



---

---

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y  
MATERIALES

## “NATURALEZA DE LA REACCIÓN DE LA BEUDANTITA EN MEDIO NaOH”

### TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA:

I. C. M. HERNÁN ISLAS VÁZQUEZ

DIRECTORES:

Dr. Francisco Patiño Cardona

Dr. Isauro Rivera Landero

OCTUBRE de 2013





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DIRECCIÓN

M. en A. Julio César Leines Médico

Director de Administración Escolar

PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, Hernán Islas Vázquez, con número de cuenta 432388, quien presenta el trabajo de tesis titulado Naturaleza de la reacción de la Beudantita en medio NaOH, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

- PRESIDENTE: Dr. Isauro Rivera Landero
- SECRETARIO: Dr. Edgar Cardoso Legorreta
- VOCAL: Dr. Francisco Patiño Cardona
- SUPLENTE: Dra. María Isabel Reyes Valderrama

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE

“Amor, Orden y Progreso”

Mineral de la Reforma, Hgo. a 27 de septiembre del 2013.

  
**Dr. Orlando Avila Pozos**  
 Director del ICB



Ciudad Universitaria Carretera Pachuca-Tulancingo  
Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184  
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.  
Tel: (771)7172000 ext. 2230 , 2231



## AGRADECIMIENTOS:

A **Dios** por darme la fortaleza y el ímpetu, que me han llevado a concluir un logro más en esta vida.

A mi hermosa **esposa Irasema** y mi adorable **hija Ximena** (mi gorda), que son la razón fundamental en cada paso que doy. Gracias por todo, **LAS AMO.**

A mis **padres Rogelio y Silvina**, y **hermano Rogelio**, que siempre están ahí apoyándome, sin pedir nada a cambio.

Al **Dr. Francisco Patiño** no solo por compartir su conocimiento y sabiduría, sino por procurar instituir una persona más culta.

Al **Dr. Isauro Rivera** por su apoyo en el ámbito académico, personal y en la elaboración de éste trabajo de tesis.

A la **Dra. Isabel Reyes** y **Dr. Edgar Cardoso**, por sus consejos y recomendaciones, para la elaboración de éste trabajo de tesis.

---

A mis compañeros y amigos; **Dr. Iván Reyes, Dr. Uriel Flores y M. en C. Martín Reyes**, por su enorme apoyo en el desarrollo de ésta investigación y por su amistad.

A todos los **catedráticos** y **compañeros** de maestría y doctoraron, que fueron parte de éste logro.

A la **Universidad Autónoma del Estado Hidalgo** por darme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría y al apoyo económico recibido.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por la beca otorgada durante 10 meses para la sustento de mis estudios.

---

## CONTENIDO

	Página
<i>Índice de figuras</i>	V
<i>Índice de tablas</i>	VI
<b>1 ANTECEDENTES</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Generalidades.</b>	<b>1</b>
<b>1.2 ¿Qué es el plomo?</b>	<b>4</b>
1.2.1 Características y propiedades del plomo.	5
1.2.2 Fuentes naturales.	5
1.2.3 Fuentes antropogénicas.	6
1.2.4 Exposición al plomo.	8
1.2.5 Plomo, toxicidad y daños a la salud.	10
<b>1.3 ¿Qué es el arsénico?</b>	<b>14</b>
1.3.1 El arsénico y sus propiedades.	15
1.3.2 Fuentes naturales.	15
1.3.3 Fuentes antropogenicas.	17
1.3.4 El arsénico ¿Qué tan toxico es? y ¿Cómo afecta a la salud?	18
1.3.5 Exposición al arsénico en el agua.	19
1.3.6 Diferentes métodos para inertización del arsénico.	22
<b>1.4 Cinética de las reacciones.</b>	<b>24</b>
1.4.1 Velocidad de la reacción en sistemas heterogéneo.	25
1.4.2 Efecto de la temperatura.	27
1.4.3 Modelo del núcleo sin reaccionar.	28

1.4.4	Modelización en sistema sólido fluido.	28
<b>2</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>30</b>
2.1	Compuesto tipo Beudantita.	30
2.1.1	Generalidades.	30
2.1.2	Nombres y propiedades.	31
2.1.3	Origen y usos.	32
2.1.4	Precipitación de Beudantita en el laboratorio.	33
<b>3</b>	<b>JUSTIFICACIÓN</b>	<b>34</b>
<b>4</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>36</b>
4.1	Objetivo General.	36
4.2	Objetivos Particulares.	36
<b>5</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>37</b>
5.1	Introducción.	37
5.2	Caracterización.	37
5.2.1	Análisis químico.	38
5.2.2	Difracción de Rayos X (DRX).	38
5.2.3	Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Dispersión de Energías (SEM-EDS).	38
5.2.4	Equipo experimental a utilizar.	39

<b>5.3</b>	<b>Síntesis de la Beudantita.</b>	<b>40</b>
5.3.1	Procedimiento empleado para la síntesis de la Beudantita.	41
5.3.2	Análisis granulométrico de la Beudantita.	43
<b>6</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>45</b>
<b>6.1</b>	<b>Caracterización para la determinación de la Beudantita.</b>	<b>45</b>
6.1.1	Dicromatometría y gravimetría.	45
6.1.2	Espectroscopia de plasma de acoplamiento inducido (ICP).	46
6.1.3	Difracción de Rayos X (DRX).	46
6.1.4	Espectrometría de absorción atómica (EAA).	51
6.1.5	Determinación de la fórmula experimental de la Beudantita sintética.	52
6.1.6	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).	53
<b>6.2</b>	<b>Naturaleza de la reacción de descomposición de la Beudantita.</b>	<b>56</b>
6.2.1	Modelo de núcleo sin reaccionar.	57
6.2.2	Etapas controlantes.	63
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>71</b>
<b>8</b>	<b>ANEXOS</b>	<b>74</b>
<b>8.1</b>	<b>Técnicas de análisis.</b>	<b>74</b>
8.1.1	Determinación de sulfatos por gravimetría, como sulfato de bario.	74

8.1.2	Determinación de hierro por dicromatometría.	75
8.1.3	Espectroscopia de absorción atómica.	76
8.1.4	Espectroscopia de plasma de acoplamiento inducido.	76
8.1.5	Método Turbidimétrico.	77
8.1.6	Cálculo de [OH].	78
<b>9</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>81</b>



## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
<b>Tabla I.</b> Normas y reglamentos de los niveles permisibles de plomo en el medio ambiente.	14
<b>Tabla II.</b> Minerales del Grupo Beudantita.	31
<b>Tabla III.</b> Propiedades de la Beudantita.	32
<b>Tabla IV.</b> Síntesis formadas a 94.5°C a 600 rpm a las condiciones especificadas.	41
<b>Tabla V.</b> Distribución del tamaño de partícula de la Beudantita.	44
<b>Tabla VI.</b> Porcentaje de la cantidad de hierro y sulfatos, por dicromatometría y gravimetría.	45
<b>Tabla VII.</b> Resultados de determinación y cuantificación de elementos por ICP.	46
<b>Tabla VIII.</b> Determinación de plomo (Pb) y arsénico (As) mediante EAA.	52
<b>Tabla IX.</b> Porcentaje elemental y por compuestos de la Beudantita sintetizada por diferentes técnicas.	52
<b>Tabla X.</b> Porcentaje de Fe, Pb, As y $\text{SO}_4^{2-}$ a diferentes tiempos de reacción de descomposición (0.1 g de Beudantita sintética, 38 $\mu\text{m}$ , en NaOH 0.05 M, 30°C y 600 rpm).	62
<b>Tabla XI.</b> Comparación de porcentajes de $\text{SO}_4^{2-}$ a diferentes tiempos de reacción de descomposición, por turbidimetría y gravimetría.	63
<b>Tabla XII.</b> Evaluación de las ecuaciones de control de velocidad del modelo de núcleo sin reaccionar en la reacción de descomposición en medio NaOH.	69

**Tabla XIII.** Constantes de ionización del agua a distintas temperaturas. **79**

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 1.</b> Esquema de la evolución de una partícula esférica que reacciona con o sin formación de capa de productos.	<b>29</b>
<b>Figura 2.</b> Esquema del equipo a utilizar en las pruebas de descomposición de la Beudantita: 1.Sensor de temperatura de la parrilla, 2. Pipeta graduada para toma de muestras, 3. Reactor de vidrio, 4. Electrodo de pH, 5. Agitador mecánico, 6. Parrilla de calentamiento de agitación magnética, 7. pH-metro.	<b>40</b>
<b>Figura 3.</b> Imagen del proceso de la síntesis, para la formación de Beudantita.	<b>42</b>
<b>Figura 4.</b> Difractograma de la síntesis S1 comparada con la ficha PDF de la Natrojarosita (30-1203).	<b>47</b>
<b>Figura 5.</b> Difractograma de la síntesis S2 comparada con la ficha PDF de la Jarosita de Potasio (01-07-1777).	<b>48</b>
<b>Figura 6.</b> Difractograma de la síntesis S3 comparada con la ficha PDF de la Escorodita (05-021).	<b>49</b>
<b>Figura 7.</b> Difractograma de la síntesis S4 comparada con la ficha PDF de la Natrojarosita (30-1230).	<b>50</b>
<b>Figura 8.</b> Difractograma de la síntesis S5 comparada con la ficha PDF de la Beudantita (11-0-147).	<b>51</b>
<b>Figura 9.</b> Imagen general de distribución de tamaños de partícula de la Beudantita sintetizada	<b>54</b>

- Figura 10.** Imagen a semidetalle de una partícula de Beudantita sintetizada, de forma semiesférica. **54**
- Figura 11.** Imagen a detalle de una partícula de Beudantita conformada por cristales romboédricos. **55**
- Figura 12.** Espectro de Dispersión de Energías de rayos X (EDS) de la Beudantita sintética. **56**
- Figura 13.** Imagen obtenida por MEB, de una partícula de Beudantita parcialmente descompuesta a 55 min de reacción en medio NaOH, pH 12.70 y 30° C. Y el análisis por EDS de las distintas fases presentes en la partícula. **60**
- Figura 14.** Curvas de descomposición en medio NaOH 0.05 M, 30 °C, 38 µm de tamaño y 600 rpm, seguido mediante Turbidimetría y Gravimetría. **65**
- Figura 15.** Imágenes digitales del cambio color de la Beudantita sintética a distintos tiempos de reacción de descomposición. **66**
- Figura 16.** Difractogramas de la Beudantita sintética a distintos tiempos de reacción de descomposición en medio NaOH 0.05 M. **67**
- Figura 17.** Aplicación de los modelos de control químico (A) y control por transporte (B), para la descomposición de la Beudantita sintética, en medio NaOH 0.05 M, 30 °C, 38 µm de tamaño y 600 rpm. **70**

# 1 ANTECEDENTES

## 1.1 Generalidades.

En el planeta existen sustancias peligrosas por doquier, a las que los seres vivos estamos expuestos en menor o mayor medida, contaminación derivada de las actividades de la sociedad y de la propia naturaleza.

La base del progreso y su aprovechamiento ha generado una gran variedad de actividades productivas y lamentablemente efectos adversos al derivarse sustancias o compuestos tóxicos, que han contaminado y deteriorado la calidad del agua, aire, suelo y por consecuencia los alimentos que consumimos, presentando distintos grados de riesgos que afectan a la salud y al medio ambiente de forma notoria. <sup>(1)</sup>

La capacidad de estas sustancias o compuestos para producir un daño por envenenamiento es cuando ha alcanzado un lugar determinado de los organismos vivos y esto va a depender de su velocidad de penetración, la cual puede ser: <sup>(2)</sup>

- a) Intoxicación aguda. El tiempo de exposición es corto a una concentración elevada, dando una rápida absorción por el organismo y generando una alteración grave.
- b) Intoxicación subaguda. Las consecuencias derivadas en comparación con la intoxicación aguda son menores.
- c) Intoxicación crónica. Se produce por la exposición repetida de pequeñas dosis del tóxico.

La exposición a las sustancias tóxicas se puede deber a las fuentes naturales que en ocasiones pueden ocurrir en cantidades mayores, como pueden ser la actividad volcánica, la erosión y depósitos naturales que al paso del agua (superficial o subterránea) son contaminadas.

Pero las actividades mineras e industriales a nivel mundial han dejado secuelas por las altas concentraciones de contaminantes liberados, tales como metales pesados y otro tipo de residuos, ya que su pasivo ambiental sigue presente en los sitios donde han sido utilizados o generados. Este material llega a ser sólido, pastoso, líquido o gaseoso, por tal motivo los riesgos asociados a este tipo de sustancias, cuya toxicidad tanto crónica como aguda para especies de flora, fauna y para los propios seres humanos, constituye un riesgo a la salud y al medio ambiente. <sup>(3)</sup>

La ciencia ha sido de gran importancia en el estudio de los efectos adversos que algunas sustancias tóxicas pueden causar al medio ambiente. A través de la investigación se ha podido predecir el comportamiento y mecanismo de transporte de algunas especies químicas en el ambiente, lo cual ha permitido establecer medidas de prevención y mitigación

Los metales pesados es un grupo de elementos no bien definido que exhibe propiedades metálicas, incluye principalmente los metales de transición, algunos semimetales (arsénico y selenio), lantánidos y actínidos, los cuales se basan en el peso específico que sea superior a  $5 \text{ g/cm}^3$ , a las propiedades químicas y su toxicidad. <sup>(4)</sup> Debido a sus efectos tóxicos de corto y largo plazo, las concentraciones máximas permisibles de estas especies son vigiladas a través de la regulación aplicable. El límite de concentración tóxica es diferente para cada metal, el cual depende en gran medida de la química de cada especie y de sus efectos fisiológicos asociados.

Los metales pesados se consideran altamente tóxicos ya que, como iones o formadores de compuestos, son solubles en agua y pueden ser fácilmente absorbidos por organismos vivos e interferir en el funcionamiento de componentes celulares vitales como proteínas, enzimas, ácidos nucleicos, entre otros, causando severos efectos en la salud y fisiológicos. <sup>(3)</sup>

Dentro de la Comunidad Europea los once elementos más importantes en cuanto a su toxicidad son: arsénico, cadmio, cobalto, cromo, cobre, mercurio,

manganeso, níquel, plomo, estaño y talio. Cabe señalar que algunos de ellos son necesarios para el ser humano, pero en pequeñas proporciones (cobalto, cobre, cromo, manganeso y níquel), mientras otros son carcinogénicos y tóxicos, afectando, entre otros al sistema nervioso central (manganeso, mercurio, plomo, arsénico), los riñones e hígado (mercurio, plomo, cadmio, cobre), la piel, huesos, dientes (níquel, cadmio, cobre, cromo).<sup>(5)</sup>

Como se ha mencionado, las propiedades físicas y químicas de los metales pesados presentan un peligro para la salud y el medio ambiente, siendo las especies más problemáticas el mercurio, cadmio, plomo y arsénico, por su abundancia en la corteza terrestre, aunado a las actividades metalúrgicas y mineras y sus usos frecuentes en procesos industriales y agricultura. Esto ha incrementado el uso de los mismos; por otra parte, la disminución de pH en el agua de lluvia y superficial, aumenta la movilidad de los metales pesados en el ambiente y causa perturbaciones significativas en los ciclos biogeoquímicos.

A nivel mundial, en los últimos 50 años han ocurrido grandes desastres de contaminación por estos elementos en el ambiente y salud humana. Como el sucedido en Japón por envenenamiento con metilmercurio en la Bahía de Minamata en la década de los 50's o como actualmente ocurre en Bangladesh y Bengal, que sufren de contaminación de arsénico en sus aguas subterráneas afectando a millones de personas.<sup>(3)</sup>

Lamentablemente en México se han presentado casos de contaminación por metales, como el ocurrido en Torreón, Coahuila, donde a las personas que habitaban cerca de un complejo metalúrgico se les detectaron altos niveles de plomo en la sangre. Otro problema que se tiene debido a los impactos ambientales en las zonas mineras del país, ha sido la contaminación con arsénico, afectando la calidad de los mantos acuíferos, suelos y cultivos y éstos a su vez a las personas, perjudicando la salud, como lo que ha estado ocurriendo en la Comarca Lagunera, en Zimapán Hidalgo, entre otras lugares de México.<sup>(3,6)</sup>

Durante varios siglos, el Estado de Hidalgo ha sido un importante productor de metales como el oro, plata, plomo, zinc y cobre, a través de la explotación minera de estos recursos, y de acuerdo a datos del Consejo de Recursos Minerales hasta 1998 en Zimapán, Hidalgo se producía el 9.5% de plomo del país, dejando una gran acumulación de residuos mineros denominados jales, acompañados generalmente de drenaje ácidos de minas, los cuales presentan concentraciones elevadas de elementos altamente tóxicos como arsénico, plomo, antimonio, selenio, zinc, cobre, cadmio, bismuto y manganeso. <sup>(7)</sup>

Se ha descubierto que en los drenajes ácidos de las explotaciones mineras se llegan a formar precipitados de Beudantita, el cual es un compuesto mineral que en su estructura química está formado con arsénico y plomo, elementos muy tóxicos.

A continuación se describen algunas propiedades y características de los elementos arsénico y plomo, así como su biogeoquímica, toxicidad, entre otras.

## **1.2 ¿Qué es el plomo?**

El plomo es un metal gris-azulado, blando, dúctil y maleable, que rara vez se encuentra en su estado elemental y el cual se presenta en pequeñas cantidades en la corteza terrestre. Este metal en mayor proporción está contenido en los minerales como galena (sulfuro de plomo), entre otros. <sup>(8,9)</sup>

El plomo se encuentra ampliamente distribuido en el ambiente; en el aire, agua, suelo, plantas y animales, la mayor parte proveniente de las actividades antropogénicas tales como la minería, la industria manufacturera y la quema de combustibles fósiles, así como fuentes naturales como la erosión, emanaciones volcánicas y depósitos naturales.

Hay que tener en cuenta que la presencia del plomo en el ambiente se encuentra en forma de compuestos: inorgánicos de plomos incluyen las sales y óxidos; y compuestos orgánicos, principalmente el tetraetilo y el tetrametilo de

plomo, por su alta toxicidad. Todos los compuestos inorgánicos actúan en el organismo de la misma manera una vez que han sido absorbidos, mientras que los compuestos orgánicos difieren de los primeros en cuanto a su absorción y distribución en el organismo. <sup>(10)</sup>

### **1.2.1 Características y propiedades del plomo.**

El elemento plomo en la tabla periódica se localiza en el grupo 14, junto al carbono, silicio, germanio y estaño. Su número de valencia es 2 y 4, con número atómico 82 y peso atómico de 207.2.

El plomo es un metal pesado de densidad  $11.3 \text{ g/cm}^3$ , de color plateado con tono azulado, que se empaña para adquirir un color gris mate. Es flexible y funde con facilidad a  $327.4 \text{ °C}$ . Tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras y es relativamente resistente al ataque de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, aunque se disuelve con lentitud en ácido nítrico y ante la presencia de bases nitrogenadas. Su excelente resistencia a la corrosión encuentra un amplio uso en la construcción, en la industria química y para la fabricación y el manejo del ácido sulfúrico y ácido nítrico. <sup>(11,12)</sup>

El plomo es anfótero, ya que forma sales de plomo de los ácidos, así como sales metálicas del ácido plúmbico. Tiene la capacidad de formar muchas sales, óxidos y compuestos organometálicos.

### **1.2.2 Fuentes naturales.**

El plomo se presenta en forma natural en las rocas minerales, en el suelo, el aire y el agua. El plomo presente en la corteza terrestre se estima que asciende a un total del orden de  $3.1 \times 10^{14}$  toneladas. <sup>(13)</sup> Algunos suelos presentan una concentración de plomo relativamente elevada debido a la erosión que sufren las rocas subyacentes ricas de dicho metal. El contenido de plomo en las aguas es generalmente bajo, en cambio en el aire contiene más plomo proveniente de los



vientos que arrastran las partículas de polvo que se encontraban en los suelos y de las emanaciones volcánicas.

Las fuentes naturales de plomo emiten anualmente al ambiente cerca de 200,000 toneladas. <sup>(10)</sup>

### **1.2.3 Fuentes antropogénicas.**

Como se ha dicho la mayor cantidad de plomo natural se encuentra presente en las rocas en forma de mineral, como galena (PbS), cerusita (PbCO<sub>3</sub>) y anglesita (PbSO<sub>4</sub>), siendo éstas las más importantes en el aspecto comercial. Otros menos abundantes son la piromorfita (Pb<sub>5</sub>Cl(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), la vanadinita (Pb<sub>5</sub>Cl(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), la mimelita (Pb<sub>5</sub>Cl(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), la crocoita (PbCrO<sub>4</sub>), vulferita (PbMoO<sub>4</sub>), entre otros. <sup>(9)</sup>

La mayoría de los minerales contiene menos de 10% de plomo, y los minerales que contienen hasta un poco del 3% de plomo pueden ser explotados económicamente. <sup>(9)</sup>

La producción del plomo a través de la minería, ha sido causa en tiempos pasados de importantes emisiones, la mayor parte de ellas en forma de residuos sólidos y otra parte en los drenajes ácidos de mina.

En México la actividad minera se realiza desde tiempos de la Colonia, siendo México uno de los principales productores mundiales de más de una docena de minerales y metales. En 1998, México ocupó el sexto lugar mundial en producción de plomo. Las principales regiones productoras de plomo en el país son Saucillo, Chihuahua (23.3%), Noria de los Ángeles, Zacatecas (14.7%), San Francisco del Oro, Chihuahua (9.5%), Santa Bárbara, Chihuahua (9.5%), Zimapán, Hidalgo (7.4%), Mazapil, Zacatecas (6.5%), y Sombrerete, Zacatecas (5.3%). <sup>(14)</sup>

Del mineral se obtiene el óxido de plomo y casi dos terceras partes de la producción se destinan como materia prima para la industria del hierro, del acero, del papel, la textil, la cerámica, elaboración de pigmentos y fabricación de

acumuladores. Los compuestos más utilizados en la industria son los óxidos de plomo, el tetraetilo de plomo y los silicatos de plomo. La mayor parte de su aplicación se emplea para formar aleaciones con muchos metales.

El uso más amplio del plomo como tal se encuentra en la fabricación de acumuladores. Otras aplicaciones importantes son la fabricación de tetraetilo y tetrametilo de plomo que se utilizan como aditivos y antidetonantes de gasolinas, también como forros de cables ya sea de teléfonos, de televisión, internet y de electricidad, en elementos de construcción, en la fabricación de pigmentos sintéticos, soldaduras suaves, municiones, explosivos, reactivos químicos, plomadas para pesca, fabricación de arsenatos de plomo empleados como insecticidas en los cultivos, en alfarería decorativa como el vidriado de la cerámica y barro, soldaditos de plomo, cubiertas para proteger de los rayos X, entre otras muchas más.

