

## Síntesis, Caracterización Y Estudio de la Naturaleza de Reacción de la Beudantita Synthesis, Characterization and Study of the Reaction Nature of the Beundantite

Eleazar Salinas-Rodríguez <sup>a</sup>, M. Alejandra Mesinas-Romero<sup>a</sup>, Juan Hernández-Ávila <sup>a</sup>, Otilio A. Acevedo-Sandoval <sup>b</sup>,  
Ventura Rodríguez-Lugo <sup>a</sup>, Eduardo Cerecedo-Sáenz <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

<sup>b</sup> Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

### Resumen

En este trabajo se presenta un estudio sobre la síntesis, caracterización y estudio de la naturaleza de la reacción de descomposición de la beudantita. La síntesis se llevó a cabo usando la técnica de disolución máxima, a temperatura de 94 °C, variación de pH y agitación mecánica. Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido en conjunción con espectrometría de dispersión de energías de rayos X (MEB-EDS), difracción de rayos - X (DRX), espectrometría de plasma inductivamente acoplada (ICP), espectrometría de absorción atómica (EAA), gravimetría y di cromatografía. El producto obtenido muestra una tendencia a la esfericidad, con tamaños de partícula de 25 micras (mayoritariamente), constituidos por cristales romboédricos interconectados entre sí en una textura relativamente compacta. Estas características de la beudantita así sintetizada son favorables para realizar el estudio de la naturaleza de la reacción. De acuerdo con los resultados encontrados, se pudo observar que la descomposición de la beudantita consta de tres periodos; un periodo de inducción (sin cambios aparentes), el periodo de conversión progresiva (donde hay una difusión de los iones  $SO_4^{2-}$  y  $As^{5+}$  a la solución), y finalmente un periodo de estabilización, que indica el fin de la reacción. Las curvas obtenidas son del tipo "S" y el tratamiento de los resultados se ajustan favorablemente al modelo de núcleo decreciente y control químico.

### Palabras Clave:

Beudantita, síntesis, caracterización, descomposición alcalina, naturaleza de la reacción, morfología, jarosita

### Abstract

In this work is shown a study on the synthesis, characterization and study of the nature of decomposition of the beudantite. The synthesis was carried out using the maximum dissolution technique, at a temperature of 94 °C, variation of pH and mechanical stirring. The solids so obtained were characterized by scanning electron microscopy in conjunction of energy dispersive spectrometry of X rays (SEM-EDS), X ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma spectrometry (ICP), atomic absorption spectrometry (AAS), gravimetry and dicromatography. The obtained product shows a tendency to spheroid morphology, with particle sizes majority of 25 microns, constituted by rhombohedral crystals interconnected each one in a relatively compact texture. The above characteristics are favorable to execute the study of the nature of reaction. According with the obtained results, it could be observed that the decomposition of the beudantite consist of three periods; an induction period (without apparent changes), the progressive conversion period (where there is a diffusion of the ions  $SO_4^{2-}$  and  $As^{5+}$  to the solution), and finally a stabilization period, which indicates the end of the reaction. The curves obtained are of the type "S" and the treatment of the results fit favorably to the decreasing core model and chemical control.

### Keywords:

Beudantite, synthesis, characterization, alkaline decomposition, nature of the reaction, morphology, jarosite

## 1. Introducción

El supergrupo de la alunita (Jambor, 2000), (Frost *et al.*, 2005), (Forray *et al.*, 2010) consiste de tres grupos minerales que, combinados, contienen más de 40 especies minerales, con fórmula general  $AB_3(XO_4)_2(OH, H_2O)_6$ , y que constituyen una vía alterna para la incorporación de arsénico, cuando el catión central

Es el aluminio, las estructuras se denominan propiamente alunitas y si el catión central es el hierro, se obtienen las estructuras de tipo jarosita y finalmente, cuando en este tipo de estructuras coexisten aniones sulfato y arseniato en la posición de  $XO_4^{2-}$ , estas estructuras son del tipo beudantita (Roca *et al.*, 2004). La posición A suele denominarse posición "alcalina". El

\*Autor para la correspondencia: salinasr@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: salinasr@uaeh.edu.mx (Eleazar Salinas-Rodríguez), cami\_4\_3@hotmail.com (M. Alejandra Mesinas-Romero), herjuan@uaeh.edu.mx (Juan Hernández-Ávila), acevedo@uaeh.edu.mx (Otilio A. Acevedo-Sandoval), ventrua.rl65@gmail.com (Ventura Rodríguez-Lugo)

supergrupo consiste del grupo de la alunita, el grupo de la beudantita y del grupo de la crandalita (Mandarino, 1999).

