

El potencial que tiene la jarosita para secuestrar As en los desechos de procesos metalúrgicos fue investigado extensivamente por Dutrizac y Jambor (1987) a 97 y 150 °C. En el sistema de más baja temperatura, con una concentración de As de 0.067 M en las disoluciones iniciales, observaron una remoción preferencial de arseniato sobre sulfato en los productos tanto para los procesos de Na-jarosita y K-jarosita. Concluyeron que la mayoría del As era incorporado en una fase amorfa o pobremente cristalina (PbHAsO_4) separada en el sistema de Na-jarosita, y en escorodita (FeAsO_4) en el sistema de K-jarosita.

La cantidad de As dentro de la jarosita no fue cuantificada directamente en estos experimentos, pero se estimó aproximadamente un 2 % en peso de sustitución por sulfato. En las jarositas sintetizadas a 150 °C, cuyas disoluciones iniciales contenían [As]=0.04 M, se presentó una incorporación de hasta 4 % en peso de arseniato (ibídem).

Paktunc y Dutrizac (2003) encontraron un máximo de 17% mol de sustitución de arseniato por sulfato, correspondiente a 5.3 % en peso de As; esto se debe al desbalance de cargas ocasionado por la sustitución de SO_4^{2-} por AsO_4^{3-} ; que se compensa por la protonación parcial del AsO_4^{3-} .

Savage y O'Day (2005) llevaron a cabo estudios basados en el realizado por Dutrizac y Jambor (1987), descrito anteriormente, en la distribución de As entre diversas fases cristalinas formadas durante la síntesis de As-jarosita a 95 °C. Los resultados obtenidos por EXAFS indican que, dentro de la jarosita, el AsO_4^{3-} ocupa aproximadamente el 30 % de los sitios tetraédricos, que normalmente se encuentran ocupados por los sulfatos. Existe una expansión de la estructura cristalina a lo largo del eje c a medida que aumenta la concentración de As; esto debido a la diferencia de tamaño entre el arseniato y el sulfato. La limitante para la incorporación de As dentro de la jarosita es la deficiencia de sitios octaédricos de Fe, debido al balance de cargas. Por ello el porcentaje de sustitución de SO_4^{2-} por AsO_4^{3-} , tiene una dependencia de la ocupación de Fe.

En los experimentos llevados a cabo en este trabajo, se sintetizaron 2 jarositas sustituidas con As siguiendo los métodos de los autores mencionados arriba: As(6.25 %)-jarosita y As(11.8 %)-jarosita.

2.4.2 Pb-jarosita

Smith, et al. (2006) encontraron que existe disolución incongruente de la fase cristalina de esta jarosita a pH 2, liberándose Pb, Fe y SO_4 hasta llegar a un estado estacionario a un tiempo de aproximadamente de 1,500 h (Fig. 5). Utilizando

métodos de síntesis poco selectivos, la Pb-jarosita obtenida en este trabajo resultó ser: $(\text{H}_3\text{O})_{0.74}\text{Pb}_{0.13}\text{Fe}_{2.92}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{5.76}$

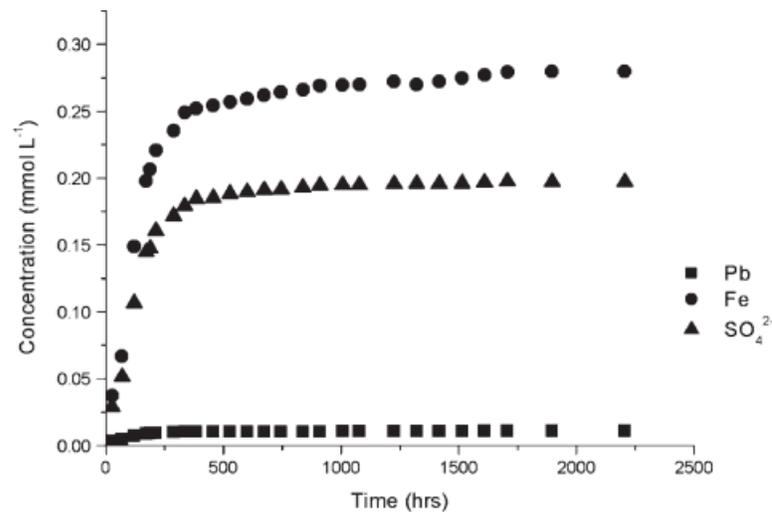


Figura 5. Cambio de concentraciones de iones en el seno de la disolución en equilibrio con Pb-jarosita a pH 2. (Tomada de Smith et al., 2006)

Al compararse estos resultados con estudios anteriores en condiciones similares de la K-jarosita, que llega al estado estacionario en 3,000 h (Smith et al., 2006); se sugiere una menor estabilidad de la Pb-jarosita debido a la tensión impuesta por la incorporación de Pb (II) a la estructura en el sitio A.

2.4.3 Pb-As-jarosita

La jarosita sintetizada fue: $(\text{H}_3\text{O})_{0.68}\text{Pb}_{0.32}\text{Fe}_{2.86}(\text{SO}_4)_{1.69}(\text{AsO}_4)_{0.31}(\text{OH})_{5.59}$.

Durante todo el proceso de disolución, la concentración de Pb acuoso luego de una liberación inicial, disminuyó considerablemente, sugiriendo la precipitación de un compuesto rico en Pb, que probablemente fuera PbSO_4 (Fig. 6b).

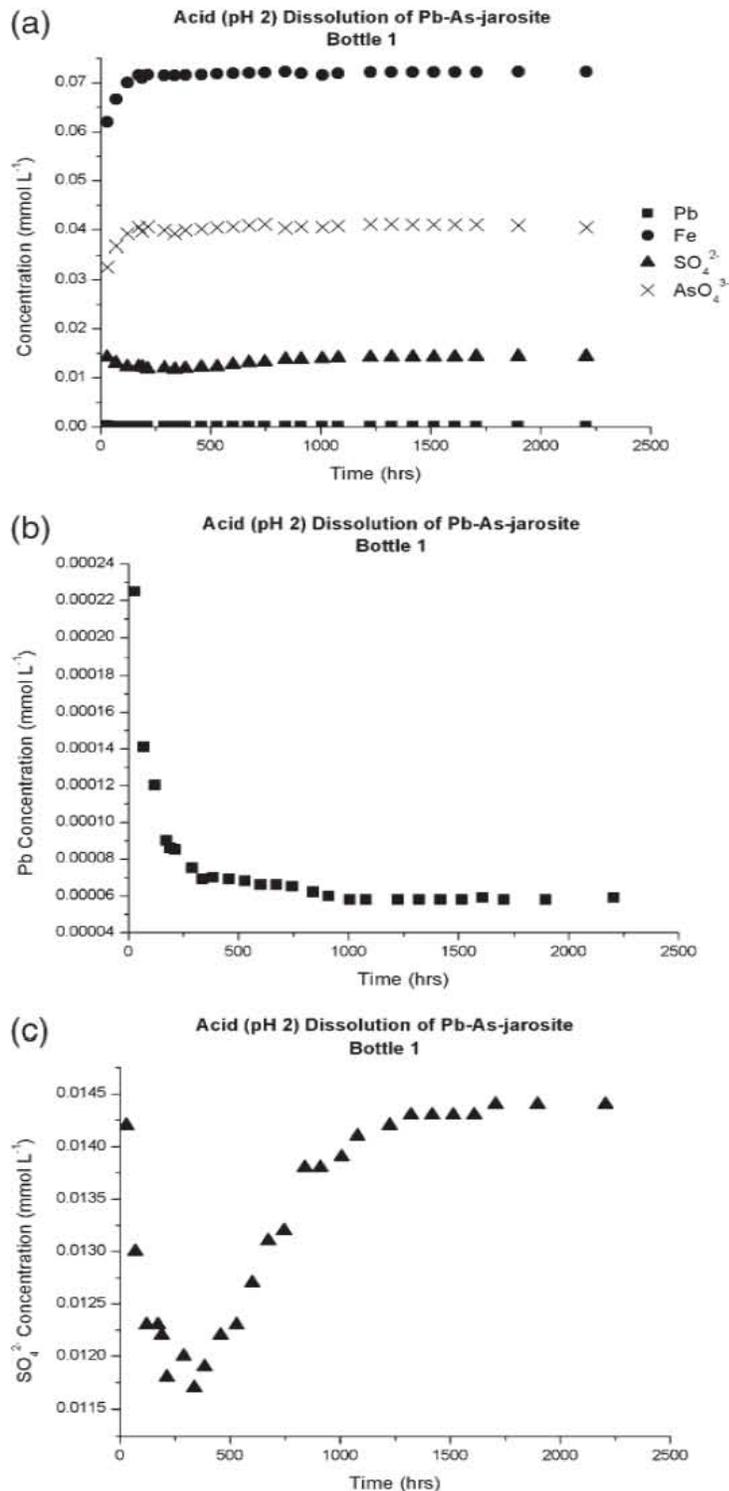


Figura 6. Experimento de disolución de la Pb-As-jarosita a pH=2, (a) Concentraciones acuosas de Pb, Fe, SO₄²⁻ y AsO₄³⁻. (b) Concentración de Pb, individual, obtenida de la gráfica “a” en una escala distinta. (c) Concentración de SO₄²⁻, individual, obtenida de la gráfica (a) en una escala distinta. (Tomada de Smith et al., 2006)

Los autores concluyen que, al liberar Fe , SO_4^{2-} y AsO_4^{3-} , la Pb-As-jarosita es buena para inmovilizar el Pb^{2+} ; formando ya sea fases cristalinas secundarias o fases amorfas (más correctamente, pobremente cristalinas) superficiales. Hasta la fecha, los estudios se han enfocado en la sustitución aniónica dentro de la K-jarosita; la mayoría en la sustitución de sulfato por arseniato o cromato (Baron D. et al., 2002) Pocos estudios se han adentrado a la incorporación catiónica. Además, la incorporación simultánea de ambas especies ha sido poco estudiada y más bien enfocada a la estabilidad de los minerales y no a la capacidad de sorción que poseen las jarositas (Gräfe M. 2008). Si bien la capacidad que tienen las jarositas para remover metales y oxianiones está bien estudiada para elementos independientes, la sorción simultánea evaluando equilibrios en competencia o efectos sinérgicos no ha sido muy abordada. (F. Lázár Forray. 2014) & (D. Christophe. 2003)

2.4.4 Beudantita

La beudantita $[\text{PbFe}_3(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{AsO}_4]$ es un mineral tipo jarosita, miembro final de una Pb-As-jarosita, que muestra total sustitución del sitio A por Pb (II), y mitad de la sustitución del sitio T por As(V). Es de gran interés ambiental dado que su formación habilita la inmovilización de ambos As(V) y de Pb (II).

Dentro del DAM, el As se acumula mediante la formación de minerales secundarios tipo jarosita, que pueden llegar a beudantita si se da suficiente incorporación simultánea de As(V) y de Pb (II). El mecanismo de migración y remoción de As mediante la formación de la beudantita, requiere que la solución tenga un valor de pH adecuado ($\text{pH} < 5$) y contenga Pb^{2+} , Fe^{3+} , AsO_4^{3-} y SO_4^{2-} ; ocurre la formación de un coloide mineral intermediario en forma de gel. A medida que se elimina el agua y ocurre la cristalización, la beudantita puede formarse. (Frost R., Palmer S., et al., 2011).

2.5 Sorción

Los sistemas acuosos naturales y antropogénicos contienen minerales en tamaños de partícula pequeño en contacto con especies iónicas en solución. El proceso de transferencia y reparto de los componentes químicos de la fase acuosa a la sólida puede describirse generalmente como sorción. La sorción puede ocurrir a través de distintos mecanismos, siendo los principales:

1) Adsorción: Acumulación de componentes en la interfaz mineral-agua sin el desarrollo de un arreglo tridimensional.

2) Intercambio iónico: Es una forma de adsorción débil en la cual ocurre un fácil intercambio de una especie iónica existente en el sólido, por otra, llevando la primera hacia el seno de la disolución. El proceso requiere cumplir con el principio de electroneutralidad i.e., la carga intercambiada debe ser la misma sin importar el número de especies.

3) Absorción: La incorporación a través de la difusión de un componente acuoso dentro de la fase sólida del mineral huésped. Esto ocurre a menudo como incorporación estructural a sitios vacantes, o sustituyendo componentes normales durante la formación del mineral. Esto último se relaciona con la coprecipitación, que se presenta adelante, cuando ambos componentes se encuentran en proporciones similares.

4) Precipitación: La transferencia de un componente de la fase acuosa a la sólida mediante el crecimiento de una estructura tridimensional sobre la superficie del mineral huésped.

5) Coprecipitación: Un tipo de precipitación que consiste en la precipitación y formación de un sólido (cristalino o amorfo) en el cual se genera una estructura común con composición variable con el sólido inicial.

6) Recristalización: La reconstrucción de la estructura cristalina como resultado de añejamiento o cambios de presión y temperatura.

En absorción, precipitación, coprecipitación y recristalización, se pueden formar soluciones sólidas. Una solución sólida es una estructura cristalina homogénea en la cual uno o más átomos o moléculas son sustituidos por otros sin cambiar la estructura, sin embargo, esto puede ocasionar variaciones en los parámetros de celda. (Bruno J. y Montoya V. 2012).

Se definirán a continuación más a fondo los tipos de sorción más importantes que atañen al presente trabajo: precipitación, absorción (incorporación) y adsorción.

2.5.1 Mecanismos de precipitación

La precipitación ocurre en 3 pasos: 1) Nucleación, 2) crecimiento de los cristales, y 3) aglomeración y maduración de los sólidos formados.

2.5.1.1 Nucleación

Un núcleo es una partícula fina en el que la formación espontánea o precipitación de una fase sólida puede ocurrir. Los núcleos pueden formarse a partir de clusters de unas cuantas moléculas o pares iónicos de los iones del precipitado, o pueden ser partículas finas sin ninguna relación con el precipitado pero que tengan estructuras cristalinas similares. La precipitación de una solución homogénea requiere que los núcleos se formen de iones en la disolución. Si los núcleos están formados de los iones del precipitado, la fase inicial de la precipitación se le conoce como nucleación homogénea; si hay partículas ajenas al núcleo, se lo conoce como nucleación heterogénea.

2.5.1.2 Crecimiento de los cristales

La rapidez de la formación de cristales puede ser expresada como:

$$\frac{dC}{dt} = -kS(C - C^*)^n$$

Donde C^* es la concentración molar a saturación, C es la concentración molar del reactivo limitante, k es la constante de rapidez ($L^n t^{-1} mg^{-1} mol^{1-n}$), S es el área superficial disponible para la precipitación (mg/L de una partícula) y n es la constante de rapidez.

Cuando la difusión de los iones a la superficie del sólido controla el crecimiento del precipitado, el exponente n tiene un valor de 1 (i.e. una reacción de orden 1 dependiente de la concentración del ion de interés); cuando otros procesos controlan la rapidez de la reacción en la superficie, el exponente es distinto de 1.

2.5.1.3 Aglomeración y Maduración

El sólido formado inicialmente puede no ser termodinámicamente estable, por ello, durante un periodo de tiempo la estructura cristalina del precipitado puede cambiar hacia la fase más estable (e.g. schwertmanita a jarosita). El cambio en la estructura cristalina con respecto al tiempo se le llama maduración. La formación de partículas grandes está favorecida por la maduración al tener aglomeración de partículas más pequeñas.

2.5.2 Absorción- Formación de soluciones sólidas

Cuando un anión o catión distinto o foráneo al de la estructura original del compuesto se absorbe (i.e. se incorpora) dentro de éste, se forma una solución sólida. Una solución sólida es una fase mineral que existe sobre una amplia gama de composiciones químicas. Casi todos los minerales son capaces de tolerar variaciones en la composición de su estructura química. La variación química afecta la estabilidad y comportamiento del mineral. La estabilidad termodinámica de una

solución sólida se describe como el exceso de energía libre de Gibbs para mezclar: ΔG_{mix} .

Esta variable describe la diferencia entre la energía de formación de la solución sólida, ΔG , y el ΔG ideal para la formación de dos diferentes fases cristalinas:

$$\Delta G_{mix} = \Delta G - \Delta G_{ideal} = \Delta H_{mix} - T\Delta S$$

Ya que la incorporación de iones foráneos hacia la estructura de un cristal causa tensión en la estructura cristalina, se requiere energía adicional para lograr la incorporación: la entalpia para mezclar ΔH_{mix} es positiva. Además de que la incorporación de iones foráneos causa desorden, i.e., ΔS_{mix} también es positiva. Esto hace que la estabilidad de soluciones sólidas sea altamente dependiente de la temperatura. Mientras que altas temperaturas estabilizan las soluciones sólidas y permiten una amplia gama de composiciones, a temperatura ambiente, únicamente elementos traza de iones foráneos pueden ser incorporados en el cristal.

Para la descripción del equilibrio termodinámico entre la solución sólida de fases A y B y una disolución acuosa, se plantea un coeficiente de reparto:

$$D = \frac{\frac{X_A}{X_B}}{\frac{ICP_A}{ICP_B}}$$

Ecuación 1

Donde X_A y X_B son la fracción mol de ambas fases A y B en la solución sólida; $X_B = 1 - X_A$. ICP_A e ICP_B son la concentración de iones de A y B en la disolución acuosa.

Con aumento de saturación, la composición sólida se vuelve más similar a la composición de la disolución. Para las soluciones sólidas que involucran una sustitución simple, el coeficiente de distribución se aproxima a 1. Se sabe que los efectos cinéticos influyen la coprecipitación de especies iónicas. (Heberling F. 2010)

2.5.3 Adsorción

La adsorción es el proceso mediante el cual una sustancia química se acumula en el límite, la frontera común entre dos fases. Si una de las fases es sólida y la otra líquida, a la fase sólida se le denomina adsorbente y lo que se acumula en su superficie es el adsorbato. Si el adsorbato es inmovilizado en la superficie del adsorbente en un periodo de tiempo relativamente largo, comparado con procesos de difusión, el adsorbato junto con el sitio ocupado del adsorbente se denomina complejo de adsorción.

La relación modelo para representar datos de adsorción es una proporción de la concentración adsorbida y la sobrenadante, expresada en forma de fracción mol (x); x_{iads} es la cantidad de sustancia (en mol) del adsorbato dividido entre la del adsorbente, mientras que $x_{i\text{solucion}}$ es la cantidad de sustancia del sorbato entre la de la solución (ecuación 1):

$$D_i \equiv \frac{x_{iads}}{x_{i\text{solucion}}} = \frac{n_i C_s}{m_i} = C_s K_{di}$$

Ecuación 2

Donde C_s es la concentración de sólidos en la suspensión (kg m^{-3}) y K_{di} ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) es el coeficiente de distribución para la sustancia i

$$K_{di} = \frac{n_i}{m_i} = \frac{\left(\frac{\text{mol de sustancia } i}{\text{kg}}\right)}{\frac{\text{mol de la sustancia } i}{\text{m}^3}}$$

Ecuación 3

Donde n_i es la cantidad de sustancia del analito sorbido (cantidad de sorbato por unidad de masa del adsorbente) y m_i es la concentración al equilibrio del sorbato. Existen fuerzas físicas y químicas involucradas en la adsorción de solutos desde la solución. Las físicas incluyen fuerzas de Van der Waals, complejación electrostática de esfera externa (como el que ocurre en el intercambio catiónico por ejemplo). Las

fuerzas químicas incluyen la complejación de esfera interna, la cual involucra enlaces covalentes (Sparks, 2003).

2.5.3.1 Isotermas de Adsorción

Para determinar la distribución sólido-solución-de una especie, se utiliza el coeficiente de distribución previamente visto:

$$K_d = \frac{q}{c_{aq}}$$

Ecuación 4

Donde q es la masa o mol de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente, C_{aq} es la concentración de la sustancia en solución por unidad de volumen de la solución; entonces K_d tiene unidades de volumen por masa.

La mejor manera de representar el proceso de adsorción es mediante una isoterma. Hay 4 categorías de isotermas de adsorción más comúnmente observadas (Fig. 7):

1. Tipo S: Se caracteriza por una pendiente inicial pequeña que va aumentando a medida que aumenta la concentración adsorbida “q” (formando una S, de donde obtiene su nombre). Este comportamiento indica que la afinidad de las partículas del adsorbente por el adsorbato es menor que la afinidad de la solución acuosa por el adsorbente.
2. Tipo L: Se caracteriza por una pendiente inicial que no aumenta con la concentración adsorbida. Esta isoterma indica que el adsorbato tiene una afinidad relativamente alta para una superficie con área superficial pequeña o baja (*Low surface coverage*- de donde obtiene su nombre).
3. Tipo H: Tiene una pendiente inicial grande que indica una afinidad alta (*High affinity*- de donde obtiene su nombre) del adsorbente al adsorbato. Esto ocurre debido a la formación de complejos superficiales de esfera interna o por interacciones de tipo van der Waals en el proceso de adsorción.

4. Tipo C: Tiene una pendiente que permanece constante hasta que se consigue el valor máximo posible de adsorción. El comportamiento de la isoterma se le denomina como un reparto constante (*Constant partitioning* de donde obtiene su nombre) de un adsorbato entre la región interfacial y el sólido. Se observa comúnmente en la adsorción de compuestos no iónicos, hidrofóbicos u orgánicos.

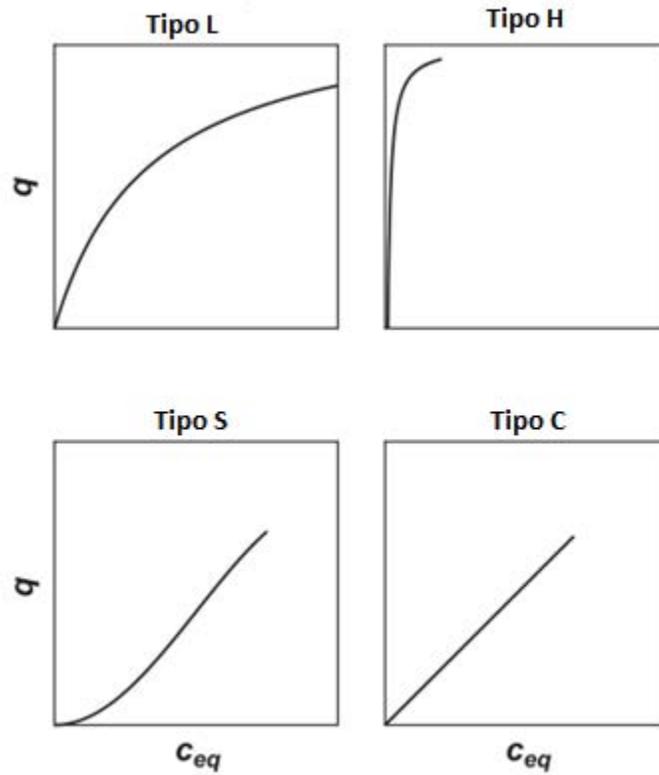


Figura 7. Tipos de Isothermas

Para su representación matemática, existen varios modelos; los mayormente utilizados son los de Langmuir y Freundlich.

2.5.3.1.1 *Isoterma de Freundlich*

El modelo de Freundlich es un modelo de adsorción empírico, cuya ecuación puede ser derivada asumiendo una superficie heterogénea (diferentes sitios de adsorción). Sin embargo, para usos prácticos, el modelo de Freundlich es una ecuación que puede dar cuenta de la variación de q en función de C_{aq} . La ecuación de Freundlich es:

$$q = K_f C_{aq}^n$$

Ecuación 5

donde K_f y n son parámetros ajustables de valor positivo y n varia en el intervalo 0 y 1. Se ha mostrado que n es una medida de la heterogeneidad de los sitios de adsorción sobre la superficie del adsorbente (G. Sposito, 1980), y que además es una medida de inflexión en la curva que ajusta los datos de la isoterma.

Las constantes de adsorción de Freundlich pueden ser obtenidas utilizando una regresión lineal de la ecuación transformada. Para esta transformación se toma el logaritmo base 10 a ambos lados de la ecuación (Ecuación 6):

$$\log q = \log K_f + n \log C_{aq}$$

Ecuación 6

Por lo tanto, una gráfica del \log de C_{aq} versus \log de q producirá una línea recta de ordenada al origen $\log K_f$ y pendiente n . Dependerá de la cercanía del valor del coeficiente de correlación lineal (r^2) a 1 si la ecuación de Freundlich describe los datos de adsorción.

2.5.3.1.2 *Isoterma de Langmuir*

Es derivada teóricamente, sin embargo, los supuestos empleados en la derivación de la ecuación de Langmuir generalmente no son aplicables a muchos

sistemas. Esta ecuación fue originalmente derivada para describir la adsorción de moléculas de gas por la superficie de un sólido, y supone lo siguiente:

- La adsorción se da sobre sitios superficiales específicos
- La superficie es homogénea.
- Se forma una monocapa de moléculas adsorbidas sobre la superficie, alcanzando un valor máximo de adsorción.
- Las especies adsorbidas no interactúan

La ecuación de Langmuir está expresada por la ecuación 7:

$$q = \frac{bK_L C_{aq}}{(1+K_L C_{aq})}$$

Ecuación 7

donde b y K_L son parámetros ajustables, b es el valor de adsorción máxima, el cual tiene las mismas unidades de q . Es el valor de q que se acerca asintóticamente cuando C_{aq} llega a ser infinitamente grande. La constante de adsorción, K_L , es una medida de la intensidad de la isoterma de adsorción (en unidades de $L \text{ kg}^{-1}$ de adsorbente).