Una de las fuentes de exposición al plomo más importantes en el mundo son las gasolinas, ya que el plomo que en ellas se introduce es en forma de un compuesto orgánico (tetraetilo de plomo) fácilmente biodisponible. En Estados Unidos el uso del plomo como aditivo para gasolina se prohibió desde el año 1996, pero en muchos países se sigue empleando.

México es uno de los países que sigue consumiendo gasolina con plomo, pero hace un par de décadas se introdujo al mercado la gasolina sin plomo comúnmente conocida como Magna Sin por la empresa paraestatal Pemex. A partir de 1991 las autoridades gubernamentales ambientales y las empresas de automóviles concertaron en que los automóviles contaran con un convertidor catalítico. Estas acciones han hecho que se disminuya considerablemente la presencia del plomo en el ambiente. <sup>(14)</sup>

### 1.2.4 Exposición al plomo.

El plomo no se degrada con facilidad, pero los compuestos de plomo son transformados por la luz natural, el aire y el agua. Cuando se libera el plomo en el aire, puede recorrer largas distancias antes de depositarse y adherirse a las partículas del suelo, de ahí al agua y dependiendo del tipo de compuesto de plomo y de las características del suelo puede pasar a las aguas subterráneas y entrar al medio ambiente que nos rodea.

Como se ha mencionado, el plomo se encuentra de forma natural en el ambiente, pero las mayores concentraciones encontradas son el resultado de las actividades humanas.

El uso del plomo ha hecho que estemos expuestos más fácilmente a este tipo de tóxicos, las formas más comunes y conocidas son:

- La loza vidriada, la cual emplea óxido de plomo para darle el vidriado a la cerámica, una actividad alfarera de tradición en nuestro país desde hace cientos de años, aunque a partir de 1991 se ha eliminado el uso del plomo en el vidriado de la loza de barro, ciertos artesanos lo siguen utilizando de manera prohibida. Por lo que se recomienda que la cerámica nacional o de otros países hecha por artesanos, que pueda contener plomo, no deba usarse a altas temperaturas para preparar o consumir alimentos. <sup>(14)</sup>
- En las pinturas se emplean distintos compuestos de plomo, como el cromato de plomo que da el color amarillo a la pintura de lápices y líneas trazadas en el pavimento, otros pueden ser los óxidos y carbonatos de plomo que se empleaban en pinturas. En México a partir de 1991 mediante un convenio voluntario se prohibió mediante una norma, el uso de pintura con plomo en los interiores de los domicilios o utilizadas en el recubrimiento de juguetes u otros objetos que tuvieran contacto con los niños. <sup>(14)</sup>
- Anteriormente las tuberías de agua eran soldadas con plomo, algunas bañeras grifos viejos eran hechas a base de plomo, por lo que se está potencialmente expuesto al estar en contacto con el agua.

- Algunos productos cosméticos, tintes para el cabello, joyería y algún otro utensilio personal, puede contener plomo.
- La tinta de los periódicos impresos a color (revistas, historietas, tiras cómicas, entre otras más), contienen plomo en sus colores, por lo que debe evitarse que los bebés y niños mastiquen este tipo de papel.
- En las municiones de plomo que utilizan las personas que se dedican a la caza o al tiro al blanco se encuentran expuestos altamente al polvo de plomo que se genera por esta práctica.
- Una de las fuentes de emisión y contaminación más importante a la que están expuestos millones de personas diariamente alrededor del mundo, es al plomo proveniente de la combustión de vehículos (automóviles, motos, camiones aviones, barcos, entre otros), que utilizan gasolina con plomo, siendo una de las principales fuentes de emisión y de contaminación de aire, agua y suelo en muchos países. Aunque en varias naciones como Estados Unidos desde la década de los noventa se prohibió utilizar plomo como aditivo para la gasolina, pero en países como México se sigue usando este tipo de gasolina, aunque hace un par de décadas México introdujo una gasolina sin plomo conocida como Nova y la incorporación de un catalizador en los automóviles, como forma de disminuir la contaminación ambiental. Debido al tipo de emisión que generan los vehículos, una parte del plomo se va a la atmósfera, y la otra parte se deposita en el suelo, el cual a través de las lluvias puede pasar a aguas superficiales, generalmente en zonas urbanas son confinados en los drenajes, los cuales desembocan en ríos, océanos y en tierras de cultivos, provocando su acumulación en organismos acuáticos y terrestres. Y de esta manera estar expuesto al plomo a través de la cadena alimenticia, al respirar el aire contaminado por este elemento, entre otras.
- La ductilidad del plomo lo hace particularmente apropiado en la utilización como cubierta para cables de teléfono, televisión, internet y eléctricos, formando un forro continuo de los conductores internos. Aunque no se está directamente en contacto, al desechar este tipo de productos a la

intemperie, pueden contaminar el medio ambiente y por consecuencia los seres vivos.

- Una gran fuente de contaminación y exposición a la que están en contacto los seres vivos, proviene de las emisiones cercanas del plomo que se originan como productos, coproductos y subproductos en los procesos de la minería, procesamiento de minerales, de las fundiciones, de las refinadoras y procesos de manufactura, generando una gran cantidad de residuos en su mayoría de forma sólida, denominados jales principalmente de las minas y otra parte de los residuos provienen de los efluentes (lixiviados de vertederos), se vierten a los drenajes ácidos o sistemas de alcantarillado; en este tipo de ambientes ácidos los compuestos solubles aumentan su movilidad y bioasimilabilidad, los cuales pueden acumularse en los sedimentos de los ríos, lagos o ser arrastrados hacia los océanos, resultando un verdadero peligro a la salud y al medio ambiente, por lo que se requieren medidas para tratar de reducir los riesgos en este tipo de ambientes.

Las fuentes de exposición humana varían de un país a otro y de una región a otra, en zonas urbanas y rurales, las cuales están relacionadas con las actividades y consumo de productos que involucran el plomo y el grado de exposición depende mucho de la forma química o mineralógica bajo la que se presente.

### **1.2.5 Plomo, toxicidad y daños a la salud.**

De acuerdo a los párrafos anteriores el plomo puede ser inhalado y absorbido a través del sistema respiratorio o ingerido y absorbido por el tracto gastrointestinal; la absorción percutánea es mayor para el plomo orgánico que para el inorgánico. <sup>(15)</sup> Los efectos del plomo llegan a ser los mismos si se ingiere o inhala. La intoxicación por plomo se denomina saturnismo o plumbosis.

La absorción del plomo depende de factores tales como el tamaño de la partícula inhalada, la forma química, el ritmo respiratorio y las características intrínsecas del organismo. En el aparato respiratorio aproximadamente del 35 al 50% pasa a la sangre y el resto se elimina. <sup>(16)</sup>

El plomo que es absorbido, pasa en primer lugar a la sangre unido a los glóbulos rojos, después se distribuye a los tejidos blandos como hígado, riñón, médula ósea y sistema nervioso central, y de 1 a 2 meses el plomo es difundido hacia los huesos, ya que aproximadamente el 90% de la concentración corporal total se encuentra en este tejido. El resto de plomo se excreta por la orina en un 90% y el otro 10% a través de la bilis, piel, cabellos, uñas, sudor y en el caso de la mujer la leche materna. <sup>(17,18)</sup>

En mujeres embarazadas, el plomo puede entrar al feto a través de la placenta de la madre, lo cual puede causar serios daños al sistema nervioso y al cerebro del bebé, y a altos niveles de exposición al plomo puede provocar el aborto. En caso de los hombres la alta exposición puede provocar esterilidad. <sup>(17)</sup>

Los niños son más susceptibles al plomo, al absorberlo con mayor facilidad que los adultos, debido a que el plomo se fija en los huesos y puede causar alteraciones en el desarrollo neurológico después de su nacimiento, con la encefalopatía. Es por esto que se debe proteger a los niños de la exposición al plomo. <sup>(19)</sup>

La alta concentración de plomo en la sangre en niños y adultos, empieza a producir cambios bioquímicos que después se convierten en cambios fisiológicos, para conducir a signos y síntomas de enfermedad, que pueden llegar a ocasionar la muerte. El plomo puede causar los siguientes problemas:

- Perturbación de la biosíntesis de hemoglobina, causando anemia.
- Incremento de la presión sanguínea.
- Daño a los riñones.
- Aborto espontáneo.
- Perturbación del sistema nervioso.

- Daño al cerebro.
- Distintos tipos de cáncer.
- Disminución de la fertilidad del hombre a través del daño en el esperma.
- Disminución de las habilidades de aprendizaje de los niños.
- Perturbación en el comportamiento de los niños, como agresividad, comportamiento impulsivo e hipersensibilidad.

Los síntomas más comunes de intoxicación aguda es el dolor gastrointestinal de tipo cólico, comenzando con una dispepsia, estreñimiento y posteriormente un dolor abdominal generalizado. Otros síntomas que se pueden presentar son diarrea, sabor metálico en la boca, náuseas, vómito, insomnio, debilidad, entre otras.

La toxicidad crónica por plomo es la más frecuente y se manifiesta en el sistema nervioso, gastrointestinal, riñón y sistema reproductor; en síntomas como, dolor abdominal, astenia, cefalea, irritabilidad, dificultad en la concentración y constipación.

Aunque no existe una definitiva evidencia de que el plomo cause cáncer, el Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos (DSSH), ha determina que el plomo y sus compuestos son carcinogénicos en seres humanos. También la Agencia de Protección Ambiental (APA), ha señalado que el plomo es probablemente carcinogénico en seres humanos. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (AIIC), menciona que el plomo inorgánico probablemente es carcinogénico en seres humanos y que no hay suficiente información para determinar si los compuestos orgánicos de plomo pueden causar cáncer en seres humanos.

Estudios realizados en mayo del 2000 <sup>(20)</sup> por el consultor económico Rick Nevin, demostró que de un 65% a 90% de los crímenes violentos realizados en Estados Unidos tienen como causa la exposición al plomo. En el 2007, Nevin demostró, en un nuevo estudio, <sup>(21)</sup> que la exposición al plomo (tomando el nivel de plomo en la sangre) por parte de un 60% de los niños y adolescentes, conlleva a un

bajo nivel del coeficiente intelectual, carácter agresivo y antisocial con tendencia a lo criminal. El estudio se realizó a lo largo de varios años y en 9 países diferentes, siendo discutidos en el Washington Post.

Existen pruebas para medir la cantidad de plomo en la sangre y estimar la cantidad de plomo a la que se estuvo expuesto recientemente, las cuales generalmente se realizan en niños. De acuerdo al Centro para el Control y Prevención de Enfermedades de Estados Unidos (CDC),<sup>(22)</sup> recomienda que se evalúen niños de 1 y 2 años de edad ó si todavía no han sido evaluados, las pruebas se deben realizar entre 3 y 6 años de edad.

Una prueba muy significativa se realiza en los huesos, que es donde se acumula la mayor cantidad de plomo, emplea Rayos X Fluorescentes que permitan la medición de plomo en el hueso (tibia), como un indicador de exposición y acumulación del plomo. Este es un método no invasivo e indoloro, que por su alto costo solo se aplica con fines de investigación.

El CDC considera que el nivel de plomo en la sangre de 10  $\mu\text{m}/\text{dL}$  en niños<sup>(22)</sup> es un nivel de preocupación, el cual debe estar por debajo de esta cifra. De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS), el límite establecido de contenido de plomo en el agua debe ser de 0.1 mg/L.<sup>(23)</sup> Y para la APA delimita la cantidad de plomo en el agua potable a 15  $\mu\text{m}/\text{L}$ .<sup>(24)</sup>

De igual forma en México, se han establecido una serie de normas y medidas, para reducir la exposición al plomo en el ambiente, igualmente en sus aplicaciones y actividades donde se generen este tipo de elemento, como pueden ser aguas residuales, residuos sólidos, productos de consumo como pinturas, vidriados de cerámicas, gasolina, entre otras. A continuación en la tabla I se muestra los niveles máximos permisibles de plomo en el ambiente, de acuerdo a las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) y la Agencia de Protección Ambiental (APA).



**Tabla I.** Normas y reglamentos de los niveles permisibles de plomo en el medio ambiente. <sup>(24,25,26)</sup>

<b>Organismo</b>	<b>Medio</b>	<b>Nivel</b>
APA	Agua (potable)	15 µg/L
NOM-127-SSA1-1994		10 µg/L
APA	Aire (ambiente)	0.15 µg/m <sup>3</sup>
NOM-026-SSA1-1993		1.5 µg/m <sup>3</sup>
APA	Suelo (residencial)	400 ppm
NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004		400 ppm

### 1.3¿Qué es el arsénico?

El arsénico es un elemento que en su mayor proporción se encuentra en la corteza de la tierra. Este elemento es un metal pesado de color gris como el acero metálico. Sin embargo, el arsénico se encuentra usualmente en el medio ambiente combinado con otros elementos como el oxígeno, cloro y sulfuro. La combinación del arsénico con estos elementos es llamado Arsénico inorgánico y el arsénico combinado con el carbón o hidrogeno es referido a arsénico orgánico. Es importante comprender la diferencia entre arsénico inorgánico y orgánico, porque las formas orgánicas son menos dañinas que las formas inorgánicas. La mayor parte de los compuestos de arsénico inorgánico y orgánico son polvos blancos o sin color, estos no tienen olor o sabor especial, por lo que no se puede saber si el arsénico se encuentra presente en la comida, agua o aire. El arsénico inorgánico se encuentra naturalmente en la tierra en muchas tipos de rocas, especialmente en minerales y menas que contienen cobre y plomo. Cuando estas menas son fundidas estos salen fuera por las chimeneas entrando al aire en forma de polvos muy finos (cenizas) y como trióxido de arsénico. <sup>(27)</sup>

### 1.3.1 El arsénico y sus propiedades.

Dentro de la tabla periódica el arsénico se encuentra en el grupo 15, entre el nitrógeno y fósforo; con número atómico 33 y peso atómico de 74.9. Considerado como un metaloide, y como tal posee tanto propiedades metálicas como no metálicas. Tiene 4 estados comunes de oxidación-reducción -3, 0, +3 y +5, pero sus estados más comunes son el +3 y el +5 al estar en combinación con el oxígeno como arsenito o arsenato. <sup>(28)</sup>

Presenta tres estados alotrópicos, gris o metálico ( $\alpha$ ), amarillo ( $\gamma$ ) y negro ( $\beta$ ). El arsénico gris es la forma más estable en condiciones normales y tiene una estructura romboédrica, es un buen conductor del calor pero un mal conductor eléctrico, su densidad es de  $5.73 \text{ g/cm}^3$ , pierde su lustre metálico expuesto al aire. El arsénico amarillo se obtiene cuando el vapor del arsénico se enfría rápidamente. Es extremadamente volátil y más reactivo que el arsénico metálico y presenta fosforescencia a temperatura ambiente. En su forma gaseosa está constituido por moléculas tetraédricas de  $\text{As}_4$  de forma análoga que el fósforo, el sólido condensado presenta estructura cubica, es de textura jabonosa y tiene una densidad aproximada  $1.97 \text{ g/cm}^3$ . Expuesto a la luz o al calor revierte a sus formas estables (gris). El arsénico negro, de estructura hexagonal y densidad  $4.7 \text{ g/cm}^3$  tiene propiedades intermedias entre las formas alotrópicas ya descritas y se obtiene de la descomposición térmica de la arsenita ( $\text{AsH}_3$ ) o bien enfriado lentamente vapor de arsénico. <sup>(29)</sup>

### 1.3.2 Fuentes naturales.

El arsénico se encuentra naturalmente en la corteza y minerales y por lo consiguiente éste puede entrar al aire, agua y suelo a través del viento, corrientes de agua e incluso por erupciones volcánicas. El arsénico no puede ser destruido por el ambiente. El arsénico puede cambiar su forma reaccionando con el oxígeno u otras moléculas presentes en el aire, agua, suelo o por la acción de bacterias que viven en el suelo o sedimentos. <sup>(30)</sup>

En la corteza terrestre el contenido de arsénico es aproximado a 0.00005% a un promedio de concentración 2.0 mg/kg en rocas ígneas y sedimentarias. En la naturaleza el arsénico se encuentra presente en más de 200 formas minerales, de las cuales alrededor de 60% son arseniatos, el 20% son sulfuros o sulfosales, y el restante 20% son arseniuros, arsenitos, óxidos, silicatos y arsénico elemental.

El arsénico natural se encuentra en el suelo, pero puede estar presente en la atmósfera al ser transportado por el aire en forma de polvo. Éste es casi siempre proveniente de emisiones volcánicas y en áreas volcánicas inactivas.

El arsénico puede estar presente en el agua, debido a la erosión natural de suelos, rocas y áreas volcánicas. También en aguas subterráneas debido a los minerales en la corteza terrestre. Pero la concentración en aguas frescas no contaminadas va de 1-10µg/L, en cambio el agua de mar generalmente contiene 0.001-0.008mg/L, en su mayoría como ion arsenato.

El suelo recibe al arsénico de una gran variedad de fuentes; en consecuencia sus concentraciones son más altas que las de las rocas, ya que aproximadamente contiene 1-40 mg/kg en suelo contaminado. Los factores que afectan la concentración de los elementos en el suelo son las rocas madre y las actividades humanas, residuos de cenizas, procesos de fundición, desechos de minerías y desechos municipales, comerciales e industriales. El arsénico aparece mayoritariamente en formas inorgánicas, pero también puede transformarse en material orgánico. En condiciones oxidantes y ambientes aeróbicos, los arseniatos ( $As^{+5}$ ) son las formas más estables y son altamente adsorbidos en arcillas, óxidos/hidróxidos de hierro y manganeso y materia orgánica. En condiciones de reducción los arsenitos ( $As^{+3}$ ) son los compuestos predominantes.

El arsénico es un elemento que es encontrado en tejidos vivos por ser acumulativo, una vez ingerido éste es llevado fuera del organismo muy lentamente. La cantidad de arsénico en una planta, depende de la cantidad de arsénico a la que fue expuesta. Esta concentración varía entre 0.01 a 5 µg/g (peso base humedad). Como ya se mencionó, el agua de mar contiene altas

concentraciones de arsénico y en consecuencia la vida marina también. Los mariscos pueden contener arriba de 100 µg/g de arsénico. En cambio los peces de agua dulce tienen en promedio 0.54 µg/g en peso total base húmeda, pero valores de 77.0 µg/g se pueden encontrar en el aceite de hígado del pez robalo de agua dulce. Pero sobre todo esta forma del arsénico orgánico es la menos perjudicial. En mamíferos se ha encontrado una acumulación de arsénico en ciertas áreas de tejido ectodérmico (tejido externo: piel, uñas, pelo, cuernos, pezuñas, entre otros). El contenido total en el cuerpo humano varía entre 3 y 4mg y tiende a incrementar con la edad.

### **1.3.3 Fuentes antropogénicas.**

El arsénico es el veinteavo elemento más abundante de la corteza terrestre. Se encuentra a menudo como sulfato en una variedad de minerales complejos conteniendo cobre, plomo, hierro, níquel, cobalto y otros metales. El arsénico se obtiene como un subproducto de la fundición de minerales de cobre, plomo, cobalto y oro, obteniendo trióxido arsénico. <sup>(30,31)</sup>

El principal productor de trióxido de arsénico en el mundo en 1998 fue China, seguido de Chile, Ghana, México y Francia. China cuenta casi con todo el comercio de producción de arsénico metálico (99% de pureza). Los Estados Unidos tuvieron una demanda de más de 30,000 toneladas en 1998, siendo uno de los principales consumidores en el mundo. Actualmente cerca del 90% del total del arsénico producido es usado como conservador de la madera, para hacerla resistente al deterioro, dicho conservador es el arseniato de cobre y cromo (CCA).

En el pasado el arsénico fue usado en campos de algodón y huertos. Los compuestos de arsénico inorgánico no pueden ser usados en la agricultura, sin embargo los compuestos de arsenicos orgánicos tales como metanoarsenato ácido monosódico (MSMA) y metanoarsenato ácido disódico (DSMA), son usados como pesticidas principalmente en los campos de algodón.

Cerca del 3% del arsénico metálico se usa para añadirse a otros metales (plomo y cobre), para formar aleaciones y mejorar sus propiedades. El mayor uso del arsénico en las aleaciones es en baterías de plomo-arsénico utilizadas en los automóviles. Otro uso del arsénico es como componente de semiconductores y diodos de emisión de luz.

### 1.3.4 El arsénico ¿Qué tan tóxico es? y ¿Cómo afecta a la salud?

Como se ha descrito, el arsénico se encuentra de forma natural en el medio ambiente, por lo que estamos expuestos ya sea al comer alimentos, beber agua e incluso respirando y generalmente consumimos pequeñas dosis de arsénico de las fuentes ya mencionadas. El arsénico que se consume es en promedio de 50 µg cada día, del cual el nivel de arsénico inorgánico aproximadamente es de 3.5 µg/día, lo cual causa una gran preocupación. <sup>(27)</sup>

Los análisis de los efectos tóxicos son complicados debido a que el arsénico puede existir en varias formas. La forma química y el estado de oxidación del arsénico es el más importante en cuanto su toxicidad y se ha encontrado que los compuestos As(III) inorgánicos son aproximadamente de 60-80 veces más tóxicos para los humanos que los compuestos As(V) debido a la estabilidad termodinámica de la combinación con el grupo -SH, que forma parte de las proteínas. La toxicidad de los arsenicales disminuye en el siguiente orden: arsinas > iAs<sup>III</sup> > orgAs<sup>III</sup> > iAs<sup>V</sup> > orgAs<sup>V</sup> > As. <sup>(32)</sup>

La exposición crónica al arsénico inorgánico (inhalado, por vía oral o por vía dérmica), puede ocasionar severos daños a la salud; en el sistema respiratorio, sistema cardiovascular, tracto gastrointestinal, efectos hematológicos, hepáticos, renales, dérmicos, neurológicos, reproductivos, inmunológicos, genotóxicos, cancerígenos y en el peor de los casos la muerte. <sup>(30,31,33,34)</sup>

### 1.3.5 Exposición al arsénico en agua.

El arsénico puede ir cambiando de estado, desde su origen en el material, debido a las condiciones ambientales. Por consiguiente el arsénico puede contaminar corrientes subterráneas de agua y suelos y ser consumido por plantas y animales. Los riesgos son considerables por el cambio de las condiciones anaerobias debido a la oxidación microbiana y procesos de acidificación. Así las condiciones de pH/redox y las características de los sólidos son importantes factores en la evaluación de la exposición de los contaminantes. Pero de igual forma el arsénico puede ser retenido a través de la absorción en Fe(III) natural como (oxi)hidróxidos o por precipitación.<sup>(31)</sup>

*Exposición al arsénico en agua bajo condiciones óxicas.* El arsénico con regularidad puede estar presente en el agua superficial y subterránea debido a su paso por estructuras geológicas, mineralizadas, y/o a través de desagües industriales y mineros, presentando altas concentraciones en el agua superficial como arsénico disuelto o como partículas suspendidas.

