

## TOPOLOGÍA DE LA REACCIÓN DE LA ARSENOJAROSITA DE POTASIO EN MEDIO ALCALINO

Mizraim U. Flores G.<sup>1</sup>, **Francisco Patiño C.**<sup>1</sup>, Iván A. Reyes D.<sup>1</sup>, Martín Reyes P.<sup>1</sup>, Miguel Pérez L. Juan Hernández A.<sup>1</sup>, Julio C. Juárez T.<sup>1</sup>

(1) Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 C.P. 42184, Pachuca, Hidalgo, México. Correo Electrónico: [E-mail: uri\\_fg@hotmail.com](mailto:uri_fg@hotmail.com)

### Resumen

La arsenojarosita de potasio se sintetizó de acuerdo con las siguientes condiciones experimentales: Se preparó una solución conteniendo  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  y  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{AsO}_4$ , la cual es agitada a  $500 \text{ min}^{-1}$  y calentada a  $93 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas. El producto fue caracterizado mediante análisis químico, DRX, MEB-EDS. El producto tiene la siguiente composición: 20.48% Fe, 39.52%  $\text{SO}_4$ , 3.82%  $\text{AsO}_4$ , 5.87% K y 30.31%  $\text{H}_3\text{O} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  (se obtuvo por diferencia); de acuerdo con estos resultados la fórmula aproximada es la siguiente:  $[\text{K}_{0.75} \text{H}_3\text{O}_{0.25}] \text{Fe}_{1.84} [(\text{SO}_4)_{1.82} (\text{AsO}_4)_{0.18}] [(\text{OH})_{2.34} (\text{H}_2\text{O})_{3.66}]$ . Los resultados de DRX confirman que el producto obtenido corresponde a una arsenojarosita de potasio. El estudio de la topología de la reacción se realizó en un reactor de vidrio de 0.5 L con 0.2 g de arsenojarosita de potasio en  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de NaOH, pH de 12.83, tamaño de partícula de  $38 \pm 2 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $500 \text{ min}^{-1}$ . Durante el experimento, el líquido fue analizado por ICP, gravimetría y EAA, en tanto que los sólidos fueron analizados por DRX y MEB-EDS. Los resultados experimentales exhiben un periodo de conversión progresiva durante el cual la concentración de iones sulfato y potasio aumentaron progresivamente hasta estabilizarse, lo cual indica que la reacción ha concluido, estos resultados se adaptan al modelo de núcleo decreciente de partículas esféricas en donde la reacción química controla al proceso. Partículas parcialmente descompuestas observadas por MEB, revelan un núcleo de arsenojarosita de potasio original, un frente de reacción y un halo de gel de hidróxido de hierro y arseniato absorbido en el compuesto el cual es amorfo.

PALABRAS CLAVE: Arsenojarosita, Caracterización, Topología, Reacción.

## 1. INTRODUCCIÓN.

El arsénico se encuentra de forma natural formando parte de más de 200 minerales, el principal acompañante del arsénico es el azufre constituyendo diversos compuestos; de los cuales 60% son arseniatos, el 20% son sulfuros y sulfosales mientras que el 20% restante incluye arseniuros, arsenitos y arsénico elemental. El arsénico puede ser liberado de estos minerales por factores naturales como disolución por lluvias, metamorfismo de rocas y minerales, erupciones volcánicas, etc. De esta manera es como el arsénico se disocia de los minerales para depositarse en los mantos de aguas subterráneas, ríos y lagunas. La actividad humana ha incrementado este problema a través de la minería, metalurgia y agricultura contaminando los suelos, ríos y lagunas (Badal y Kazuo 2002; Hemda y Huw 2008).

Las formas en que el arsénico entra en contacto con el cuerpo humano pueden ser de forma oral, inalada o cutánea dependiendo de la exposición en la cual se encuentre el arsénico, pero la más dañina es la que se porta en el agua. Las aguas ácidas de minas son portadoras de arsénico y luego son vertidas en los drenajes, ríos y lagunas. Posteriormente el agua contaminada es ingerida por el ser humano como sucede en varias partes de mundo por ejemplo: Bangladesh, Chile, México, Argentina, India y China. En el caso de México el problema se ha venido incrementando en Coahuila, Durango, Hidalgo, Puebla entre otros (Castillo, 2004; García, 2006).