La forma linealizada de la ecuación de Langmuir se obtiene calculando el inverso de la ecuación 7, y se muestra en la ecuación 8.

$$\frac{1}{bK_L C_{aq}} + \frac{1}{b} = \frac{1}{q}$$

Ecuación 8

2.6 Técnicas espectroscópicas y analíticas

2.6.1 Polarografía

Principios de polarografía clásica

La polarografía clásica se refiere a la técnica que realiza un análisis electroquímico, que es una subclase de la voltimetría que emplea un electrodo de gota de mercurio, en donde el potencial eléctrico varía linealmente en función del tiempo y se obtiene una gráfica de intensidad de corriente en función del potencial aplicado.

Debido a sus propiedades de renovación del electrodo y un intervalo amplio de potencial catódico (hasta -2.0 V con respecto al electrodo de calomel saturado), unido a un elevado sobrepotencial con respecto a la reducción del protón; la polarografía ha sido utilizada para determinar especies reducibles. Se hace un barrido de potencial (catódico para las reducciones); a un valor suficientemente negativo, la reducción del analito comienza, el gradiente de concentración aumenta y la corriente aumenta rápidamente a un valor limitado por la difusión.

La mayoría de los cationes metálicos se reducen en el electrodo de gota de mercurio, a condición de que el electrolito soporte no reaccione a los elevados potenciales requeridos; en este caso se emplean haluros como electrolito soporte debido a sus elevados potenciales de reducción.

La determinación polarográfica de cationes depende del electrolito soporte que se utiliza, y para ayudar a la selección, se utilizan recopilaciones de datos de potenciales de media onda.

Polarografía diferencial de pulsos

La polarografía diferencial de pulsos es una técnica sumamente útil para medir trazas. Pulsos de cierta magnitud se superponen en una rampa de potencial lineal, que se aplica al electrodo de trabajo justo antes que la gota caiga.

El flujo de corriente se mide dos veces: justo antes de la aplicación del pulso y antes de la caída de la gota. La diferencia entre estas dos corrientes se mide y se

representa en el registrador; la altura de dicha señal diferencial proporciona una curva que se aproxima a la derivada de la onda polarográfica, obteniendo un pico cuyo potencial máximo es equivalente a:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$$

Ecuación 9

La figura 8 es la representación de una señal clásica de polarografía diferencial de pulsos.

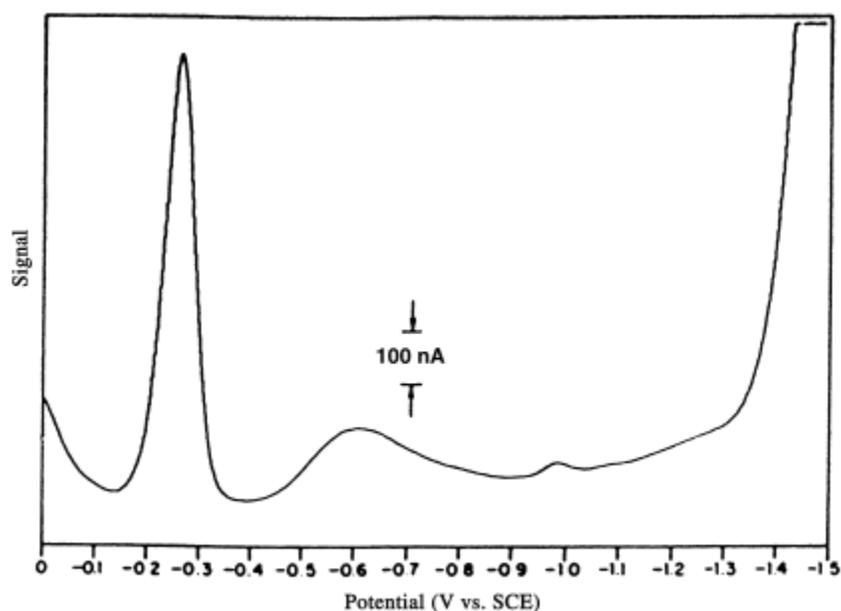


Figura 8. Señal típica en un experimento de DPP. (Tomada de: Wang, J. Analytical Electrochemistry. 2000. Second Edition. Editorial Wiley-VCH)

2.6.2 ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared - Infrarojo por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada)

Esta técnica permite que las muestras sean examinadas directamente en estado sólido o líquido sin preparación. ATR utiliza la propiedad de reflexión total interna: Como se puede observar en la figura 9, un haz de luz infrarojo se hace pasar a través de un cristal de ATR (diamante, ZnSe, Ge o KRS-5) a un ángulo específico de tal forma que se refleja de la superficie interna que se encuentra en

contacto con la muestra. El haz se colecta en un detector y se le realiza la Transformada de Fourier a los datos almacenados. De esta manera la penetración en la muestra es pequeña y se concentran las señales provenientes de la superficie del sólido analizado.

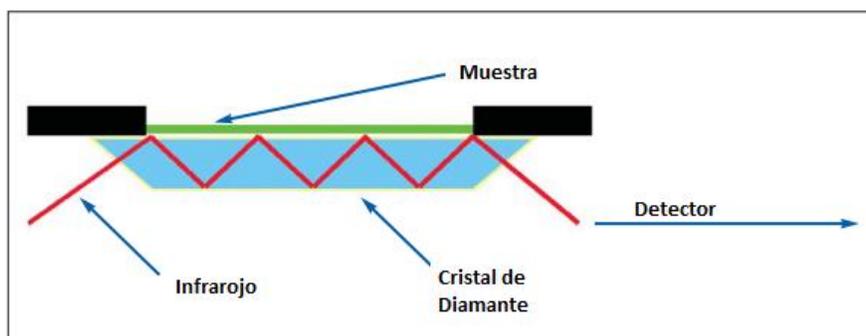


Figura 9. Anatomía de la técnica ATR-FTIR. (Tomada de: “Technical Note: FT-IR Spectroscopy- Attenuated Total Reflectance (ATR). 2005.”)

2.6.3 Difracción de rayos-X (DRX)

Los rayos X se dispersan parcialmente por átomos cuando chocan contra la superficie de un cristal o polvo. La parte del haz que no es dispersada, pasa a través de la siguiente capa de átomos, donde parte del rayo es dispersado y la otra parte pasa a la siguiente capa, nuevamente. Esto causa un patrón de difracción. Para que un haz de rayos-X difracte en la muestra, ésta debe ser cristalina y el espaciamiento entre las capas de los átomos de ser cercana a la longitud de onda de la radiación (Fig. 10). Si los rayos difractados por dos diferentes capas están en fase, existe interferencia constructiva y el patrón de difracción muestra un pico; sin embargo, si están en desfase, ocurre interferencia destructiva y no se presenta pico. Los picos en difracción solo ocurren si se cumple la Ley de Bragg:

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Ecuación 10

Donde:

- θ es el ángulo de incidencia del haz
- n es un número entero
- λ es la longitud de onda
- d es el espaciamiento entre átomos

Como una estructura regular es necesaria para la difracción, solamente sólidos cristalinos pueden difractar; materiales amorfos o con una cristalinidad baja (microcristalinos) no van a mostrar un patrón de difracción.

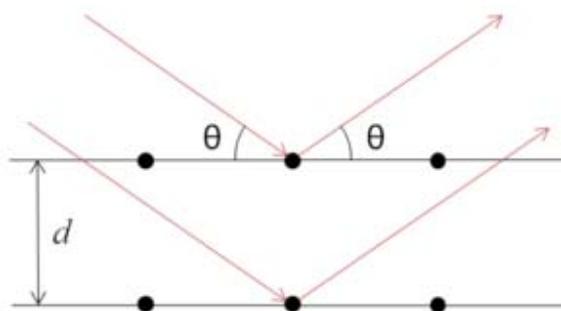


Figura 10. Difracción de Bragg. Dos rayos con la misma longitud de onda son difractados en la estructura cristalina. Ocurre interferencia constructiva y se presenta una señal. (Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. *Principles of Instrumental Analysis*. Sixth Edition, Thomson Brooks/Cole, USA (2007))

2.6.4 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy- Plasma Acoplado Inductivamente- Espectroscopía de Emisión Óptica)

La espectroscopía de plasma acoplado inductivamente es la técnica por excelencia para la determinación de varios elementos de forma simultánea en concentración traza. El plasma ofrece varias ventajas sobre los métodos de flama y electroquímicos, entre ellas su amplio rango multi-elemental y menos interferencias de matriz.

El plasma acoplado se consigue al generar un campo magnético pasando corriente eléctrica de alta frecuencia a través de una bobina de inducción. Este inductor

genera un campo magnético oscilante, orientado en el plano vertical. Se ioniza el Argón con una chispa generada por una bobina de Tesla. Los iones resultantes y sus electrones asociados interactúan con el campo magnético fluctuante, esto genera suficiente energía para ionizar los átomos por excitación mediante colisiones. Se crea un plasma por encima de la antorcha, que alcanza temperaturas de hasta 10,000 K. El plasma es la fuente espectroscópica, contiene todos los átomos de analito que han sido excitados por el calor del plasma.

Se emite entonces radiación electromagnética a longitudes de onda características de cada elemento en particular. La intensidad de la emisión es indicativa de la concentración del elemento.

2.6.5 Espectroscopía de Absorción de Rayos-X "XAS"

La espectroscopía de absorción de rayos X o *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS, por sus siglas en Inglés) involucra la detección y cuantificación de rayos X atenuados por una muestra que contiene elementos químicos de interés y cuyos átomos tienen electrones en niveles electrónicos suficientemente bajos, normalmente los más internos del núcleo (en el inner-core) y responden a fotones de rayos X (Fig.11).

XAS explora la estructura molecular en una escala de tiempo muy corta, comparada con la vibración de un enlace de Hidrógeno en agua líquida. Por ello, XAS provee información acerca de las configuraciones instantáneas de especies adsorbidas.

En el régimen de energía de los rayos X ($\sim 25 \text{ \AA}$ a 0.25 \AA), la luz es absorbida por toda la materia mediante el efecto fotoeléctrico. En este proceso, un fotón de los rayos X es absorbido por un electrón en un nivel cuántico interno (como el 1s o 2p).

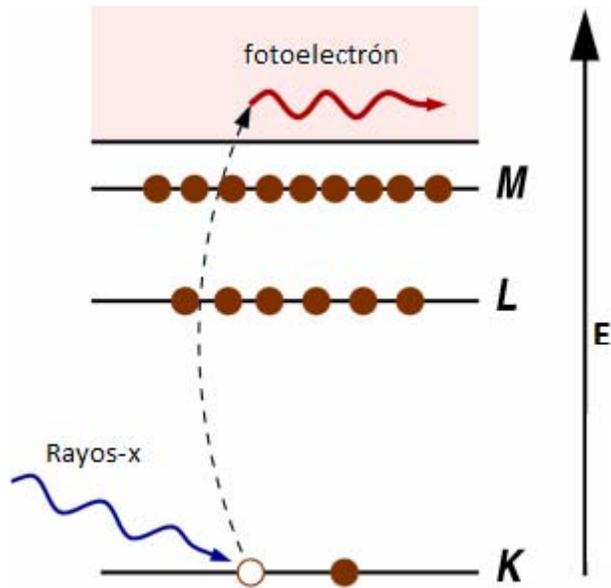


Figura 11. Excitación de los fotoelectrones en un experimento de XAS

En la técnica de XAS, primordialmente se enfocan los análisis en el coeficiente de absorción “ μ ” el cual da la probabilidad que tienen los rayos X de ser absorbidos de acuerdo con la ley de Beer (Ecuación 11):

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

Ecuación 11

Donde I_0 es la intensidad del rayo X incidente en la muestra, t es el grosor de la muestra e I es la intensidad transmitida a través de la muestra.

$\mu(E)$ puede ser medida de 2 formas:

- 1) Transmisión: La absorción es medida directamente al registrar lo que se transmite a través de la muestra (Fig. 12):

$$\mu(E)t = -\ln(I/I_0)$$

Ecuación 12

- 2) Fluorescencia: El hueco dejado en la capa interna se llena con un electrón de energía mayor. El rayo X se mide, pero en ocasiones se llegan a medir electrones emitidos. $\mu(E) \propto I_f / I_0$

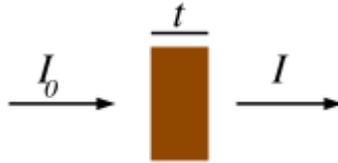


Figura 12. Mediciones de XAS. Un haz de rayos-X monocromático incidente de intensidad I_0 pasa a través de una muestra de grosor t y el rayo transmitido tiene intensidad I .

La intensidad es proporcional al número de fotones en los rayos X. En la mayoría de valores energéticos, el coeficiente de absorción μ es una función de la energía, con un valor que depende en la densidad de la muestra ρ , el número atómico Z , masa atómica A y la energía de los rayos-X E :

$$\mu \approx \left(\frac{\rho Z^4}{AE^3} \right)$$

Ecuación 13

La fuerte dependencia en ambos μ , Z y E es una propiedad fundamental de los rayos X y es la clave por la cual la absorción de rayos X es útil.

Debido a la dependencia de Z^4 , el coeficiente de absorción para O, Ca, Fe y Pb es muy distinto, variando en órdenes de magnitud; de esta forma existe buen contraste entre diferentes materiales simplemente al variar la energía de los rayos X.

Cuando los rayos X incidentes tienen una energía igual a la energía de enlace del electrón interno, hay un aumento en la absorción: una *absorption edge* (borde de absorción) que corresponde a la promoción del electrón fuera del átomo (Fig. 13).

La espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) se divide en 2 zonas del espectro:

- 1) XANES: *X-Ray Absorption Near-Edge Structure*
- 2) EXAFS: *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*

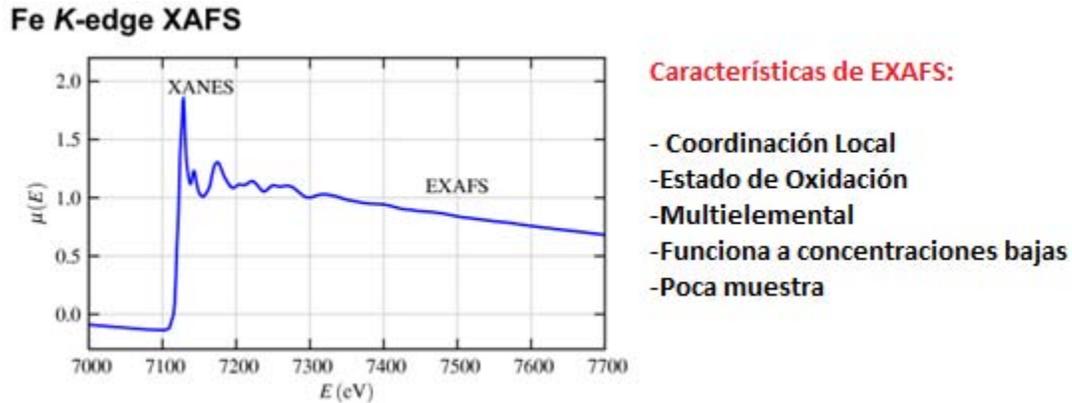


Figura 13. Características de EXAFS

La porción XANES del espectro es la región cercana (aproximadamente 50 eV) a la zona del salto de absorción (absorption edge, E_0).

Estos fotones de rayos X excitan los electrones unidos hacia niveles energéticos desocupados. Los electrones entonces regresan a sus estados originales a través de la emisión de rayos X como fotones o transferencia energética - sin radiación- a otro electrón, que después sale del átomo (Fig. 14).

Las características espectrales observadas en XANES son indicativas del estado de oxidación del átomo que absorbe, debido al fuerte efecto de la valencia de la deslocalización electrónica en los electrones internos que pueden absorber radiación en frecuencia de rayos X. Las propiedades de simetría del ambiente local de coordinación del átomo que absorbe también tienen influencia en XANES, con una simetría de alta coordinación restringiendo los tipos de orbitales electrónicos que participan. Tanto el estado de oxidación y el ambiente de coordinación pueden ser deducidos de un análisis de XANES.

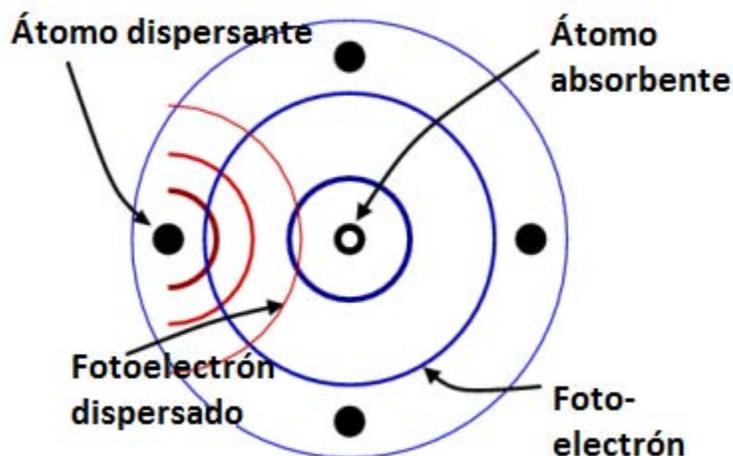


Figura 14. Descripción gráfica de lo que ocurre en el átomo absorbente

En contraste, la porción EXAFS del espectro, surge de la absorción de fotones lo suficientemente energéticos para expeler completamente a los electrones del átomo que absorbe. Estos fotoelectrones pueden ser dispersados coherentemente por átomos vecinos posicionados unos cuantos décimos de nanómetros del átomo que absorbe (Fig. 15). Esta distancia a nivel molecular es comparable en magnitud a la longitud de onda de De Broglie del fotoelectrón, eso significa que la interferencia es posible entre las ondas de materia asociadas con los electrones expelidos y dispersados. El fenómeno de interferencia, modula el espectro de absorción de rayos X en formas predecibles, con la amplitud del pico afectada por el tipo y población de los átomos que dispersan; la separación de los picos afectada por su distancia del átomo que absorbe. Por ello, el análisis con EXAFS da información acerca de los ligantes, números de coordinación y distancias interatómicas en el ambiente local del átomo que absorbe. Debido a que XAS es una técnica multielemental, se puede obtener esta información de más de un átomo en un adsorbato, ajustando el instrumento a diferentes energías incidentes.

Para EXAFS, uno se interesa en la intensidad de μ en función de la energía, en energías cercanas y justo encima de este absorption edge (borde de absorción).

Una medición EXAFS es simplemente una medición de la dependencia de la energía de μ en y por encima de la energía de enlace de un nivel energético conocido del electrón para cierto átomo. Ya que cada átomo tiene electrones de capas internas con una energía de enlace bien definida, se puede seleccionar el elemento a explorar al ajustar la energía de los rayos X a un borde de absorción apropiado (Fig. 15). Los valores de energía del salto de absorción son bien conocidos (hasta décimas del porcentaje del valor). Las energías de los saltos varían con número atómico aproximadamente Z^2 ; pero se pueden utilizar ambos niveles K y L en rayos X duros y M en el régimen de rayos X suaves; esto permite que la mayoría de los elementos puedan ser analizados por EXAFS por energías entre 5 y 35 keV.

De esta forma, EXAFS es específica para cada elemento. Después de la absorción de energía, el átomo se encuentra en un estado excitado, con un hueco en la capa interna y un fotoelectrón. El estado excitado eventualmente decae en unos cuantos femtosegundos después de la absorción.

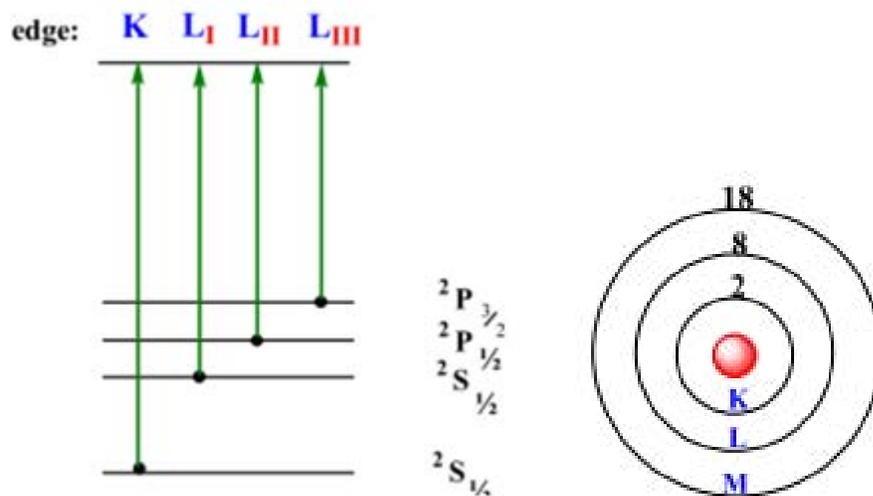


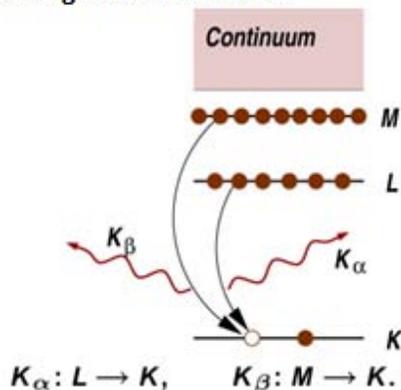
Figura 15. Bordes de absorción

Aunque este decaimiento no afecte el proceso de absorción, es muy importante dado que el mecanismo de éste indica la técnica utilizada. Existen dos mecanismos para el decaimiento del estado excitado:

- 1) Fluorescencia de Rayos X (XRF por sus siglas en inglés): donde un electrón de mayor energía llena el hueco dejado en la capa interna, eyectando un rayo X de energía bien definida. Las energías en fluorescencia emitidas de esta forma, son características del átomo y pueden ser utilizadas para identificar átomos en un sistema y cuantificar la concentración.
- 2) Efecto Auger: EXAFS puede ser medido en modo transmisión o fluorescencia, como se muestra en la figura 16. La dependencia del coeficiente de absorción $\mu(E)$ en transmisión $\mu(E) = \log(I_0 / I)$
O en fluorescencia (o emisión Auger) $\mu(E) \propto I_f / I_0$

Donde I_f es la intensidad monitoreada de fluorescencia (o emisión Auger) asociada con el proceso de absorción.

Fluorescencia de rayos-X: Un haz de rayos-X con energía igual a la diferencia de los niveles energéticos es emitido.



Efecto Auger: Un electrón se promueve al exterior desde un nivel interno

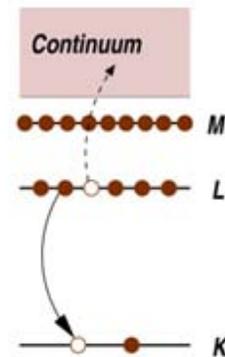


Figura 16. Decaimiento del estado excitado: Fluorescencia de rayos-X (izquierda) y el efecto Auger (derecha). En ambos casos, la probabilidad de emisión (rayo-X o electrón) es directamente proporcional a la probabilidad de absorción.

Para EXAFS, estamos interesados en las oscilaciones por encima del salto de absorción), donde se define la función de estructura fina del EXAFS $\chi(E)$ como:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)}$$

Ecuación 14

donde $\mu(E)$ es el coeficiente de absorción medido, $\mu_0(E)$ es una función de fondo representando la absorción de un átomo aislado (función smooth spline) y $\Delta\mu_0$ es el salto medido en la absorción $\mu(E)$ en la energía límite E_0 . Se sustrae entonces la función smooth spline de fondo $\mu_0(E)$ y al dividirla por el edge step $\Delta\mu_0(E)$ nos da el valor de las oscilaciones atribuidas a un evento de absorción (Fig. 17).

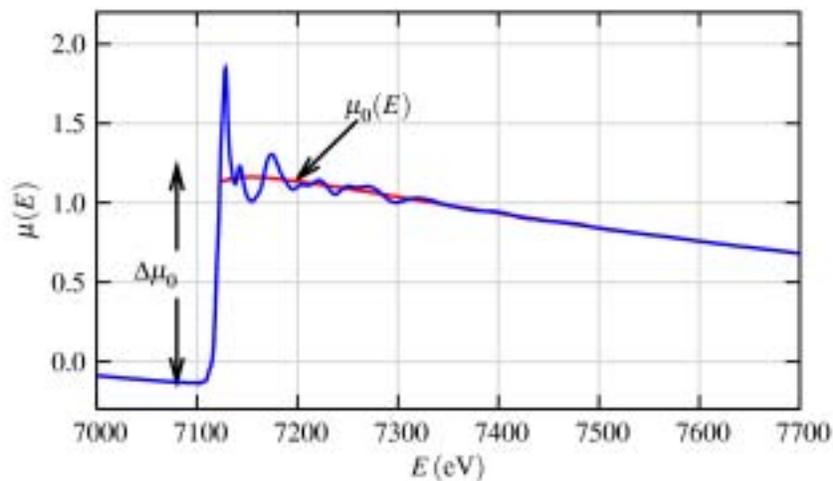


Figura 17. Función de sustracción de fondo $\mu(E)$ de un espectro de EXAFS.

La energía se convierte a k , el número de onda del fotoelectrón, definida como:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

Ecuación 15

Donde E_0 es la energía del borde de absorción y m es la masa del electrón. Es por eso que el parámetro primario que se maneja en EXAFS es $\chi(k)$, las oscilaciones en función de la onda del fotoelectrón; $\chi(k)$ usualmente es referida como “el espectro EXAFS”.