Depósitos aluviales y condiciones anóxicas. Se pueden encontrar concentraciones altas de arsénico en aguas subterráneas en regiones donde existe un ambiente anóxico en depósitos aluviales, piritas geogénicas y (oxi) hidróxidos de hierro con arsénico adsorbidos sometidos a reducción microbiana. La exposición del arsénico puede provenir de una fuente natural, industrial, minera o todas a la vez, y estar contenido en los alimentos y bebidas que se consumen comúnmente, por lo tanto la exposición crónica por arsénico puede ocasionar envenenamiento.

*A continuación se mencionan algunos incidentes de envenenamiento por contaminación de arsénico alrededor del mundo*<sup>(30)</sup> y de acuerdo a la OMS el contenido de arsénico en agua potable no debe sobrepasar concentraciones mayores a 0.1 mg/L.

- a) Contaminación natural de arsénico en aguas superficiales y subterráneas:
- El incidente ocurrió en la costa sureste de Taiwán (1965-1985), con la contaminación de arsénico en agua de pozo, encontrando contenidos de arsénico en un rango de 0.01 a 1.82 mg/L, con la forma predominante  $iAs^{III}$ , posiblemente provenientes de un material pirítico. Debido a esto se reportaron enfermedades de hiperpigmentación, keratosis, pie negro, cáncer (pulmonar, hígado, piel, próstata, vejiga y riñón).
  - Otro caso se dio en el oeste de Bengala, India, durante los años 70's, la contaminación de arsénico en aguas subterráneas, causó arsenicosis en 6 millones de personas de 2600 pueblos.
  - En Antofagasta, Chile, cerca de 130,000 nativos fueron expuestos a arsénico (0.8 mg/L) durante los años de 1959 y 1970, a través del Río Toconce, presentando enfermedades dermatológicas, isquemia en la lengua y hemiplejía. <sup>(35)</sup>
  - Diversos estudios recientes en Bangladesh, han reportado que alrededor de 25 millones de personas de 2000 poblados están expuestos al arsénico, el 20.6% de 17896 personas examinadas sufren de arsenicosis, siendo la principal fuente la oxidación de pirita rica en arsénico y reducción en ausencia de oxígeno de hidróxido de hierro férrico en los sedimentos, liberando así el arsénico hacia el agua subterránea.
- b) Contaminación del arsénico por fuentes industriales:
- En el 1987 en Ronphibun, Tailandia, los pobladores de esa región manifestaron en la piel envenenamiento crónico por arsénico, relativamente bajos, sin embargo el 21.6% de las lesiones son considerables. Estas poblaciones emplean agua de drenaje contaminada.
  - Durante los años de 1920 a 1962 en Toeuku y Mtsuo, Japón, poblaciones pequeñas de alrededor de 300 personas, las cuales se dedicaban a la producción de ácido arsenioso por tostación de pirita y arsénico blanco, murieron por envenenamiento agudo debido a que los residuos ricos en

arsénico fueron arrojados al río. Y más tarde otras personas fueron diagnosticadas con lesiones y tumores cancerígenos.

- Durante los años setenta en Toronto, Ontario, Canadá se presentaron concentraciones 30 veces mayores a lo establecido por la norma para zonas urbanas, por dos fundidoras secundarias de plomo, debido a esto se reportaron un gran número de personas intoxicadas por arsénico.
- Lugares con incidentes de contaminación por arsénico: Estados Unidos, Inglaterra, Norte de Suiza, Australia, Filipinas, India, Escocia, Bulgaria, entre otros.

Al igual que otros países, México presenta incidentes de contaminación por arsénico. En la región de la Comarca Lagunera situada en la parte central del norte de México (entre el estado de Durango y Coahuila), durante los años 1963 y 1983, se encontraron concentraciones de arsénico de 0.008-0.624 mg/L. La mayor parte de arsénico en la forma  $iAs^{+5}$ .<sup>(36)</sup>

Los síntomas observados en esta área son manifestaciones cutáneas, enfermedad vascular periférica y trastornos gastrointestinales. Es asumido que la fuente de arsénico es de origen geológico (sedimentos volcánicos). *Rosas y Colaboradores*<sup>(37)</sup> determinaron el contenido de arsénico en agua, leche, suelo y forraje en la Comarca lagunera, encontrando que el total de arsénico inorgánico (III y V) en agua está en el rango de 0.7 a 700  $\mu g/L$ . El nivel de arsénico en el suelo agrícola fue de 30  $\mu g/g$ , 0.24  $\mu g/g$  a 3.16  $\mu g/g$  en alfalfa, cultivo más importante en la región con 40% de arsénico acumulado en la raíz; el rango encontrado en la leche fue <0.9 a 27.4 mg/g.

Un caso similar se presenta en el Estado de Hidalgo en el Municipio de Zimapán, hallándose concentraciones altas de arsénico 0.3 mg/L, en el agua municipal, el cual fue detectado en 1993 por la Comisión Nacional del Agua de México durante una inspección rutinaria. La concentración en el pozo Muhí de esta zona, fue de 1.0 mg/L. Gran parte de los residentes de la comunidad de Detzaní, del municipio de Zimapán consumen agua directamente de uno de los pozos más contaminados con una concentración alrededor 0.75 mg/L. Esta comunidad ha



ingerido arsénico durante una década. El bombeo fue interrumpido en esta comunidad (1995-1996) para prevenir el consumo de agua contaminada. *Armienta y Colaboradores* <sup>(38)</sup> determinaron el contenido de arsénico en el cabello de las personas expuestas a la contaminación natural de arsénico en aguas subterráneas, encontrando que el promedio de concentración de arsénico fue  $8.5 \pm 3.56$  mg/Kg, el cual es seis veces mayor que el estándar internacional ( $4.60 \pm 1.96$  mg/Kg).

Estudios han determinado que el arsénico presente en el agua subterránea es resultado de la actividad minera y la disolución de minerales con algún contenido de arsénico natural presentes en los acuíferos. Aunque las principales fuentes de contaminación han sido identificadas por procesos geoquímicos que liberan arsénico hacia los acuíferos subterráneos. *Armienta y Colaboradores* <sup>(38)</sup> proponen que la interacción de las aguas subterráneas con rocas con algún contenido de arsénico (principalmente la oxidación de arsenopirita y la disolución de la escorodita) es una de las principales fuentes de arsénico en el Municipio de Zimapán.

### **1.3.6 Diferentes métodos para inertización del arsénico.**

- a) Coagulación y floculación. Son de los métodos más empleados para la remoción del arsénico. Pero se tiene en cuenta que la coagulación y la floculación son métodos diferentes. La coagulación es la desestabilización de los coloidales por neutralización de las fuerzas que los mantienen separados. Los coagulantes catiónicos proporcionan cargas eléctricas positivas para reducir la carga negativa de los coloidales; como resultado, las partículas colisionan para formar partículas más grandes y enlazar o aglomerar las partículas en una masa. La floculación es la acción de los polímeros para formar puentes entre las partículas de mayor masa o flóculos y uniendo las partículas en grandes aglomeraciones o grupos. Un floculante aniónico va a reaccionar frente a una suspensión con carga

positiva, la adsorción de las partículas causan una desestabilización, ya sea por puente o neutralización de las cargas. <sup>(33,39,40,41)</sup>

- b) Adsorción e intercambio iónico. En este proceso la remoción del arsénico se lleva a cabo en una resina de intercambio iónico, usualmente es cargada con iones cloruro en los “sitios de intercambio” y puesta en reactores. El arsénico contenido en el agua es pasado a través del reactor e intercambiado por los iones cloruro. El agua que sale del reactor es baja en arsénico pero alta en cloruro. Eventualmente la resina se agota, esto se debe a que la mayoría de los sitios de intercambio fueron ocupados por arsénico u otros iones. Con esta técnica se ha confirmado que el sulfato puede retener arsénico (V y III). Además, se ha encontrado una gran variedad de adsorbentes naturales, los cuales inertizan grandes cantidades de arsénico dentro de su estructura (zeolitas, goethita, arcillas, caolinitas, carbón activado, alúmina, hierro ferroso, cabello humano, aserrín). <sup>(33,42,43)</sup>
- c) Procesos de precipitación. Existen cuatro procesos provechosos:
- La precipitación con alumbre, la cual es capaz de eliminar sólidos y metales. En la inertización del arsénico, el alumbre se agrega con un agente oxidante como el cloro, que se añade después del floculador y clarificador a pH igual o menor a 7. <sup>(33,44)</sup>
  - Precipitación con hierro. En este proceso se va ajustando el pH (menor 8.5) y la cantidad de hierro, para extraer las trazas de elementos deseados y no deseados. Consiste en combinar el hierro con arsénico hasta formar un lodo (oxihidróxido de hierro), para después ser clarificado y retirado por filtración. El hierro que se emplea es una sal de hierro (cloruro férrico o sulfato férrico). <sup>(33, 44,45)</sup>
  - Suavizado con cal. Este proceso sólo se emplea para aguas que no sean duras, es decir, que no tengan concentraciones de iones de calcio y magnesio. De igual forma el proceso se ve afectado para la inertización del arsénico por el pH y por la cantidad de cloro que se requiere para oxidar el arsénico. <sup>(33)</sup>

- Combinación hierro y manganeso. Proceso que se utiliza para la sustracción del hierro y manganeso del agua mediante oxidación en su estado soluble ( $2^+$ ), a una valencia superior para formar precipitados de hierro y manganeso que pueden ser filtrados del agua. En la inertización del arsénico hay que considerar la selección del medio y el pH. <sup>(33,44,45)</sup>

Actualmente se están desarrollando procesos o nuevas tecnologías para el tratamiento de agua de metales pesados como el arsénico, tales como: oxidación con ozono, tratamientos biológicos, electroquímicos, técnicas mediante oxidación solar, empleo de membrana, entre otras.

Una técnica innovadora para inertizar el arsénico se lleva a cabo en procesos hidrometalúrgicos, mediante precipitación hidrotermal del arsénico a temperatura de 170-200 °C. Es necesario que exista Fe(III) para combinarse con As(V) y formar arseniato férrico hidratado cristalino ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), conocido como escorita. Esta estructura permite que el arsénico quede inertizado como un compuesto cristalino de baja solubilidad. <sup>(46,47,48,49)</sup>

Se ha encontrado que en zonas donde el arsénico presenta concentraciones altas (áreas contaminadas), son naturalmente atenuadas por formación de precipitados de shwertmanita, goethita y jarosita. Estos minerales tienen un importante papel en la sustracción de elementos trazas de soluciones por adsorción y coprecipitación. <sup>(50)</sup>

Un compuesto de la familia de las jarositas es la Beudantita, que posee una fase estructural natural ( $\text{PbFe}_3(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6$ ) ideal; investigaciones previas muestran que la Beudantita presenta una alta insolubilidad a medios ácidos y alcalinos. <sup>(51)</sup>

#### **1.4 Cinética de las reacciones.**

Una reacción química o metalúrgica es termodinámicamente posible solamente cuando existe un decrecimiento en la energía libre (condiciones de

equilibrio termodinámico), indicando si el proceso es posible o no. Esto es así porque después de conocer las mejores condiciones de temperatura y presión para desplazar una reacción en el sentido adecuado, pero sin conocer en cuánto tiempo lo hace, es decir cuál es su velocidad de reacción.

En procesos donde la temperatura es muy elevada, la información termodinámica dentro del proceso químico suele ser suficiente; sin embargo, en procesos de importancia sobre todo en hidrometalurgia, se verifican en condiciones de baja o moderada velocidad de reacción. Esto es, la información cinética es esencial para el diseño de los procesos y la investigación de mecanismos de reacción.

La cinética estudia los procesos fuera del equilibrio y en la coordenada tiempo. Si se conocen las etapas a través de las cuales se verifica una reacción, se tienen las condiciones para favorecerla o inhibirla, siendo de gran importancia en las reacciones heterogéneas, que son las que prácticamente constituyen la totalidad de las reacciones heterogéneas. <sup>(52,53)</sup>

#### **1.4.1 Velocidad de reacción en sistemas heterogéneos.**

La velocidad de la reacción es una expresión cuantitativa del cambio de composición de un sistema en función del tiempo, es decir la velocidad de una reacción química es proporcional a la concentración de las sustancias reaccionantes.

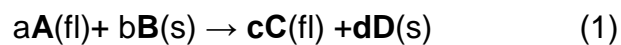
La velocidad de una reacción en sistemas heterogéneos depende fundamentalmente de:

- La naturaleza de la sustancia; determina la estructura y energía del complejo activado interfacial a través del cual progresará la reacción.
- Concentración de reactantes del fluido; afecta tanto a los procesos químicos superficiales como a la velocidad de transporte.

- Temperatura; un incremento a la temperatura incrementa la velocidad de reacción.
- Área de la interfase.
- Geometría de la interfase.
- Naturaleza de la interfase.
- Presencia y naturaleza de productos de reacción en la interfase.

El resto de las dependencias se comprenden si se examinan las etapas que deben verificarse en proceso heterogéneo.

Para el caso general.



Las etapas son:

1. Transporte de **A** a la superficie del sólido.
2. Transporte de **A** a través de la capa de productos sólidos **D**.
3. Absorción de **A** en la interfase.
4. Reacción química en la interfase.
5. Desorción de los productos de reacción
6. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la capa **D** de productos.
7. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la película fluida.

Para un reactor por lotes, con concentración y temperatura uniformes, la variable independiente es el tiempo, y la expresión matemática de la velocidad **r** es:

$$r= (1/v)(dN/dt) = \text{moles /volumen*tiempo}$$

Para los cambios de la concentración de los reactantes y productos se relacionan mediante la expresión:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (2)$$

En términos de molecularidad (el número de moléculas que intervienen en una reacción) y orden de reacción, la velocidad de la reacción se puede expresar como:

$$r = k [A]^{\alpha}[B]^{\beta} \quad (3)$$

Y por consiguiente la ecuación de la velocidad de reacción se puede expresar:

$$r = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]^{\alpha}[B]^{\beta} \quad (4)$$

Donde  $\alpha$ ,  $\beta$  representan el orden de reacción de las concentraciones y  $k$  es la constante de velocidad específica. <sup>(52,53)</sup>

#### 1.4.2 Efecto de la temperatura.

La constante de velocidad específica  $k$  de la ecuación (4) incluye los efectos de todas las demás variables, donde la más importante es la temperatura.

Para la inmensa mayoría de estas reacciones se ha encontrado que el factor dependiente de la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius: <sup>(52,53)</sup>

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

Relacionando las ecuaciones (4) y (5) se obtiene:

$$r = - \frac{d[A]}{dt} = k_0 e^{-E_a/RT} [A]^{\alpha}[B]^{\beta} \quad (6)$$

A la misma concentración, pero a diferentes temperaturas, la ley de Arrhenius se puede expresar:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7)$$

### 1.4.3 Modelo del núcleo sin reaccionar.

Un modelo es una representación próxima a la realidad y puede ser utilizado sin excesiva complicación, este corresponde a un modelo matemático, que debe ajustarse al comportamiento real y predecir el proceso real.

Los modelos más utilizados son aquellos para partículas esféricas de tamaño decreciente y los modelos para partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar.

Si al cortar y examinar la sección transversal de las partículas que han reaccionado parcialmente, en general encontramos material sólido que no ha reaccionado, rodeado de una capa de cenizas. El contorno de este núcleo que no ha reaccionado puede no estar siempre bien definido; sin embargo, la observación de un elevado número de casos indica que la mayor parte de las veces, el modelo de núcleo sin reaccionar se ajusta mejor al comportamiento real.

Para el modelo de núcleo sin reaccionar se consideran procesos del tipo:



Los tipos de control posible son el control por transporte en la capa de cenizas, el control químico y el control mixto. <sup>(52,53)</sup>

### 1.4.4 Modelización en sistemas sólido-fluido.

La variable más útil para describir la evolución de un sólido es la conversión  $X$ , que es número adimensional y que se identifica con la fracción de sustancia reaccionada:

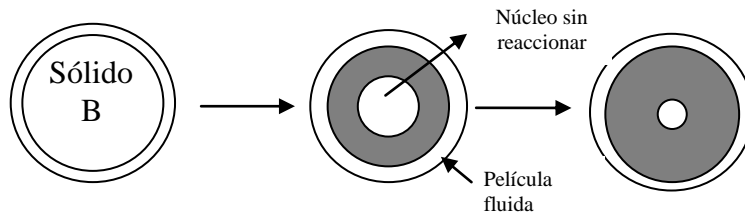
$$X = \frac{\text{masa reaccionada}}{\text{masa inicial}} = \frac{\text{volumen reaccionado}}{\text{volumen inicial}} \quad (8)$$

La conversión es cero a tiempo cero y es la unidad para un tiempo en el cual ha tenido lugar la reacción completa del sólido.

Un modelo cinético es realmente una hipótesis de cómo funciona una reacción, lo cual permite una formulación matemática basada en dicha hipótesis. En el sistema sólido-fluido, el modelo cinético se describe por la conversión:

$$X = f(\text{variables cinéticas})$$

El modelo de partículas esféricas de tamaño constante con núcleo se muestra en la figura 1. <sup>(52,53)</sup>



**Figura 1.** Esquema de la evolución de una partícula esférica que reacciona con o sin formación de capa de productos.



## 2 INTRODUCCIÓN

La Beudantita es llamada así por el Mineralogista Francés Francois S. Beudant; es un mineral muy atractivo, posee un bonito color, aunque a veces es muy oscura, con apariencia negra; esta apariencia es debida a su contenido de plomo. Algunas veces se asocia con otros minerales secundarios que son encontrados en la zona de oxidación de sus yacimientos. <sup>(54)</sup>

La Beudantita se ha encontrado presente en los perfiles de fases de los Gossan, los cuales son el resultado de la oxidación superficial de sulfuros, fundamentalmente pirita y se forman por procesos similares a los que desencadenan el drenaje ácido en las explotaciones mineras <sup>(55,56)</sup>, en los cuales tiende a concentrarse en la parte inferior donde puede encontrarse hasta en una proporción del 40%. Los análisis químicos de la Beudantita han mostrado la presencia de cantidades significativas de arsénico, este mecanismo natural de fijación del arsénico tiene implicaciones importantes para la rehabilitación de zonas afectadas por la presencia de este elemento. <sup>(57)</sup>

### 2.1 Compuesto tipo Beudantita.

#### 2.1.1 Generalidades.

La Beudantita es un mineral difícil de clasificar, ya que contiene un anión del grupo arsenato, el cual la clasifica como subclase **arsenato**, y un anión del grupo sulfato, que la clasifica como mineral de **clase fosfato**. El anión del grupo sulfato de la Beudantita es esencial en su estructura, mientras que el anión del grupo arsenato puede ser sustituido por un anión del grupo fosfato, a un grado limitado, es por ello que muchos esquemas de clasificación colocan a la Beudantita como **clase fosfato**. <sup>(58)</sup>

### 2.1.2 Nombres y propiedades.

A los minerales que poseen grupos sulfato-arsenato y sulfato-fosfato se les denomina minerales del **grupo Beudantita**, estos minerales son de estructura trigonal, contienen un ión del grupo sulfato y seis iones hidróxido, la fórmula general de este grupo es  $AB_3\{AsO_4 \text{ y/o } PO_4\}SO_4(OH)_6$ . El catión **A** puede ser calcio, bario, cerio, plomo, estroncio y/o hidrógeno. El catión **B** puede ser hierro, aluminio y/o galio. <sup>(58)</sup> En la tabla II <sup>(59)</sup> se muestran los tipos de minerales del grupo de la Beudantita, donde se puede observar la presencia de arsénico o plomo de acuerdo a la fórmula anterior.

**Tabla II.** Minerales del Grupo Beudantita.

<b>Nombre</b>	<b>Descripción</b>
Beudantita	Plomo, hierro, arsenato, sulfato, hidróxido
Corkita	Plomo, hierro, fosfato, sulfato, hidróxido
Galobeudantita	Plomo, galio, arsenato, sulfato, hidróxido
Hidalgoita	Plomo, aluminio, arsenato, sulfato, hidróxido
Hinsdalita	Plomo, estroncio, aluminio, fosfato, sulfato, hidróxido
Kemlitzita	Estroncio, cerio, aluminio, arsenato, sulfato, hidróxido
Orfeita	Plomo, aluminio, fosfato, sulfato, hidróxido
Sclosmaquerita	Compuestos hidratados con hidrógeno, calcio, aluminio, arsenato, sulfato, hidróxido
Svanbergita	Estroncio, aluminio, fosfato, sulfato, hidróxido
Woodhouseita	Calcio, aluminio, arsenato, sulfato, hidróxido

Se han encontrado yacimientos importantes de Beudantita, los cuales se localizan en Alemania, en las minas de Louse, Horhause y Aussicht; en Francia, en las minas de Garona y Rubio; en Inglaterra, en las minas de Fells Caldbeck, Cumbria y Cornwall; en México, en la mina Ojuela Mapimí, en Durango y en La Mur, Trincheras, Sonora; en E.U.A., en California, en la mina Mohawk y en Arizona en la mina Cochise Co.; en Australia Occidental, en la mina Belvedere Au-Pb, entre muchas más.

Se han estudiado a fondo las propiedades de la Beudantita, existen varios estudios que describen sus propiedades físicas y morfológicas debido a la importancia de este mineral. Las propiedades y características más importantes se describen en la tabla III. <sup>(60)</sup>

**Tabla III.** Propiedades de la Beudantita.

<b>Propiedad</b>	<b>Descripción</b>
Morfología	Cristales
Génesis	Secundaria
Forma de los Cristales	Hexaedros, romboedros, pseudocubos, tablillas
Fórmula Química	$PbFe^{3+}_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$
Composición Química	PbO 31.35%, $Fe_2O_3$ 33.68%, $As_3O_5$ 14%, $SO_3$ 11.24%, $H_2O$ 7.59%
Peso Molecular	711.77g/mol
Solubilidad	Soluble en HCl, funde a la llama
Dureza	3.5-4.5
Simetría Cristalina	Trigonal
Color	Verde, verde oscuro, amarillo-verde, naranja café, café o negro
Apariencia	Vítrea, brillante
Transparencia	Algunos especímenes son transparentes o traslúcidos
Gravedad Específica	Aproximadamente 4.3-4.5 (dureza para minerales no metálicos)

### 2.1.3 Origen y usos.

Como se mencionó en el punto 2 Introducción, los Gossans son una de las principales fuentes de Beudantita ya que estos depósitos suelen estar enriquecidos en ciertos elementos trazas con respecto a los sulfuros originales tales como oro, plata, arsénico y plomo, lo que en algunos casos ha permitido la explotación de estos depósitos desde épocas prehistóricas para la extracción de Cobre, Oro y Plata.