El consumo prolongado de este elemento afecta considerablemente la salud y puede ocasionar la muerte, ya que se produce el arsenicismo crónico lo que provocara que se desarrolle cáncer en varias partes del cuerpo como son pulmón, piel, vejiga, hígado y en el peor de los casos ocasionará gangrena que es una muerte lenta (Edwards, 2005; Thomas *et al.*, 2007).

Desde hace 3 décadas se han estudiando técnicas donde se involucre la precipitación de hierro, este producto que se genera se conoce como jarosita. La jarosita con fórmula química  $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  en donde A puede ser  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $\frac{1}{2} Pb^{2+}$ ,  $H_3O^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Ag^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Tl^+$  y  $\frac{1}{2} Hg^{2+}$ , donde estos pueden ser sustituidos por elementos que son altamente contaminantes para el medio ambiente como los son el Cr, As, Cd, esto por la sustitución de  $SO_4^{2-}$ . Se sabe que el arsénico es removido de la solución y entra en la estructura de la jarosita, pero aun no se han realizado estudios de la reactividad del arsénico una vez que está dentro de la estructura de este compuesto. Se sabe que el arseniato ( $AsO_4^{3-}$ ) es completamente soluble en el agua, pero aun no se sabe si este compuesto incorporado a la jarosita es estable a pH del agua (Kaye *et al.*, 1978; Patiño y Ramírez. 1993).

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

### 2.1. Síntesis y Análisis Granulométrico de la Arsenojarosita de Potasio.

La síntesis de la arsenojarosita de potasio se llevó a cabo de acuerdo a los parámetros establecidos por Dutrizac y Jambor (1987), (Cruells *et al.* 2000). La síntesis fue llevada a cabo en un reactor de vidrio de 1 L conteniendo  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} Fe(SO_4)_3$ ,  $0.2$

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{AsO}_4$  y  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ , la solución se mantuvo por un periodo de 24 horas, a una temperatura de  $93^\circ \text{C}$  con agitación mecánica a  $500 \text{ min}^{-1}$  con una propela de 3 aspas; posteriormente el producto fue lavado con abundante agua caliente ( $70^\circ \text{C}$ ). Posteriormente la jarosita fue tamizada en húmedo con la serie de tamices Tyler. Los resultados se presentan en la tabla 1:

Tabla 1. Distribución granulométrica de la arsenojarosita de potasio.

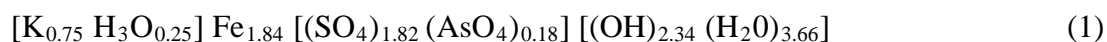
micrómetros	Gramos	% en peso
150	2.29	1.62
90	0.39	0.28
75	0.43	0.30
53	22.08	15.66
45	78.44	55.65
38	21.84	15.49
25	15.01	10.64
-25	0.52	0.36
	140.97	100%

## 2.2 Caracterización de la Arsenojarosita de Potasio.

Para la caracterización química se utilizaron varias técnicas de análisis para cuantificar Fe,  $\text{SO}_4$ , As, K y el  $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$  fue obtenida por diferencia. La cantidad de Fe es 20.48%, de  $\text{AsO}_4$  3.82%, de  $\text{SO}_4$  39.52%, de K 5.87% y de  $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$  30.31%.

Se calculó la densidad de la arsenojarosita de potasio mediante un picnómetro dando como resultado de  $2.89 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

Con los datos de la caracterización química se calculó la fórmula aproximada y se muestra en la ecuación 1, pero por simplicidad la fórmula resultante de la arsenojarosita de potasio queda de cómo en la ecuación 2.



## 2.3 Difracción de Rayos X.

La arsenojarosita de potasio se sometió a difracción de rayos X para corroborar que efectivamente se tenía un compuesto de tipo jarosítico lo cual nos demostró que se cuenta con un compuesto de este tipo, con una estructura cristalina del tipo romboédrico, con parámetros de red similares a los obtenidos por Dutrizac y Jambor

(1987), (Cruells *et al.*, 2000):  $a = 7.3559 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.3559 \text{ \AA}$  y  $c = 17.009 \text{ \AA}$ . El espectro de rayos X se muestra en la Figura 1.