La porción EXAFS de un espectro de absorción de rayos X $[\chi(k)]$ se obtiene mediante la sustracción de un espectro experimental de un átomo que absorbe aislado y graficando el resultado contra la longitud de onda de De Broglie del fotoelectrón. Usualmente se grafica el producto $k^3 \chi(k)$ o $k^2 \chi(k)$, para enfatizar las oscilaciones del espectro. Si el espectro del EXAFS es una superposición de espectros asociados con diferentes tipos de dispersión de átomos, entonces se hace una deconvolución utilizando transformada de Fourier que resulta en una representación unidimensional de la probabilidad relativa de encontrarse un átomo dispersante a una distancia molecular R (la variable de la transformada de Fourier) del átomo que absorbe, que es el radio atómico de las interacciones interatómicas (Fig. 18).

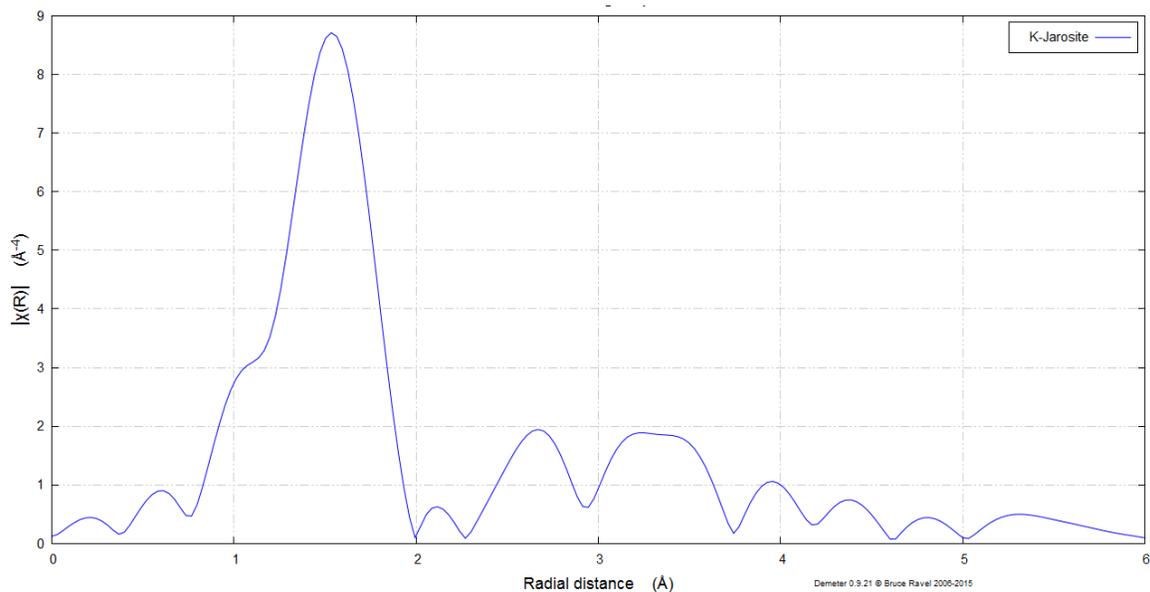


Figura 18. Transformada de Fourier del espectro EXAFS de la K-jarosita

Esta representación matemática de la estructura local alrededor del átomo que absorbe es una función de distribución radial cuyos picos indican presencia de átomos vecinos.

La pieza del espectro original se examina con detenimiento para buscar compatibilidad con un modelo matemático, basado en cierta geometría y número de coordinación; para de esta forma identificar el tipo, número y separación de los átomos dispersantes.

La tarea se facilita al tener un catálogo de espectros EXAFS experimentales para el átomo de elección; que haya sido estudiado en una variedad de ambientes de coordinación y diferente estructura cristalina, pero con el mismo emparejamiento/acoplamiento de los átomos que absorben y dispersan la radiación.

-Anatomía de un experimento XAS-

Los accesorios importantes para una medición en XAS se pueden observar en la figura 19 y son:

- Rayos X monocromáticos: Pequeña dispersión de la longitud de onda o de la energía: $\Delta E \approx 1 \text{ eV}$ a 10 keV.
- Detectores Lineales: Se necesitan cámaras iónicas para detectar los fotones y las intensidades de los rayos X. Por ello debe utilizarse una fuente de luz de sincrotrón.
- Rayo correctamente ajustado: La radiación que incide sobre el detector debe ser la misma incidiendo sobre la muestra.
- Muestra homogénea: Para muestras en modo transmisión, se necesita una muestra que sea uniforme. Libre de agujeros. Si es polvo, los granos deben estar finamente molidos y ser uniformes.
- Conteo estadístico: Para tener resultados adecuados, $\mu(E)$ debe tener un nivel de ruido de 10^{-3} . Eso quiere decir que se deben recolectar al menos 10^6 fotones.

- Monocromador: El sincrotrón produce radiación “blanca”, una de las fuentes más puras de rayos X en el mundo. El monocromador es necesario para seleccionar solamente un valor de energía.

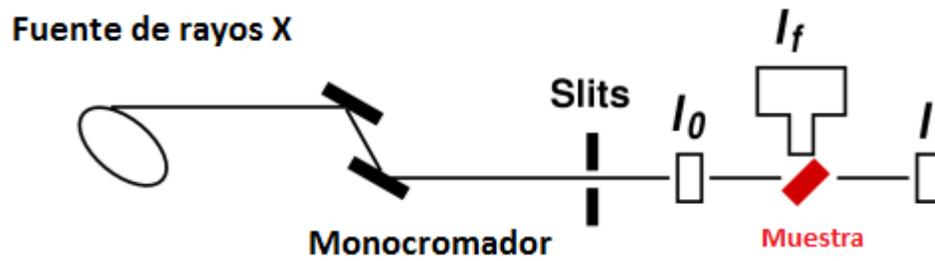


Figura 19. Arreglo básico de un experimento XAS

CAPITULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Reactivos y equipos utilizados

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico; y sus fuentes se muestran en la tabla 1 y todos los equipos utilizados durante el desarrollo del trabajo experimental, en la tabla 2.

Tabla 1. Reactivos utilizados

| Nombre y fórmula del reactivo | Compañía | Pureza Características |
|--|---------------|--|
| Hidróxido de sodio, NaOH | J. T. Baker | 98.80 % |
| Arseniato monoácido de sodio heptahidratado, Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O | Sigma Aldrich | 98 % |
| Nitrato de plomo, Pb(NO ₃) ₂ | J.T. Baker | 99.30 % |
| Cloruro de potasio, KCl | J.T. Baker | 100 % |
| Ácido clorhídrico, HCl | J.T. Baker | 36.5-38 % |
| Ácido nítrico, HNO ₃ | J.T. Baker | 64.70 % |
| Solución amortiguadora pH 4 | J.T. Baker | Biftalato de Potasio |
| Solución amortiguadora pH 7 | J.T. Baker | Fosfato de Potasio |
| Solución amortiguadora pH 10 | J.T. Baker | Borato de Potasio |
| Agua de alta pureza triplemente destilada | Milli-Q | Conductividad: 18 MΩ cm |
| Sulfato de Fe III monohidratado, Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ O | Sigma Aldrich | 97 % |
| Ácido sulfúrico, H ₂ SO ₄ | J.T. Baker | 97.60 % |
| Estándar de Pb ²⁺ para ICP | Fluka | 1,000 ppm (almacenado en HNO ₃ 2 %m/m) |

Tabla 2. Equipos utilizados

| Equipo | Casa comercial | Modelo/especificaciones |
|-------------------------------|--------------------------|---|
| Purificador de agua Nano pura | Milli-Q | D4741 |
| Potenciómetro | Denver Instrument | UB-10 |
| Electrodo de vidrio | Denver Instrument | Entrada BNC |
| Balanza Analítica Digital | OHAUS | Pioneer (d=0.0001 g) |
| Balanza Analítica | OHAUS | PA3102 (d=0.01 g) |
| Isoterma BET | Quantachrome Instruments | Quantachrome Autosob-1-C |
| Agitador Orbital | Heidolph | Unimax 2010 |
| Agitador magnético múltiple | IKA | Ro-10 |
| Difractómetro de rayos X | PANalytical | Empyrean |
| ATR-FTIR | ThermoScientific | Punta de diamante, ubicada en accesorio GladiATR (software OMNIC) |
| Polarógrafo | Metrohm | 797 VA Computrace |
| ICP-OES | Perkin Elmer | - |
| Microondas | Ethos up | - |

[3.2 Preparación de soluciones y suspensiones](#)

Todas las disoluciones y suspensiones se prepararon utilizando agua Milli-Q. Los reactivos acuosos y preparaciones experimentales se hicieron por mediciones gravimétricas. Todas las determinaciones de masa se llevaron a cabo en una balanza analítica de precisión 0.0001 g, a menos que se indique lo contrario. Para

el caso de las disoluciones muy diluidas, se utilizó la densidad teórica del agua a temperatura ambiente.

3.3 Sorción/retención de Pb (II) en K-jarosita y As-jarositas

3.3.1 Metodología general

En cada uno de los experimentos de sorción, se utilizaron envases Nalgene de polietileno de alta densidad, donde se prepararon soluciones de Pb^{2+} de diferentes concentraciones. Se pesó cierta cantidad de jarosita seca para cada experimento con el fin de mantener la concentración de sólido en la suspensión de 0.004 kg/L (i.e., siempre manteniendo una proporción 1:250 de sólido: solución); se ajustó el pH de la solución a 2.0 (tal como se describe en el apartado 3.3.3). Las suspensiones se colocaron en agitación a una velocidad de 250 rpm y a diferentes tiempos se tomaron alícuotas que se filtraron utilizando membranas Millipore de celulosa de 0.05 μm de tamaño de poro; éstas se colocaban dentro de Swinnex Gasket Millipore, cada suspensión se introdujo a una jeringa marca BD Plastipak de 10.0 mL y al aplicar presión manualmente se obtuvieron soluciones libres de sólidos. Las pastas húmedas recolectadas en las membranas se enjuagaron con agua MilliQ y posteriormente se secaron en la estufa a temperatura baja (100 °C), se etiquetaron y almacenaron para su posterior análisis por DRX, ATR o XAS. Las soluciones filtradas se almacenaron en recipientes de polietileno y se colocaron dentro de un refrigerador marca OJEDA con control electrónico de temperatura a 5.9 °C, durante un periodo de tiempo no mayor a 1 semana, para luego cuantificar Pb^{2+} con el método polarográfico o por ICP.

3.3.2 Detalles de los experimentos

Se utilizaron jarositas previamente sintetizadas y caracterizadas por DRX. La determinación del ASE fue realizada por el método de adsorción de N_2 -BET en el laboratorio de fotocatalisis en el CCADET de la UNAM. El procedimiento detallado para los experimentos de sorción de Pb (II) sobre As-Jarositas es el siguiente:

Se preparó una solución de Pb (II) 0.8099 mM a partir de la sal $Pb(NO_3)_2$ y se llevó a pH 2 con HNO_3 . Se pesó la cantidad necesaria de la(s) jarosita(s) deseada(s) (0, 6.25 o 11.8 % de As) y se añadió el volumen necesario para mantener siempre la relación 1:250 (sólido:solución) (por ejemplo, 0.5 g + 125 mL).

Se pesaron 3 jarositas diferentes (aproximadamente 0.4g) y se colocaron dentro de frascos marca NALGENE de 125 mL que se llenaron con aproximadamente 100.00 g de disolución de Pb (II), para mantener la proporción adecuada sólido:solución (Tabla 3).

Tabla 3. Masa de las jarositas y de la disolución de Pb (II) para los experimentos de remoción

| Jarosita | Masa de jarosita (g) | Masa de disolución de Pb (II) 0.8099 mM añadida (g) |
|----------------------|----------------------|---|
| K-jarosita | 0.3909 | 102.46 |
| As(6.25 %)-jarosita | 0.3988 | 100.28 |
| As(11.80 %)-jarosita | 0.3979 | 100.27 |

Ambas muestras se agitaron en un agitador orbital (end-over-end) a 250 rpm durante 24, 144, 336, 504, 672, 696 y 720 horas. Se ajustó el pH a 2 en dos ocasiones antes de que se cumplieran 24 horas y nuevamente después de 24 horas, sin necesidad de volverlo a ajustar posteriormente. Se tomaban muestras de 15.0 mL de las suspensiones a estos tiempos; éstas se filtraban con membranas swinnex de 0.05 micras. Las soluciones se guardaban en refrigeración para su posterior análisis con el polarógrafo.

Durante los experimentos de sorción/remoción de Pb(II), los sólidos se encontraban en agitación constante formando una suspensión con una solución de Pb(II) 0.8099 mM, la cual se agregó a los datos a modelar.

El sólido que quedaba en las membranas se separaba, se colocaba en un contenedor y se ponía a secar en la estufa a una temperatura baja (~60 °C). Una

vez seco se guardaba en cajita de plástico para su análisis por XAS, XRD, ATR-FTIR y digestiones.

3.3.3 Medición de pH

Las suspensiones preparadas variaban en pH debido a la reactividad superficial, por ello, el pH tenía que ser ajustado utilizando una disolución de HNO₃ ~10%. Se ajustaba el pH en dos ocasiones: la primera 4 horas después del inicio de la agitación y nuevamente aproximadamente 24 horas después. Al pasar 3 días, se monitoreaba el valor del pH y la mayoría de las veces no variaba; en caso de variar (dentro del intervalo de 1 décima, en ocasiones 2 décimas) se ajustaba nuevamente.

3.4 Síntesis de Pb-As-jarositas

Si bien la mayoría de los trabajos de jarositas substituidas se han hecho sintetizando jarositas con diferentes composiciones de As (Savage et. al., 2005), en contraste, pocos estudios se han llevado a cabo sobre la síntesis de jarositas con composición e inserción simultanea de As y Pb. La Escuela de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Birbeck (Londres, Reino Unido) tiene experiencia en jarositas sintéticas y han desarrollado un método para producir jarositas que contienen Pb y Pb con As en una sola composición (Smith, et al., 2006). Su principal contribución fue que a pesar de que el producto de su síntesis se desvió notablemente de la beudantita con estequiometría ideal: $[\text{PbFe}_3(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6]$, cristalográficamente, sus patrones de difracción de rayos X son iguales.

Para llevar a cabo la síntesis de las jarositas con Pb y diferentes proporciones de As, en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental, se desarrolló un método (Aguilar-Carrillo, et al., 2013), el cual es una mezcla de 3 métodos distintos a partir de los trabajos de Savage et al. (2005), Smith et al. (2006) y Alcobé et al. (2001). Asimismo, el Dr. Aguilar realizó la síntesis de As-jarositas de composiciones variables; la

metodología es la misma que se utiliza en las que tienen Pb y As, la única diferencia es no agregar Pb al seno de la reacción.

Los detalles de la síntesis de las jarositas se describen a continuación.

3.4.1 Síntesis 1: de Pb(3.7)-As(6.25 %)-jarosita

El valor del porcentaje se refiere a la concentración en porcentaje molar de AsO_4^{3-} agregado con respecto al total agregado de AsO_4^{3-} y de SO_4^{2-} ; se define

$$\text{como: } 100 \times \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_4^{3-}] + [\text{SO}_4^{2-}]}$$

La cantidad de As(V) se varía al realizar la síntesis, pero la cantidad de Pb (II) se mantiene fija. Mediante un análisis realizado por ICP, se cuantificó una cantidad de Pb (II) igual a 3.74 mol/kg dentro de la Pb-As-jarosita 6.25 %; por ello se le denomina Pb(3.7)-As(6.25 %)-jarosita.

Se prepararon 500 mL de una solución que contienen 0.054 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y 0.01 M H_2SO_4 junto con $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.0108 M, se utilizó una solución de HNO_3 0.03 M para fijar el pH=2.

Después de que la solución llegara a los 95 °C, se comenzó la adición de 100 mL de una solución 0.03 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, utilizando una manguera de diálisis acoplada a un embudo de separación agregando a una velocidad de 6 mL por hora, mientras la solución a la que se añadía se encontraba en agitación. Una vez terminada la adición de la solución de Pb (II), los precipitados se mantuvieron en agitación 5 horas más. Más adelante se dejaron decantar y la suspensión más concentrada se colocó dentro de membranas de diálisis SPECTRA-POR Dialysis Membrane de tamaño 7. Las membranas se colocaron en una tina que contenía agua Milli-Q (18 ΩM), se dejan el tiempo que sea necesario hasta que la conductividad del exterior (agua Milli-Q) sea de 10 μS . Se retiraron de las membranas y se realizó una filtración a vacío (P=-80 PSI) con un embudo y el matraz Kitasato, se hizo pasar a través de un filtro de nitrato de celulosa marca Sartorius Biolab Products de tamaño de poro igual a 0.45 μm .

Para esta síntesis, se pesaron 5.3984 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M.M.=399.88 g/mol), 0.5 g de H_2SO_4 al 97.6 % y 1.7256 g de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Se prepararon 100 mL de solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pesando 1.2004 g de esta sal. El producto fue un sólido de color amarillo-beige que se almacenó para su posterior análisis.

3.4.2 Síntesis 2: de Pb(3.4)-As(11.80 %)-jarosita

La metodología seguida fue la misma que en el apartado 3.4.1, la única diferencia es que se empleó una concentración de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ igual a 0.0216 M. La cantidad de Pb (II) es 3.37 mol/kg, por ello se le denomina Pb(3.4)-As(11.80%)-jarosita.

Para esta síntesis, se pesaron 5.4163 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M.M.=399.88 g/mol), 0.5 g de H_2SO_4 al 97.6 % y 3.4411 g de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. En la tabla 4 se presentan las concentraciones molares iniciales. Se prepararon 100 mL de solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pesando 1.2007 g de esta sal. El producto fue un sólido de color amarillo-beige que se almacenó para su posterior análisis.

Tabla 4. Concentraciones molares iniciales en las disoluciones para síntesis

| Muestra | %mol | | | | | |
|------------------------------|------|------|------|-------|-------|--------|
| | As | Na | Pb | Fe | S | As |
| Pb(3.7)-As(6.25 %)-jarosita | 6.25 | 0.22 | 0.03 | 0.108 | 0.162 | 0.0108 |
| Pb(3.4)-As(11.80 %)-jarosita | 11.8 | 0.43 | 0.03 | 0.108 | 0.162 | 0.0216 |

*El valor de %mol se refiere a la cantidad de As agregado por total de S y As agregados; se define como $100 \cdot [\text{As}] / \{[\text{As}] + [\text{S}]\}$

3.5 Caracterización por DRX

Antes de iniciar con la caracterización en el caso de los experimentos de Sorción; los sólidos se colectaron de la membrana en swinnex después de filtrarse y se enjuagaron con agua Milli-Q, posteriormente se dejaron secar en un horno a 60 °C. En los experimentos de síntesis, los sólidos fueron lavados repetidamente por agitación y centrifugación con agua Milli-Q después de su síntesis, y el sólido sedimentado fue secado a 60 °C en un horno. Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro modelo EMPYREAN equipado con filtro de Ni y tubo de cobre de foco fino. Las muestras se analizaron utilizando un portamuestras sin fondo (zero background holder). La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 4° a 70° en escaneo por pasos con un “step scan” de 0.003° (2 Theta) y un tiempo de integración de 40 s por paso.

3.6 Caracterización por ATR-FTIR

Los sólidos se colocaron en el portamuestras PIKE GladiATR del equipo de punta de diamante ATR-FTIR Thermo Scientific. Primeramente, se recolectó el fondo (background), el cual consistió en la exposición del detector al ambiente natural del laboratorio sin muestra. Los espectros fueron recabados en modalidad absorbancia en un intervalo de (400-4000 cm^{-1}), colectando 32 escaneos de la muestra, cada uno con una resolución de 4 cm^{-1} y un espaciamiento entre los datos de 0.482 cm^{-1} . Las muestras caracterizadas fueron los resultados de ambas síntesis y los sólidos producto de los experimentos de sorción de Pb (II).

3.7 Espectroscopia XAS (XANES y EXAFS)

Se realizaron experimentos de XANES y EXAFS en la línea número 10.3.2 de μXAS , especializada en ciencias de la tierra y materiales. Ésta se encuentra en el laboratorio nacional “Ernest Orlando Lawrence Berkeley”, ubicado en la fuente de luz avanzada (Advance Light Source, por sus siglas en inglés) de la Universidad de California en Berkeley, E.U.A. Las muestras en estado sólido se “espolvoreaban”

sobre una cinta Kapton y se colocaban en el portamuestras, donde eran expuestas durante varias horas a los rayos X. Para obtener los espectros finales se utilizó un detector de Germanio de siete elementos “Canberra” Smart6000 Bruker CCD en modo fluorescencia y un monocromador de dos cristales de Si (111) para el haz incidente.

Se realizaron mediciones en el límite $K\alpha$ de Fe (III) y As(V); el equipo se calibraba en el límite de valencia cero (E_0) para ambos elementos: 7110.75 eV y 11875.00 eV, respectivamente.

El análisis de los datos se hizo utilizando la paquetería de programas de la línea 10.3.2 y el software Athena. Los datos de transformada de Fourier y los espectros EXAFS k^3 -weighted fueron calculados en el intervalo de 1 a 12 \AA^{-1} utilizando una ventana con una función Kaiser-Bessel.

Las muestras leídas por EXAFS fueron las 3 jarositas sintetizadas previamente en el laboratorio (K-jarosita, As(6.25 %)-jarosita y As(11.8 %)-jarosita) y éstas mismas después de los experimentos de sorción de 4 semanas; además de las jarositas sintetizadas en presencia de Pb: Pb-jarosita, Pb(3.7)-As(6.25 %)-jarosita y Pb(3.4)-As(11.8 %)-jarosita.

[3.8 Modelación termodinámica](#)

Se realizó una modelación simplificada utilizando el software MINEQL; tomando en cuenta las concentraciones totales de los experimentos de sorción de Pb (II) alimentando el programa con los valores totales de todos los elementos presentes en los experimentos, con el objeto de determinar cuál es el estado de equilibrio que se predice con las bases de datos acuosas y de precipitación disponibles.

Se utilizaron las concentraciones de las tablas 5(a) y 5(b), éstos valores provienen de las concentraciones iniciales de cada ion al realizar la síntesis de las jarositas, además se considera la cantidad de ácido nítrico utilizado para ajustar el pH (10^{-2} M), la concentración de H^+ y OH^- (excluyendo los de la estructura de la jarosita) a

pH=2, como se encontraba abierto a la atmósfera se consideró que $\log P_{\text{CO}_2} = -3.5$ y la concentración de Pb (II) en la disolución preparada (0.8099 mM).

Tabla 5. Concentraciones molares totales de las especies químicas (a) con la misma concentración presentes en los experimentos de sorción de todas las jarositas (b) con distinta concentración presente en los experimentos de sorción de cada jarosita.

(a)

| Especie en disolución acuosa | Concentración (mol/L) |
|-------------------------------|--|
| Pb ²⁺ | 0.0008099 |
| K ⁺ | 1.00 |
| Fe ³⁺ | 1.08 |
| SO ₄ ²⁻ | 1.62 |
| OH ⁻ | 1.00 |
| NO ₃ ⁻ | $0.01 + 2(0.8099 \times 10^{-3}) = 0.0116$ |

(b)

| | K-jarosita + Pb (0.2) | As(6.25%)-jarosita + Pb (0.2) | As(11.8%)-jarosita + Pb (0.2) |
|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Especie en disolución acuosa | Concentración (mol/L) | Concentración (mol/L) | Concentración (mol/L) |
| Na ⁺ | 0 | 0.11 | 0.43 |
| AsO ₄ ³⁻ | 0 | 0.108 | 0.216 |

3.9 Experimentos de digestión

Para los experimentos de digestión de la As(6.25%)-jarosita y la As(6.25%)-jarosita+Pb (0.2) se siguió el método 3051 de la EPA “Microwave Assisted Acid Digestion Of Sediments, Sludges, Soils, And Oils” (Digestión ácida de sedimentos, lodos, suelos y aceites asistida por microondas). Se utiliza el equipo de digestión por microondas. Se toma una muestra de 0.5000 g de sólido (a menos que se indique lo contrario), se coloca en el “liner” (contenedor) del equipo de digestión por microondas y se le añade agua regia (9.0 mL HNO₃ + 3.0 mL de HCl); el liner se sella y se coloca dentro del equipo. El equipo inicia el calentamiento con una rampa de temperatura de 175±5°C en 5.5±0.25 minutos y permanece en 175 °C durante 4.5 minutos. Al final del programa de microondas, los contenedores se dejan enfriar hasta alcanzar una temperatura cercana a 50 °C. Se retiran del equipo y se colocan dentro de la campana para su posterior filtración a través de papel filtro Whitman (cualitativo) en un matraz volumétrico de 50.0 mL, se enjuagan los contenedores y se lleva a la marca de aforo con agua Milli-Q. Esta solución se lleva al equipo ICP-OES y se coloca directamente.

También se pone un blanco, que es únicamente el agua regia sometida a todo el proceso de digestión, filtración y dilución.

[METHOD 3051A MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS]

3.10 Cuantificación de Pb

3.10.1 Polarografía

Para cuantificar la cantidad de Pb²⁺ en los experimentos de sorción se utilizó una metodología de Metrohm de cuantificación de Pb²⁺ precargada en el software de control del polarógrafo 797 VA Computrace. El volumen de muestra utilizado en el análisis siempre fue de 10.0 mL a menos que se especifique lo contrario; al inicio el volumen se medía manualmente con una pipeta Eppendorf® Research Plus de

un intervalo de 1.0-10.0 mL, con un error sistemático asociado de $\pm 60.0 \mu\text{L}$. Posteriormente se utilizó una pipeta volumétrica de vidrio de 10.0 mL (± 0.02 mL) para asegurar reproducibilidad aceptable. Para tener un control de la relación masa-volumen, la muestra se pesaba rápidamente en la balanza analítica (con sensibilidad de 0.01 g) utilizando la celda del polarógrafo como contenedor.