Recientemente la mineralogía de los Gossans, como fuente de Beudantita ha suscitado interés desde el punto de vista ambiental debido a la presencia, en estos depósitos, de minerales capaces de fijar elementos tóxicos como arsénico y plomo, esto abre la posibilidad de la utilización de estos minerales como remedio de la contaminación en zonas afectadas por drenaje ácido de minas. <sup>(57)</sup>

#### **2.1.4 Precipitación de Beudantitas en el laboratorio.**

La Beudantita en su fase natural está estructuralmente relacionada con la familia de la Jarosita, es relativamente común encontrarla en depósitos de Gossan, tal como se menciona en párrafos anteriores; la caracterización y reactividad de estos compuestos naturales muestran una elevada insolubilidad y extremadamente baja reactividad en medios ácidos o alcalinos.

Algunas investigaciones <sup>(51)</sup> muestran que se puede sintetizar compuestos tipo Beudantita variando las relaciones molares de  $\text{AsO}_4/\text{SO}_4$  y  $\text{Na}/\text{Pb}$ , con el objetivo de producir compuestos de arsénico capaces de provocar su inertización y disposición.

### 3 JUSTIFICACIÓN

El arsénico y el plomo son elementos naturales ampliamente distribuidos en la corteza terrestre. En el ambiente, el arsénico se combina con oxígeno, cloro y azufre para formar compuestos inorgánicos de arsénico. El arsénico en animales y plantas se combina con carbono e hidrógeno para formar compuestos orgánicos de arsénico. El plomo en el ambiente se encuentra en forma de compuesto: inorgánicos de plomos, incluyen las sales y óxidos; y compuestos orgánicos, principalmente el tetraetilo y el tetrametilo de plomo, por su alta toxicidad.

Desde de la antigüedad se sabe que el arsénico es un veneno para el ser humano, y dosis altas (más de 60ppm en los alimentos o el agua) pueden ser fatales. Las principales rutas de exposición de las personas al arsénico son la ingesta y la inhalación. El arsénico es acumulable en el organismo por exposición crónica. Puede ocasionar efectos como alteraciones de la piel, lesiones dérmicas, además de enfermedades respiratorias, neurológicas, cardiovasculares y diversos tipos de cáncer (pulmón, riñón, hígado, vejiga y de piel). Del mismo modo el plomo es acumulable de forma crónica, siendo en el tejido óseo donde se deposita, causando una serie de efectos no deseados, daños de los riñones, en la presión sanguínea, perturbación del sistema nervioso, daño al cerebro, distintos tipos de cáncer, entre muchos más efectos.

La precipitación de compuestos tipo jarosita es extensamente practicada en la industria metalúrgica, como medio de control de hierro, sulfatos y álcalis. Las jarositas pueden ser descritas por la fórmula ideal  $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ , donde A puede ser  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH^+$ ,  $1/2Pb^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Ag^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $1/2Hg^+$ ,  $Tl^+$ , pero las más comunes son la jarosita ( $A=K^+$ ), natrojarosita ( $A=Na^+$ ) y la hidroniojarosita ( $A=H_3O^+$ ). Estudios previos han demostrado una significativa aceptación del arsénico en la precipitación de las jarositas, aunque la incorporación del arsénico y su eventual estabilidad son desconocidas, pero la incorporación del arsénico en los precipitados es importante desde una perspectiva ambiental.

Sin embargo, no existen estudios sobre la incorporación del arsénico y el plomo en la estructura de la Beudantita ( $\text{PbFe}^{3+}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ) y tampoco sobre la estabilidad del arsénico y el plomo en su estructura. Por esta razón se propone el presente estudio: caracterizar Beudantitas sintéticas y analizar la estabilidad o no del arsénico y plomo en la estructura de las Beudantitas, mediante la naturaleza de la reacción en medio NaOH. Como puede observarse no existen a la fecha estudios similares, porque el presente estudio se justifica ampliamente en el campo de la metalurgia extractiva y en el tratamiento e inertización del arsénico y plomo como elementos altamente contaminantes.

## 4 OBJETIVOS

### 4.1 Objetivo General.

- Obtener la Beudantita sintética bajo un amplio rango de condiciones experimentales, para estudiar la estabilidad del arsénico y del plomo en la estructura de la Beudantita mediante el estudio de descomposición alcalina (en medio NaOH.).

### 4.2 Objetivos Particulares.

- Obtener la Beudantita sintética, a través de las condiciones experimentales propuestas en este trabajo de investigación.
- Caracterizar la Beudantita sintética, mediante técnicas químicas analíticas (volumetría, gravimetría), Difracción de Rayos X (DRX), con muestras policristalinas, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en conjunción con Microanálisis por Dispersión de Energías de Rayos X (EDS), Espectrometría de Plasma de Inducción Acoplado (ICP) y Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).
- Estudiar la naturaleza de la reacción de la descomposición de la Beudantita en medio NaOH
- Caracterizar por DRX, MEB-EDS de los productos sólidos obtenidos del estudio de descomposición alcalina.

## 5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 5.1 Introducción.

Como se ha mencionado, el arsénico y plomo presentan una problemática, debido a su alta toxicidad (envenenamiento), provocando una serie de complicaciones a la salud, ya que se puede hallar en la naturaleza en diferentes formas y estar contenido en organismos vivos, en el agua, aire y suelo, siendo el agua una de las principales fuentes de toxicidad de arsénico en seres humanos, tanto en aguas subterráneas (pozos, mantos acuíferos), como aguas superficiales (ríos, lagunas, presas, represas, entre muchas más), debido a la acción natural del arsénico o por consecuencia del mismo hombre.

El objetivo principal es estudiar la estabilidad del arsénico y el plomo en la Beudantita, mediante la descomposición alcalina en un amplio rango de condiciones experimentales.

El presente trabajo se desarrolló utilizando las investigaciones de síntesis de la Beudantita <sup>(51)</sup>, de *Patiño y Colaboradores* <sup>(61)</sup>; en la cinética de la descomposición jarosita argentífera de plomo en medio NaOH, *Flores y Colaboradores* <sup>(62)</sup>; en el modelado cinético de la descomposición alcalina de la arsenojarosita de potasio, *Reyes y Colaboradores* <sup>(63)</sup>; en la reactividad alcalina de la natrojarosita arsenical, para el estudio de la naturaleza de la reacción de la descomposición de la Beudantita en medio NaOH.

### 5.2 Caracterización.

Se llevó a cabo la caracterización de la Beudantita sintética, mediante técnicas químicas analíticas (dicromatometría y gravimetría), Difracción de Rayos X (DRX), con muestras policristalinas, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en conjunción con Microanálisis por Dispersión de Energías de Rayos X (EDS),



Espectrometría de Plasma de Inducción Acoplado (ICP) y Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).

Así mismo y una vez llevada a cabo la descomposición, se realizó la caracterización por DRX, MEB-EDS de los productos sólidos obtenidos del estudio de descomposición alcalina.

### **5.2.1 Análisis Químico.**

Se llevó a cabo análisis químico de los elementos que componen la Beudantita, mediante métodos analíticos de volumetría, gravimetría, espectrometría de absorción atómica y espectrometría de plasma de acoplamiento inducido, con la finalidad de determinar la composición química de la Beudantita; de igual forma se realizaron análisis químicos a los productos obtenidos de la descomposición alcalina de la Beudantita en medio NaOH.

### **5.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).**

Los compuestos obtenidos de la síntesis de la Beudantita se analizaron por Difracción de Rayos X, con la finalidad de conocer los espaciamentos interplanares así como las intensidades en las cuales se encuentra presente la Beudantita. El mismo método fue aplicado a los compuestos obtenidos de la descomposición alcalina de la Beudantita.

### **5.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Dispersión de Energías de Rayos X (SEM-EDS).**

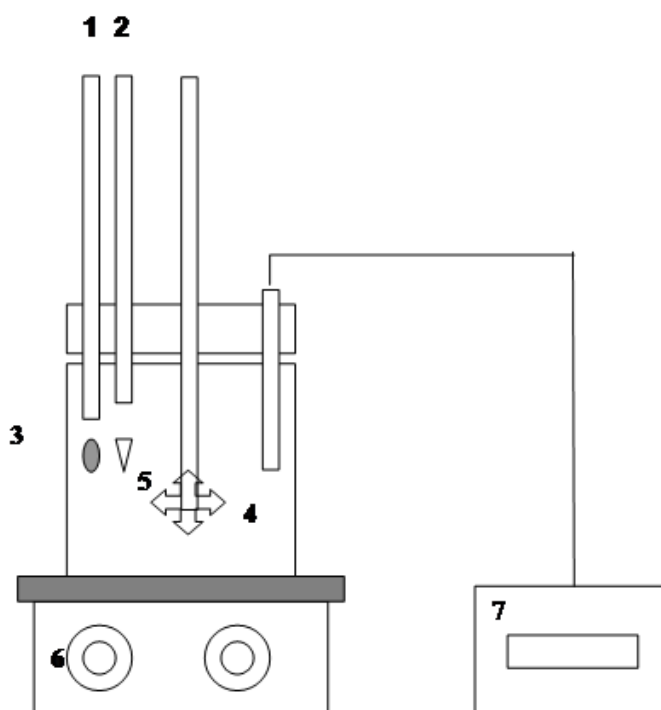
Se llevó a cabo la Microscopía Electrónica de Barrido, con la finalidad de estudiar la morfología, hábito cristalino y distribución de tamaño de los compuestos a obtener. Los productos de descomposición alcalina de la Beudantita

sintética fueron estudiados por medio de microanálisis por dispersión de energías de Rayos X.

#### **5.2.4 Equipo experimental utilizado.**

Los experimentos para la síntesis de la Beudantita se llevaron a cabo a presión atmosférica, en un reactor de vidrio convencional de un litro, sobre una parrilla de calentamiento, acoplado un tubo refrigerante de espiral y un sensor de temperatura de la parrilla.

Los experimentos para el estudio de la descomposición alcalina de la Beudantita en medio NaOH se realizaron a presión atmosférica en un reactor de vidrio convencional de un litro de capacidad. El reactor se montó sobre una parrilla de calentamiento, equipado con un medidor de velocidad de agitación mecánica y controlador de temperatura. Se implementó un sistema de medición continua de pH basado en un pH-metro equipado con un electrodo de pH, apto para operar en condiciones extremas de acidez y alcalinidad (rango de pH de 0-14). La temperatura del sistema se controló mediante un termorregulador que controla y mantiene constante la temperatura del baño con tolerancias de  $\pm 0.2^\circ \text{C}$ . En la figura 2 se muestra el esquema del equipo que se empleó en las pruebas de descomposición alcalina de la Beudantita.



**Figura 2.** Esquema del equipo a utilizar en las pruebas de descomposición de la Beudantita: 1. Sensor de temperatura de la parrilla, 2. Pipeta graduada para toma de muestras, 3. Reactor de vidrio, 4. Electrodo de pH, 5. Agitador mecánico, 6. Parrilla de calentamiento de agitación magnética, 7. pH-metro.

### 5.3 Síntesis de la Beudantita.

Debido a que no existe mucha información sobre la obtención de la Beudantita sintética, y la poca información e investigación que se ha realizado sobre éste material, hizo difícil y laborioso encontrar las condiciones y las proporciones idóneas de los reactivos adecuados para la formación de éste compuesto. Se presentan las cinco síntesis más significativas de este trabajo, en donde se variaron los reactivos en diferentes proporciones y algunas otras variables, como se muestra en la tabla IV.

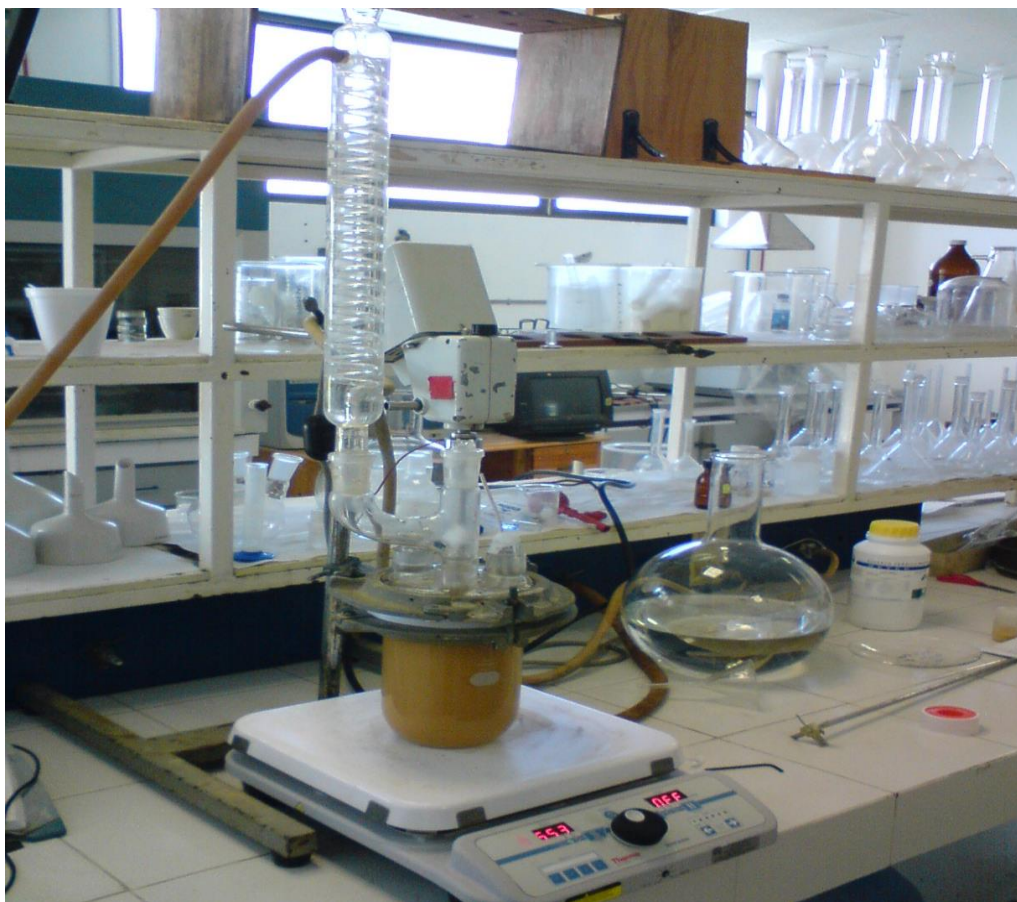
**Tabla IV.** Síntesis formadas a 94.5°C a 600 rpm a las condiciones especificadas.

<b>Síntesis</b>					
<b>Reactivo</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>S4</b>	<b>S5</b>
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.25 mol L <sup>-1</sup>	0.25 mol L <sup>-1</sup>	0.25 mol L <sup>-1</sup>	0.25 mol L <sup>-1</sup>	0.25 mol L <sup>-1</sup>
PbSO <sub>4</sub>	0.07 mol L <sup>-1</sup>	0.07 mol L <sup>-1</sup>			
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			0.3 mol L <sup>-1</sup>	0.3 mol L <sup>-1</sup>	0.15 mol L <sup>-1</sup>
Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.03 mol L <sup>-1</sup>			0.03 mol L <sup>-1</sup>	
AsH <sub>2</sub> KO <sub>4</sub>		0.04 mol L <sup>-1</sup>			
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>			0.07 mol L <sup>-1</sup>		0.02 mol L <sup>-1</sup>
<b>Tiempo</b>	24 h	24 h	24 h	24 h	32 h

En las síntesis donde se empleó Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, éste se añadió en forma de alícuotas; 15 ml cada hora en la síntesis S3 y en la síntesis S4 y 8 ml cada hora en la síntesis S5, durante un periodo de 12, 15 y 28 horas, respectivamente.

### 5.3.1 Procedimiento empleado para la síntesis de la Beudantita.

La síntesis de la Beudantita consistió en agregar al reactor de un litro 0.25 mol L<sup>-1</sup>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y 0.02 mol L<sup>-1</sup>H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, posteriormente se coloca la columna de enfriamiento para evitar pérdidas por evaporación, e igualmente se coloca el equipo de agitación mecánica, como se observa en la figura 3.



**Figura 3.** Imagen del proceso de la síntesis, para la formación de Beudantita.

Ya montado el sistema, se fija la temperatura a  $94.5^{\circ}\text{C}$  en la parrilla de calentamiento, se activa el sistema de enfriamiento y agitación mecánica a 600 rpm.

Una vez que se alcanzó la temperatura programada en la parrilla de calentamiento, se empieza a añadir  $0.15 \text{ mol L}^{-1} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  en forma de alícuotas de 8 ml cada hora por 28 horas y prosiguiendo con las condiciones de temperatura y agitación durante 32 horas (síntesis S5).

De forma similar se llevó a cabo el mismo procedimiento para las síntesis S3 y S4 variando únicamente las cantidades molares y la adición de las alícuotas. En el caso de las síntesis S1 y S2, cada uno de los reactivos ya especificados en

la tabla III fueron agregados al reactor desde el inicio y solamente se mantuvieron las condiciones de temperatura y agitación por 24 horas continuas.

Al término del tiempo especificado (finalización de la síntesis), se comienza a bajar la temperatura aproximadamente a 70°C, donde se puedan manipular los instrumentos y el equipo empleado para proseguir con el lavado.

El lavado se llevó a cabo del mismo modo para cada una de las síntesis, una vez retirado el equipo de enfriamiento y agitación mecánica, se dejó asentar el producto sólido obtenido de la solución, para ser decantado. Después se le adicionó un litro de solución de acetato de amonio ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) en relación 1/10 con agua desionizada y se colocó en agitación mecánica a 600 rpm durante media hora, una vez transcurrido el tiempo se deja asentar y se decanta. El procedimiento se realizó por triplicado para eliminar el exceso de sulfato de plomo ( $\text{Pb}(\text{SO}_4)$ ). Finalmente se lavó con 4 litros de agua desionizada caliente (aprox. 70°C), para eliminar el exceso de sulfato férrico.

Los productos lavados de cada síntesis fueron secados en un horno a 60°C durante 24 horas para ser caracterizados.

### **5.3.2 Análisis granulométrico de la Beudantita.**

Por medio de la serie Tyler, se llevó a cabo el proceso de separación de tamaño de partícula del producto obtenido de la síntesis S5 (Beudantita). El tamizado se efectuó mediante vía húmeda, empleando las siguientes mallas: 200 (75  $\mu\text{m}$ ), 270 (53  $\mu\text{m}$ ), 325 (44  $\mu\text{m}$ ), 400 (38  $\mu\text{m}$ ) y 500 (25  $\mu\text{m}$ ). Los resultados se presentan en la tabla V, donde podemos ver que la mayor cantidad del producto retenido se encuentra en la malla 400, lo que nos indica que el precipitado obtenido de la síntesis presenta un diámetro predominante de 38  $\mu\text{m}$ , un tamaño relativamente fino.

**Tabla V.** Distribución del tamaño de partícula de la Beudantita.

<b>Malla</b>	<b>Diámetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Peso retenido (g)</b>	<b>% en peso retenido</b>
200	75	0.00	0.0
270	53	0.18	0.9
325	44	2.75	13.8
400	38	9.78	49.1
500	25	5.50	27.6
-500	-25	1.70	8.6

## 6 RESULTADOS

### 6.1 Caracterización para la determinación de la Beudantita.

Los productos de las síntesis fueron caracterizadas mediante técnicas analíticas, con la finalidad de determinar la composición química del tipo de compuesto formado, en este caso el producto que se pretendía obtener fue la Beudantita de fórmula general  $Pb_{0.5}Fe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$ .

#### 6.1.1 Dicromatometría y gravimetría.

Las síntesis de S1 a S5 fueron caracterizadas mediante las técnicas de dicromatometría y gravimetría para la determinación de hierro (Fe) y sulfatos ( $SO_4$ ), respectivamente; los resultados de los análisis se muestran en la tabla VI.

**Tabla VI.** Porcentaje de la cantidad de hierro y sulfatos, por dicromatometría y gravimetría.

<b>Método de determinación y porcentaje de contenido</b>		
<b>Síntesis</b>	<b>Dicromatometría % Fe</b>	<b>Gravimetría % <math>SO_4</math></b>
S1	26.27	36.34
S2	23.34	25.55
S3	21.71	6.35
S4	26.27	33.13
S5	26.28	33.76



### 6.1.2 Espectrometría de plasma de acoplamiento inducido (ICP).

Las síntesis fueron caracterizadas mediante la técnica de espectrometría de acoplamiento inducido, empleando un equipo de la marca Perkin Elmer-Optima 3000-XL, para determinar y cuantificar los elementos As, Pb, Fe, Na y K. Los resultados se presentan en la tabla VII.

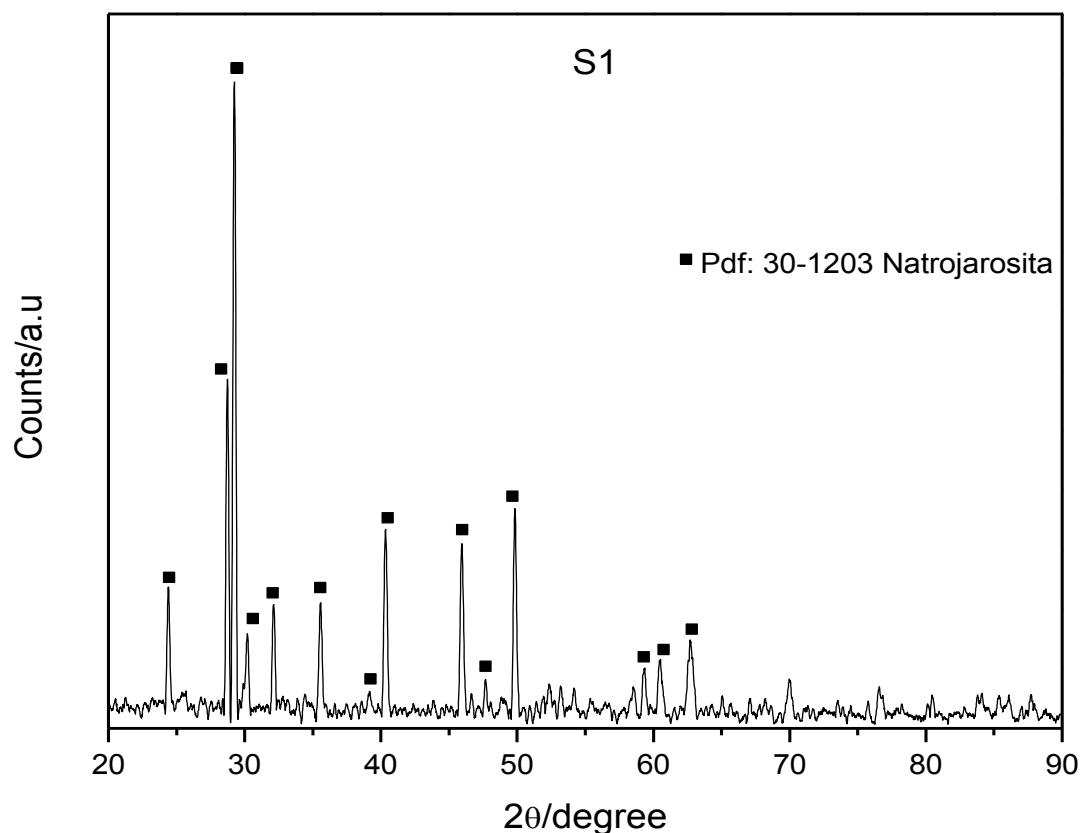
**Tabla VII.** Resultados de determinación y cuantificación de elementos por ICP.