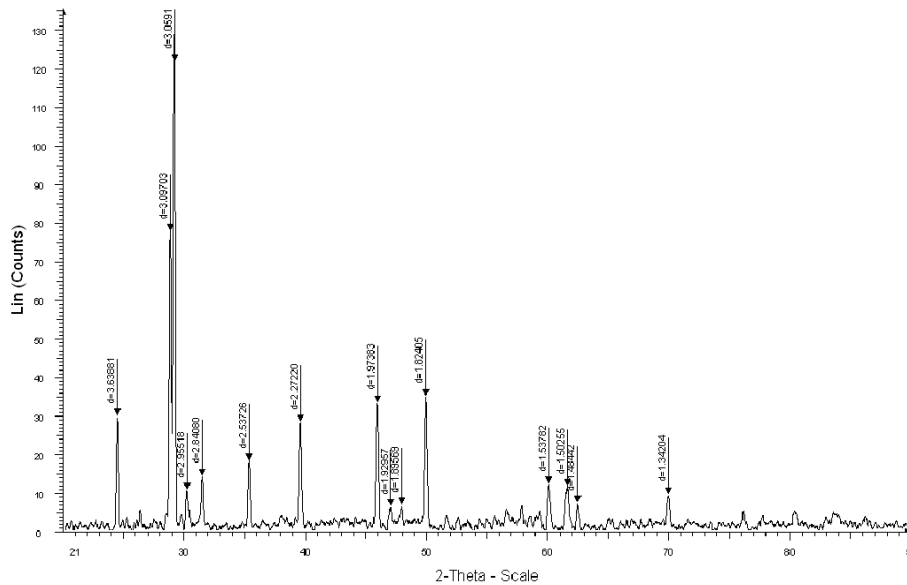


Figura 1. Espectro de rayos X con distancias interplanares de la arsenojarosita de potasio.

### 2.4 Microscopia Electrónica de Barrido.

Se tomaron imágenes del producto sintetizado por microscopía electrónica de barrido (MEB) para ver la morfología y hacerle un microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS) para corroborar que tenía los elementos esperados en arsenojarosita de potasio. En la Figura 2 a) se puede observar una imagen general de las partículas. En la Figura 2 b) se muestra una imagen a semidetalle de una partícula esférica, la cual es muy compacta.

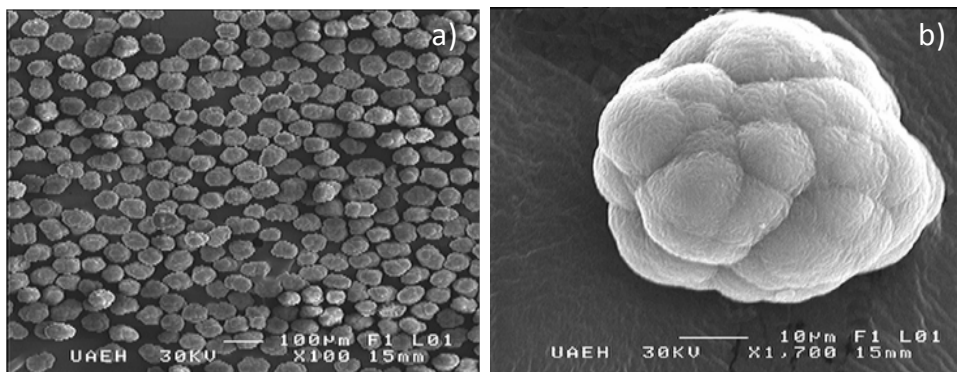


Figura 2. a) Imagen general b) y a semidetalle de la arsenojarosita de potasio.

En la Figura 3 a) se puede observar a detalle que se cuenta con partículas muy compactas, con microcristales fuertemente soldados entre sí. Estas características son favorables para realizar el estudio de cinética heterogénea.