Para cada experimento de sorción se construyó una curva de calibración de 7 puntos utilizando un estándar de Pb^{2+} para ICP.

El método tiene las características que se muestran en las tablas 6 y 7 (con fines de evitar confusiones las características se escriben en inglés, tal como se ingresan en el equipo):

Tabla 6. Características generales del método polarográfico de cuantificación de Pb (II)

| | |
|-------------------|---|
| Method | Lead determination |
| Remark: | 10.0 mL de muestra + 0.25 mL KCl (3 mol/L) |
| Mode: | DP- Differential Pulse (Pulsos Diferenciales) |
| Calibration: | Calibration Curve |
| Technique: | Batch |
| Addition: | Manual |
| Type of electrode | DME- Dropping Mercury Electrode |

Tabla 7. Características específicas del método polarográfico de cuantificación de Pb (II)

| | |
|---|------|
| Voltammetric Analysis Differential Pulse | |
| Initial purge time (s) | 150 |
| Conditioning Cycles | |
| Start Potential (V) | -1.2 |
| End potential (V) | -0.1 |
| No. Of cycles | 0 |

| Pretreatment | |
|------------------------|----------|
| Equilibration time (s) | 10 |
| Sweep | |
| Start potential (V) | -0.1999 |
| End potential (V) | -0.3998 |
| Pulse Amplitude (V) | 0.05 |
| Pulse time (s) | 0.04 |
| Voltage step (V) | 0.005951 |
| Voltage step time (s) | 0.4 |
| Sweep rate (V/s) | 0.0149 |

La cuantificación de Pb (II) se realiza en la curva polarográfica ubicada a un valor de potencial de -0.325 ± 0.025 V (Fig. 20)

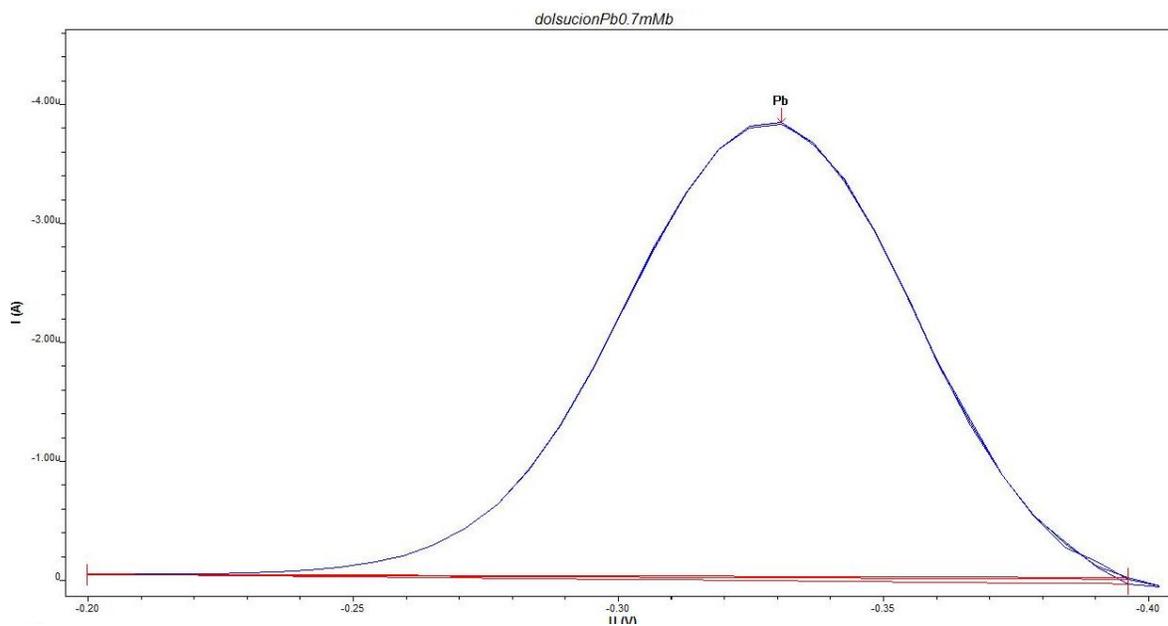


Figura 20. Ejemplo de curva típica de polarografía por pulsos diferenciales, en este caso una disolución 0.7mM de Pb (II)

• Límite de Detección y Límite de Cuantificación

Mediante una curva de calibración (Fig. 21) y con 10 mediciones replicadas, se obtuvieron los límites de detección y cuantificación, además de observarse que el método tenía una respuesta lineal adecuada.

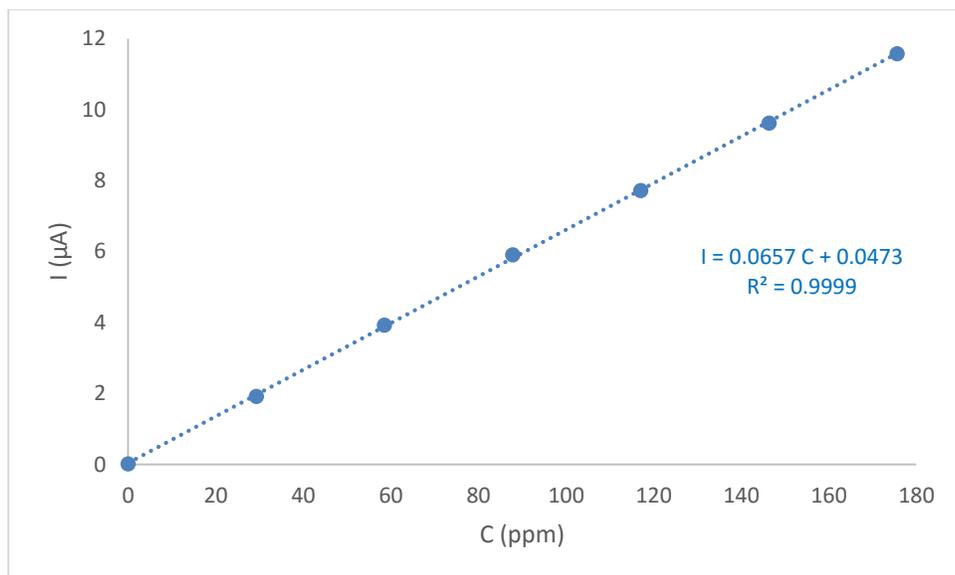


Figura 21. Regresión lineal de la respuesta polarográfica del método de pulsos diferenciales en el análisis de Pb (II), de acuerdo con las condiciones que se muestran en la Tabla 10.

La desviación estándar de las 10 mediciones polarográficas del blanco dio un valor de 2.50041×10^{-10} A de señal.

Utilizando la fórmula:

$$C_{LOD} = \frac{3.3S_y}{m}$$

Ecuación 16

Donde S_y es la desviación estándar de la señal del blanco y m es la pendiente de la curva de calibración (en las mismas unidades), se obtiene un valor de concentración para el límite de detección de 0.0126 mg/L.

El límite de cuantificación resultó ser igual a:

$$C_{LOQ} = \frac{10S_y}{m} = 0.0381 \text{ mg/L}$$

Ecuación 17

- Intervalos de confianza

Debido a que siempre existen errores en el uso de las curvas de calibración, se calculan los intervalos de confianza haciendo uso del software Microsoft Excel.

Se hace uso de la función de intervalos de confianza:

$$\pm t(\alpha, df) S_{yx} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

Ecuación 18

Donde t es el valor de la t de Student en un intervalo de confianza del 95 %, S_{yx} es el error estándar en la estimación por regresión lineal, n son los grados de libertad, en este caso el número de puntos en la curva de calibración, x_i es el valor de concentración en ppm de cada punto y \bar{x} es el promedio de los valores.

Estos valores se obtienen utilizando la función de estimación lineal de Excel: "LINEST". Utilizando la ecuación de regresión lineal, se obtiene un valor de señal en y (I/Ampere):

Haciendo uso de la ecuación de obtención de intervalos de confianza, se obtiene un intervalo de confianza para cada valor de ppm (tabla 8), posteriormente se suma y se resta este valor para obtener los cinturones alrededor de la recta (Fig. 22).

Tabla 8. Aplicación de la función de intervalo de confianza

| C (ppm) | I (μA) | \pm Intervalo de confianza(μA) |
|---------|---------------------|---|
| 0.000 | 0.0473 | 0.0717 |
| 29.268 | 1.9705 | 0.0638 |
| 58.536 | 3.8936 | 0.0586 |
| 87.805 | 5.8167 | 0.0568 |
| 117.073 | 7.7398 | 0.0586 |
| 146.341 | 9.6629 | 0.0638 |
| 175.609 | 11.5860 | 0.0717 |

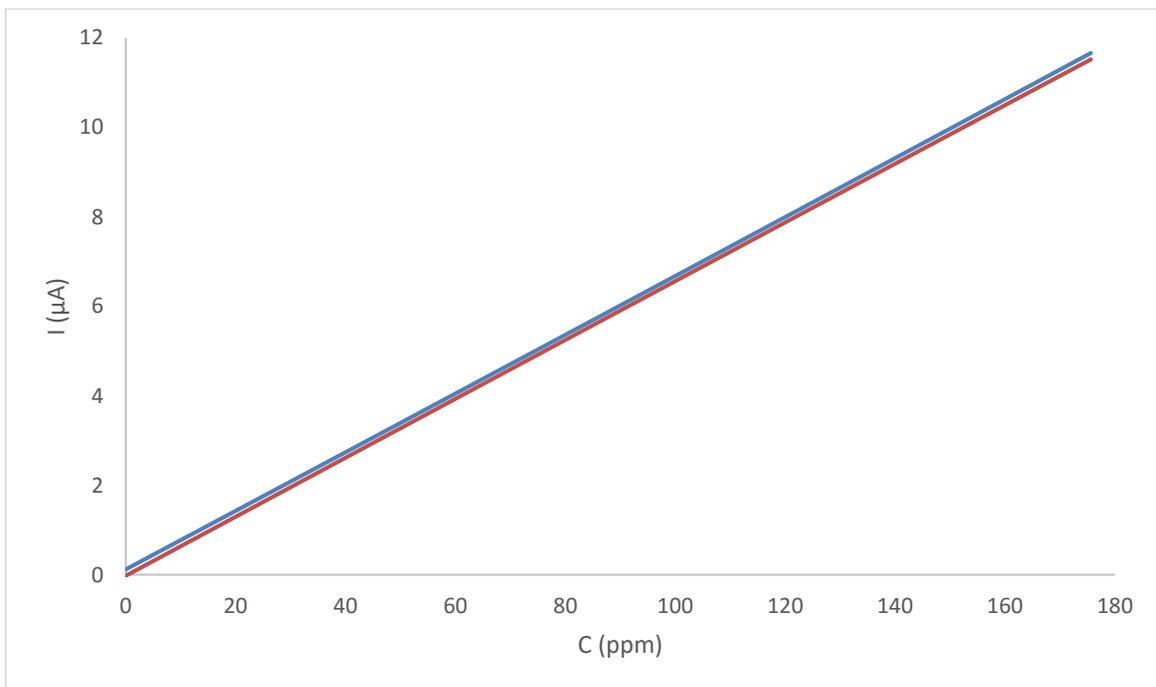


Figura 22. Intervalos de confianza de la curva de calibración por polarografía de pulsos diferenciales utilizada para la cuantificación de Pb^{2+} , de acuerdo con las condiciones que se muestran en la tabla 8.

3.10.2 ICP-OES

Para la cuantificación de los iones resultantes en los experimentos de digestión, se utiliza la técnica por plasma acoplado inductivamente. Se lleva al operador del instrumento el número de muestras y su respectivo blanco. Se construye una curva de calibración con los elementos deseados, los 50.0 mL de solución de la digestión se trasladan a tubos para centrifuga, que se llevan al ICP; la muestra entra directo al instrumento sin necesidad de dilución. Para revisar la variabilidad, se procesan duplicados de las muestras.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Experimentos de digestión

Al realizar la digestión de las As-jarositas con y sin Pb(II), como se indica en el apartado de materiales y métodos, la disolución obtenida se envía a análisis por ICP. Se compara la digestión de la As(6.25 %)-jarosita+Pb (0.2) con la As(6.25 %)-jarosita. Se presentan los resultados obtenidos en las siguientes tablas.

Tabla 9. Resultados de análisis de digestión por ICP (a) del blanco (mg/L)
(b) de 2 jarositas (mol/kg de jarosita)

| Muestra | As | Fe | Pb |
|--|---------|---------|---------|
| (a) Blanco: 9.0 mL HNO ₃ + 3.0 mL de HCl en 50 mL de agua | <LOD | 0.0160 | <LOD |
| (b) 0.0487g de As(6.25 %)-jarosita+ Pb | 0.55857 | 6.06228 | 0.06608 |
| 0.0546 g de As(6.25 %)-jarosita | 0.43024 | 4.55927 | <LOD |

Se cuantificó una concentración de Pb (II) contenido en la As(6.25 %)-jarosita sólida después de los experimentos de sorción de 0.0661 mol Pb (II)/kg de jarosita. Este valor resulta muy inferior (casi dos órdenes de magnitud) al Pb(II) incorporado en las As-jarositas sintetizadas con el Pb(II) y As(V) simultáneamente (*cf.* Tabla 6).

Analizando el sobrenadante de la misma As-jarosita+Pb(II) de la tabla 9, por polarografía se obtiene una concentración de Pb (II) sorbido igual a 0.2628 mM (ver anexo 2); sabiendo que proviene de una suspensión preparada con 0.3988 g de jarosita en 100.28 mL de disolución se puede calcular $0.2628 \times 0.10028 / 0.3988 = 0.06609$ mol de Pb sorbido/kg de jarosita; un valor casi idéntico al obtenido por el experimento de digestión.

Para el Fe y As después del experimento de remoción, se calculan 6.06 mol/kg y 0.559 mol/kg de jarosita, respectivamente, que también coinciden exactamente con los valores obtenidos al digerir el sólido (Tabla 9).

[4.2 Difractogramas y análisis comparativo de muestras](#)

La figura 23 muestra los difractogramas de todas las muestras. A primera vista todos los patrones son muy parecidos, pero una inspección más cuidadosa revela importantes diferencias, principalmente entre las muestras con Pb (II) durante la síntesis [Pb-(As)-jarositas], y las que no tienen Pb (II) [(As)-jarositas] o en las que éste se agregó después en experimentos de sorción [(As)-jarositas+Pb].

Por ejemplo, las líneas verticales muestran picos en los que hay divergencias considerables, los cuales ocurren a valores de 2θ de ca. 15° , 17.5° , 25° , 32° , 35° y 39° . Cerca de 32° , 35° y 39° , los picos de las jarositas con Pb (II) durante la síntesis muestran un desplazamiento de algunos grados hacia la derecha, mientras que en 25° , el desplazamiento es menor y ocurre hacia la izquierda, i.e., a un valor más pequeño. Asimismo, las muestras de Pb-(As)-jarositas muestran picos entre 35° y 39° , y antes de 60° , que no se observan en las demás muestras.

Estos picos en las Pb-As-jarositas se discuten posteriormente, y son usualmente picos asignados a Beudantita [$\text{PbFe}_3\text{AsO}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$] y en ocasiones a otras fases (anglesita o Pb-jarosita).

A 17.5° se observa un ligero desplazamiento a la izquierda por parte de las muestras que tienen Pb incorporado. En 15° se observa un desplazamiento a la izquierda en muestras que contienen As, excepto la As(6.25 %)-jarosita con Pb sorbido, que presenta un desplazamiento a la derecha.

Estos resultados sugieren que en las muestras de Pb-(As)-jarositas el Pb (II) se encuentra en una especiación diferente que en las (As)-jarositas+Pb, y que en estas últimas el Pb (II) probablemente no se encuentra dentro de la estructura de la jarosita, pues sus patrones no se distinguen de las jarositas que no contienen Pb (II).

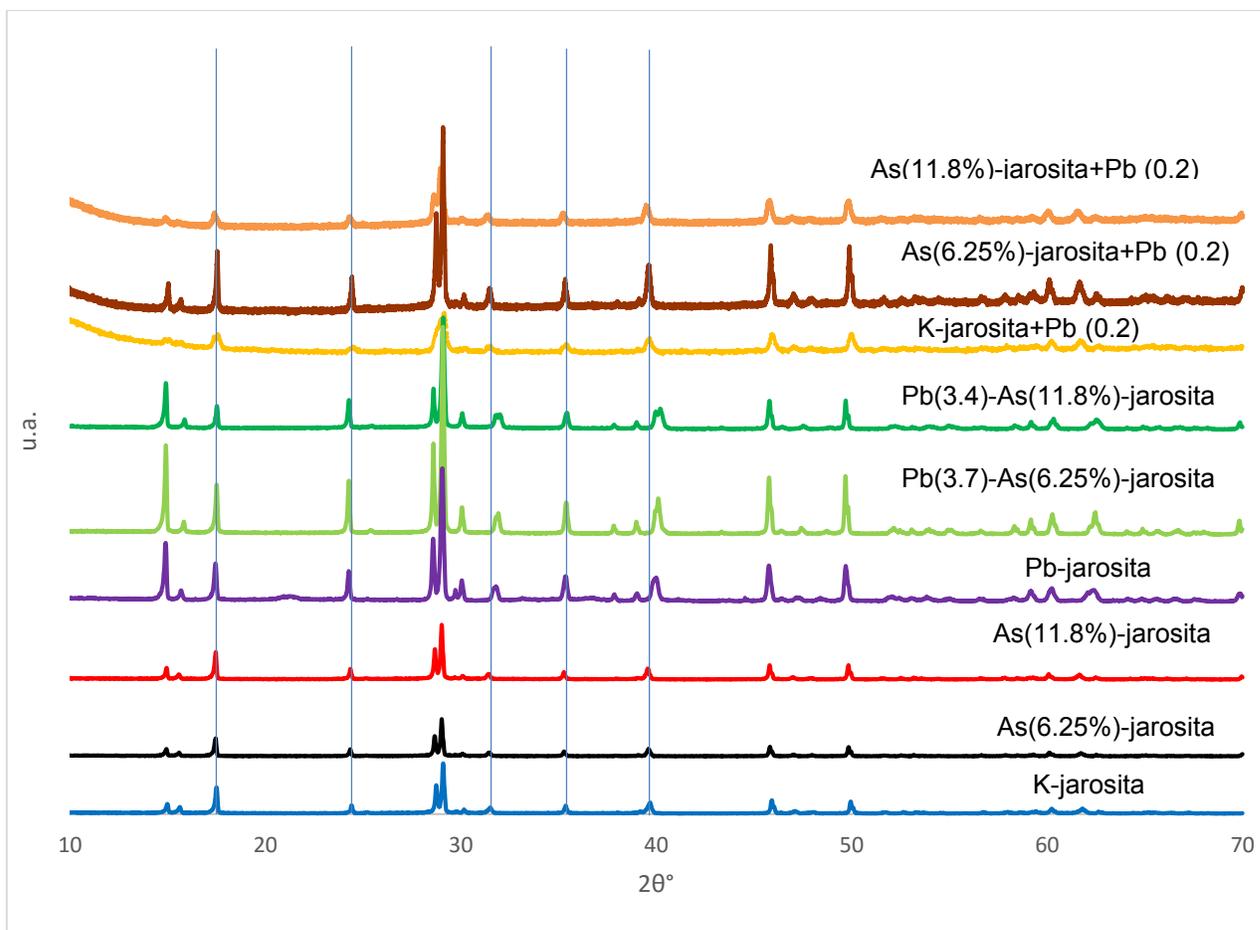
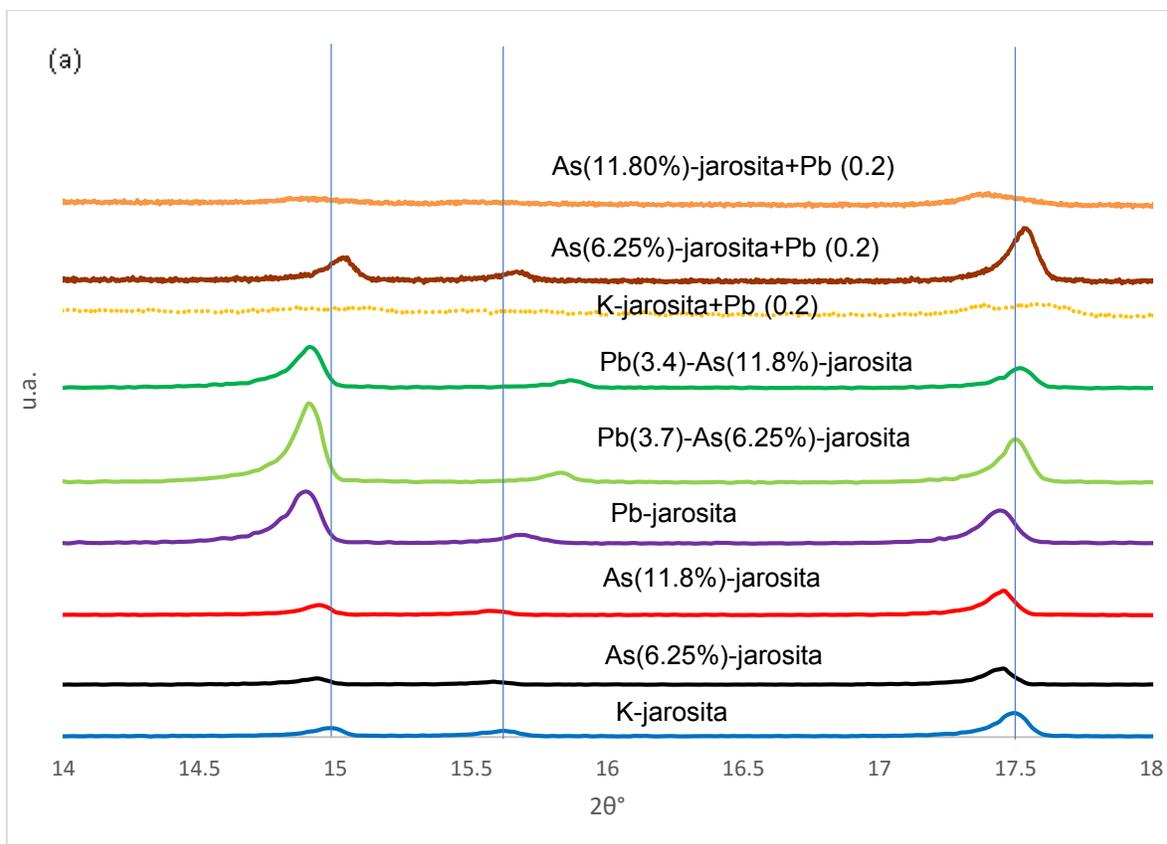


Figura 23. Difractogramas de todas las muestras de jarositas analizadas. (*u.a. indica unidades arbitrarias, ya que la línea base de cada difractograma se desplazó verticalmente para separarlos).

Finalmente, en todas las muestras que contienen As(V), el pico cercano a 50° se observa ligeramente desplazado hacia la izquierda con respecto a las que no contienen As(V), excepto por la Pb-jarosita. Sin embargo, las diferencias son pequeñas, y esto hace que la DRX sea una técnica poco útil en identificación de fases cristalinas tipo jarositas con sustituciones en el sitio A. Savage y O'Day (2006) también llegan a la misma conclusión. Asimismo, en los difractogramas (Fig. 23), no se pueden apreciar diferencias significativas entre las muestras resultantes de los experimentos de sorción de Pb (II) [(As-)jarositas+Pb] con respecto a las que no contienen Pb (II).

Al ampliar la región de 2θ de 14° a 18° , se observan a detalle las diferencias descritas sobre los picos a 15° y a 17.5° (Fig. 24 a). Tal como lo reportan Paktunc & Dutrizac (2003) y Aguilar-Carrillo et al., (2013); los picos característicos de las jarositas (ca. 15° , 15.5° y 17°), se encuentran desplazados debido a la sustitución por AsO_4^{3-} . Observando los picos en 15.5° , hay desplazamiento a la izquierda a medida que ocurre la sustitución por As(V); pero cuando la estructura posee Pb incorporado o Pb sorbido, el desplazamiento es a la derecha y en la As(11.80%)-jarosita con Pb sorbido, el pico característico desaparece.

Al ampliar la región de 2θ de 28° a 30° y resaltar algunas diferencias sutiles pero claras entre muestras en el doblete característico de las jarositas (Fig. 24b). De nuevo observamos que las Pb-(As)-jarositas muestran uno de los picos del doblete cerca de 28.6° , el cual aparece desplazado hacia la derecha en todas las demás muestras, excepto en la As(11.8%)-jarosita+Pb(0.2). El segundo pico del doblete muestra ligeras variaciones entre muestras, pero sin indicar ninguna tendencia clara.