Síntesis	Porcentajes obtenidos				
	% As	% Pb	%Fe	% Na	% K
S1	2.53	7.74	28.61	2.73	-----
S2	13.63	5.96	26.07	-----	3.5
S3	33.37	1.96	23.14	-----	-----
S4	2.73	6.78	29.54	1.49	-----
S5	1.46	13.60	27.80	-----	-----

### 6.1.3 Difracción de Rayos X (DRX).

El equipo utilizado para la caracterización de todas las síntesis fue un difractómetro modelo SIEMENS D-500, manejado bajo los siguientes parámetros: monocromador secuencial gráfico a una radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ), a un voltaje de operación de 30 kV, con una intensidad de 20 mA, a una velocidad de barrido de  $2^\circ(2\text{-theta}) \text{ min}^{-1}$ , un contador de centelleo y ejecutando barridos en el rango de  $2\text{-theta} = 20^\circ$  a  $90^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  con un tiempo de paso de 0.6 s por cada paso efectuado y utilizando un software Diffract Plus XRD Comander Diffractometer, con una base de datos ICCD (International Center for Diffraction Data), para la evaluación de los espectros.

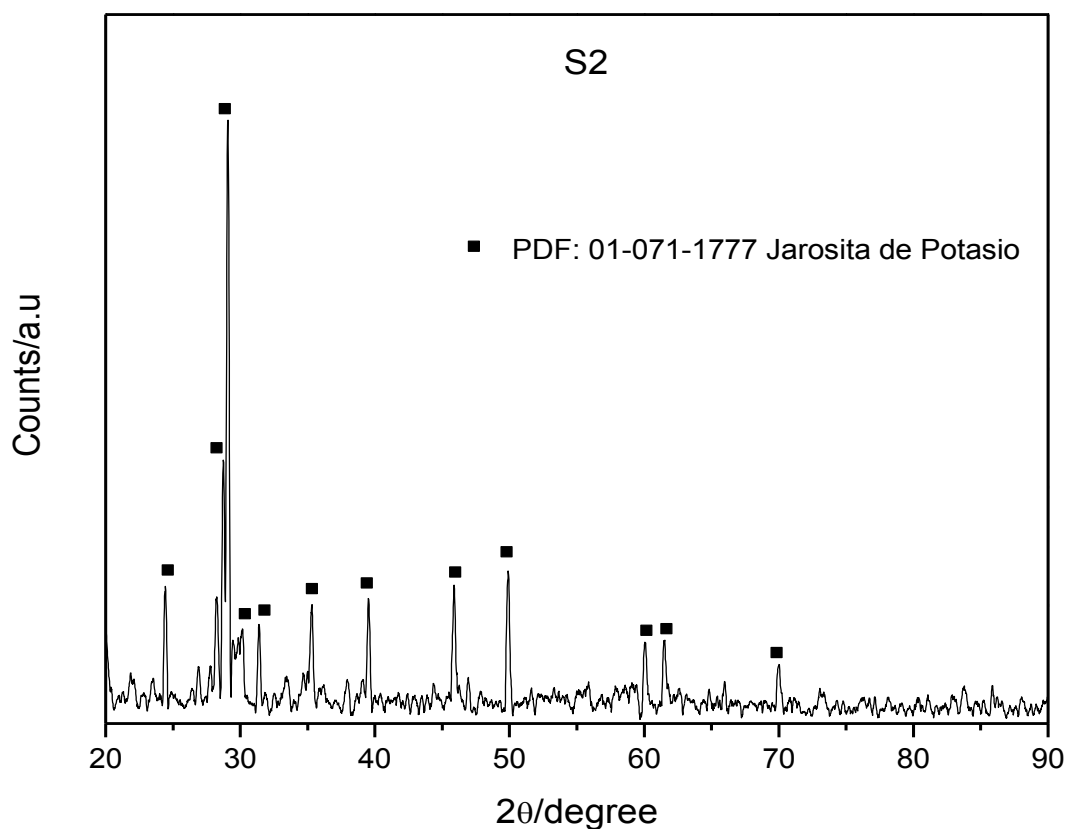
El difractograma de la síntesis S1, al compararse con la base de datos, nos sugiere que la ficha PDF (00-030-1203) que mejor indexa de acuerdo a los picos más intensos corresponde a una estructura natrojarosita, como se muestra en la figura 4. Corroborando los análisis por Espectroscopía de plasma de acoplamiento inducido, la presencia de sodio (Na), indica que el producto obtenido de la síntesis S1 es una natrojarosita.



**Figura 4.** Difractograma de la síntesis S1 comparada con la ficha PDF de la Natrojarosita (30-1203).

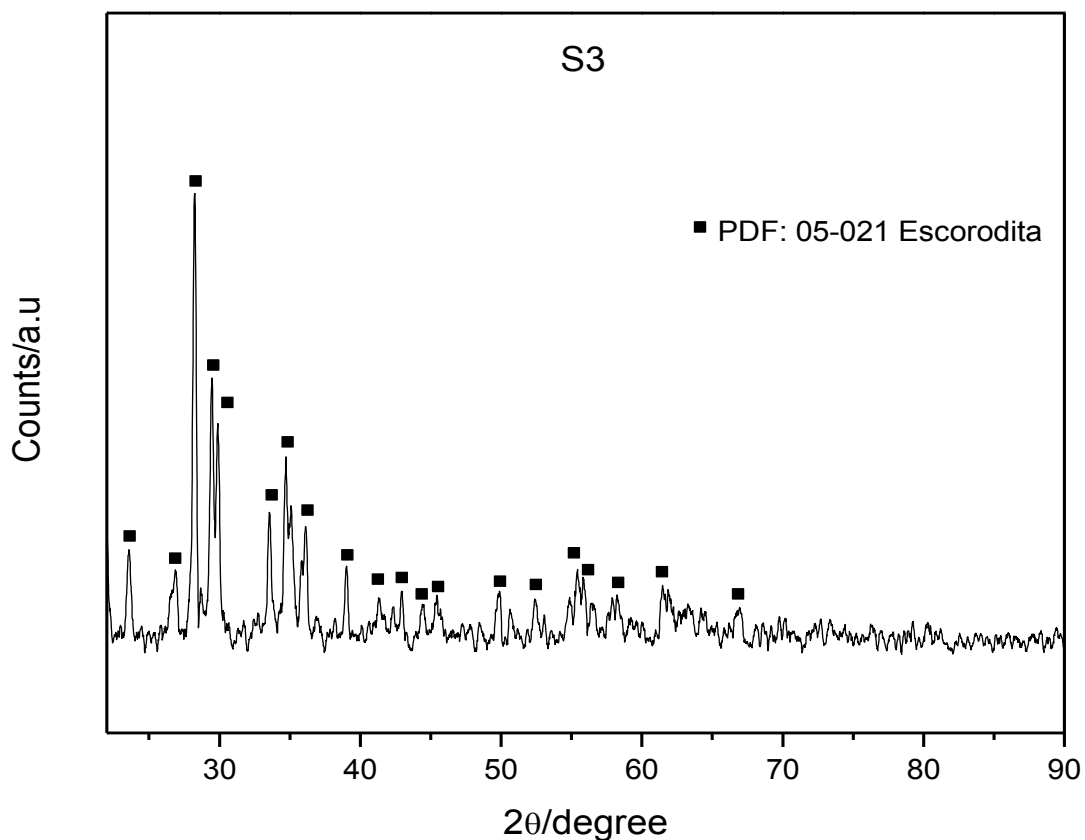
De igual forma el difractograma de la síntesis S2, al compararse con la base de datos nos sugiere que la ficha PDF (01-07-1777) que mejor indexa de acuerdo a los picos más intensos corresponde a una estructura de jarosita de potasio, como se muestra en la figura 5. Corroborando los análisis por Espectroscopía de

plasma de acoplamiento inducido, la presencia de potasio (K) indica que el producto obtenido de la síntesis S2 es una jarosita de potasio.



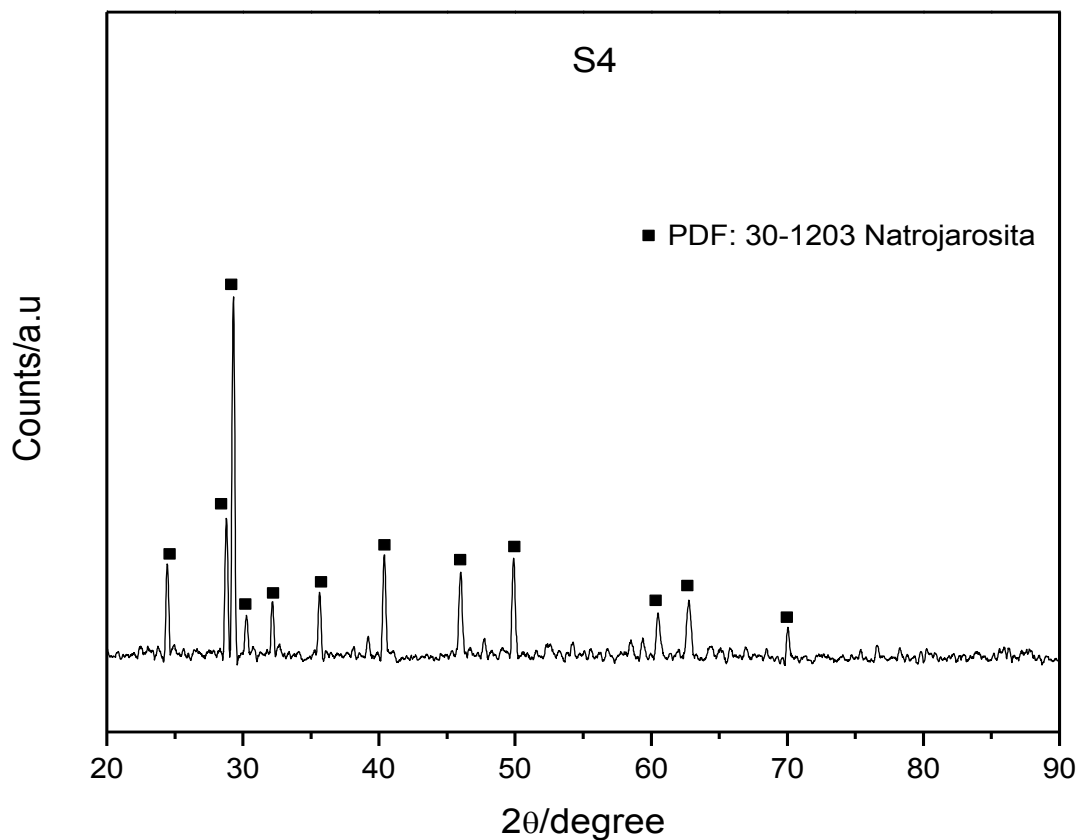
**Figura 5.** Difractograma de la síntesis S2 comparada con la ficha PDF de la Jarosita de Potasio (01-07-1777).

Para el difractograma de la síntesis S3, al compararse con la base de datos nos sugiere que la ficha PDF (00-005-021ε) que mejor indexa de acuerdo a los picos más intensos corresponde a una Escorodita, como se muestra en la figura 6, indicando que el producto obtenido de la síntesis S3 es una Escorodita.



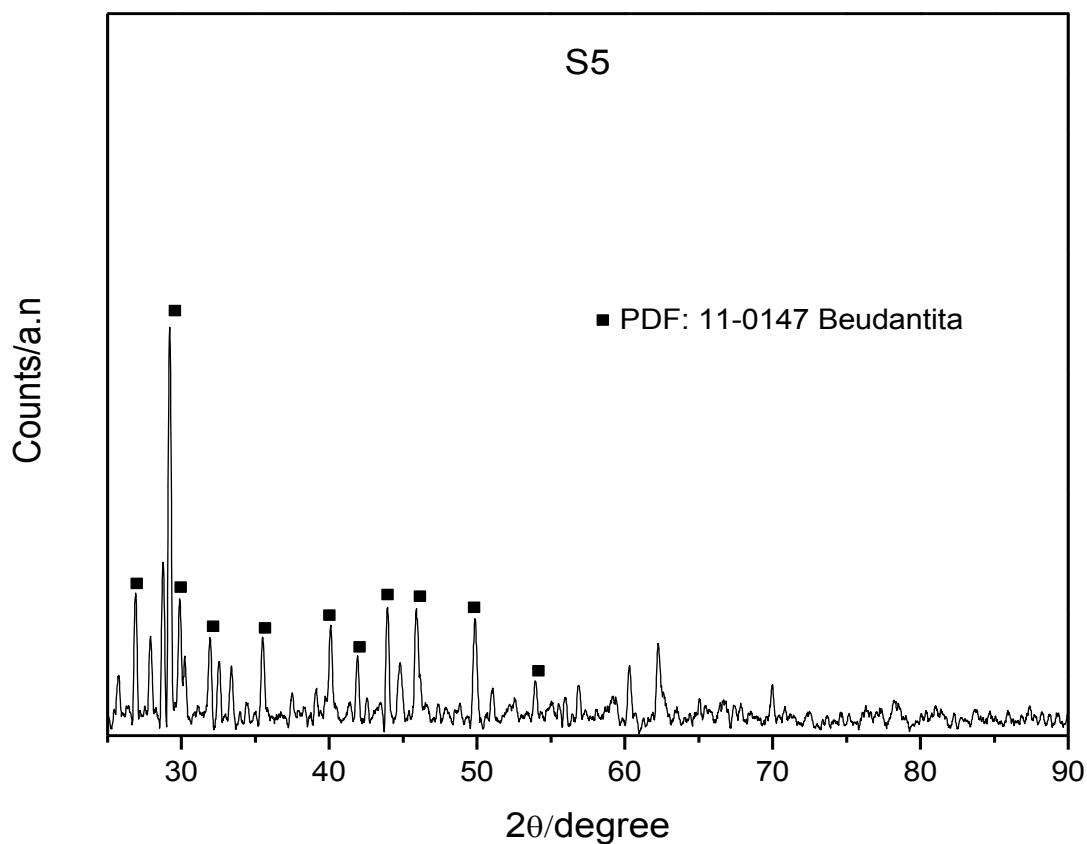
**Figura 6.** Difractograma de la síntesis S3 comparada con la ficha PDF de la Escorodita (05-021).

El difractograma de la figura 7 de la síntesis S4, al compararse con la base de datos, nos indica que el producto formado de acuerdo a la ficha PDF (30-1230) corresponde a una Natrojarosita, como la que se obtuvo en la síntesis S1, siendo que las condiciones de formación de las síntesis S1 y S4 fueron distintas, como se indicó en la tabla III. De igual manera se corrobora, mediante los análisis por Espectroscopía de plasma de acoplamiento inducido, la presencia de sodio (Na).



**Figura7.** Difractograma de la síntesis S4 comparada con la ficha PDF de la Natrojarosita (30-1230).

El difractograma de la síntesis S5, al compararse con la base de datos, nos indica que la ficha PDF (11-0-147) es la que mejor indexa de acuerdo a los picos más intensos y corresponde a la estructura de la Beudantita, como se muestra en la figura 8. Corroborando los análisis por dicromatometría, gravimetría y Espectroscopía de plasma de acoplamiento inducido, indican que el producto obtenido en las condiciones experimentales propuestas es una Beudantita, y es el compuesto que tratamos de sintetizar a lo largo de la experimentación.



**Figura 8.** Difractograma de la síntesis S5 comparada con la ficha PDF de la Beudantita (11-0-147).

#### 6.1.4 Espectrometría de absorción atómica (EAA).

La síntesis S5 nombrada beudantita sintética fue caracterizada mediante espectrometría de absorción atómica, empleando un equipo Perkin Elmer-Analyst 200, para cuantificar los elementos metálicos como el plomo (Pb) y arsénico (As) y poder determinar la fórmula experimental de acuerdo a toda la caracterización realizada. Los resultados del análisis se muestran en la tabla VIII.

**Tabla VIII.** Determinación de plomo (Pb) y arsénico (As) mediante EAA.

<b>Espectrometría de absorción atómica</b>		
<b>Muestra</b>	<b>As %</b>	<b>Pb %</b>
1	1.76	12.94
2	1.73	13.06
3	1.74	13.03
<b>Promedio</b>	1.75	13.01

### 6.1.5 Determinación de la fórmula experimental de la Beudantita sintética.

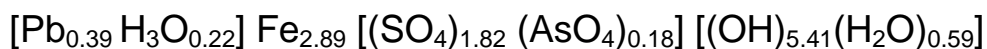
En base a los análisis químicos realizados para determinar los elementos y compuestos que forman la estructura química de la Beudantita y a su fórmula teórica, es posible encontrar la fórmula experimental. En la tabla IX se muestran los porcentajes de los elementos y compuestos obtenidos mediante distintas técnicas. Para el caso arseniato ( $\text{AsO}_4$ ), el cual se determinó de forma elemental como arsénico, se realizó una estequiometría para cuantificarlo como arseniato. Para el caso del contenido de  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ , fue obtenido por diferencia.

**Tabla IX.** Porcentaje elemental y por compuestos de la Beudantita sintetizada por diferentes técnicas.

<b>Forma iónica</b>	<b>Composición determinada %</b>	<b>Técnica de análisis</b>
$\text{Fe}^{3+}$	26.28	Dicromatometría
$\text{SO}_4^{2-}$	33.76	Gravimetría
* $\text{As}^{5+}$	1.75	EAA
$\text{AsO}_4^{3-}$	3.24	Estequiometría
$\text{Pb}^{2+}$	13.01	EAA
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	23.71	Diferencia

\*el arsénico no se suma, solo el arsenato.

De acuerdo a un balance estequiométrico la fórmula obtenida es:



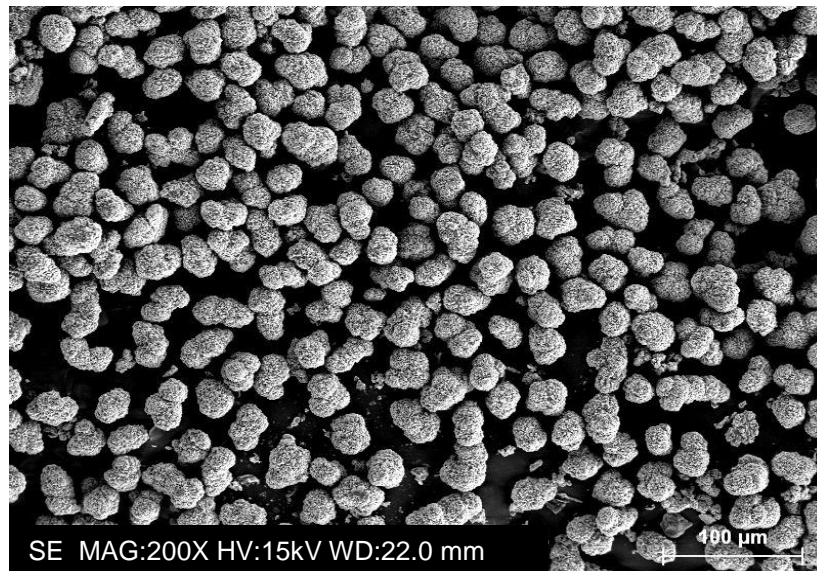
La Beudantita así obtenida tiene una densidad experimental de **3.03 g/cm<sup>3</sup>**, la cual fue determinada mediante un picnómetro con un líquido (agua) de densidad conocida.

#### **6.1.6 Microscopia electrónica de barrido (MEB).**

Se empleó un un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío, marca JEOL modelo JSM- 5900LV con un alcance de 500,000 magnificaciones, tamaño in situ (spot size) de 10<sup>-2</sup> a 10<sup>-5</sup> amp, aceleración de voltaje de 30 kV, equipado con un detector de energía retrodispersiva de rayos X (EDS) marca OXFORD, donde fue observada la morfología, el hábito cristalino y distribución de las partículas de la Beudantita sintética.

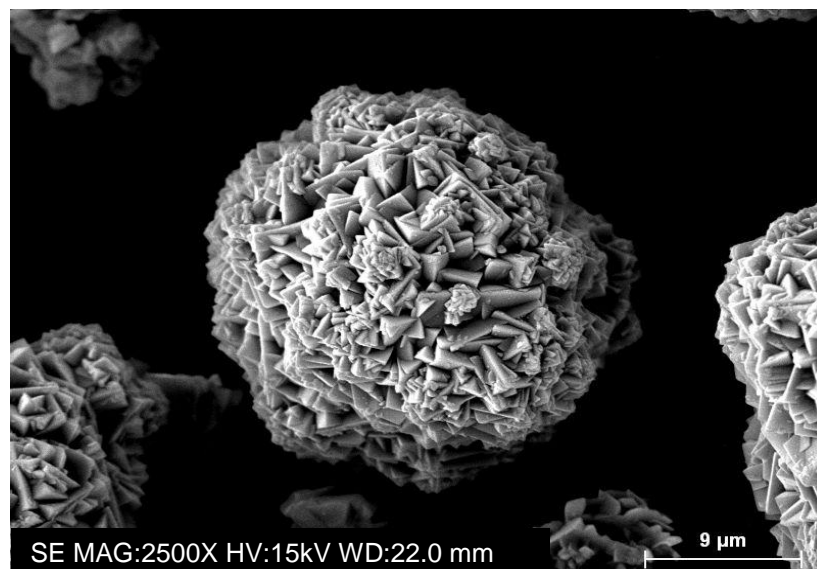
La figura 9 presenta una imagen general obtenida mediante MEB, la cual muestra una distribución de partículas uniformes de la Beudantita sintética, donde los tamaños de las partículas son de alrededor de 25 a 40 μm, apreciablemente de formas semiesféricas.