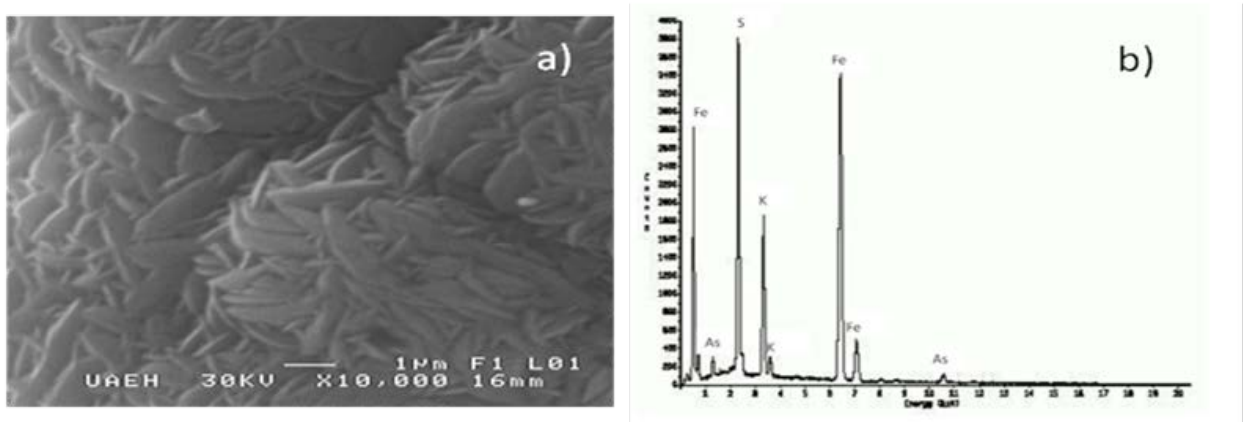


Figura 3 a) Imagen a detalle de una partícula de arsenojarosita de potasio. b) Espectro de microanálisis de energía dispersiva.

El resultado del microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS) se muestra en la Figura 3 b); en donde se observa los picos característicos de la arsenojarosita de potasio, lo cual viene a confirmar los resultados obtenidos por análisis químicos y difracción de rayos X (DRX).

### 2.5 Naturaleza de la Reacción.

La naturaleza de la reacción de descomposición alcalina se estudió en medio NaOH  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , con 0.2 g de arsenojarosita de potasio de la malla 400 de la serie Tyler ( $38 \mu\text{m} \pm 2$ ), en 0.5 L de agua desionizada, en un reactor de vidrio, a  $30^\circ \text{C}$ , con agitación magnética de  $500 \text{ min}^{-1}$ . La solución se mantuvo a un pH constante controlado con una solución concentrada de NaOH ( $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Se tomaron muestras de 5 ml durante todo el experimento para después ser analizadas por plasma de inducción acoplado para determinar azufre, espectroscopia de absorción atómica para determinar potasio y para determinar sulfatos se usó gravimetría. Los sólidos a diferentes tiempos de descomposición fueron observados por MEB-EDS y difracción de rayos X.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El producto sintetizado consiste en una solución sólida de jarosita de potasio, arseniato, jarosita de hidronio, con fórmula aproximada  $(\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_{1.82}(\text{AsO}_4)_{0.18}(\text{OH})_6)$  la cual es similar a la obtenida por Dutrizac y Jambor (1987), (Cruells *et al.*, 2000). Los sólidos obtenidos están constituidos por partículas esféricas con tamaños mayoritarios de malla 270 ( $53 \pm 2 \mu\text{m}$ ), 325 ( $45 \pm 2 \mu\text{m}$ ) y malla 400 ( $38 \pm 2 \mu\text{m}$ ) formadas por microcristales de tipo romboédrico fuertemente soldados en una textura muy compacta. Estas características permiten realizar el estudio de la

topología de la reacción. Los microcristales son extremadamente pequeños y con el equipo con el cual se cuenta no ha permitido observarlos y medir el tamaño; sin embargo, el estudio por difracción por rayos X muestra un habito cristalino tipo romboédrico; por lo cual más adelante aclararemos este tema.