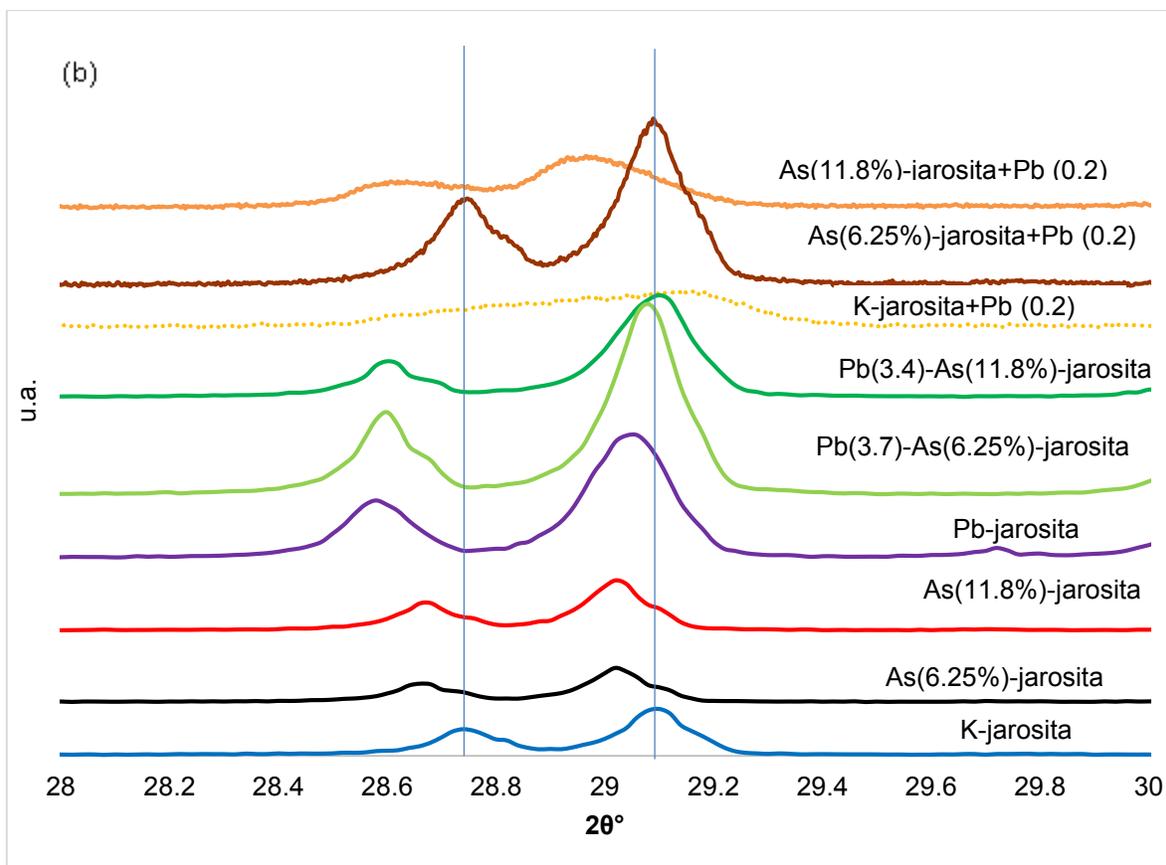


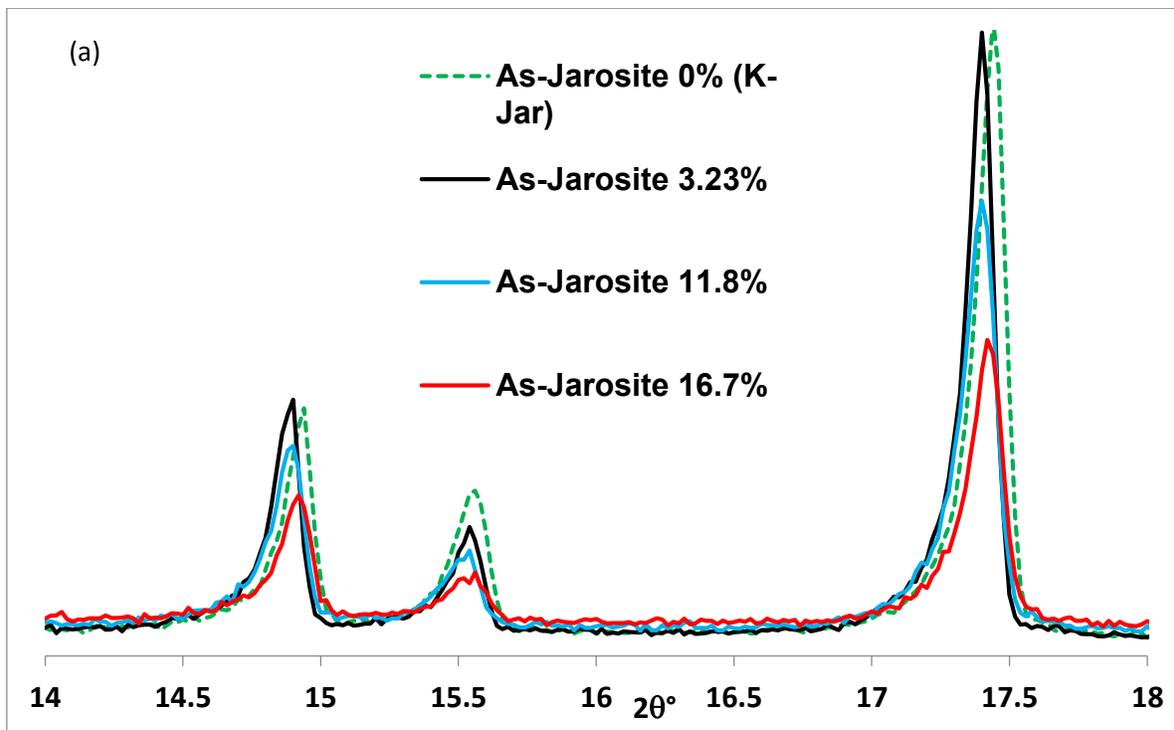
Figura 24. Sección del difractograma de rayos X de muestras de jarositas de (a) 14 a 18° 2θ, y (b) de 28 a 30 ° 2θ.

La presencia de As(V) en la K-jarosita [sin Pb (II)] desplaza casi 0.1° a la izquierda el doblete en esa región (Fig. 24b); y en el caso de las (As)-jarositas+Pb(0.2) es donde ocurre mayor variación en la forma e intensidad de ese doblete: La muestra sin As(V) muestra la menor intensidad y definición de doblete, la que tiene 6.25 % As(V) muestra la mayor definición, y de nuevo la de 11.8 % As(V) disminuye la intensidad y se desplaza hacia la izquierda en más de 0.1°. Esto sugiere variaciones importantes en la especiación del Pb (II) en cada una de estas muestras. Sin embargo, cabe señalar que el doblete predominante en todas las muestras, que se encuentra en aprox. ~28.7 y ~29.1, no aparece en la muestra de K-jarosita+Pb (0.2) ya que la cantidad de muestra resultante fue muy pequeña, comprometiendo la resolución de la medición.

Finalmente, en las Pb-(As)-jarositas el segundo pico se desplaza ligeramente a la derecha a medida que el contenido de As(V) aumenta, pero el cambio es muy pequeño.

Tal y como reportan Paktunc et al., (2003) y Aguilar-Carrillo et al. (2013), existen desplazamientos en los picos característicos de las jarositas debido a la sustitución por AsO_4 (Fig. 25a y 25b). El aumentar la sustitución de SO_4^{2-} por AsO_4^{3-} revela una distorsión en la estructura de la jarosita, que se debe al alargamiento del parámetro "c" en la celda unitaria, ya que el AsO_4^{3-} es más grande que el SO_4^{2-} .

Además, existe formación de otras fases (mayoritariamente amorfas) de arseniatos de Fe cuando la concentración de As(V) es mayor a 16.7 % M (Aguilar-Carrillo et al., 2013).



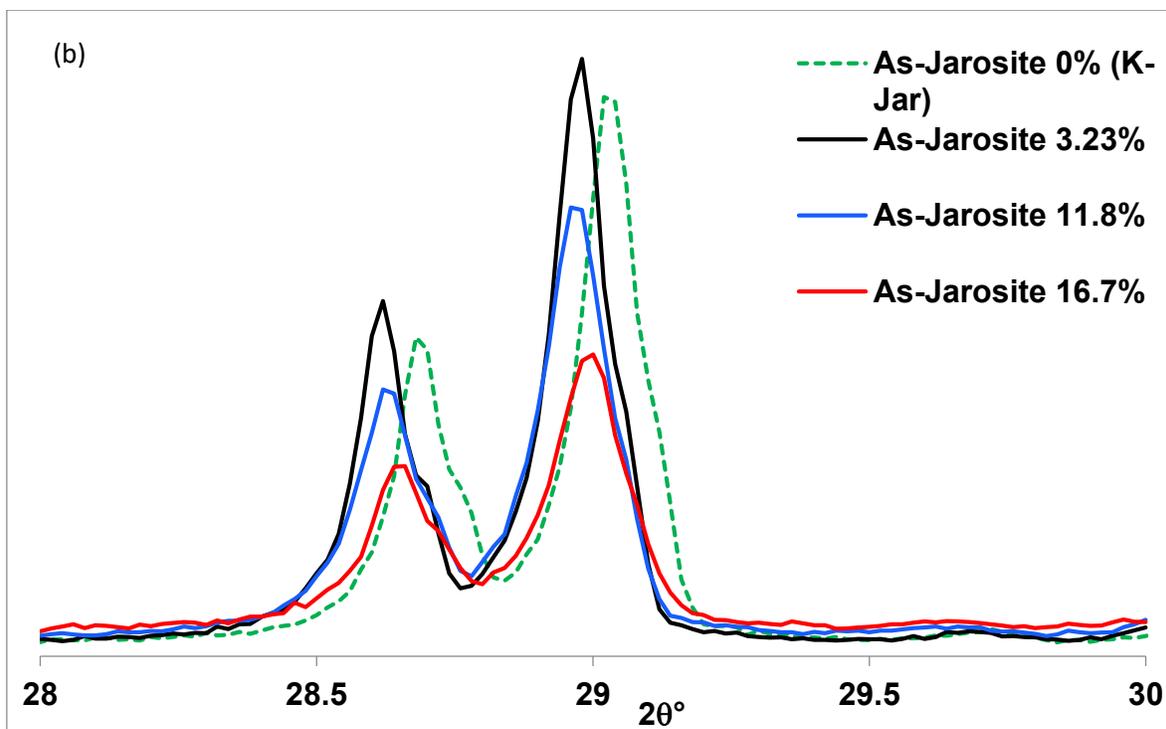


Figura 25. Desplazamiento de los picos de las Pb-jarositas debido a la sustitución de As, (a) enfocada de 14 a 18° en 2θ, y (b) enfocada de 28 a 30° en 2θ. (Tomadas de Aguilar-Carrillo et al., 2013)

4.3 Tiempos e isotermas de sorción/retención de Pb (II)

Las 3 jarositas utilizadas en estos experimentos fueron previamente sintetizadas por el Dr. Javier Aguilar-Carrillo de Albornoz en el laboratorio de Biogeoquímica ambiental del Instituto de Geología de la UNAM en el año 2015. La preparación de las suspensiones se explica detalladamente en apartados previos. Los valores de área superficial específica fueron 2.5, 3.4 y 24.75 m²/g, para K-jarosita, As(6.25%)-jarosita y As(11.8%)-jarosita, respectivamente. Las primeras dos no se distinguen, tomando en cuenta un error en la técnica de ±2 m²/g, sin embargo, la tercera es considerablemente mayor y sugiere la formación de fases superficiales de tamaños de partícula pequeños, probablemente arseniato férrico poco cristalino (“amorfo”) - AFA.

Es evidente que el equilibrio de sorción del Pb (II) en las jarositas es bastante lento (Fig. 26), requiriéndose para las As-jarositas 336 horas (= 14 días), mientras que la

K-jarosita no parece haber alcanzado el equilibrio en ese tiempo; por ello se requiere más experimentación. Los valores de Pb (II) sorbido son mayores a medida que el As de la jarosita aumenta, sugiriendo una sinergia de sorción entre ambos, excepto entre la que no tiene As y la de 6.25 %.

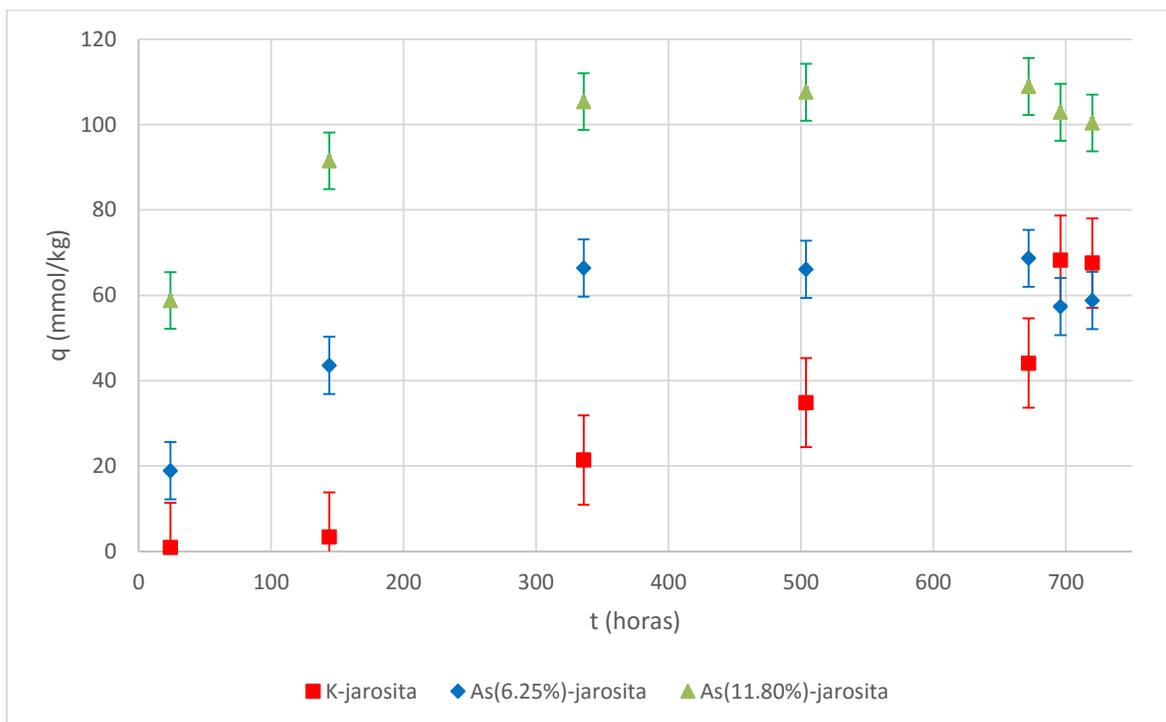


Figura 26. Tiempos de remoción de Pb (II) utilizando las diferentes jarositas para una concentración inicial de Pb (II) de 0.8099 mM [=0.2 mol Pb (II)/kg jarosita], a pH=2.0.

Los resultados numéricos se presentan en el anexo 2.

El valor de q al equilibrio de la As(6.25%)-jarosita a las 672 horas se compara con el valor obtenido en el experimento de digestión de la misma muestra, dando resultados casi idénticos: La digestión reporta 0.0661 mol Pb (II)/kg de As(6.25%)-jarosita, mientras que el valor de q calculado por diferencia de concentraciones en la fase acuosa resulta ser 0.0687 mol Pb (II)/kg de As(6.25%)-jarosita, por lo tanto hay buena correlación de resultados. Este valor es significativamente menor al Pb(II) retenido en la síntesis de jarositas con As(V) y Pb(II) simultáneos, de entre 3.4 y 3.7 mol/kg (cf. secciones 3.4.1 y 3.4.2).

Los valores de sorción al equilibrio normalizados por área de ca. 5, 13 y 20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ son extremadamente altos (Fig. 27), y físicamente imposibles de acomodar en complejos superficiales individuales. Por lo tanto, hay dos posibilidades para explicarlos, que el Pb (II) esté formando complejos multinucleares (precursores a precipitados) o que se formen fases sólidas con componentes presentes en dichas superficies.

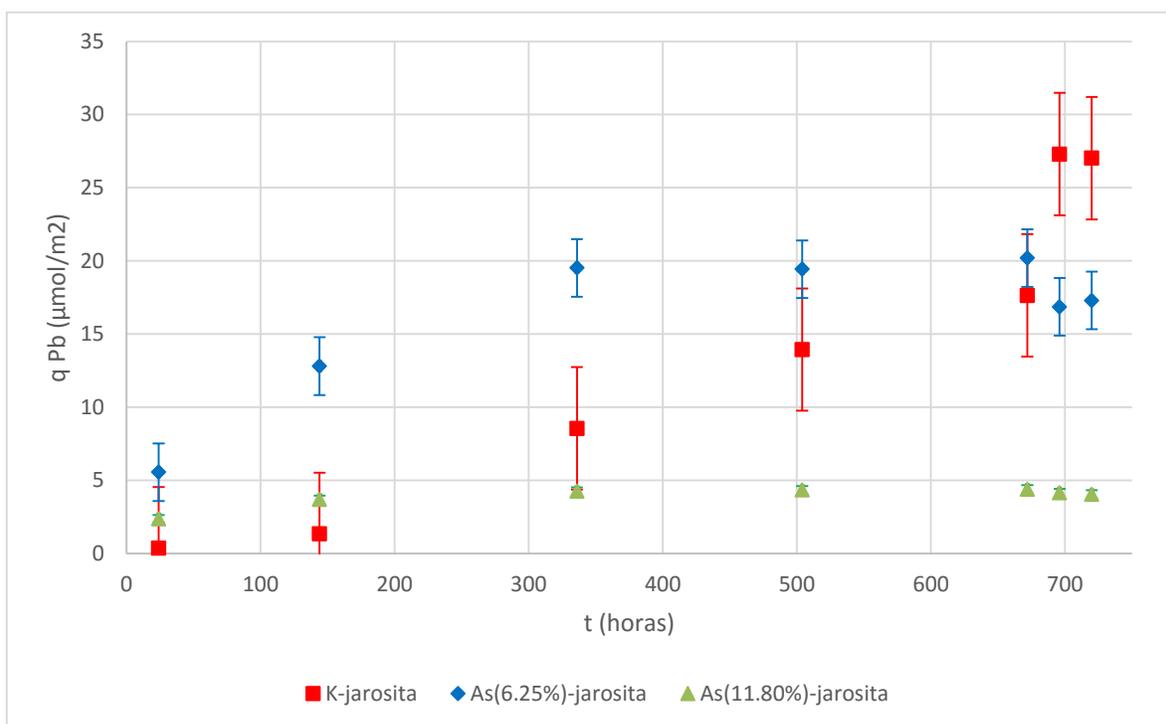


Figura 27. Cinética de remoción de Pb (II) por (As)-jarositas normalizado por área, utilizando valores de 2.5, 3.4, y 24.75 m^2/g para K-jarosita, As(6.25%)-jarosita, y As(11.8%)-jarosita.

Los 2 últimos puntos de los tiempos de sorción (696 y 720 horas respectivamente) son resultado de experimentos separados de sorción de Pb (II); por ello presentan cierto grado de dispersión al compararse con el comportamiento de los primeros puntos; sin embargo, en el caso de las As-jarositas, éstos entran dentro del error experimental asociado. Tratándose de la K-jarosita, el error es demasiado grande, por lo que se pueden descartar.

De acuerdo con los resultados y conclusiones de Smith et al., (2006) (Figs. 5 y 6), los iones que libera una Pb-As-jarosita de ca. 30 mM de Pb y 6.25 % de As, al disolverse ligeramente al equilibrio a pH 2, forman probablemente anglesita (PbSO_4) amorfa en la superficie de la jarosita. Esto sugiere que el sulfato que se libera de la estructura de las jarositas en contacto con el Pb (II) entrante forma anglesita en sus superficies. Sin embargo, en el caso de las As-jarositas, no puede descartarse al As(V) como reactivo con el Pb (II). Cabe hacer notar que la concentración de As(V) en solución es mayor que la de sulfato (Fig. 5), lo que sugiere que no se puede descartar a priori la formación de arseniato de Pb (II), de baja solubilidad, que por el pH se sugiere podría ser schultenita (PbHAsO_4). Sobre todo en el caso de la As-jarosita 11.8%, cuya área superficial específica alta sugiere la presencia de alguna fase de baja cristalinidad, o pequeño tamaño de partícula. Por ejemplo, arseniato de Fe (III), en el cual podría sustituirse Pb (II), por Fe (III).

Estudios previos llevados a cabo, por Aguilar-Carrillo et al. (2013), a diferentes concentraciones iniciales de Pb (0.25, 0.5, 0.75, 1.00 y 2.00 mM) y un tiempo de 72 horas; demuestran que sí existe sinergia entre el porcentaje de sustitución de As(V) dentro de las jarositas y la retención de Pb (II) (Fig. 28). Sin embargo, se puede visualizar que el equilibrio no se ha alcanzado a ese tiempo, si se comparan con los valores obtenidos a 672 horas (Fig. 26).

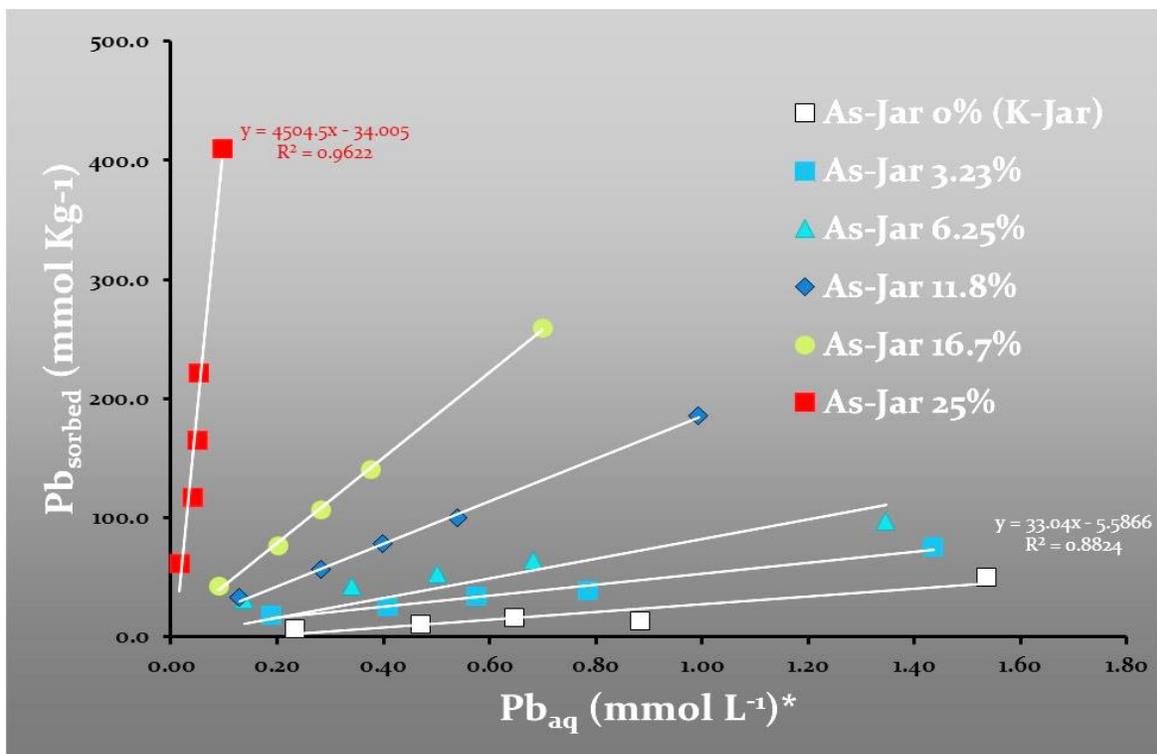


Figura 28. Experimentos de sorción de Pb (II) sobre jarositas realizados a 72 horas (Tomada de: Aguilar-Carrillo, et al., 2013).

Comparando únicamente las 3 jarositas que son de nuestro interés, se observan cambios en la cantidad retenida de Pb (II) al variar el tiempo de agitación de 72 a 672 horas (que es el tiempo donde se observa que ya alcanzó un equilibrio). Los experimentos hasta las 672 horas, se llevaron a cabo con una disolución de concentración inicial única de Pb (II) igual a 0.8099 mM (Fig. 29).

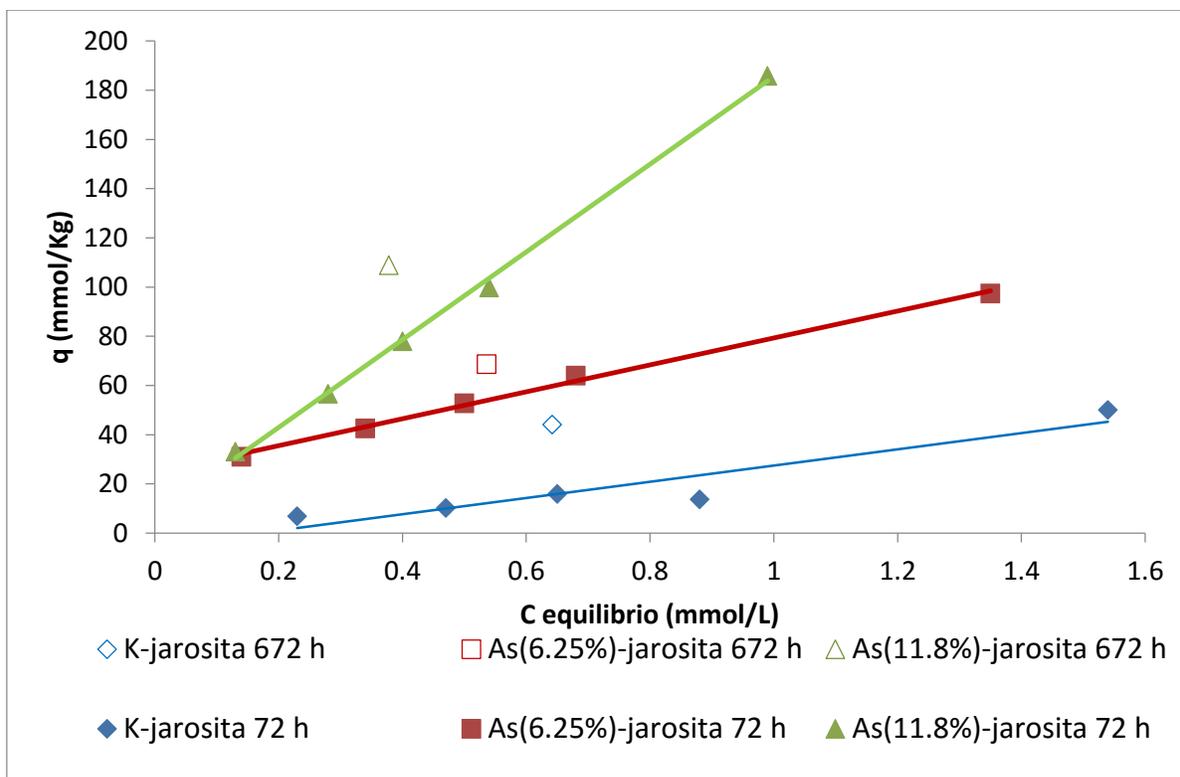


Figura 29. Concentración sorbida vs. Concentración acuosa de Pb (II) en tres jarositas (con y sin arsénico) a pH 2, a diferentes tiempos de sorción.