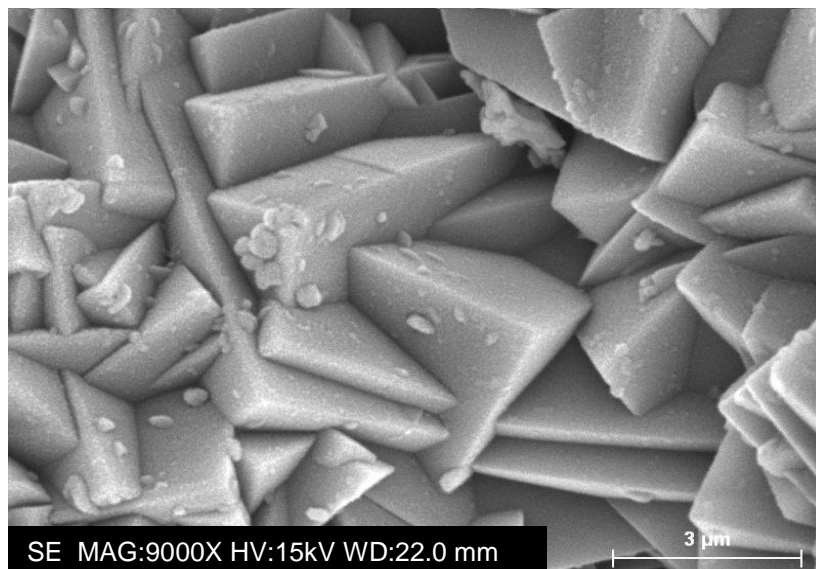
**Figura 9.** Imagen general de distribución de tamaños de partícula de la Beudantita sintetizada.

En la figura 10 se muestra una imagen a semidetalle de una partícula de Beudantita sintética, donde podemos observar y confirmar la forma semiesférica de la partícula, de alrededor de 30  $\mu\text{m}$  de diámetro, conformada por microcristales.



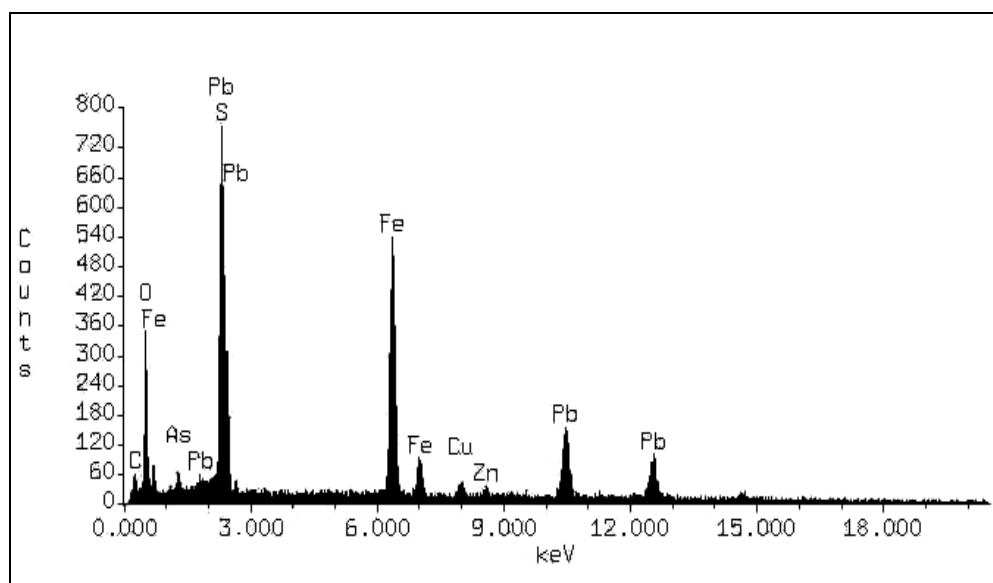
**Figura 10.** Imagen a semidetalle de una partícula de Beudantita sintetizada, de forma semiesférica.

La imagen a detalle de una partícula de Beudantita sintetizada se muestra en la figura 11, donde se observa que cada una de las partículas se encuentra constituida por cristales romboédricos enlazados entre sí.



**Figura 11.** Imagen a detalle de una partícula de Beudantita conformada por cristales romboédricos.

La formación del espectro por dispersión de energías de rayos X, representado por el histograma de la figura 12, muestra la distribución de los elementos químicos presentes en la Beudantita sintética, lo cual concuerda con los resultados de análisis químicos y la difracción de rayos X previamente presentados.



**Figura 12.** Espectro de Dispersión de Energías de rayos X (EDS) de la Beudantita sintética.

Los elementos Cu, Zn y C, presentes en el histograma, corresponden al portamuestras y a la cinta de grafito, donde fue colocada la Beudantita sintética para su análisis en el MEB.

## 6.2 Naturaleza de la reacción de descomposición de la Beudantita.

La naturaleza de la reacción de la Beudantita sintética consistió en descomponer el producto obtenido en medio alcalino, en este caso NaOH. La reacción de descomposición fue monitoreada en distintos intervalos de tiempo, con la finalidad de establecer el modelo cinético que mejor se ajuste a la descomposición y determinar la etapa controlante que describe el proceso de descomposición.

### 6.2.1 Modelo de núcleo sin reaccionar.

La descomposición de la Beudantita sintética se llevó a cabo en una solución alcalina de NaOH 0.05M a un pH de 12.70 a 30°C, con agitación mecánica (600 rpm), empleando 0.1 g de Beudantita sintética de un tamaño constante de 38  $\mu\text{m}$ .<sup>(61,62,63)</sup> La cual fue analizada a diferentes tiempos de reacción, a través de la presencia del ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) en la solución, indicando el tiempo de descomposición parcial y total del compuesto. Así mismo mediante la microscopía electrónica de barrido pudo observarse una partícula de Beudantita parcialmente descompuesta a 55 min de reacción la cual corresponde a la figura 12, donde se puede observar una partícula de forma irregular, derivado del proceso de pulido para el desbaste y la topografía irregular de la partícula. Sin embargo, se puede apreciar la formación de una capa de subproducto sólido (halo de cenizas), en el contorno de la partícula y algunas partes dentro de ella, identificadas con la letra **A**, lo cual corresponde al subproducto de la reacción descomposición que procede de fuera hacia dentro, indicando el modelo de núcleo sin reaccionar, a pesar de que la partícula no mantiene su forma original (semiesférica).

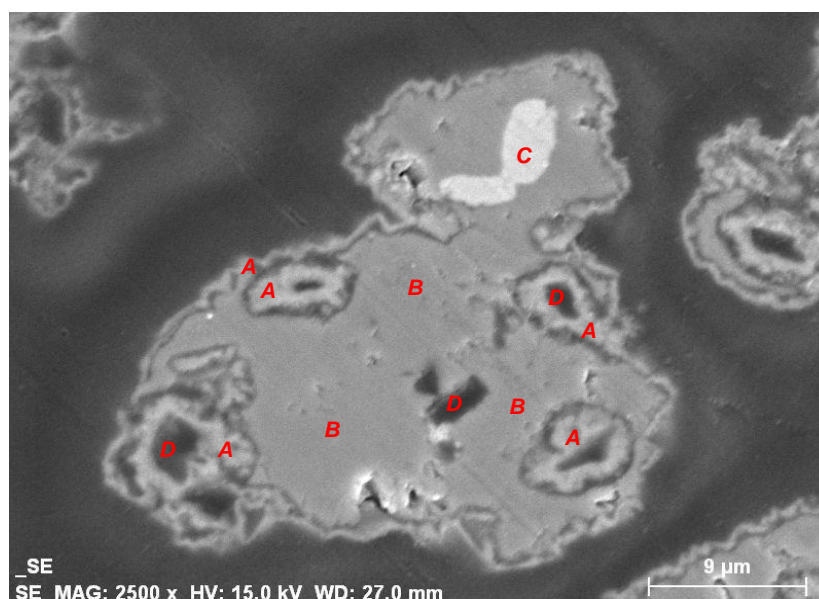
Se realizaron análisis de espectroscopia de dispersión de energías de rayos X, a las áreas identificadas con las letras **A**, **B**, **C** y **D** de la figura 13. El histograma de la figura 13A corresponde a la misma fase identificada con la letra **A**, donde los picos con mayor intensidad corresponden a los elementos Fe y Pb, los que nos indican que el halo de cenizas que se formó como subproducto de la descomposición, está compuesto por Fe y Pb, y por lo consiguiente los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$  difunden hacia la solución a través de la capa de cenizas. Cabe señalar que la presencia de los elementos carbono (C), cobre (Cu) y zinc (Zn), en los histogramas corresponde a la resina empleada donde fue montado el producto de la descomposición parcial de la Beudantita, al recubrimiento empleado en la preparación de la muestra para analizar por MEB y EDS, y al portamuestra empleado.

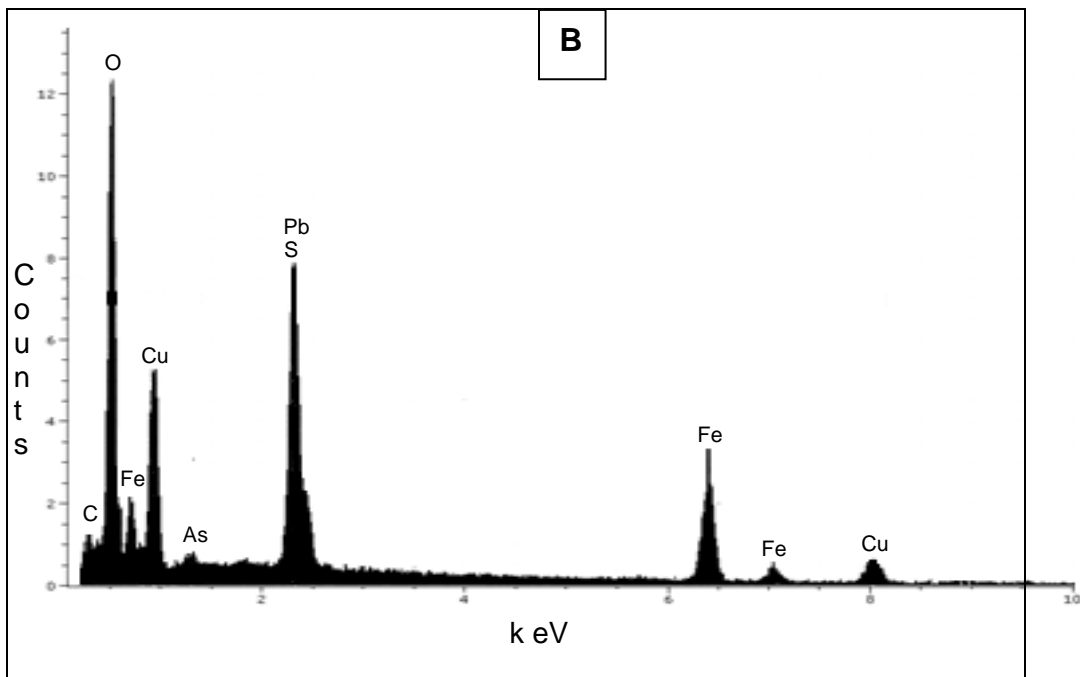
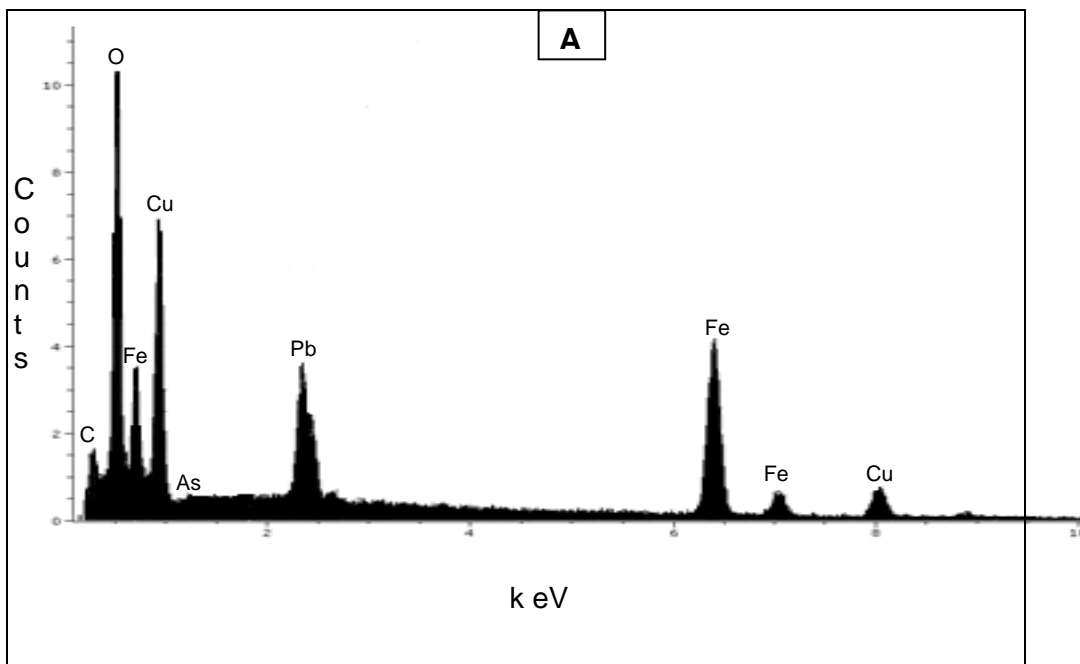
El histograma de la figura 13B, corresponde a la misma fase identificada con la letra B, donde se observa la presencia de los elementos Fe, Pb, S y As, lo

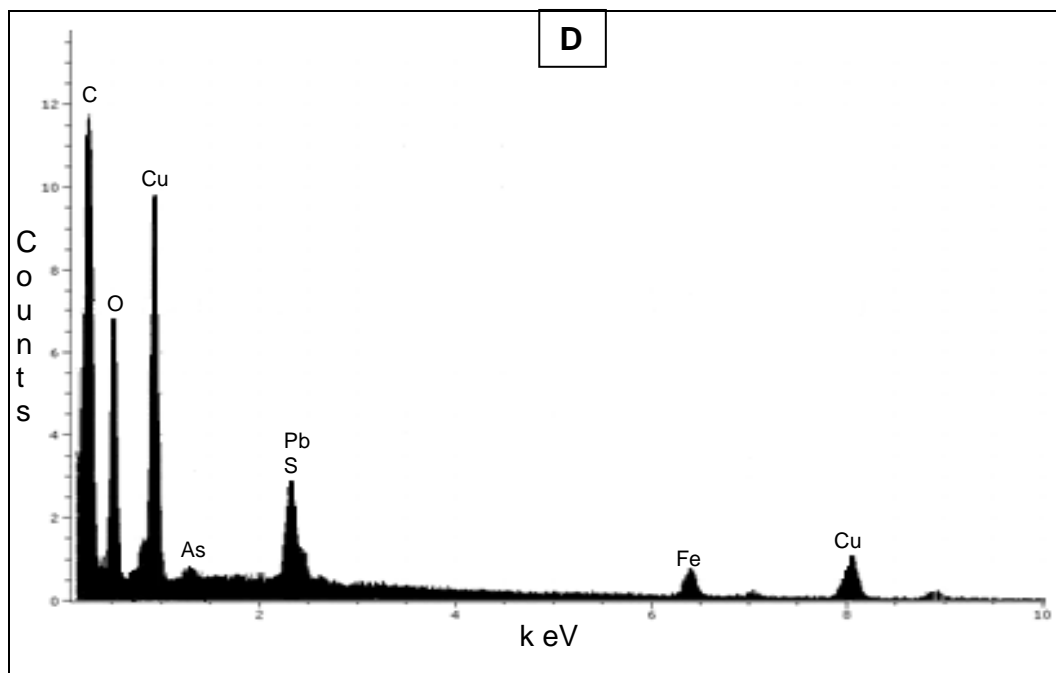
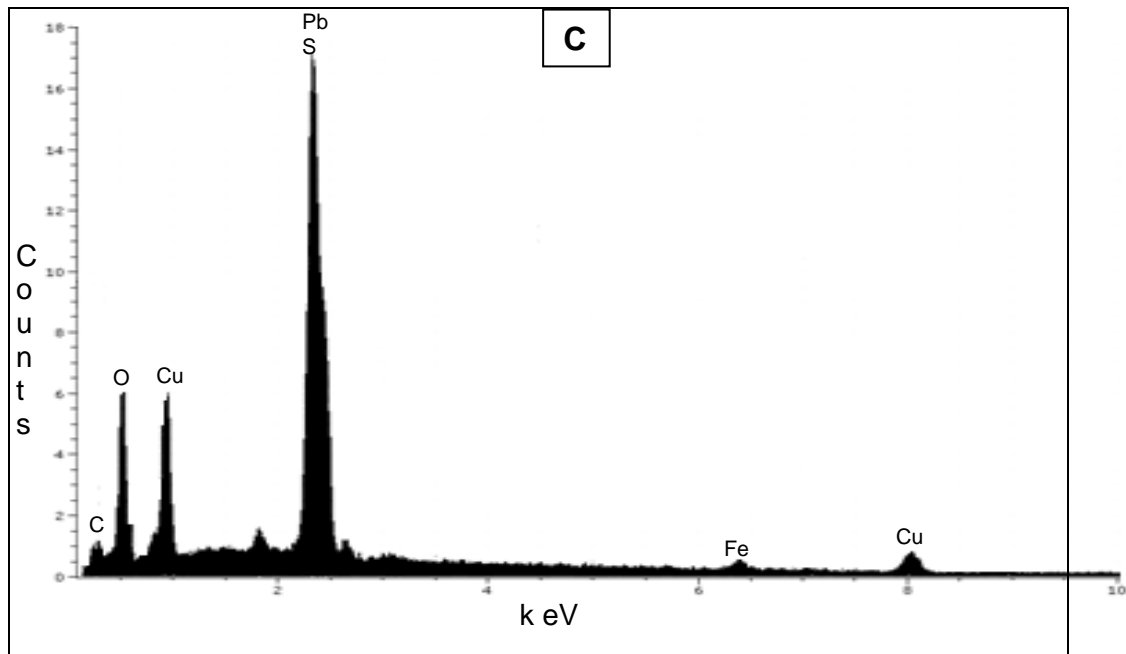
que nos indica que no ha reaccionado, por lo que se considera como el núcleo sin reaccionar. Lo anterior se puede corroborar comparando el histograma realizado a la Beudantita sintética de la figura 12, el cual presenta los mismos picos característicos con intensidades muy similares.

Dentro la fase anterior o del núcleo sin reaccionar se observa otra fase diferente, indicada con la letra C, que casi todas las partículas que se observaron lo presentan, el histograma correspondiente a esta fase se muestran en la figura 13C, indicando la presencia del elemento Pb en su mayor proporción de acuerdo a la intensidad de los picos con respecto a los demás elementos, lo que sugiere varias hipótesis que determine la presencia de este compuesto; una de ellas es que durante el proceso de formación de la Beudantita sintética, al mismo tiempo se forme un compuesto amorfo de plomo el cual se adhiere a las partículas de Beudantita y quede encapsulado dentro de la partícula, la otra hipótesis sugiere que el compuesto de plomo que se forma sea el precursor (la semilla) para la formación de las partículas de Beudantita. Lo cual sugiere un tema de investigación para un trabajo posterior, ya que no es el objetivo de este estudio.

Finalmente el histograma correspondiente a la figura 13D, se observa que el pico más intenso es del elemento carbono (C), lo que nos indica presencia de resina epóxica que se empleo en la fabricación de la probeta.







**Figura 13.** Imagen obtenida por MEB, de una partícula de Beudantita parcialmente descompuesta a 55 min de reacción en medio NaOH, pH 12.70 y 30° C. Y el análisis por EDS de las distintas fases presentes en la partícula.



Los resultados obtenidos por MEB y EDS a los diferentes fases que presento la partícula parcialmente descompuesta, determinaron el modelo cinético y los elementos presentes tanto en el núcleo como en el halo. Sabiendo que análisis por EDS es de tipo cualitativos y semicuantitativos, se realizaron una serie de experimentos que determinaron la cantidad presente de estos elementos en los subproductos (halo) y los que difundieron hacia la solución, a través de análisis de espectroscopia de absorción atómica y gravimetría, con lo cual se confirma los resultados mencionados.

El proceso consistió en montar 7 experimentos a las mismas condiciones mencionadas al principio de este apartado, a diferentes tiempos de descomposición como se muestra en tabla X. En los primeros 6 experimentos se adiciono ácido clorhídrico (HCl) hasta alcanzar a un pH de entre 5 y 6, con la objetivo de detener la reacción de descomposición al tiempo específico y evitar disolver el solido, para el caso del ultimo experimento (120 min) no se le adicionó HCl porque de acuerdo a estudios previos a este tiempo ya se llevo acabo el total de la descomposición. El producto sólido de cada reacción fue analizado por EAA, donde se determinó la cantidad presente Fe, Pb y As a cada uno tiempos especificados. Las soluciones de la descomposición fueron analizadas mediante análisis de gravimetría donde se determinó la cantidad presente de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  disueltos.

Los resultados se muestran en la tabla X, donde se observa que los porcentajes de presencia del elemento Fe como el Pb en el solido no disminuyen conforme aumentan los tiempos de descomposición si no al contrario se incrementan, lo que significa que el subproducto (capa de cenizas) de la descomposición esta formada por estos elementos. En cambio el elemento As en el solido va disminuyendo conforme el tiempo de descomposición aumenta, indicando que este se disuelve por completo hacia la solución cuando alcanza los 120 min de descomposición. Del mismo modo los análisis por gravimetría muestran que conforme avanza la reacción, los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  en la solución



aumentan, hasta alcanzar el porcentaje de disolución igual al que presenta la Beudantita sintética.

Los resultados obtenidos mediante los tiempos de descomposición, confirman los análisis por EDS anteriormente mencionados, asimismo nos indican las cantidades presentes de los elementos Fe y Pb en los subproductos sólidos de la descomposición y los que se liberan en su totalidad hacia la solución como el  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

**Tabla X.** Porcentaje de Fe, Pb, As y  $\text{SO}_4^{2-}$  a diferentes tiempos de reacción de descomposición (0.1 g de Beudantita sintética, 38  $\mu\text{m}$ , en NaOH 0.05 M, 30°C y 600 rpm).

	Método de análisis			
	EAA			Gravimetría
Tiempo de descomposición (min)	% $\text{Fe}^{3+}$ (sólido)	% $\text{Pb}^{2+}$ (sólido)	% $\text{As}^{5+}$ (sólido)	% $\text{SO}_4^{2-}$ (solución)
0	26.28	13.01	1.75	0.0
10	29.26	17.21	1.30	2.5
20	30.23	17.91	1.29	3.14
40	33.33	19.45	1.19	4.60
55	34.52	20.14	0.80	13.8
70	39.10	21.33	0.40	20.84
80	40.22	21.71	0.21	26.9
120	41.18	23.23	0.00	33.27

### 6.2.2 Etapa controlante.

El seguimiento de la velocidad de la reacción, se llevó a cabo a través del del ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) en la solución, como se observa en la tabla X. por lo tanto este anión difunde del sólido hacia el seno del líquido, cuya concentración, se va incrementando conforme la reacción avanza hasta la descomposición total de la Beudantita. El método de análisis empleado para el seguimiento del proceso a través del azufre fue mediante turbidimetría como sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ).