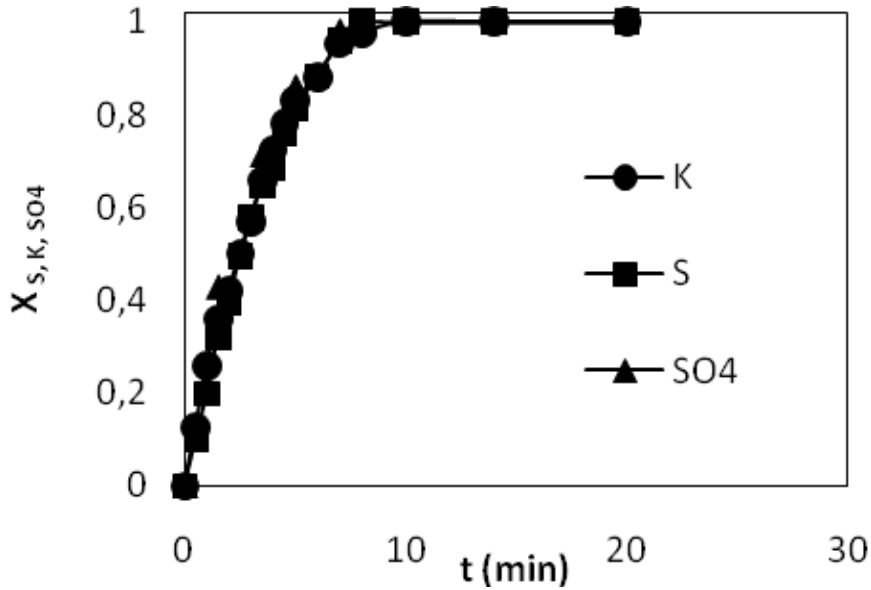


Figura 4. Descomposición alcalina de la arsenojarosita de potasio.

La descomposición en medio alcalino de la arsenojarosita de potasio se observa en la Figura 4 en donde no aparece un periodo de inducción bajo las condiciones estudiadas ya que las concentraciones de  $K^+$  y  $SO_4^{2-}$  se encuentran a niveles insignificantes. Esto indica que los iones  $OH^-$  forman instantáneamente suficientes puntos activos, estableciéndose al mismo tiempo el frente de reacción por donde difundirán los iones  $OH^-$  y  $Na^+$  con lo cual da inicio el periodo de conversión progresiva en donde la concentración de iones  $K^+$  y  $SO_4^{2-}$  aumentan progresivamente hasta la estabilización lo cual indica que la reacción a concluido.

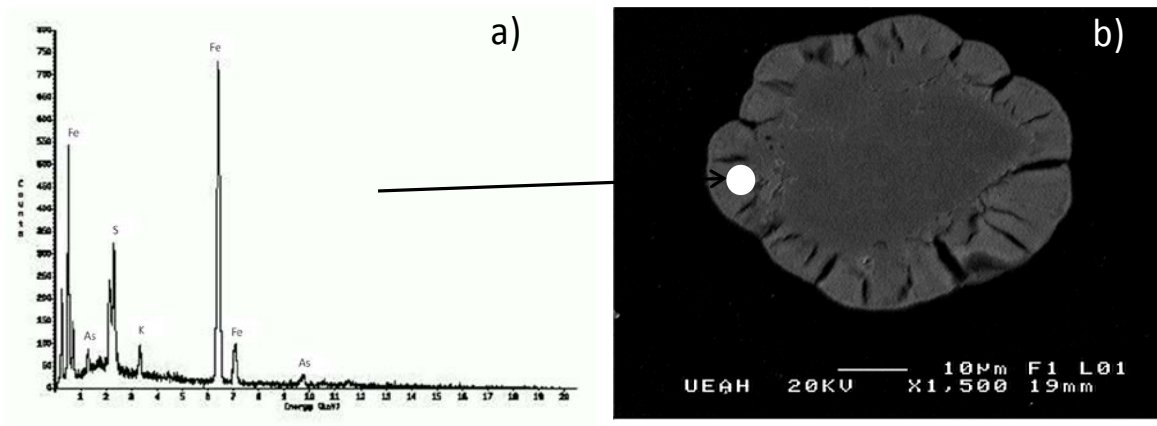


Figura 5 a). Espectro de EDS a partícula parcialmente descompuesta (5 b).