Se puede observar entonces que la capacidad de retención de Pb (II) depende de permitir el suficiente tiempo para llegar al equilibrio (aproximadamente 672 horas); pero además depende de la concentración inicial de Pb (II). Las isothermas de sorción a 72 horas, que inicialmente son lineales, podrían no serlo ya que el equilibrio se alcanza hasta un valor de ca. 336 horas. Se requieren más experimentos de sorción de Pb (II) a diferentes concentraciones iniciales de la disolución para observar el comportamiento al equilibrio.

4.4 Caracterización por ATR-FTIR

Para determinar si en los experimentos de retención de Pb (II) se produjo alguna incorporación de este metal en las jarositas se analizaron los espectros de infrarrojo correspondientes. En la figura 30 se presentan los espectros de ATR-FTIR de todas las jarositas estudiadas.

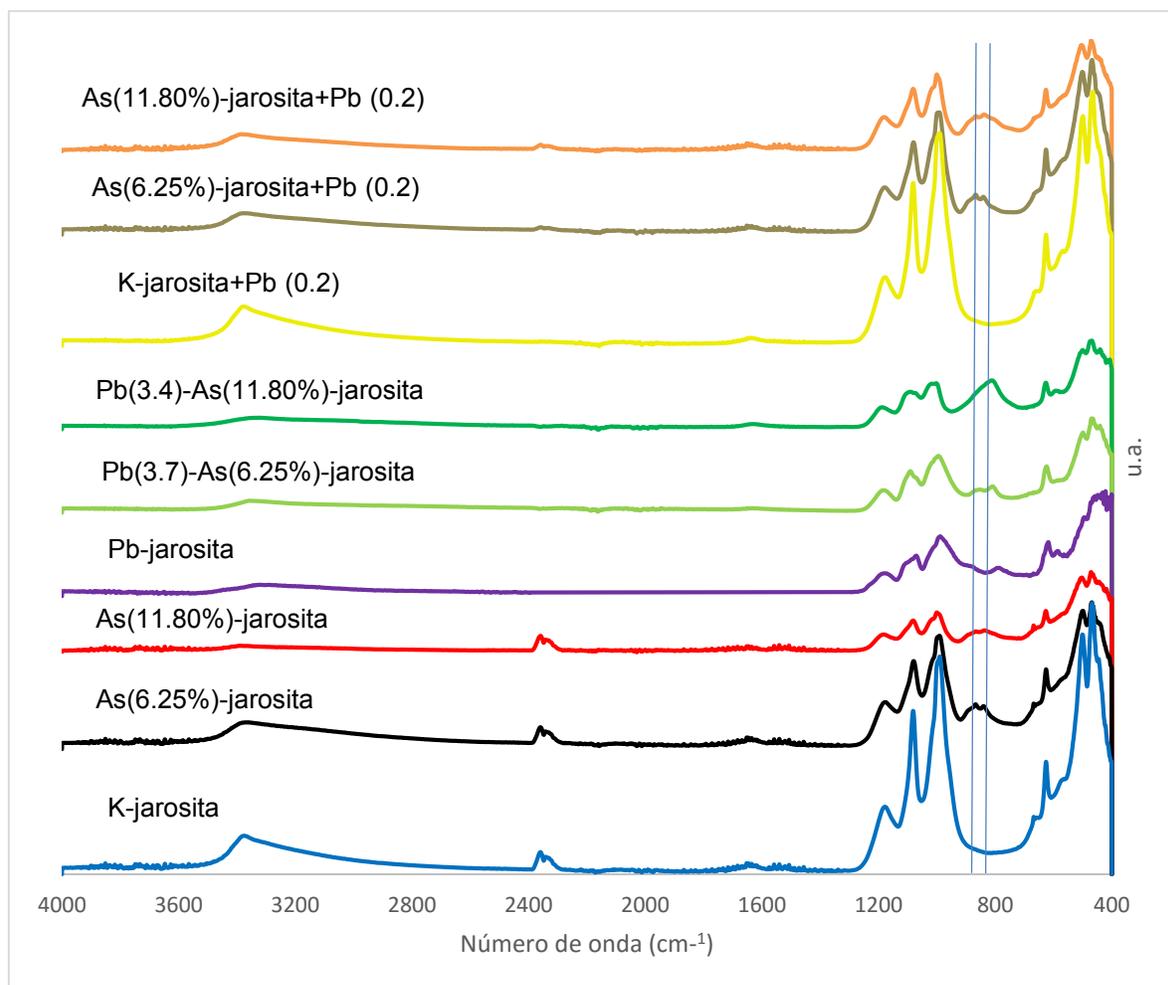


Figura 30. Espectros ATR-FTIR de las jarositas estudiadas (*u.a. unidades arbitrarias).

Los espectros son bastante similares, pero una de las diferencias más evidentes ocurre en la zona ligeramente arriba de 800 cm⁻¹. Para lograr un mejor análisis comparativo, se presenta amplificado el segmento correspondiente a ese intervalo de números de onda (Fig. 31). Claramente se observa un doblete aproximadamente en 866 y 839 cm⁻¹ en las As-jarositas [sin Pb (II)], que corresponden a las vibraciones asimétrica y simétrica de As-O (Jambor J.L., 1999 & Aguilar-Carrillo et

al., 2013). Por lo tanto, este doblete no se observa en la K-jarosita, la Pb-jarosita, ni en la K-jarosita+Pb(0.2). En la As(11.8%)-jarosita el doblete se encuentra bastante disminuido, lo cual sugiere un ambiente promedio diferente del arseniato en esta muestra de As(V) más concentrada. Probablemente una alta concentración superficial de arseniato de Fe (III) poco cristalino (Baron y Palmer, 2002), que también lo apoya el aumento considerable en el área superficial específica de esta muestra (de 3.4 a 24.75 m²/g).

En la Pb(3.7)-As(6.25%)-jarosita este doblete aparece desplazado hacia la derecha (valores menores) aproximadamente 10-30 cm⁻¹, pero los picos son más anchos y asimétricos, con el pico más ancho centrado en 808 cm⁻¹; y en la Pb(3.4)-As(11.8%)-jarosita se convierte en una sola banda muy ancha que aparentemente incluye ambos picos, y cuyo pico más alto sigue apareciendo en alrededor de los 808 cm⁻¹ (Fig. 30 y 31). Esto es un indicativo importante de diferencias estructurales con las As-jarositas [sin Pb (II) y +Pb (II)], debido a la ocupación de Pb (II) en los sitios A de la estructura. Estos cambios son debidos a la interacción de los tetraedros de As(V) con los sitios de Pb-O, es decir, la vibración de estiramiento asimétrico de los AsO₄³⁻ se atenúa al tener su momento dipolar disminuido por el enlace con Pb-O.

En resumen, una evidencia de incorporación de Pb (II) a la estructura de las As-jarositas es el desplazamiento considerable del doblete (839 cm⁻¹ y 866cm⁻¹), y una asimetría del nuevo doblete con el pico mayor en 808 cm⁻¹. Las muestras de As-jarositas+Pb (II) muestran el mismo doblete que las As-jarositas sin Pb (II), lo cual sugiere que el Pb (II) sorbido en éstas no se encuentra incorporado en los sitios A dentro de su estructura cristalina.

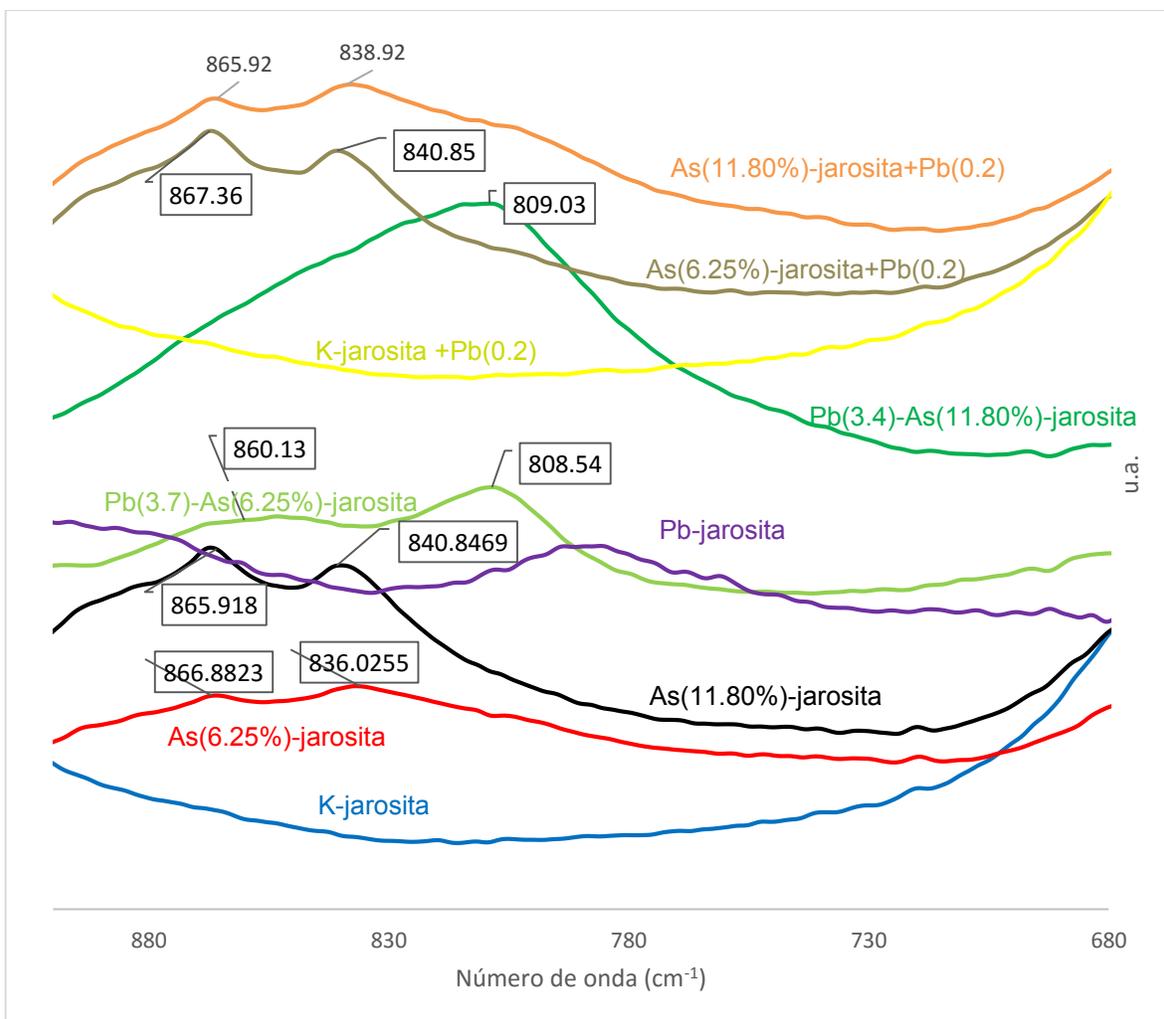


Figura 31. Espectros ATR-FTIR de jarositas enfocados en la zona de 680 a 900 cm^{-1} .

Otra diferencia importante se observa en el pico centrado en $2,360 \text{ cm}^{-1}$, y otra banda formada por varios picos difusos con un máximo en $2,344 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 32), que se observan claramente solamente en la K-jarosita y las dos As-jarositas, y de forma mucho más tenue en las mismas jarositas+Pb(II). Pero están definitivamente ausentes en las Pb-As-jarositas, en la Pb-jarosita, y en la K-jarosita+Pb. Aparentemente estos picos corresponden a las combinaciones y sobretonos de las vibraciones de los grupos sulfato en la estructura de las jarositas [aunque Bishop, et al., (2005), los identifica en $2,024$ y $2,078 \text{ cm}^{-1}$].

Se podría ofrecer como explicación especulativa al hecho de que las muestras que contienen Pb (II) incorporado no muestren dichos picos, que los enlaces de los grupos sulfato con Pb (II) dentro de la estructura (*cf.* Fig. 4, sustituyendo a los K⁺ por Pb²⁺) eliminan dichas vibraciones del sulfato. Cabe hacer notar que la K-jarosita+Pb (II) tampoco presenta esos picos, lo cual sugiere que el Pb (II) agregado a esta muestra sin As(V) se ha incorporado a su estructura, a diferencia del Pb (II) agregado a las As-jarositas. Estas últimas, de acuerdo con el análisis de la Fig. 32, no tienen Pb (II) incorporado.

Sin embargo, las muestras de As-jarositas+Pb (II), aunque sí presentan estos picos debidos a las vibraciones del sulfato, se encuentran considerablemente disminuidos. Esto sugiere que dicho Pb (II) está en efecto causando un efecto en los sulfatos. Se podría proponer que cierto porcentaje del Pb (II) sí se incorpora a la estructura y afecta a los sulfatos parcialmente, o que los sulfatos afectados sean aquellos que se encuentran en la superficie de las jarositas formando sulfato de Pb (II) tipo anglesita pero poco cristalina.

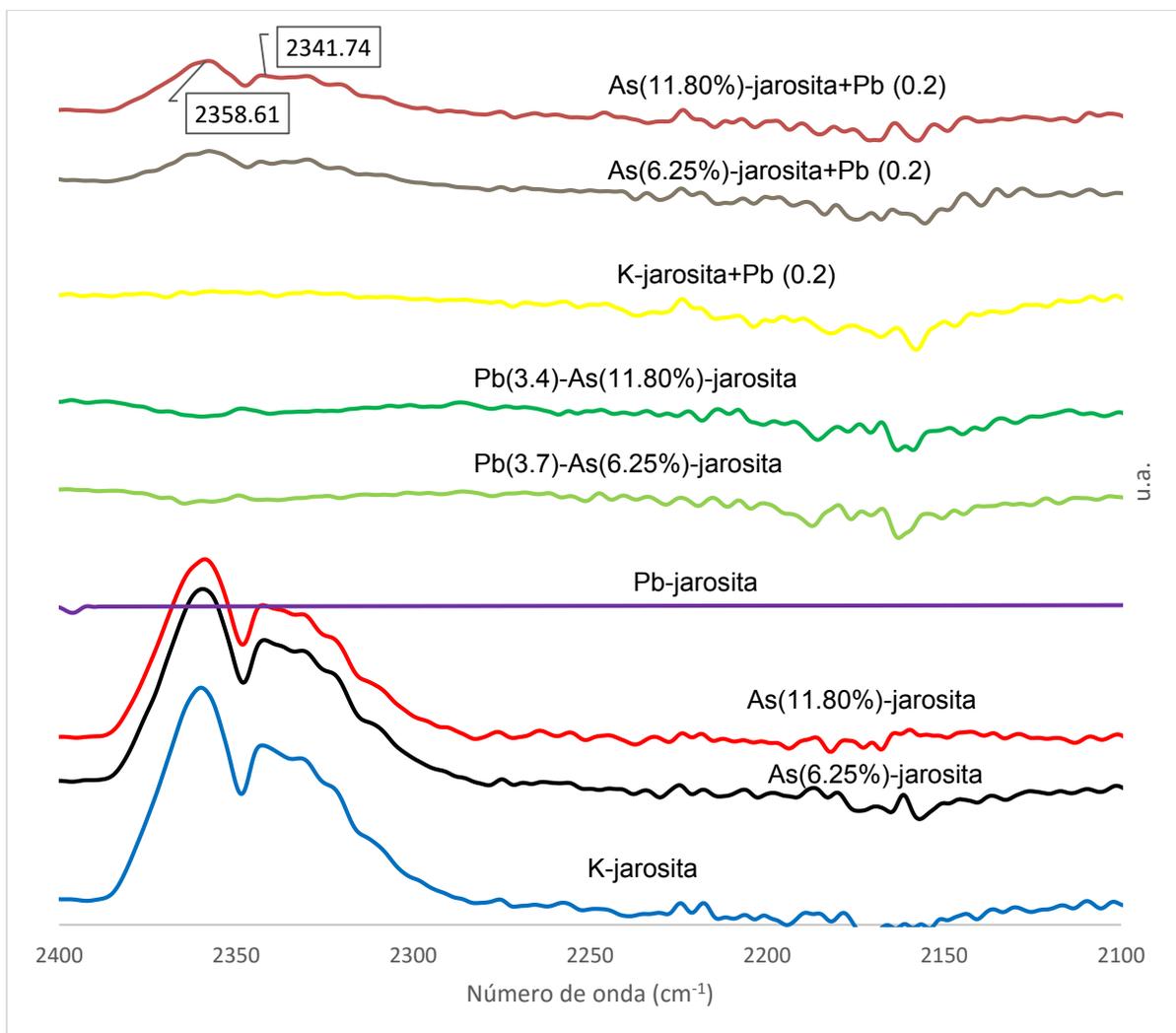


Figura 32. Espectros ATR-FTIR de jarositas enfocados en la zona de 2,100 a 2,400 cm⁻¹.

4.5 Modelación termodinámica

Para investigar las especies (principalmente sólidas) que se favorecen termodinámicamente en los experimentos de sorción/retención, se llevaron a cabo modelaciones alimentando al programa de equilibrio con las concentraciones totales de todas las especies químicas presentes, pero sin considerar procesos de sorción, para los cuales no se tienen las constantes correspondientes.

Como se desconoce la fórmula mínima exacta de cada jarosita sintetizada, se asume la fórmula más sencilla con números enteros, y para los cálculos se utilizan las concentraciones de los iones suponiendo un rendimiento del 100 % de la síntesis, y concentración de 1 M de jarosita (Tabla 5).

Durante los experimentos de sorción/remoción de Pb (II), los sólidos se encontraban en agitación constante formando una suspensión con una solución de Pb (II) 0.8099 mM, la cual se agregó a los datos a modelar.

La figura 33 confirma que las especies sólidas de Fe(III) que se predicen como termodinámicamente estables en el sistema sin As son la K-jarosita, de pH 0 hasta 3.5, y desde ese pH hasta 14, la hematita, aunque se sabe que podría ser la goetita y/o la ferrihidrita, dependiendo de las condiciones específicas y la cinética de formación. Las especies acuosas del Fe(III) son, progresivamente a medida que sube el pH: FeSO_4^+ , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. Es interesante observar que estas especies se alternan de catiónica a aniónica, y de nuevo a catiónica y aniónica.

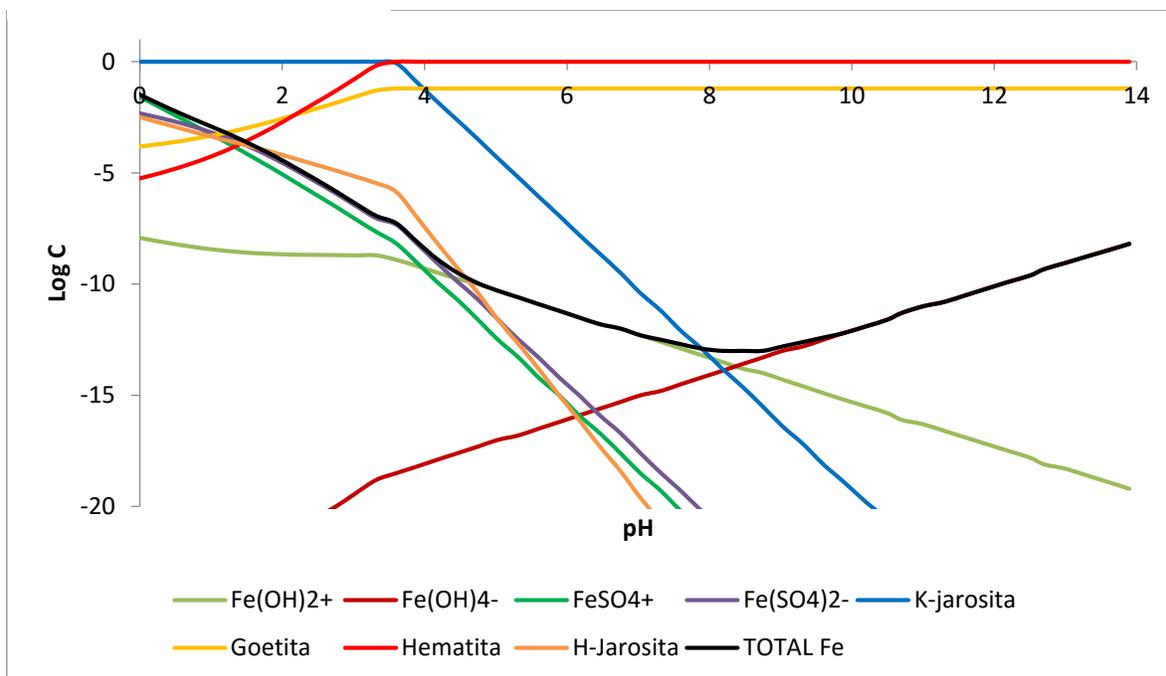


Figura 33. Log de concentración o Índice de saturación vs pH para especies acuosas o sólidas, respectivamente de Fe (III) en el experimento de sorción de Pb utilizando K-jarosita.

En el mismo sistema, la figura 34 muestra que el Pb (II) debería formar el mineral anglesita ($PbSO_4$) en el equilibrio, asumiendo que todo el sulfato pudiera removerse de la estructura de la jarosita original. Sin embargo, en la base de datos del programa no hay información ni de Pb-jarosita, ni de jarositas mezcladas de Pb y K, por lo que no se puede descartar un mecanismo de incorporación del Pb(II) a la estructura, sobre todo porque por DRX no se detectó anglesita. Por otro lado, también podría formarse una anglesita poco cristalina, que no fuese detectable por DRX, pero la incorporación de Pb(II) a la jarosita podría modificar la predicción de formación de anglesita.

La anglesita se muestra estable desde pH 0 hasta ca. 7.5 (Fig. 34), luego se predice la formación de la lanarkita ($PbSO_4:PbO$) en un breve intervalo de pH, y después coexisten la hidrocerusita [$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$] y el $Pb(OH)_2$, que más apropiadamente es $PbO \cdot H_2O$; y a partir de pH ca. 10.5 todo el Pb(II) se disuelve. Como en el caso del Fe(III), las bajas concentraciones de Pb(II) acuoso las forman progresivamente las especies mono- y bi-sulfatadas, pero a partir de pH 9.5, el $Pb(CO_3)_2^{2-}$ predomina.

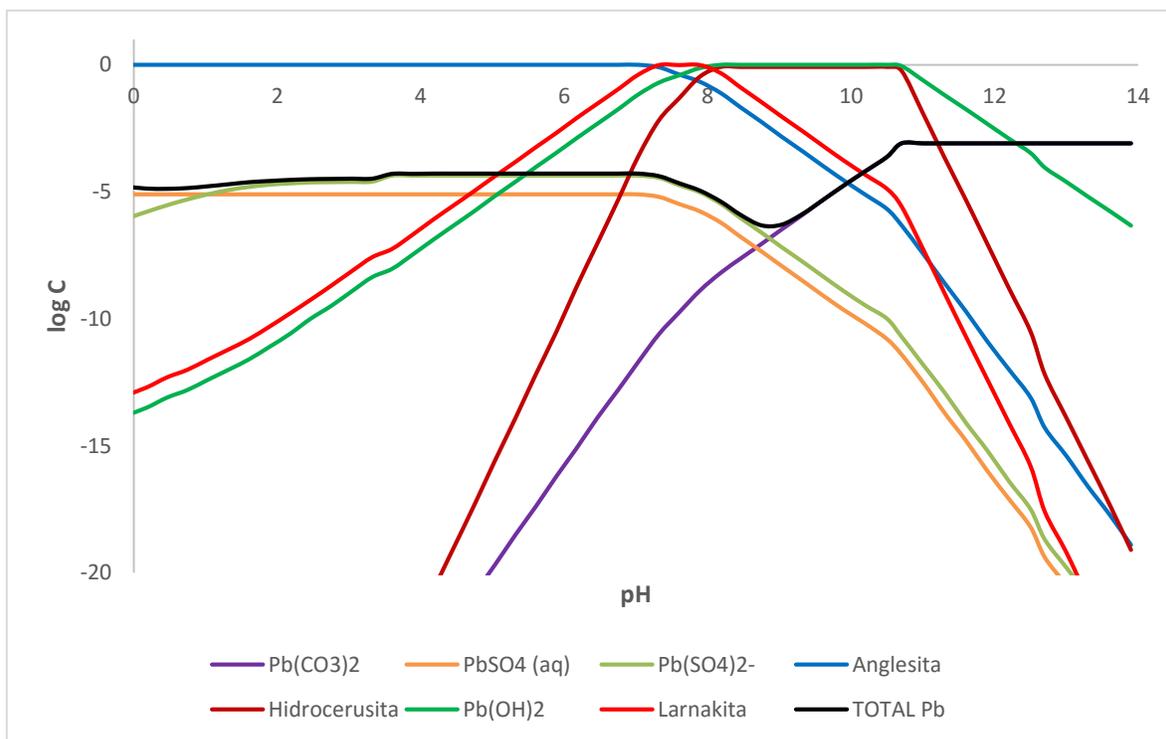


Figura 34. Log de concentración (o Índice de saturación) vs pH para especies sólidas de Pb (II) en el experimento de sorción de Pb utilizando K-jarosita.