El proceso consistió en llevar a cabo la reacción de descomposición empleando 0.1 g Beudantita sintética de un tamaño de partícula constante de 38  $\mu\text{m}$ , en una solución alcalina de NaOH 0.05M a un pH de 12.74 a 30°C y agitación mecánica (600 rpm), donde se tomaron alícuotas de 10 mL a tiempos específicos desde el comienzo de la reacción hasta su terminación, las cuales se analizaron por turbidimetría, para determinar la concentración de sulfato disuelto a los distintos tiempos de reacción. Los resultados obtenidos se representan de forma porcentual para cada tiempo en la tabla XI; así mismo dentro esta tabla se colocan los datos que se obtuvieron en el apartado anterior para la determinación de sulfatos por el método de gravimetría.

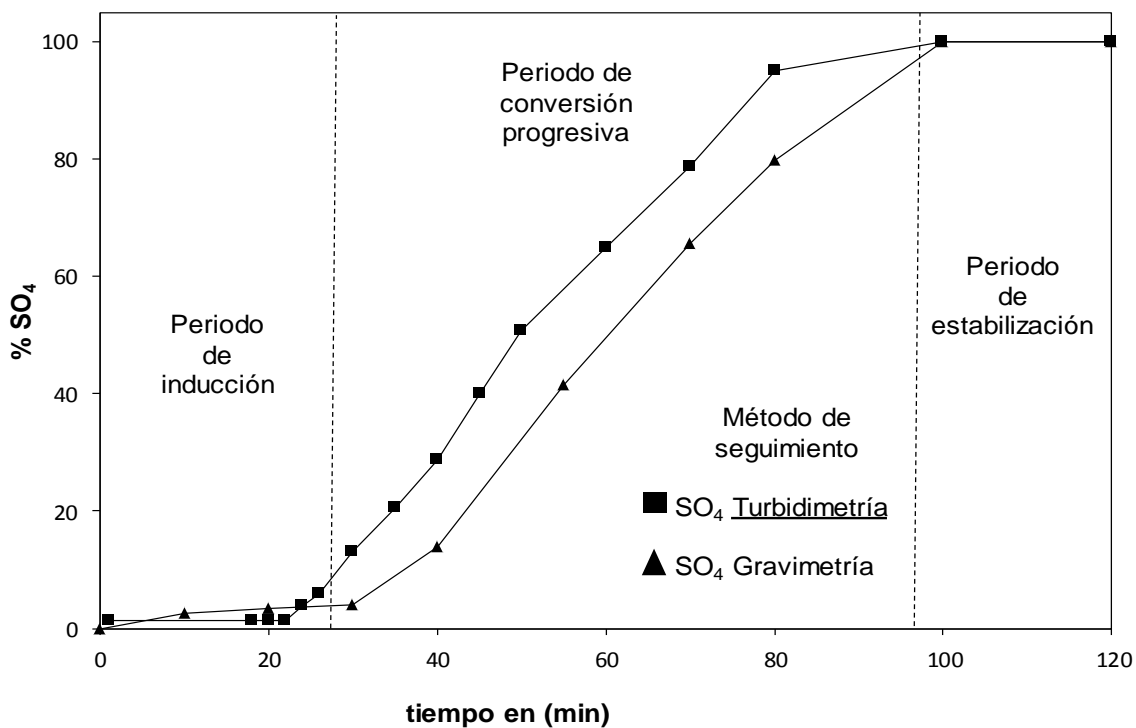
**Tabla XI.** Comparación de porcentajes de  $\text{SO}_4^{2-}$  a diferentes tiempos de reacción de descomposición, por turbidimetría y gravimetría.

Turbidimetría		Gravimetría	
t (min)	% $\text{SO}_4^{2-}$	t (min)	% $\text{SO}_4^{2-}$
0	0	0	0.0
1	1.31	10	7.51
18	1.31	20	9.44
20	1.31	40	13.82
22	1.31	55	41.48

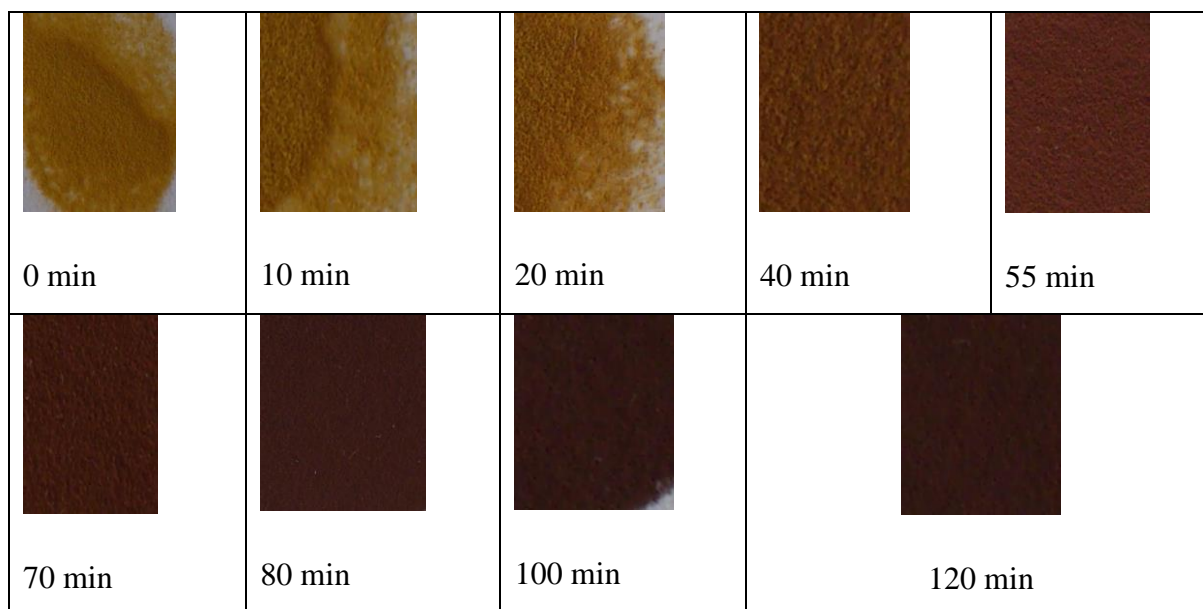
<b>24</b>	3.78	<b>70</b>	62.64
<b>26</b>	5.96	<b>80</b>	80.97
<b>30</b>	13.08	<b>120</b>	100
<b>35</b>	20.42		
<b>40</b>	28.70		
<b>45</b>	40.02		
<b>50</b>	50.72		
<b>60</b>	64.92		
<b>70</b>	78.79		
<b>80</b>	95.20		
<b>100</b>	100		
<b>120</b>	100		

Con los datos resultantes, se obtienen las curvas de descomposición para cada uno de los métodos empleados, como se observa en la gráfica de la figura 14. En ambos métodos se puede observar que siguen la misma tendencia y casi la misma pendiente, así mismo las curvas presentan un periodo de inducción, de conversión progresiva y un periodo de estabilidad alcanzado aproximadamente a los 100 min de transcurrida la reacción para ambos métodos. En este proceso descomposición y durante el periodo de inducción, las partículas de color amarillo mostaza no presentan cambio de color, solo una insignificante cantidad de iones sulfato, proveniente de los remanentes empleados en la síntesis de la Beudantita. El cambio de color nos indica el inicio del periodo de conversión progresiva, esto es que pasa de color amarillo mostaza a amarillo anaranjado y con forme transcurre la reacción continua cambiando de color hasta una tonalidad de marrón muy oscura; al mismo tiempo se observa un incremento progresivo de los iones sulfato en la solución hasta permanecer constante, indicativo el inicio de la zona de estabilización la cual es indicativa de que la reacción a concluido. Lo anterior se

puede observar en la figura 15, donde se presentan imágenes digitales de la Beudantita sintética, con respecto al cambio de color que sufre conforme transcurre la reacción de descomposición.

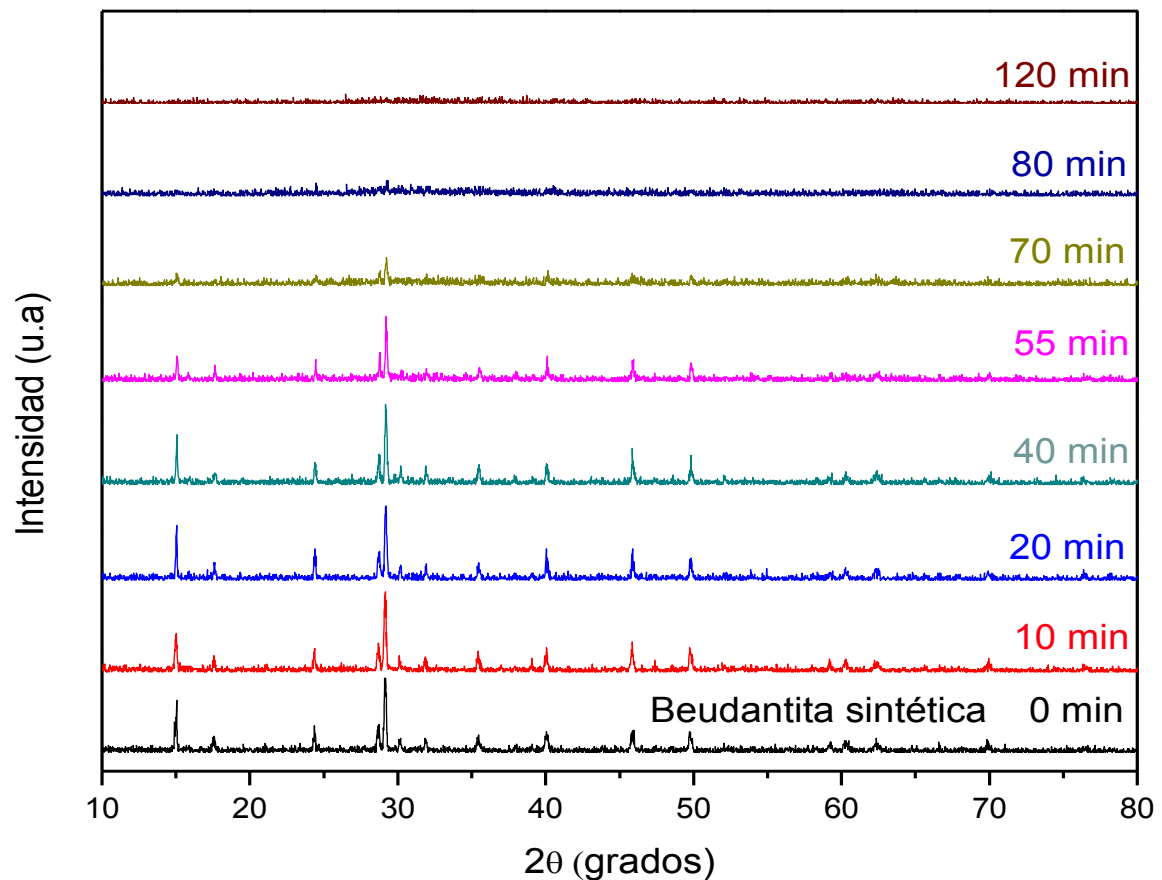


**Figura 14.** Curvas de descomposición en medio NaOH 0.05 M, 30 °C, 38  $\mu\text{m}$  de tamaño y 600 rpm, seguido mediante Turbidimetría y Gravimetría.



**Figura 15.** Imágenes digitales del cambio color de la Beudantita sintética a distintos tiempos de reacción de descomposición.

A los restos sólidos correspondientes a los diferentes tiempos de reacción de descomposición, pertenecientes a los datos de la tabla X, fueron analizados mediante difracción de rayos X, los difractogramas se presentan en la figura 16; donde se observa que las intensidades de reflexión de la Beudantita inicial disminuye paulatinamente conforme el tiempo de reacción aumenta, indicativo de que el subproducto sólido que se forma conforme el tiempo de reacción de descomposición transcurre, es un compuesto amorfo al no presentar fases cristalinas, tal y como se observan en los difractogramas.



**Figura 16.** Diffractogramas de la Beudantita sintética a distintos tiempos de reacción de descomposición en medio NaOH 0.05 M.

La velocidad de la reacción en un proceso heterogéneo, está determinado por las etapas controlantes, propiamente químicas o por el control de transporte. Si las etapas químicas del proceso son rápidas, la velocidad de reacción depende básicamente de la velocidad de transporte (control por transporte); pero si la velocidad de las etapas químicas es más lenta que la velocidad de transporte se tiene un control químico. En el modelo de núcleo sin reaccionar, las etapas pueden ser lentas; la difusión a través de la capa de cenizas o la reacción química en la interfase del núcleo sin reaccionar. Si la difusión a través de la capa de cenizas es lenta la ecuación cinética que describe el proceso puede expresarse de la siguiente manera:

$$f_1 = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = k_{exp}t \quad (9)$$

en cambio, si la velocidad de la reacción química es lenta con respecto a la velocidad de transporte, la expresión cinética resulta:

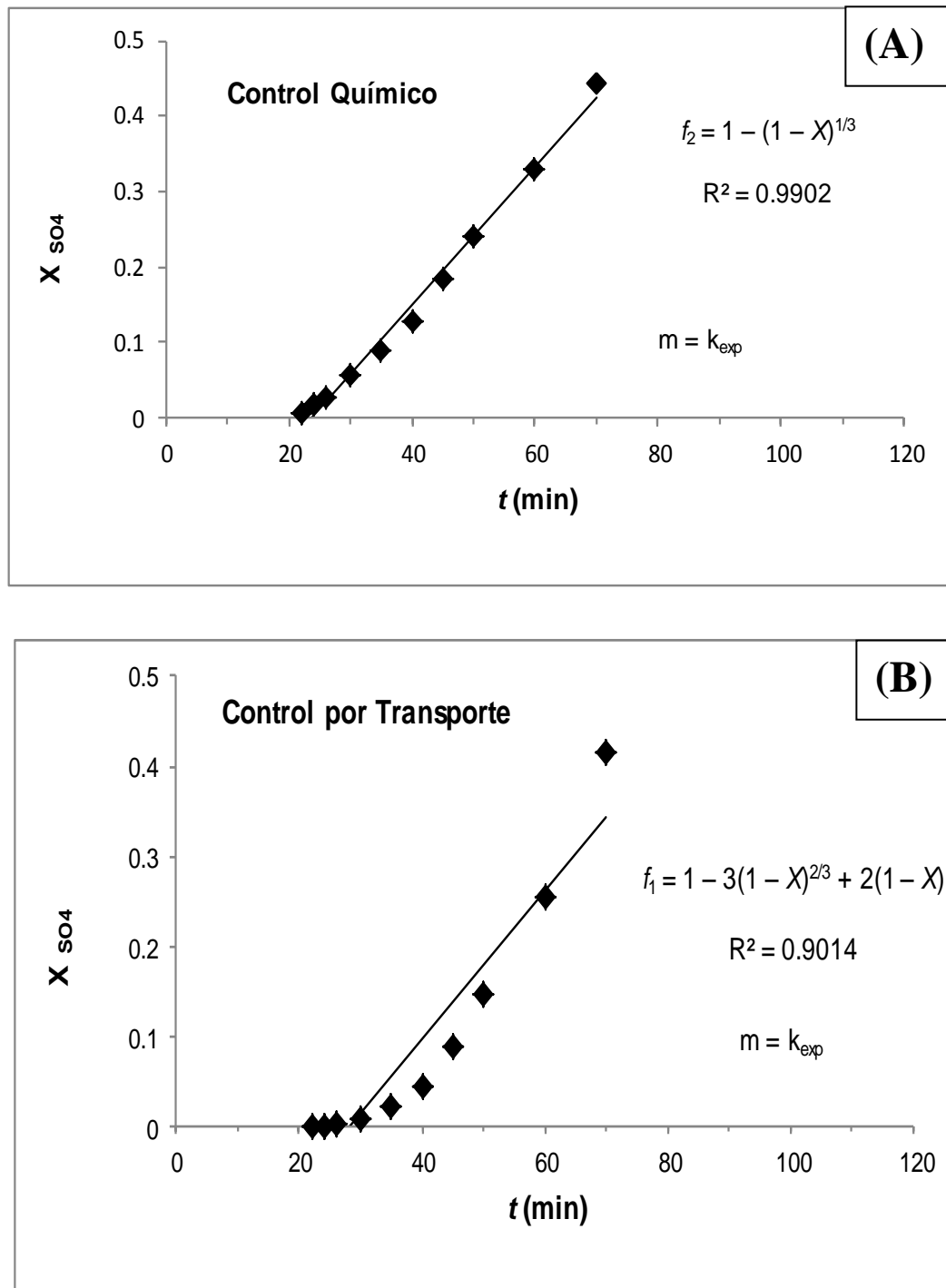
$$f_2 = 1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp}t \quad (10)$$

Para ambas ecuaciones,  $X$  es la fracción de Beudantita que ha reaccionado,  $k_{exp}$  es la constante experimental de velocidad y  $t$  es el tiempo de reacción. Una representación de  $f_1$  o  $f_2$  contra el tiempo debe ser lineal, la pendiente es  $k_{exp}$  y la intersección con el eje  $t$  es el tiempo de inducción ( $\theta$ ) que representa la duración del periodo de inducción. En la tabla XII se presentan los resultados obtenidos de la cinética de descomposición, donde la primera columna corresponde al tiempo de muestreo ( $t$ ), seguida de la fracción en peso de  $SO_4$  en la solución ( $X$ ) y en las últimas dos columnas se presentan los resultados obtenidos de la aplicación de las ecuaciones 5 y 6, con la que se elaboraron las graficas de la figuras 17, donde se observa que los puntos correspondientes al control químico se ajustan de mejor manera al comportamiento lineal, que los que se presentan en la gráfica de control por transporte, esto es evidente al observar el coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) que se obtuvieron. Lo anterior nos indica que para el modelo de núcleo sin reaccionar para el proceso de descomposición de la Beudantita en medio NaOH, la velocidad de la reacción después del periodo de inducción, esta determina por la etapa de control químico.

**Tabla XII.** Evaluación de las ecuaciones de control de velocidad del modelo de núcleo sin reaccionar en la reacción de descomposición en medio NaOH. Las letras negritas indican el periodo de conversión progresiva.

$t$ (min)	$X_{\text{SO}_4}$	Control Químico $1 - (1 - X_{\text{SO}_4})^{1/3}$	Control Difusivo $1 - 3(1 - X_{\text{SO}_4})^{2/3} + 2(1 - X_{\text{SO}_4})$
0	0	0	0
1	0.0131	0.00611173	0.0001116
18	0.0131	0.00598625	0.00010708
20	0.0131	0.0058608	0.00010264
<b>22</b>	<b>0.0131</b>	<b>0.00573538</b>	<b>0.00009831</b>
<b>24</b>	<b>0.0378</b>	<b>0.01636328</b>	<b>0.00079451</b>
<b>26</b>	<b>0.0596</b>	<b>0.02545908</b>	<b>0.00191149</b>
<b>30</b>	<b>0.1308</b>	<b>0.05633962</b>	<b>0.0091648</b>
<b>35</b>	<b>0.2042</b>	<b>0.08881518</b>	<b>0.02226324</b>
<b>40</b>	<b>0.287</b>	<b>0.12673793</b>	<b>0.04411605</b>
<b>45</b>	<b>0.4002</b>	<b>0.18290082</b>	<b>0.08812108</b>
<b>50</b>	<b>0.5072</b>	<b>0.24031618</b>	<b>0.14549819</b>
<b>60</b>	<b>0.6492</b>	<b>0.33083745</b>	<b>0.25593768</b>
<b>70</b>	<b>0.7879</b>	<b>0.44346748</b>	<b>0.41556257</b>
80	0.952	0.69989993	0.7838739
100	1	0.81473085	0.90974462
120	1	0.81473085	0.90974462





**Figura 17.** Aplicación de los modelos de control químico (A) y control por transporte (B), para la descomposición de la Beudantita sintética, en medio NaOH 0.05 M, 30 °C, 38  $\mu$ m de tamaño y 600 rpm.

## 7 CONCLUSIONES

Se logró cumplir con el objetivo general del presente trabajo de investigación, el cual fue obtener la Beudantita mediante síntesis bajo un amplio rango de condiciones experimentales propuestas para este trabajo y su estudio de la estabilidad del arsénico y del plomo en la estructura de la Beudantita a través de la reacción de descomposición en medio NaOH.

Lo anterior se consiguió de la siguiente forma:

- ❖ Se logró establecer las variables experimentales y reactivos, que permitieron encontrar las mejores condiciones de síntesis de la Beudantita, las cuales fueron las siguientes: 0.25 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0.02 M  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , 0.15 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 94°C, 600 rpm y 32 hrs.
- ❖ Se estableció la fórmula de la Beudantita sintética a través de la caracterización por técnicas analíticas, difracción de rayos X, espectrometría de plasma de inducción acoplado y espectrometría de absorción atómica. La fórmula aproximada de la Beudantita sintética es la siguiente:  
$$[\text{Pb}_{0.39} \text{H}_3\text{O}_{0.22}] \text{Fe}_{2.89} [(\text{SO}_4)_{1.82} (\text{AsO}_4)_{0.18}] [(\text{OH})_{5.41} (\text{H}_2\text{O})_{0.59}]$$
- ❖ Los productos de la síntesis de la Beudantita esta conformado por polvos sólidos de forma semiesférica, constituida por cristales de tipo romboédrico, con textura dendrítica de acuerdo a los resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido y de un tamaño mayoritario de 38  $\mu\text{m}$ .
- ❖ Se realizó el estudio de la naturaleza de la reacción de la descomposición de la Beudantita en medio NaOH, la cual mediante MEB en conjunción con

EDS se pudo observar que la reacción de descomposición de las partículas se lleva de afuera hacia dentro, la cual va formando un halo de cenizas de los subproductos de reacción (Fe y Pb), mientras que el azufre y el arsénico se liberan hacia la solución, confirmando los resultados anteriores mediante EAA y gravimetría. Con estos mismos resultados se determinó que el modelo cinético que representa la reacción de descomposición de la Beudantita sintética es el modelo de núcleo sin reaccionar.