Los análisis de los sólidos por MEB mostrados en la Figura 5 b) exponen una capa de cenizas, un frente de reacción y un núcleo sin reaccionar. Por lo tanto el proceso consiste en la difusión de la solución de iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{Na}^+$  hacia la partícula hasta establecerse un frente de reacción, al tiempo que los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{K}^+$  difunden desde la partícula hacia la solución, por tanto el frente de reacción se irá desplazando de la periferia hacia el centro hasta que el núcleo de la partícula desaparezca. Por lo tanto los datos experimentales hasta ahora obtenidos se adaptan preferentemente al modelo de partícula esférica de núcleo decreciente en donde la reacción química controla al proceso. De acuerdo a lo expuesto anteriormente la estequiometría de la reacción es la siguiente:



Para la modelización no se considero el periodo inducción ni la zona de estabilización por ser independientes de la naturaleza de la reacción y se aplicaron las siguientes ecuaciones:

$$1-(1-X)^{1/3} = K_{\text{ex}} \quad (4)$$

$$K_{\text{exp}} = \bar{v} K_q C_A^n / r_0 \quad (5)$$

Donde X de acuerdo en la ecuación 4 es la fracción masa de azufre, potasio y sulfatos en la solución,  $K_{\text{exp}}$  es la constante de la velocidad de reacción, t es el tiempo,  $\bar{v}$  es el volumen molar,  $K_q$  es la constante química,  $C_A$  es la concentración del reactante, n es el orden de reacción y  $r_0$  es el radio inicial de la partícula.

#### 4. CONCLUSIONES.

La síntesis de la arsenojarosita de potasio en las condiciones con  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ,  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $93 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ min}^{-1}$  durante 24 horas de reacción resulta en una solución sólida de arsenojarosita de potasio. La arsenojarosita de potasio cuenta con partículas muy compactas, con microcristales fuertemente soldados entre sí. Los análisis de difracción de rayos x confirman que efectivamente se cuenta con un compuesto del tipo de las jarositas con cristales romboédricos y parámetros de red similares a los reportados por otros autores. El proceso de descomposición de la arsenojarosita de potasio consiste en la formación de un gel amorfo constituido por arseniato retenido en el hidróxido de hierro. Los datos de la descomposición alcalina nos permiten hacer uso del modelo de partículas esféricas de tamaño constante de núcleo decreciente, donde el proceso está controlado por la reacción química.

## 5. REFERENCIAS

Badal K.M., Kazuo T.S. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58 201–235. 2002  
Castillo.La contaminación del agua por arsénico.  
<http://www.miliarium.com/monografías/arsénico/welcome2.asp>. 2009.

Cruells M., Roca A., Patiño F., Salinas E., Rivera I. Cyanidation kinetics of argentine jarosite in alkaline media. *Hydrometallurgy*, 55 153-163. 2000.

Dutriza J.E. and Jambor J.L. The behaviour of arsenic during jarosite precipitation: Arsenic precipitation at 97°C from sulphate or chloride media. *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 26, N° 2, pp 91-101, 1987.

Edwards, Consenso Científico sobre el Arsénico.  
<http://www.greenfacts.org/es/arsenico/index.htm>. 2009

García. J. México: Población de seis estados consume agua contaminada con arsénico.  
<http://www.es.irc.nl/page/35222>. 2006

Hemda Garelick and Huw Jones. Mitigating Arsenic Pollution: Bridging the Gap Between Knowledge and Practice. *Chemistry International*. Vol 30. No. 4 July-August 2008

Kaye S. Savage, Dennis K. Bird, Peggy A. O'Day. Arsenic speciation in synthetic jarosite precipitation: reactions at 150 ° C and mechanism of arsenic precipitation, *Canadian Metallurgical Quarterly* 26:2 103-115. 1978

Patiño C. F., Ramírez C. J., Síntesis y caracterización de argentojarosita y plumbojarosita argentífera., *Revista Sociedad Química de México*, Vol. 37, No.2, pp. 51-61, marzo-abril 1993.

Thomas S.Y. Choong, T.G. Chuah, Y. Robiah, F.L. Gregory Koay, I. Azni. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination* 217 139–166. 2007