Para el sistema As(6.25%)-jarosita el diagrama de especiación del Fe(III) es similar al del de K-jarosita, excepto que se predice la formación de escorodita (FeAsO_4), desde pH 0 hasta 5 (Fig. 35). Al igual que en el caso anterior, el programa no posee datos de As-jarositas, que podrían modificar dicha predicción, y tampoco se detectó escorodita por DRX. Esto no significa que no se forme, pues podría presentarse en forma microcristalina o en cantidades muy pequeñas, no detectable por DRX.

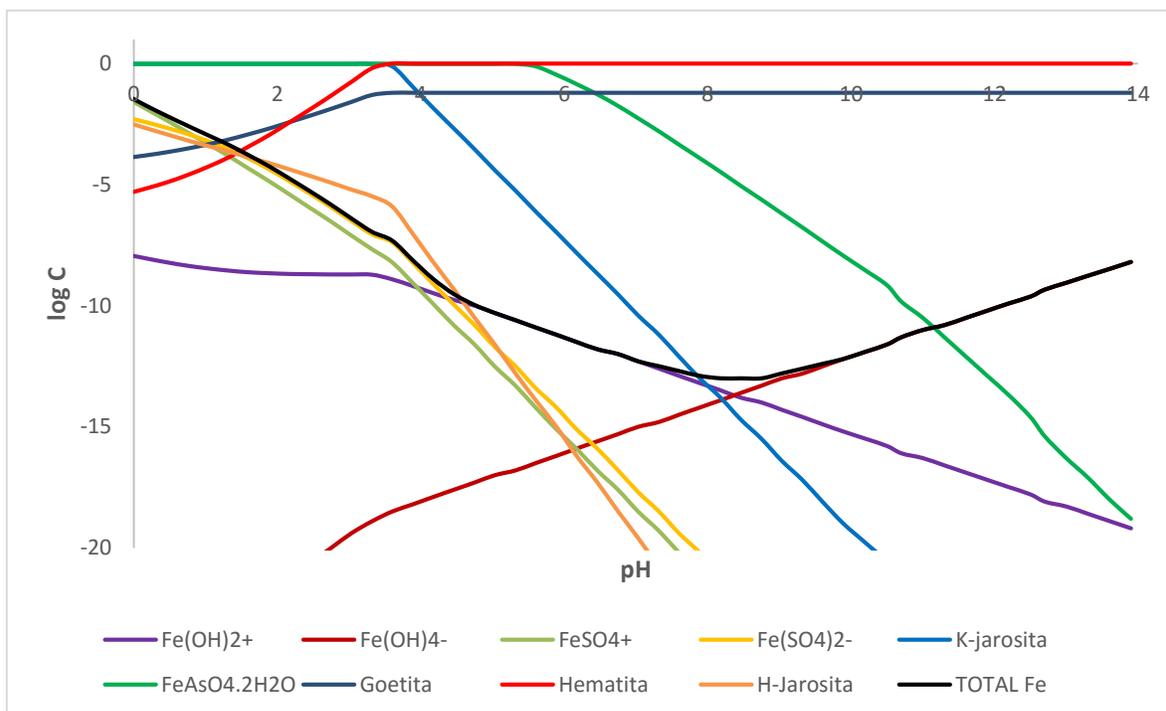


Figura 35. Log de concentración o Índice de saturación vs pH para especies acuosas o sólidas de Fe (III), respectivamente en el experimento de sorción de Pb utilizando As(6.25%)-jarosita o As(11.80%)-jarosita.

Aunque sigue prediciéndose la anglesita como sólido de Pb(II) estable hasta pH 4.5 (Fig. 36), la especiación de Pb(II) cambia sustancialmente después de este pH comparado con el sistema sin As(V), pues se predice la formación progresiva de los dos arseniatos de Pb(II), schultenita (PbHAsO_4), e hidroximimetita [$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$]; y finalmente una breve coexistencia a $\text{pH} \approx 11$ de hidrocerusita ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) y $\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ antes de la disolución completa del Pb(II). Las especies acuosas predominantes de Pb(II) siguen siendo las mismas que en el caso sin As(V), pero el PbSO_4 contribuye casi en la misma proporción que el complejo bisulfatado.

En cuanto a la especiación del As(V) (Fig. 37), los sólidos predominantes al subir el pH son progresivamente la scorodita, y los dos arseniatos de Pb(II). Al pH de trabajo sólo se predice la scorodita, pero ésta no se detectó por DRX. Sin embargo, es posible que sí se forme ésta, dado el equilibrio en disolución acuosa de la As-jarosita reportado por Smith et al. (2006) (Fig. 5). Estos cálculos tampoco toman en

cuenta la posible formación de arseniato de Fe(III) “amorfo” (microcristalino o poco cristalino), pues no se tienen datos termodinámicos de solubilidad de este sólido. Asimismo, es posible imaginar que el Pb(II) sustituyera algunas posiciones de Fe(III) en el arseniato de Fe(III) superficial esperado a pH 2, actuando este último en efecto como semilla superficial para la formación de arseniato de Pb(II) superficial, sobre todo si resultara que el sulfato de la jarosita fuera menos disponible para formar la anglesita, que el arseniato. Ninguna de estas fases se detectó por DRX, lo cual podría deberse a su baja concentración y/o a su baja cristalinidad.

Los diagramas de especiación del sistema con As(V) 11.80 % son muy similares a los de As(V) 6.25 %, con mínimos cambios, por lo que no se presentan.

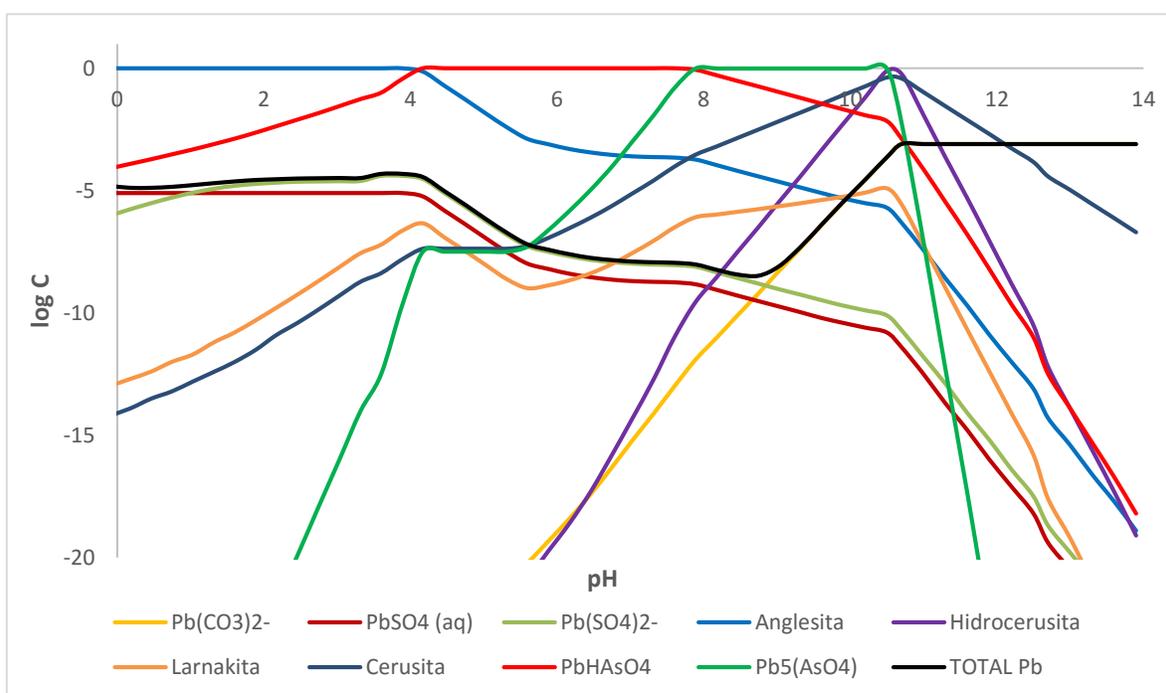


Figura 36. Log de concentración (o Índice de saturación) vs pH para especies sólidas de Pb (II) en el experimento de sorción de Pb utilizando As(6.25%)-jarosita.

En la figura 37 se observa la estabilidad del arseniato férrico de pH 0 a 5.5, y posteriormente la de arseniatos de Pb (II) mencionados en la sección anterior,

aunque hay un pequeño intervalo de pH entre 4 y 5 en que coexisten los arseniatos de Fe (III) y de Pb (II). Estos cálculos tampoco toman en cuenta la posible formación de arseniato de Fe (III) “amorfo” (microcristalino o poco cristalino), pues no se tienen datos termodinámicos de solubilidad de este sólido.

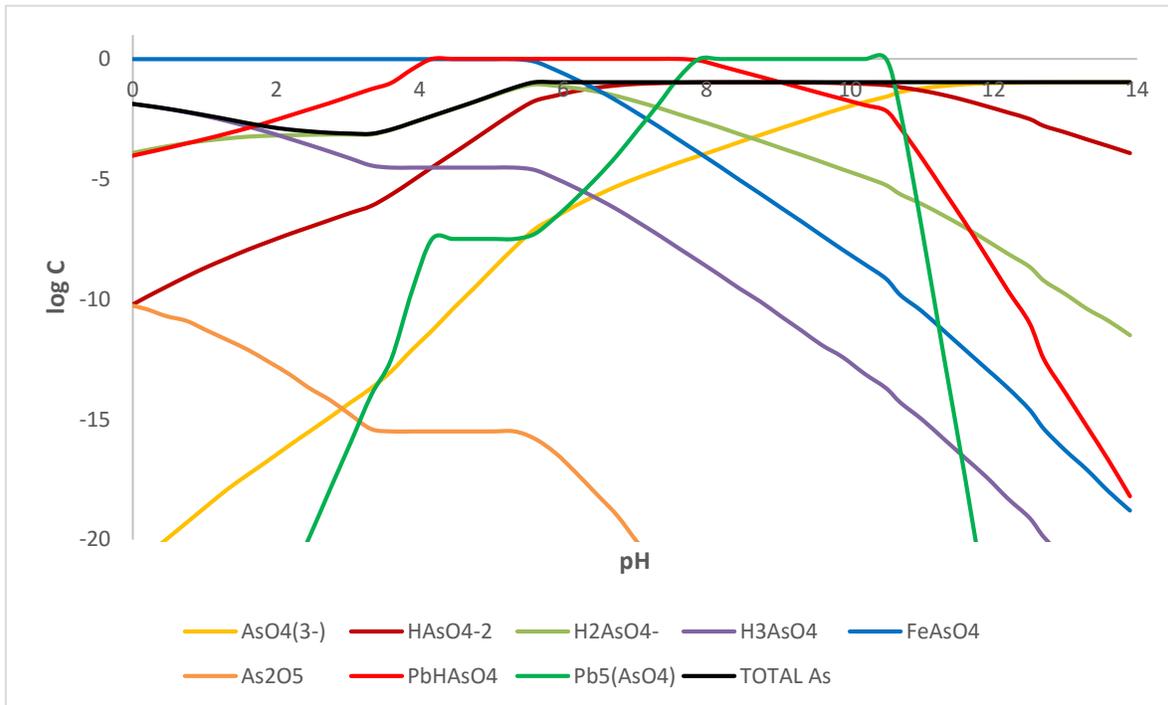


Figura 37. Log de concentración (o Índice de saturación) vs pH para especies sólidas de AsO_4^{3-} en el experimento de sorción de Pb utilizando As(6.25%)-jarosita.

Paktunc & Dutriziak (2003) proponen el siguiente mecanismo para explicar la presencia de fase sólida amorfa o cristalina de FeAsO_4 : a mayor sustitución de AsO_4^{3-} por sulfato dentro de la estructura cristalina, los octaedros de Fe^{3+} deben disminuir en cantidad. Existen sitios limitados para los tetraedros de arseniato debido a que el radio del As(V) es mayor. Si la distancia O-O entre los oxígenos basales de los tetraedros del arseniato llega a 2.72 Å, la altura del tetraedro sería de 2.26 Å. La diferencia en altura entre el tetraedro distorsionado por el arseniato y el tetraedro de sulfato en la estructura cristalina sería de 0.286 Å. Esto provoca una deficiencia de 1.6 Fe^{3+} en una celda unitaria. Por ende, si un octaedro de Fe está faltante, el O del ápice del tetraedro adyacente tendrá más espacio para acomodar

al ion con mayor radio que es el arseniato, por ello se libera el Fe^{3+} a la superficie (Fig. 38).

El balance de cargas de la estructura cristalina de la jarosita es un problema inherente, sin embargo, puede lograrse mediante sustituciones acopladas en los diferentes sitios, vacantes catiónicos o protonación de los grupos OH^- o TO_4 . Paktunc y Dutrizac (2003) reportaron que la incorporación de As(V) dentro de los sitios T llevan la carga neta negativa que puede ser compensada con una protonación del oxoanión (formación de HAsO_4^{2-}). Las vacantes de Fe(III) podrían ser compensadas por mayor concentración de K^+ , H^+ , e incluso podrían explicar mayor promoción de Pb^{2+} en la estructura, cuando éste se incorpora.

El Fe(III) liberado puede reaccionar con el As(V) externo para formar FeAsO_4 , aparentemente poco cristalino (“amorphous ferric arsenate” – AFA).

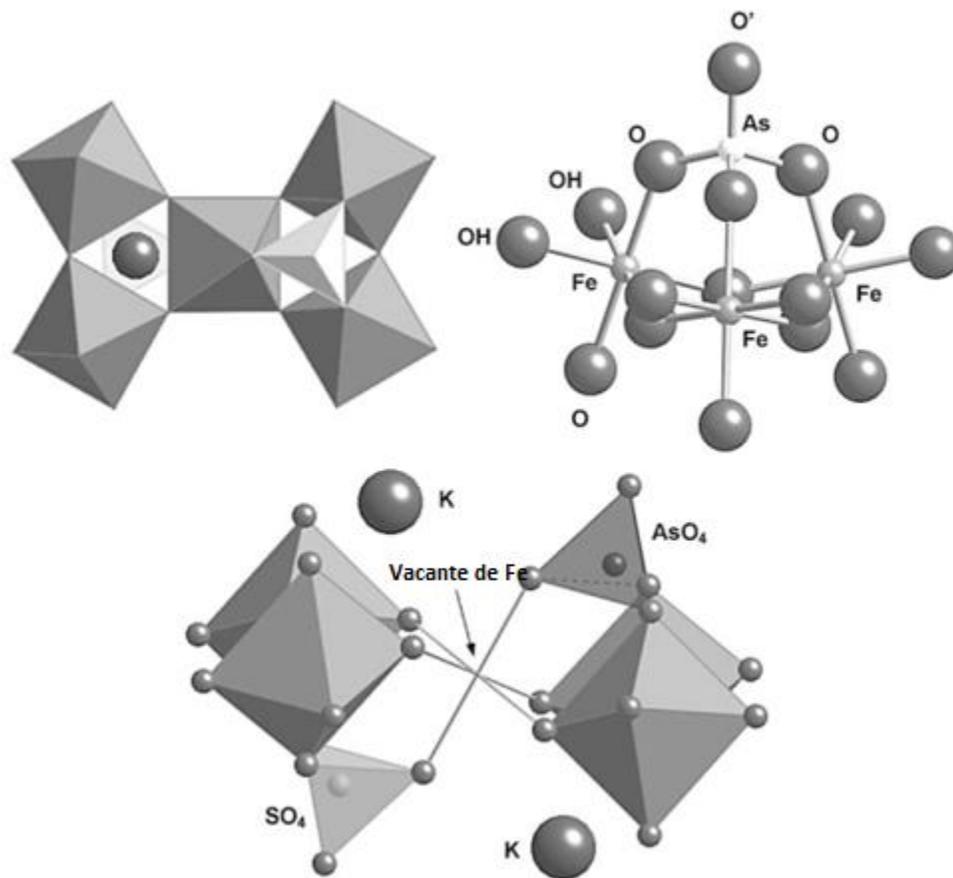


Figura 38. Las estructuras cristalinas superiores muestran a la jarosita sin vacantes de Fe (III); la de extrema izquierda muestra a la jarosita con sitios TO₄ ocupados únicamente por grupos SO₄²⁻, mientras que la de la derecha muestra la sustitución por AsO₄³⁻. La estructura inferior muestra vacancias de los octaedros de Fe, debido a la presencia del arseniato en la estructura de la jarosita, se puede apreciar la comparación con la estructura de extrema izquierda. (Tomada de Paktunc & Dutriziak, 2003).

4.6 Espectroscopía XAS (XANES y EXAFS) de Fe(III)

Se realizó la comparación de los espectros de EXAFS (normalizados y transformados a espacio k^3) y se detectan pequeñas diferencias. Este análisis únicamente es descriptivo, ya que para realizar un análisis concreto se necesita la modelación *ab initio* considerando la retrodispersión de las ondas fotoelectrónicas de los compuestos utilizando los modelos apropiados.

La figura 39a muestra todos los espectros de EXAFS de Fe crudos en función de la energía de absorción. Todos muestran el salto del electrón 1s (K) del Fe en estado de oxidación (III) a 7110.75 eV, y el característico hombro o doblete después de este salto de las jarositas, comparando el espectro con los de otros (hidr)óxidos de Fe(III), e incluso con la schwertmannita que también es un hidroxisulfato de Fe(III) estable a valores ligeramente mayores de pH que la jarosita.

Las diferencias entre las muestras investigadas son muy pequeñas y en este nivel básicamente se restringen visiblemente a cambios de amplitudes en las ondulaciones.

Los espectros normalizados y transformados a espacio K (Fig. 39b), comienzan a mostrar diferencias más visibles, aunque las frecuencias parecen similares, y no se pueden interpretar, aún a este nivel, sin las modelaciones correspondientes. Sin embargo, son claras las diferencias en la ondulación centrada alrededor de los 4 \AA^{-1} entre las Pb-As-jarositas y las demás muestras. Esto sugiere que las (As)-jarositas+Pb tienen estructuras similares a las (As)-jarositas. Sin embargo, hay ligeras diferencias en la forma específica de este pico para las As-jarositas+Pb, que sugiere algún tipo de modificación leve en la estructura básica de la jarosita.

Sin embargo, es en los espectros de Transformada de Fourier donde se detectan las diferencias más visibles entre muestras (Fig. 40), las cuales se pueden resumir en las siguientes:

Con respecto al primer pico centrado en 1.5 Å de distancia interatómica no corregida, que corresponde a las distancias Fe-O:

- 1) Las amplitudes menores corresponden a las muestras con As (11.80 %) [excepto la que contiene Pb incorporado (3.4)]. Esto sugiere que una parte considerable del Fe(III) se encuentra en una estructura diferente a la jarosita, probablemente como AFA, con distancias variables Fe-O.
- 2) Las mayores amplitudes corresponden a las dos K-jarositas puras, con y sin Pb sorbido, y la As(6.25%)-jarosita. No está claro por qué la Pb(3.4)-As(11.80%)-jarosita se encuentra también entre estas muestras.
- 3) Las demás muestras presentan amplitudes intermedias, incluyendo la Pb-jarosita.

Con respecto a los siguientes dos picos centrados aproximadamente en 2.5 y 3.2 Å de distancias interatómicas no corregidas (Fig. 40), probablemente corresponden a distancias Fe-As, Fe-S y/o Fe-Pb, y es donde se distinguen las mayores diferencias entre muestras:

- 1) La Pb-jarosita muestra el pico en 2.5 Å de mayor magnitud, aunque el hecho que se encuentre en todas las muestras sugiere que se refiere a una distancia Fe-S.
- 2) Este pico se encuentra más desplazado hacia la derecha para la Pb(3.7)-As(6.25%)-jarosita, pero no para la Pb(3.4)-As(11.80%)-jarosita, y más desplazado hacia la izquierda para la As(11.80%)-jarosita.
- 3) El pico en 3.2 Å es claramente muy diferente para las dos Pb-As-jarositas, en las que probablemente está involucrada una distancia Fe-Pb menor a las demás, aunque no está claro por qué la Pb-jarosita no lo muestra igual. De hecho esta última y las dos As(11.80%)-jarositas + y sin Pb(II) muestran las amplitudes menores en este pico.

En vista de estas diferencias y similitudes, que no tienen a veces mucha congruencia, se confirma que no se puede realizar un análisis más detallado hasta no haber realizado las modelaciones correspondientes.

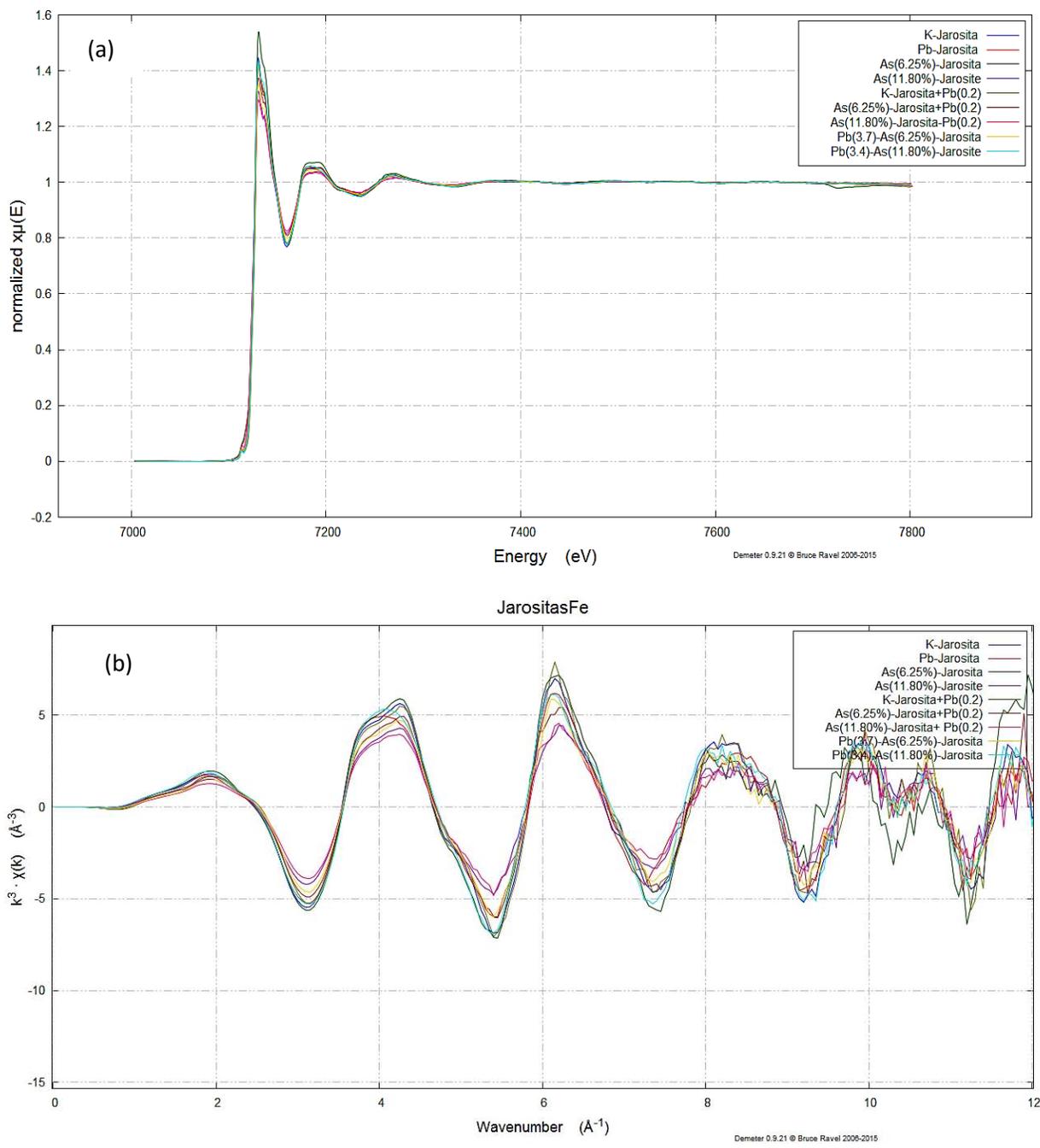


Figura 39. Espectros EXAFS de todas las muestras: (a) crudos, y (b) transformados a espacio k vs. $k^3 \cdot \chi(k)$

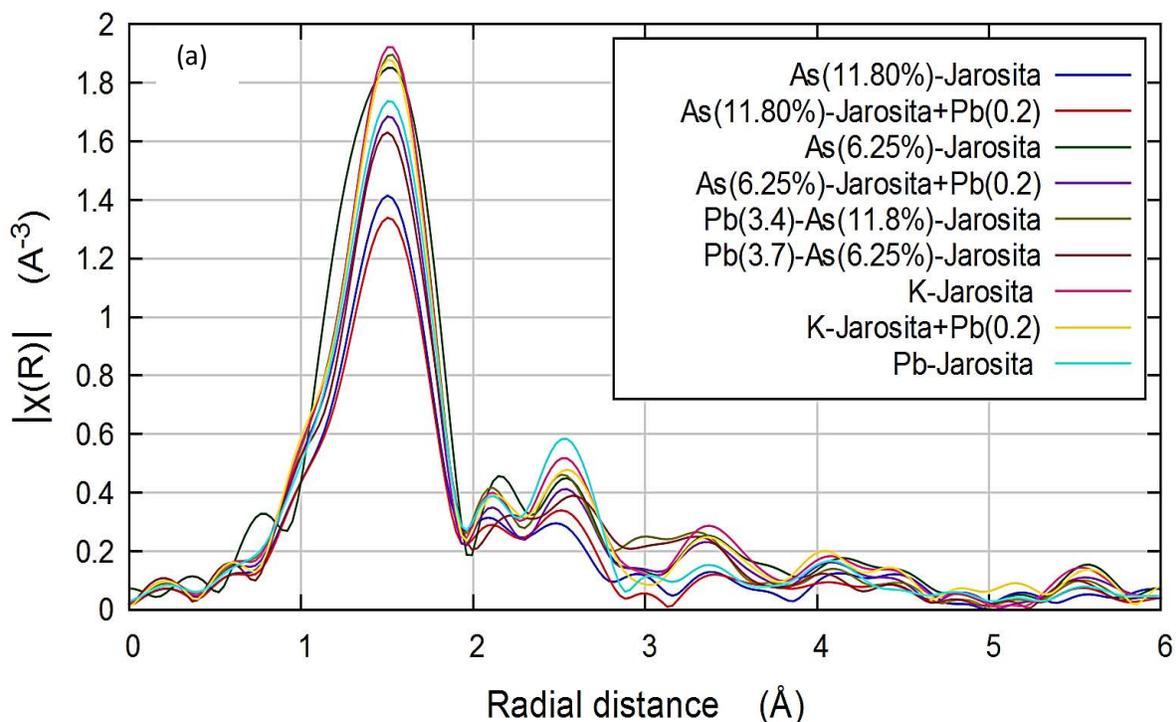


Figura 40. Transformada de Fourier de espectros EXAFS de Fe de todas las jarositas encimados.