- ❖ Con base a la caracterización de los iones sulfatos que se liberan hacia la solución en la descomposición alcalina de la Beudantita, a través de las técnicas de turbidimetría y gravimetría, nos indican que la descomposición de la Beudantita en medio NaOH presenta un periodo inducción, un periodo de conversión progresiva y un periodo de estabilidad. Durante el periodo de inducción no hay liberación de iones sulfatos hacia la solución y por lo tanto no hay formación de subproductos sólidos de acuerdo a los resultados de DRX. Para el periodo de conversión progresiva es evidenciado por la liberación de los iones sulfatos hacia la solución de forma paulatina y la formación de sólidos amorfos (no presenta fases cristalinas), de acuerdo a los resultados de DRX. Posteriormente el periodo de estabilidad nos indica que la reacción de descomposición a terminado, debido a que ya no hay cambios en la concentración de iones sulfatos en la solución y la presencia solamente de sólidos amorfos de acuerdo a los resultados obtenidos por DRX.
  
- ❖ Se determinó la etapa controlante que gobierna la velocidad de la reacción, a través de la presencia de los iones sulfato en la solución, mediante las técnicas de turbidimetría y gravimetría, a través de los modelos cinéticos de control químico y control difusivo , obteniendo valores del coeficiente de correlación lineal de 0.9902 y 0.9014 para cada caso, indicando que para el modelo de núcleo sin reaccionar para el proceso de descomposición de la Beudantita en medio NaOH, la velocidad de la reacción después del periodo de inducción, esta determida por la etapa de control químico.

- ❖ En base a los análisis y caracterización realizado por EDS y EAA a los productos sólidos y líquidos de la descomposición alcalina de la Beudantita sintética a las condiciones establecidas en este trabajo de investigación, se observo que elemento Pb no se libera hacia la solución con forme se lleva acabo el proceso de reacción, sino que queda retenido en un solido amorfo producto de la descomposición. En cambio el elemento As se libera hacia el líquido como arsenato al no quedar retenido en el producto sólido resultante, indicando que a las condiciones experimentales establecidas en éste trabajo para la reacción de descomposición de la Beudantita el arsénico no queda inertizado.

## 8 ANEXOS

### 8.1 Técnicas de análisis.

A continuación se hace mención de las distintas técnicas empleadas en este trabajo de investigación, en la caracterización para la obtención de la Beudantita sintética y en los subproductos obtenidos de la reacción de descomposición.

#### 8.1.1 Determinación de sulfatos por Gravimetría, como sulfato de bario.

Se pesa un gramo del producto sintetizado y se ataca con una solución de ácido clorhídrico 1:1 con agua destilada (20 mL), se calienta a ebullición y se filtra si quedan residuos sólidos. A la solución caliente se le agrega 12 mL gota a gota de cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  al 10%). Se forma un precipitado de color blanco el cual se deja en reposo por 2 min y se le vuelve agregar unas gotas de cloruro de bario para comprobar que ha reaccionado todo el sulfato. Si ya no existe formación de más precipitado, se calienta por 2 horas sin que llegue a ebullición, el volumen de la solución no debe disminuir en por lo menos 50 mL. Nuevamente se investiga la presencia del ion sulfato con unas gotas de cloruro de bario, si no se forma precipitado la solución puede filtrarse y lavarse con una solución de ácido clorhídrico 1:50 con agua destilada unas 10 veces. Se emplea papel filtro cuantitativo (libre de cenizas). Se emplea un crisol de porcelana de paredes, el cual previamente se coloca en un horno tipo mufla a una temperatura 600 °C por 30 min, después se deja enfriar en un desecador y se pesa. El papel filtro con el sólido se dobla y se coloca en el crisol y nuevamente se coloca en el horno tipo mufla a una temperatura aproximada a los 800 °C al rojo sombra por 30 min, después de este tiempo se retira y se coloca en el desecador para que se enfríe. Una vez frío el crisol se pesa y se calcula el % de  $\text{SO}_4^{2-}$  presente en la muestra inicial. La relación entre el  $\text{SO}_4^{2-}/\text{BaSO}_4$  es  $96.066/233.426=0.4155$  (factor de

conversión). Y se determina el %SO<sub>4</sub> mediante la siguiente relación: *Factor x*  
 $P_{BaSO_4} \times 100 = \% SO_4$ .<sup>(64)</sup>

### 8.1.2 Determinación de hierro por dicromatometría.

Se pesa un gramo del producto sintetizado y se ataca con una solución de ácido clorhídrico (HCl) 1:1 con agua destilada (20 mL), se calienta suavemente hasta que desaparezca la coloración rojiza de los residuos. La solución se filtra en un matraz aforado de 100 mL y se lavan los residuos con ácido clorhídrico al 5% (50 mL) y se afora con agua desionizada. Se toma una muestra de 25 mL de la solución aforada en un vaso de pp de 100 mL y se calienta a ebullición, se toma la solución caliente y se le añade gota a gota solución de cloruro estañoso (15 g de cloruro estañosocristalizado SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, en 50 mL HCl concentrado y aforar a 100 mL con agua destilada), hasta que la solución se clarifique, agregar dos gotas más de cloruro estañoso. Inmediatamente se lleva a un re-cristalizador, para enfriar rápidamente y se le agrega 10 mL de una solución de cloruro de mercuríco (5 g de cloruro mercuríco a 100 mL de agua destilada con una gota de HCl), la solución toma un color blanco sedoso. En seguida se le agrega a la solución 10 mL de una solución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1:1 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 mL) y 10 gotas de indicador de difenilaminosulfato de sodio, la cual toma un color azul-violeta. Por último la solución se titula con dicromato de sodio 0.1 N (se emplea una bureta volumétrica), hasta que desaparezca la coloración azul-violeta permanente. Se realizan los cálculos pertinentes considerando la relación entre el dicromato de sodio y el hierro es: 1 mL de Na<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub> equivalen a 0.005584 g de Fe y el factor de dilución de 4.<sup>(64)</sup>

### **8.1.3 Espectroscopia de absorción atómica.**

Esta técnica se basa en la medición de la radiación absorbida por los átomos libres en su estado fundamental. En este proceso el átomo pasa desde un estado energético inferior a otro superior, para que este suceda es necesario suministrar energía de una longitud de onda específica del elemento al cual se quiere excitar. La fuente de radiación proviene de una lámpara que contiene un cátodo del elemento que se pretende analizar. El cátodo emite las radiaciones típicas de ese elemento, al hacer incidir esta radiación a través de la muestra, los átomos absorben parte de la energía emitida. La diferencia entre la energía incidente y la transmitida se almacena en un detector, permitiendo realizar una determinación cuantitativa del elemento. El sistema de generación de átomos en estado fundamental de la muestra consiste de un nebulizador que transporta la muestra a un sistema energético, llama, donde se suministra a las moléculas la energía necesaria para romper los enlaces y obtener átomos en estado fundamental. Para realizar la cuantificación de un elemento ha que tener en cuenta que se debe analizar un blanco entre las lecturas de la muestra y el patrón para comprobar la estabilidad de la línea base. Para el presente trabajo se utilizó un equipo Perkin Elmer-Analyst 200, donde se cuantificaron los elementos As, Pb y Fe.

### **8.1.4 Espectroscopia de plasma de acoplamiento inducido.**

Mediante esta técnica es posible determinar de forma cuantitativa la mayor parte de los elementos de la tabla periódica a niveles de trazas y ultratrazas, de muestras en disolución acuosa. Donde la muestra es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador, la cual es transformada en aerosol a través de la acción de gas argón y conducido a la zona de ionización; donde un plasma es generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el

interior del plasma se puede llegar alcanzar temperaturas de hasta 8000 K, ha estas condiciones los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados y al volver a su estado fundamental los iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud de onda y de ahí al detector que mide la intensidad de cada una de las radiaciones, relacionando esta con la concentración de cada elemento en la muestra. Para el presente trabajo se utilizó un equipo Perkin Elmer-Optima 3000-XL, donde se cuantificaron los elementos As, Pb, Fe, Na y K.

#### **8.1.5 Método Turbidimétrico.**

Esta técnica se emplea para determinar ion sulfato en solución. De forma fundamental el método consiste en precipitar el ion sulfato de la solución con cloruro de bario, en un medio ácido (HCl), formando cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. La absorción espectral de la suspensión de sulfato de bario se mide con un fotómetro de transmisión. La concentración del ion sulfato se determina por comparación de la lectura con una curva patrón.

La técnica empleada para este trabajo consistió en colocar 10 mL de la muestra líquida en un vaso de precipitado, el cual se coloca en agitación magnética entre 250-300 rpm, enseguida se le agrega 0.5 mL de reactivo acondicionador (5ml de glicerol con una solución de 30 mL ácido clorhídrico concentrado con 300 mL de agua destilada, más 10 mL de alcohol etílico o isopropílico y 75 g de cloruro de sodio), después se le añade cantidad de cloruro de bario de forma sólida (cristales) y se mantiene en agitación por un minuto. Una vez transcurrido el tiempo, el vaso con la solución se deja reposar por 4 min, después parte la solución se verte en una celda absorción del espectrofotómetro y medir la turbiedad. Para determinar la cantidad de sulfatos a que tener en cuenta

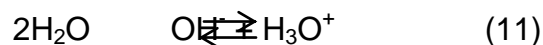


que primero se tuvo que correr un blanco y los patrones a las mismas condiciones descritas.<sup>(65)</sup>

Para este trabajo de tesis se empleo un equipo Espectrofotómetro de UV-Visible de la marca Perkin Elmer Lambda XLS, a una longitud de onda de 420 nm con una celda de cuarzo.

### 8.1.6 Cálculo de [OH<sup>-</sup>].

a) *Constante de ionización del agua (k<sub>w</sub>):* La auto-ionización del agua, conocida como autodisociación del agua, es la relación química en la que dos moléculas de agua reaccionan para producir un ion hidronio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) y un ion hidroxilo (OH<sup>-</sup>) de acuerdo a la siguiente reacción:



Como el agua se encuentra muy escasamente ionizada, las concentraciones iónicas serán pequeñas y sus factores de actividad se pueden tomar iguales a la unidad; el factor de actividad de las moléculas sin disociar, se puede tomar también como unidad, por lo tanto la expresión de la constante de equilibrio resulta ser:

$$k_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \text{constante} \quad (12)$$

Para reacciones en agua, soluciones acuosas diluidas o agua pura, la molaridad el agua es prácticamente constante, por consiguiente:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = k_w \quad (13)$$

La constante que resulta se denomina producto iónico del agua k<sub>w</sub>, en condiciones estándar de presión y temperatura, alrededor de 25 °C:

$$k_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (14)$$

El agua pura se ioniza en cantidades iguales de  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ , por lo que sus molaridades son iguales:  $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ . El producto iónico del agua varía con la temperatura, la tabla XIII se presentan los valores de  $K_w$  a diferentes temperaturas. <sup>(64)</sup>

**Tabla XIII.** Constantes de ionización del agua a distintas temperaturas.

T (°C)	-log $k_w$
0	14.938
5	14.727
10	14.528
15	14.340
20	14.163
25	13.995
30	13.836
35	13.685
40	13.542
45	13.405
50	13.275
55	13.152
60	13.034
65	12.921
70	12.814
80	12.613
90	12.428
100	12.265

*b) Constante del ion hidrógeno (pH):* El pH, esta definido como el logaritmo inverso de la concentración del ion hidrogeno, esta forma de expresar la concentración tiene la ventaja de que todos los estados de acidez y alcalinidad entre los que corresponden las soluciones molares (o normales) con respecto a

los iones hidrógeno u hidroxilo se pueden expresar por una serie de números positivos entre 0 y 14. El pH es definido por la expresión:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = \log 1/[\text{H}^+] \text{ o } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (15)$$

En una solución ácida la concentración de iones hidrogeno es mayor que la de los iones hidroxilo, mientras que en una solución alcalina, la concentración del ion hidroxilo es mayor que la concentración del ion hidrógeno. <sup>(64)</sup> Por lo consiguiente la concentración del ion hidroxilo se puede formular del modo siguiente:

$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-] = \log 1/[\text{OH}^-] \text{ o } [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \quad (16)$$

Si se expresa la ecuación (79) en la forma logarítmica obtenemos:

$$\text{Log}[\text{H}^+] + \text{log}[\text{OH}^-] = \text{log}k_w \quad (17)$$

Luego:

$$\text{pH} + \text{pOH} = k_w \quad (18)$$

Esta expresión se debe cumplir para todas las soluciones diluidas a cualquier temperatura según la tabla XIII.

---

## 9 REFERENCIAS

1. **Cortinas, C.** *Comunicación de riesgos para el manejo de sustancias peligrosas.* México : Instituto Nacional de Ecología, 2000.
2. Guías de Seguridad. [En línea] [Citado el: 04 de Abril de 2012.] file:///C:/Documents%20and%20Settings/davidrb/Escritorio/GuiasSeguridad/Gu.
3. **Yarto, M.** *Los efectos de la contaminación: el caso de las sustancias tóxicas persistentes.* México : Instituto Nacional de Ecología, 2004.
4. **Duffus, J.** *Heavy metals. A meaningless term.* s.l. : Pure Appl. Chem., 2002.
5. **Zevenhoven, R.** *Control of pollutant in flue gases and fuel gases.* s.l. : SWEPC-MU-EX, 2001.
6. *Arsenic content in hair of people exposed to natural arsenic polluted groundwater at Zimapan, Mexico.* **Armenta, M.A., Rodríguez, R. y Cruz, O.** 1997, Environmental Contam. Toxicol., págs. 583-589.
7. *Influencia de los minerales de los jales en la bioaccesibilidad de arsénico, plomo, zinc y cadmio en el distrito minero Zimapan, México.* **Tovar, R., Hernández, J. y Fernández, M.** 2012, Rev. Int.Contam. Amb., págs. 203-218.

- 
8. ATSDR Plomo 7439-92-1. [En línea] 2007. [Citado el: 05 de Diciembre de 2012.] <http://www.atsdr.cdc.gov/es/>.
9. **Sutherland, C., y otros.** *Lead in ullman's, Encyclopedia of industrial chemistry.* Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
10. **Osorio, L.** Introducción a la toxicología ambiental. [aut. libro] F. Badillo y L. Osorio. *Introducción a la Toxicología Ambiental.* México : Instituto nacional de investigaciones sobre recursos bióticos de Metepec, 1997, págs. 177-196.
11. **Badillo, F.** Introducción a la toxicología ambiental. [aut. libro] F. Badillo y L. Osorio. *Introducción a la toxicología ambiental.* México : Instituto nacional de investigaciones sobre recursos bióticos de Metepec, 1985, págs. 165-181.
12. **Corey, O.** *Plomo.* México : Metepec, 1989.
13. UNIPLOM. El plomo, hechos y realidades. [En línea] [Citado el: 23 de Marzo de 2013.] [www.uniplom.es/elplomo-p.htm](http://www.uniplom.es/elplomo-p.htm)..
14. INE. Aspectos relevantes sobre el plomo. [En línea] [Citado el: 22 de Abril de 2013.] [www.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/314/aspectosrelevantes.html](http://www.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/314/aspectosrelevantes.html).
15. *Global approach to reducing lead exposure and poisoning.* **Meyer, P., Brown, M. y Falf, H.** 2008, Mutation research, págs. 166-175.

---

16. **S.O.S-E.P.S.** Protocolo clínico administrativo para el tratamiento de intoxicación por plomo. *Dependencia técnica. Medicina del trabajo*. [En línea] [Citado el: 25 de Abril de 2013.] <https://www.sos.com.co//protocolos%20Enfermedad/7-IntoxicaciónPlomo>.

17. *Prenatal and postnatal effects of low level lead exposure*. **Mushak, P., y otros.** 1989, Environmental Research, págs. 11-36.

18. **Instituto Nacional de la Salud Pública** . *Intoxicación por plomo: de la detección a la prevención primaria*. México : s.n., 1995.

19. *The effects of lead exposure on urban children*. **Smith, M., y otros.** 1983, Med. Child. Neurol., págs. 1-54.

20. *How lead exposure relates to temporal changes in IQ, violent crime and unwed pregnancy*. **Nevin, R.** 2000, Environmental Research, págs. 1-22.

21. *Understanding international crime trends: the legacy of preschool lead exposure*. **Nevin, R.** 2007, Environmental Research, págs. 315-336.

22. CDC. [En línea] [Citado el: 22 de octubre de 2012.] <https://www.cdc.gov>.

23. Organización Mundial de la Salud. [En línea] [Citado el: 22 de octubre de 2012.] <http://www.oms.gob>.

24. Environmental Protection Agency. [En línea] [Citado el: 22 de octubre de 2012.] <http://www.epa.gob>.

- 
25. Secretaria de Economía. [En línea] [Citado el: 23 de octubre de 2012.] <http://www.economia.gob.mx>.
26. Secretaria de Marina y Recursos Naturales. [En línea] [Citado el: 23 de octubre de 2012.] <http://www.semarnat.gob.mx>.
27. ATSDR ToxProfiles. [En línea] 2002. [Citado el: 25 de octubre de 2012.] <http://www.atsdr.cdc.gov>.
28. *Un repaso general del tratamiento de arsénico inquietudes y aplicaciones para los sistemas de pequeña y muy pequeña escala.* **Henkel, L.** 2005, Agua Latinoamérica, págs. 1-9.
29. **Shriver y Atkins.** *Química Inorgánica.* México : Mc Graw Hills, 2008.
30. *Arsenic around the world: a review.* **Mandal, B.K. y Suzuki, K.T.** 2002, Talanta, págs. 201-235.
31. *Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects: a review.* **Villaescusa, I. y Bollinger, J.** 2008, Environmental Biotechnology, págs. 307-327.
32. The National Academy of Sciences. [En línea] 1999. [Citado el: 18 de Enero de 2013.] <http://books.nap.edu/books/0309063337/html/1.html>.
33. *Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview.* **Thomas, S.Y., y otros.** 2007, Desalination, págs. 139-166.

- 
34. *Arsenic toxicity, mutagenesis and carcinogenesis a health risk assessment and management approach.* **Tchounwou, B., Centeno, A. y Patlolla, K.** 2004, *Molecular and Cellular Biochemistry*, págs. 47-55.
35. *Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile.* **Ferreccio, C., y otros.** 2000, *Epidemiology*, págs. 673-679.
36. **Vega Gleason, Sylvia.** *Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México.* México, D.F. : Comisión Nacional del Agua, 2001.
37. *Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage in Comarca Lagunera México.* **Rosas, I., y otros.** 1999, *Water, air and soil pollution*, págs. 133-149.
38. *Arsenic content in hair of people exposed to natural arsenic pollutant groundwater at Zimapan Valley México.* **Armenta, M.A., Rodríguez, R. y Cruz, O.** 2001, *Environmental Geology*, págs. 571-581.
39. *Soluble arsenic removal at water treatment plants.* **Mc Neil, L.S. y Edwards, M.** 1995, *J. AWWA*, págs. 105-108.
40. *As (V) Removal from aqueous solutions by coagulation with liquid phase of Red Mud.* **Altundogan, H.S. y Tumen, F.** 2003, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*.
41. **Rivera, M., y otros.** Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. *La Electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de agua contaminada con arsénico.* [En línea] 21 de Enero de 2009. <http://www.semarnat.gob.mx>.



- 
42. *Adsorption of arsenic into hydrous ferriic oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes.* **Wilkie, J.A. y Hering, J.G.** 1996, *Colloid. Surf.*, págs. 97-110.
43. *Innovative hydrometallurgical processing technique for industrial zinc and manganese process residues.* **Raghavan, R. y Upadhyay, R.** 1999, *Hydrometallurgy*, págs. 207-226.
44. *An overview of arsenic removal processes.* **Kartinen, E.O. y Martin, C.J.** 1977, *Desalination*, págs. 333-345.
45. *The removal of arsenic (V) from acidic solution.* **Jones, C.J. y Hudson, B.C.** 1977, *Journal of Haz. Mat.*, págs. 333-345.
46. *Removing and stabilizing "As" from copper refining circuits by hydrometal processing.* **Monhemius, A.J. y Swash, P.M.** 1999, *JOM*, pág. 30.
47. *Removal and fixation of arsenic in the form of ferric arsenates.* **Papassiopi, N., y otros.** 1996, *Hydrometallurgy*, págs. 243-253.
48. *Precipitation of crystalline scorodite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) from chloride solutions.* **Demopoulos, G. P., Droppert, D. J. y Van-Weert, G.** 1995, *Hydrometallurgy*, págs. 245-261.
49. *Removing and stabilizing As in Acid mine water.* **Lawrence, R. W. y Higgs, T. W.** 1999, *JOM*, págs. 9-27.

50. *Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications*. **Asta, M. P., y otros.** 2009, Journal of Hazardous Materials, págs. 965-972.
51. *Structural characterization of Synthetic beudantite-type phases by rietveld refinement*. **Alcobe, X., y otros.** 2001, Materials Science Forum, págs. 378-381, 671-676.
52. *Cinética de las reacciones heterogéneas en metalurgia extractiva*. **Viñals, J.** 2000, síntesis, España, págs. 169-198.
53. **Levenspiel, O.** *Ingeniería de las reacciones químicas*. Barcelona : Reverte, 2010.
54. Departamento de física de materia condensada, cristalografía y mineralogía. Universidad de Valladolid . [En línea] [Citado el: 5 de septiembre de 2011.] [http://greco.fmc.cie.uva.es/explorador\\_mine](http://greco.fmc.cie.uva.es/explorador_mine).
55. *Control mineralógico sobre la fijación de metales en procesos de oxidación de sulfuros*. **Capitán, M. A., y otros.** 2003, GEOGACETA, págs. 135-138.
56. *Acid drainage at the inactive Santa Lucia mine, western Cuba: Natural attenuation of arsenic, barium and lead, and geochemical behavior of rare earth elements*. **Romero, F., y otros.** 2010, Applied Geochemistry , págs. 716-727.
57. *Beudantite: a natural sink for As and Pb in sulphide oxidation processes*. **Nieto, J. M., y otros.** 2003, Applied Earth Science (Trans. Inst. Min. Metall. B.), pág. 293.

- 
58. *Nomenclature of the alunite supergroup*. **Jambors, J.** 1999, *The Canadian Mineralogist*, págs. 1323-1341.
59. Beudantite. [En línea] [Citado el: 12 de noviembre de 2011.] <http://www.mineral.com>.
60. Beudantite Mineral Data. [En línea] [Citado el: 12 de noviembre de 2011.] <http://www.mineral.com>.
61. *Decomposition kinetics of argentian lead jarosite in NaOH media*. **Patiño, F., y otros.** 2011, *J. Mex. Chem. Soc.*, págs. 208-213.
62. *Decomposition kinetics of argentian lead Jarosite in NaOH media*. **Flores, M.U., y otros.** 2011, *J. Mex. Chem.Soc.*, págs. 1008-1023.
63. *Alkaline reactivity of arsenical Nitrojarosite*. **Reyes, I.A., y otros.** 2011, *J. Brz. Chem. Soc.*, págs. 2260-2267.
64. **Voguel, I.A.**: *Química Analítica Cualitativa*. Argentina : Kapelusz, 1953.
65. **American Water Works Association**. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. s.l. : American Health Association, 14th Edition.