Capítulo 5. Conclusiones

* Las Pb-As-jarositas sintetizadas dan muestra de Pb(II) incorporado a la estructura a través principalmente de espectroscopía de ATR-FTIR, y con menor sensibilidad de DRX. Las señales correspondientes a As(V) se ven modificadas cuando éste interactúa con Pb(II) en la estructura.

*Las Pb-As-jarositas pueden diferenciarse de la Pb-jarosita utilizando la técnica de ATR-FTIR, a través del pico de Pb cercano a 780 cm^{-1} y el doblete de As-O a 839 cm^{-1} y 866 cm^{-1} , los cuales son indicativos de diferencias estructurales debido a la ocupación de Pb(II) en los sitios A de la estructura, o de AsO_4 en los sitios TO_4 . Evidencia de incorporación de Pb (II) a la estructura de las As-jarositas es el desplazamiento considerable de dicho doblete (839 cm^{-1} y 866 cm^{-1}), y una asimetría

del nuevo doblete en las Pb-As-jarositas con el pico mayor en 808 cm^{-1} . Las As-jarositas +Pb(II) muestran el mismo doblete que las As-jarositas sin Pb(II), lo que sugiere que el Pb(II) sorbido no fue incorporado.

*Los picos de S-O en $2,360$ y $2,340\text{ cm}^{-1}$ son útiles para evaluar la sustitución de SO_4^{2-} por AsO_4^{3-} en la estructura de las jarositas, y su atenuación se puede interpretar al efecto que tiene el Pb(II) en el momento dipolo de los sulfatos; formando una fase amorfa (anglesita).

* Las (As)-jarositas a las cuales se les añadió Pb(II) muestran evidencias principalmente de Pb(II) sorbido a sus superficies muy probablemente a través de formación de un precipitado superficial de sulfato de Pb(II) (tipo anglesita), pero no se descarta la posible formación de arseniatos de Pb(II) (tipo schultenita - PbHAsO_4). No se observan evidencias de incorporación de Pb(II) dentro de la estructura de las jarositas.

*La cantidad de tiempo requerida para que las (As)-jarositas lleguen al equilibrio con una concentración total de Pb(II) de 0.2 moles/kg de jarosita es de 150 horas para las As-jarositas y de más de 300 horas para la K-jarosita.

*Se observa una relación sinérgica directa entre el contenido de As(V) de la jarosita y su potencial de sorción de Pb(II), excepto en el caso de la K-jarosita [i.e., sin As(V)], la cual sorbe una concentración de Pb(II) similar a la As(6.25%)-jarosita.

* Para una misma concentración de As en la jarosita, el aumento de Pb total agregado también aumenta su sorción, aparentemente en una isoterma de sorción de tipo lineal, lo que sugiere un progresivo aumento del sulfato (y probablemente As) removido de la estructura de la jarosita.

*Debido a la baja área superficial específica de las jarositas, no se espera que el Pb(II) se adsorba significativamente en sus superficies.

*La capacidad que tienen las jarositas para retener Pb(II) en ambiente ácido es incuestionable, ya sea durante su formación, en un mecanismo de incorporación en las posiciones ocupadas normalmente por K⁺, Na⁺ y H₃O⁺; o después de formadas a través de precipitación superficial probablemente como sulfato y/o arseniato de Pb(II). Esto tiene implicaciones importantes en la contaminación por DAM disminuyendo la biodisponibilidad de ambos elementos simultáneamente, a través de un mecanismo sinérgico entre los dos.

*La técnica de EXAFS tiene el potencial de confirmar los mecanismos arriba mencionados puesto que los espectros de todas las jarositas investigadas muestran diferencias detectables, pero requiere de modelaciones *ab initio* utilizando modelos de retrodispersión electrónica individuales y múltiples, que se encuentran por encima de los objetivos de esta tesis de licenciatura.

Capítulo 6. Referencias

- Smith A. M. L., Dubbin W. E., Wright K. and Hudson-Edwards K.A. (2006). Dissolution of lead- and lead–arsenic-jarosites at pH 2 and 8 and 20 °C: Insights from batch experiments. *Chemical Geology*, 229, 344–361.
- Alcobé X., Bassas J., Tarruella I., Roca A. and Vinals, J. (2001). Structural characterization of synthetic Beudantite-type phases by Rietveld refinement. *Materials Science Forum*, 378 (3), 671-676.
- Asta M. P., Cama J., Martínez M. y Giménez J. (2009). Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 965-972.
- Baron D. and Palmer C.D. (2002). Solid-Solution Aqueous-Solution Reactions between Jarosite (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆) and its Chromate Analog. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (16), 2841–2853.
- Catling D. C. (2004). On Earth as it is on Mars. *Nature*, 429, 707-708.
- Drouet C. and Navrotsky A. (2003). Synthesis, characterization, and

thermochemistry of K-Na-H₃O jarosites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (11), 2063-2076. doi: 10.1016/S0016-7037(02)01299-1

- Dutrizac J. E., Jambor J.L. and T.T. Chen. (1987) The behavior of Arsenic during jarosite precipitation: Reactions at 150 °C and the mechanism of Arsenic precipitation. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 26 (2), 103-115.
- Paktunc D. and Dutrizac J. E. (2003). Characterization of Arsenate-for-Sulfate substitution in synthetic jarosite using x-ray diffraction and x-ray absorption spectroscopy. *The Canadian Mineralogist*, 41, 905-919.
- Essington, M. E. (2005). *Soil and water Chemistry. An Integrative Approach*. USA: CRC Press.
- Forray F. L., Smith A. M. L., Drouet C., Navrotsky A., Wright K., Hudson-Edward, K. A., and Dubbin, W. E. (2010). Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (1), 215-224. doi: 10.1016/j.gca.2009.09.033
- Frost R., Palmer S. J., Spratt H. J. and Marten W. N. (2011). The molecular structure of the mineral beudantite PbFe₃(AsO₄,SO₄)₂(OH)₆- Implications for arsenic accumulation and removal. *Journal of Molecular Structure*, 988, 52-58
- Hayes S. M., Root R. A., Perdrial N., Maier R. M. and Chorover J. (2014) Surficial weathering of Iron sulfide mine tailings under semi-arid climate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141, 240-257.
- Heberling Frank (2010). Tesis doctoral: *Structural incorporation of Neptunyl(V) into Calcite*. Universität Fridericiana zu Karlsruhe.
- Hudson-Edwards K. A., Jamieson H.E. and Lottermoser B.G. (2011). Mine Wastes: Past, Present, Future. *Elements*, 7, 375-380. doi: 10.2113/gselements.7.6.375
- Aguilar-Carrillo J., Villalobos M. and Romero F.M. *Mineralogical Magazine* (2013), 77 (5):551.
- Jambor, J. L. (1999). Nomenclature of the Alunite supergroup. *The Canadian Mineralogist*, 37, 1323-1341.
- Jenkins D. and Snoeyink V. L. *Water Chemistry*. John Wiley & Sons. 1980.

USA.

- Bruno J. and Montoya V. (2012). From aqueous solution to solid solutions: A process oriented review of the work performed within the FUNMIG project. *Applied Geochemistry*, 27, 444–452.
- Savage K. S., O'Day P. A. and Bird D. K. (2005). Arsenic speciation in synthetic jarosite. *Chemical Geology*, 215, 473–498.
- Gräfe M., Smith E., Skinner W. M. and Balwant Singh. (2008). Copper and arsenate co-sorption at the mineral–water interfaces of goethite and jarosite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322, 399–413.
- Gräfe M., Tappero R. V., Marcus M. A. and Sparks D. L. (2008). Arsenic speciation in multiple metal environments II. Micro-spectroscopic investigation of a CCA contaminated soil. *Journal of Colloid and Interface Science*, 321.
- Hochella M. F., Kasama T., Putnis A., Putnis C. V. and Moore J. N. (2005). Environmentally important, poorly crystalline Fe/Mn hydrous oxides: Ferrihydrite and a possibly new vernadite-like mineral from the Clark Fork River Superfund Complex. *American Mineralogist*, 90, 718-724.
- Newville, M. (2004). Fundamentals of XAFS. *Consortium for Advanced Radiation Sources. University of Chicago, Chicago, IL.*
- Nordstrom D. K. and Alpers C. N. (1999). Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA. USGS*, 96, 3455–3462.
- Patiño, M. U. F., Martín Reyes, Juan Hernández, Isauro Rivera and Julio C Juárez. (2013). Alkaline decomposition of synthetic jarosite with arsenic. *Geochemical Transactions*, 14(2).
- Skoog, D. A., Holler F.J. and Crouch, S.R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis*. USA: Thomson Brooks/Cole.
- Smith A. M. L., Hudson-Edwards K. A., Dubbin W. E. Wright K. (2006) Dissolution of jarosite $[KFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ at pH 2 and 8: Insights from batch experiments and computational modelling. *Geochimica et*

Cosmochimica Acta.70, 608-621.

- Sparks, D. (2003). *Environmental Soil Chemistry*. USA: Academic Press
- Sposito, G. (2004). *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press.
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils* (Second ed.). New York: Oxford University Press.
- Swayze, G. A. (2008). Understanding Contaminants Associated with Mineral Deposits. *USGS* (1328).
- Technical Note: FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR), 2005. *Perkin Elmer Life and Analytical Sciences*.
- Wang, J. (2000). *Analytical Electrochemistry*. USA: Wiley-VCH.

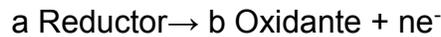
Bibliografía complementaria

- Baron D. and Palmer C.D. (1996) Solubility of jarosite at 4-35°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 60 No. 2, 185-195.
- Bishop. J. L. and Murad E. (2005). The visible and infrared spectral properties of jarosite and alunite. *American Mineralogist*, 90, 1100–1107. doi: 10.2138/am.2005.1700
- Ferenc Lazar Forray, A.M.L. Smith, A. Navrotsky, K. Wright, K.A. Hudson-Edwards and W.E. Dubbin. (2014). Synthesis, characterization and thermochemistry of synthetic Pb–As, Pb–Cu and Pb–Zn jarosites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (127), 107-119.
- Islas, Hernán, Patiño, Francisco and Mizraim Flores. (2013) Synthesis and Characterization of Beudantite. *Conference paper from: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*.
- Ozeki, S., & Inouye, K. (1988). Preparation and structure of porous jarosite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 125 (1), 356-358. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90087-2](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(88)90087-2)

Anexos

Anexo 1: pe

El equilibrio redox se puede representar como una disociación de un complejo, asociada a una constante de equilibrio:



$$k_d = \frac{[\text{Oxidante}]^b [e^-]^n}{[\text{Reductor}]^a}$$

Ecuación 1

Al plantear la ecuación de Nernst de la semi-reacción de reducción, se puede relacionar el pe con el potencial redox:

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Oxidante}]^b}{[\text{Reductor}]^a}$$

Ecuación 2

$$\frac{E}{0.059} = \frac{E^\circ}{0.059} + \frac{1}{n} \log \frac{[\text{Oxidante}]^b}{[\text{Reductor}]^a}$$

Ecuación 3

$$pe = \frac{E}{0.059} \quad y \quad pk_d = \frac{nE^\circ}{0.059}$$

Ecuaciones 4 y 5

Al colocarla en términos logarítmicos, se obtiene:

$$pe = \frac{1}{n} p K_d + \frac{1}{n} \log \frac{[Oxidante]^b}{[Reductor]^a}$$

Ecuación 6

Dada la alta reactividad de los electrones en el agua, es imposible encontrarlos solvatados, por ello no es posible una cuantificación directa; sin embargo, el pe es de gran utilidad, ya que se evita hacer uso de muchos decimales; además de utilizar la función homologada con el pH.

Anexo 2: Resultados de sorción de Pb (II) por las jarositas

| Muestra | C _{inicial} (mM) | C _{equilibrio} (mM) | q (mmol/L) | q(mmol/Kg) | t (h) | ASE (m ² /g) | q Pb (μmol/m ²) |
|---------------------|------------------------------|---------------------------------|------------|------------|-------|-------------------------|--------------------------------|
| K-jarosita | 0.80994 | 0.80636 | 0.00358 | 0.93915 | 24 | 3.4 | 5.5647 |
| | 0.80994 | 0.79705 | 0.01290 | 3.38093 | 144 | | 12.8148 |
| | 0.80994 | 0.72830 | 0.08165 | 21.40102 | 336 | | 19.5263 |
| | 0.80994 | 0.67697 | 0.13298 | 34.85454 | 504 | | 19.4369 |
| | 0.80994 | 0.64160 | 0.16834 | 44.12447 | 672 | | 20.1938 |
| | 0.70769 | 0.43175 | 0.27594 | 68.24090 | 696 | | 16.8637 |
| | 0.70769 | 0.42541 | 0.28229 | 67.55699 | 720 | | 17.2971 |
| As(6.25%)-jarosita | 0.80994 | 0.73470 | 0.07524 | 18.92009 | 24 | 2.5 | 0.3757 |
| | 0.80994 | 0.63667 | 0.17327 | 43.57027 | 144 | | 1.3524 |
| | 0.80994 | 0.54592 | 0.26402 | 66.38934 | 336 | | 8.5604 |
| | 0.80994 | 0.54713 | 0.26281 | 66.08560 | 504 | | 13.9418 |
| | 0.80994 | 0.53690 | 0.27305 | 68.65896 | 672 | | 17.6498 |
| | 0.70769 | 0.47317 | 0.23452 | 57.33644 | 696 | | 27.2964 |
| | 0.70769 | 0.45377 | 0.25392 | 58.81015 | 720 | | 27.0228 |
| As(11.80%)-jarosita | 0.80994 | 0.57662 | 0.23332 | 58.79714 | 24 | 24.75 | 2.3756 |
| | 0.80994 | 0.44677 | 0.36317 | 91.51840 | 144 | | 3.6977 |
| | 0.80994 | 0.39175 | 0.41819 | 105.38407 | 336 | | 4.2579 |
| | 0.80994 | 0.38304 | 0.42690 | 107.57895 | 504 | | 4.3466 |
| | 0.80994 | 0.37768 | 0.43226 | 108.92982 | 672 | | 4.4012 |
| | 0.70769 | 0.28311 | 0.42458 | 102.88699 | 696 | | 4.1571 |
| | 0.70769 | 0.29353 | 0.41416 | 100.36252 | 720 | | 4.0551 |

Anexo 3: Teoría de adsorción.

*Cinética de adsorción

Implícito a las isothermas de adsorción, está la condición de equilibrio. La adsorción se caracteriza por tener 2 fases cinéticas distintas (cinética bifásica); una fase inicial rápida y reversible seguida de una mucho más lenta y no reversible.

El cambio de concentración con respecto al tiempo a un pH definido de la especie adsorbida "A"; $\frac{dC_A}{dt}$ se relaciona con el orden de reacción.

Reacciones de orden cero

La rapidez de la reacción es igual a la constante, ya que no hay dependencia alguna con la concentración.

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k_o C_A^0 = k_o$$

Ecuación 1

Reacciones de orden uno

Al integrar la forma diferencial de la ecuación: $\frac{dC_A}{dt} = -k C_A$

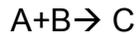
$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A_0}}\right) = -kt + Ci$$

Ecuación 2

Por lo tanto, en una gráfica de $\ln\left(\frac{C_A}{C_{A_0}}\right)$ vs t se obtiene una línea recta con pendiente igual al valor de la constante de rapidez (k) y ordenada al origen cercana a 0.

Reacciones de orden dos

Al reaccionar dos compuestos iguales o dos diferentes de la misma concentración:



$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{(C_A)_o} = kt$$

Ecuaciones 3 y 4

Por lo tanto, una gráfica de $\frac{1}{C_A}$ vs t se obtiene una línea recta con pendiente igual al valor de la constante de rapidez y una ordenada al origen igual a $\frac{1}{(C_A)_o}$.

*Estructura del adsorbato

Los complejos en la superficie son los productos de las reacciones de adsorción cuando las escalas de tiempo son lo suficientemente cortas y la cobertura superficial es baja. A medida que se aumenten las escalas de tiempo y aumenta la cobertura superficial. Los productos de estas reacciones se denominan complejos superficiales multinucleares. Con el tiempo, estos complejos pueden convertirse en una estructura cristalina tridimensional bien definida de precipitados superficiales.

Los complejos de adsorción pueden clasificarse como de esfera externa y esfera interna. Por analogía con sus contrapartes en disolución, un complejo superficial de esfera externa tiene al menos una molécula de agua entre el sorbente y el sorbato. Por ende, este tipo de complejos contiene una especie solvatada. En contraste, un complejo de esfera interna, no tiene ninguna molécula de agua en la interfaz (Fig. 1).

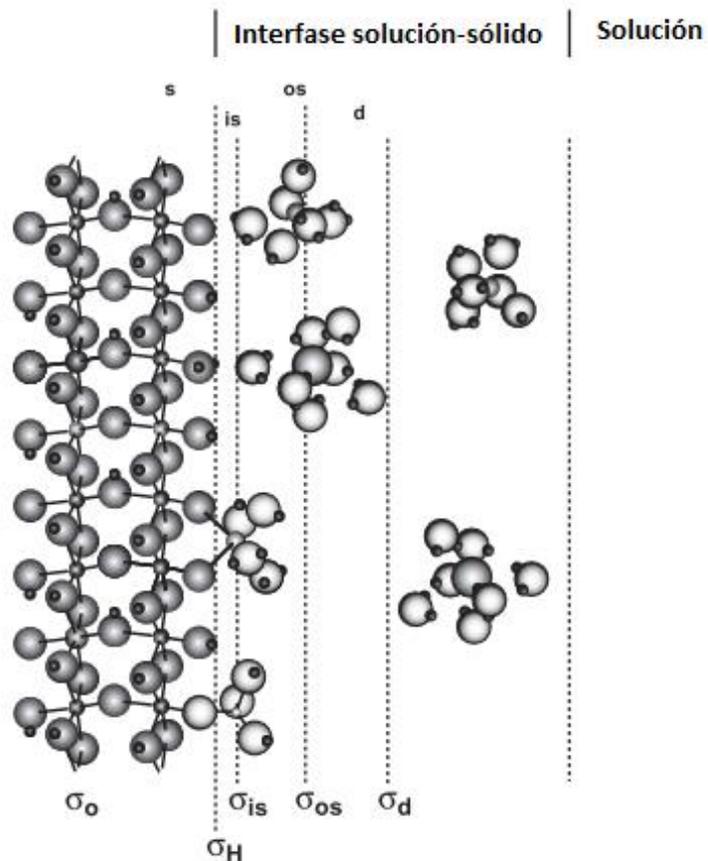


Figura 1. Composición de la interfaz. (Tomada de: M. Essington, 2004)

Es lógico considerar que las reglas para los compuestos iónicos aplican también para estos complejos superficiales. Para esto, Linus Pauling creó 5 reglas:

- 1) Un poliedro de aniones se forma alrededor de cada catión. La distancia catión-anión se determina mediante la suma de sus radios y el número de coordinación se determina por la proporción de los radios:

Tabla 1. Números de coordinación en función de la proporción de radios

| Proporción de los radios | Número de coordinación |
|--------------------------|------------------------|
| 1.00 | 12 |
| 0.732 | 8 |
| 0.414 | 6 |
| 0.225 | 4 |

2) En una estructura cristalina estable, la suma de la fuerza de los enlaces que llegan a cada anión de cationes adyacentes, es igual al valor absoluto de la valencia del anión.

3) Los cationes se mantienen lo más distante posible unos de otros y tienen aniones dispersos entre ellos para enmascarar su carga. En términos geométricos, esto significa que poliedros de aniones no tienden a compartir bordes ni caras. Si se comparten, se contraen.

4) En una estructura compuesta de diferentes tipos de cationes, aquellos con valencia alta y bajo número de coordinación no tienden a compartir elementos poliédricos.

5) El número de iones diferentes en estructura cristalina tiende a ser lo menor posible. Por ende, el número de tipos de poliedros de coordinación en un arreglo empaquetado de aniones tiende a ser el mínimo.

Estas reglas son aplicaciones evidentes de geometría Euclidea y la ley de Coulomb, que limitan las variedades de estructuras moleculares que ocurren en cristales. Su utilidad involucra la aplicación de la regla número 2, que introduce el concepto de fortaleza del enlace y balance de cargas local. La fortaleza o fuerza de enlace S_{ij} de un catión i a un anión j se define como:

$$S_{ij} = \frac{Z_i}{N_{ij}}$$

Ecuación 5

donde Z_i es la valencia del catión (número de oxidación formal) y N_{ij} es el número de coordinación (número de aniones del tipo j en el poliedro rodeando un catión de tipo i).

El concepto de fuerza de enlace ha sido generalizado a valencia de enlace para poder explicar la observación experimental que la fuerza de los enlaces dependen en su longitud; generalmente aumentando a medida que disminuye la longitud del enlace; siendo S función de R : $s_{ij}(R_{ij})$.

*Carga superficial

Las partículas naturales desarrollan carga superficial debido a las sustituciones isomórficas y el desorden estructural (incluyendo defectos) en minerales así como reacciones de adsorción con especies iónicas en solución acuosa. La carga superficial específica (mol kg^{-1}), creada por estos mecanismos, se divide en tres categorías:

- i) Carga estructural, σ_o
- ii) Carga neta protónica, σ_H
- iii) Carga neta iónica, $\Delta q = q_+ - q_-$

$$\text{donde: } q_+ = \sum Z_i n_i$$

$$q_- = \sum |Z_i| n_i$$

iii define la carga total adsorbida de cationes y aniones.

*Puntos de carga cero

Los puntos de carga cero han sido definidos como valores de pH en los cuales la carga superficial es igual a cero, a T ambiente, p constante y composición acuosa constante.

Se han hecho 4 definiciones estándar:

Tabla 2. Puntos de carga cero

| Símbolo IUPAC | Nombre | Definición |
|---------------|---------------------------------|-----------------|
| p.z.n.p.c. | point of zero net proton charge | $\sigma_H=0$ |
| p.z.n.c. | point of zero net charge | $\sigma_{in}=0$ |
| p.z.c. | point of zero charge | $\sigma_p=0$ |
| i.e.p. | isoelectric point | $u=0$ |

donde u es la movilidad electroforética.

pznpc es el pH en el cual la carga neta protónica adsorbida es igual a cero.

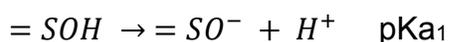
Cuando el pH de la solución está por debajo del pH_{pzc} , la superficie tendrá una carga neta positiva y viceversa.

El pH en el cual $\sigma_H=0$ y $\sigma_o=\sigma_{is}=\sigma_{os}=0$ se le denomina punto isoelectrico; en este valor de pH la carga estructural y los complejos superficiales se asumen como nulos.

*Origen de la carga

Con base en lo anterior, se puede decir que existen 2 tipos de cargas que pueden formarse en un sólido: permanente y dependiente del pH.

La carga permanente resulta de procesos de sustitución isomórfica, mientras que el desarrollo de carga dependiente de pH resulta de una influencia combinada de la superficie mineral y el ambiente en el cual el sólido se encuentra; siendo la protonación y desprotonación de grupos superficiales hidroxilo (=SOH) su mecanismo. En este último mecanismo, se pueden conseguir valores de carga superficial negativos, positivos o neutros; dependiendo de la carga del catión en la superficie y la cantidad de H^+ presentes. Al tener capacidad de adsorción protónica, sus constantes de equilibrio se representan como pka:





La capacidad de complejación superficial en la superficie, o la habilidad de adsorber ligantes y metales es función de la acidez de Lewis en los sitios superficiales.