En vista de los primeros datos obtenidos acerca de los compuestos de tipo alunita (Kolitsch and Pring, 2001), se ha sugerido su uso como material de almacenamiento, para metales tóxicos (tales como Pb y As) y radioactivos, debido a su conveniente estructura anfitriona y estable para estos metales (Sunyer and Viñals, 2011a, 2011b), (Forray et al., 2010), (Hudson-Edwards et al., 2008). El concepto fundamental de esta "tecnología de la inmovilización mineral sintética" (SMITE) por sus siglas en inglés, es muy viejo (Hatch, 1953) y actualmente una variedad de minerales con estos tipos de estructura son empleados o han sido propuestos para la incorporación de varios desperdicios materiales. Estas fases del grupo alunita son muy comunes en la naturaleza y algunas de ellas parecen ser muy estables bajo un amplio rango de condiciones y se descomponen solamente en fuertes medios ácidos o alcalinos. Así, su estructura puede ser propuesta para el almacenaje de largo tiempo de una variedad de metales pesados y tóxicos. Por ejemplo, la co-inertización de Pb y As puede ser posible mediante la precipitación de la beudantita (Hudson-Edwards, 2019), (Viñals et al., 2010).

La beudantita (Zhu et al., 2021), (Jones, 2017), (Alcobé et al., 2001) (idealmente,  $PbFe_3(SO_4)(AsO_4)(OH)_6$ ) es una fase natural estructuralmente relacionada con la familia de las jarositas; y trabajos previos de caracterización y reactividad de este compuesto natural, han mostrado una alta insolubilidad y una extremada baja reactividad tanto en medio ácido como en medio básico y se caracteriza por aproximarse en proporciones iguales de arsénico y  $Al^{3+}$  como catión trivalente. Es por ello, la importancia en examinar la cinética de disolución de este tipo de minerales y de los productos generados después del proceso de descomposición en un amplio rango de composiciones de los mismos, incluyendo a las jarositas dopadas con Pb y As y la propia beudantita (Smith et al., 2006). Por todo lo antes mencionado, el presente trabajo presenta los resultados preliminares de la síntesis, caracterización y estudio preliminar de la naturaleza de la reacción de descomposición de la beudantita, para proponer el proceso como una vía de inmovilización de metales pesados y tóxicos contenidos en efluentes y aguas contaminadas.

## 2. Materiales y Métodos

### 2.1. Síntesis de la beudantita

Se utilizaron químicos grado reactivo para la síntesis, mediante la técnica de disolución máxima del  $PbSO_4$ , en un reactor de vidrio de 1 L donde se agregaron 18 g de  $PbSO_4$ , los cuales se mantuvieron a 50 °C y con agitación magnética de 500 RPM durante 24 h; posteriormente se filtró y se obtuvo una solución con la máxima disolución de sulfato de plomo en un litro de agua. La siguiente síntesis de la muestra se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento descrito por Dutrizac y Kaiman, (1976). Un reactor de vidrio agitado mecánicamente fue usado para la reacción de precipitación de las muestras bajo las siguientes condiciones de síntesis: 0.3 M de  $Fe(SO_4)_3$ , 10 g de  $Na_2HAsO_4$ , 0.01 M de  $H_2SO_4$  en un volumen total de un litro de solución de sulfato de plomo con calentamiento de 94 °C y agitación mecánica mediante el uso de una propela de cuatro aspas, y con un tiempo de reacción de 24 h. El precipitado obtenido fue lavado con un litro de acetato de amonio y seis veces más con agua destilada caliente (~60 °C), finalmente fue secado a temperatura ambiente en un desecador de vidrio por 48 horas.

### 2.2. Caracterización de la beudantita

La muestra de beudantita obtenida fue caracterizada mediante análisis químico (volumetría y gravimetría), difracción de rayos - X (DRX), espectrometría de absorción atómica (EAA), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría de plasma por inducción acoplado (EPIA), análisis de dispersión de energías de rayos - X (DERX) y análisis granulométrico. La caracterización llevada a cabo mediante DRX, MEB-DERX confirmó que el producto obtenido mediante la síntesis le correspondía a una beudantita.

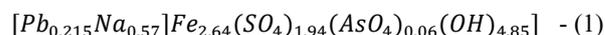
La composición química ( $H_3O^+ + OH^-$ ), fue obtenida por diferencia y se muestra en la tabla 1. Para lograr una adecuada certidumbre (mayor al 98 %), el análisis de Fe se llevó a cabo mediante dicromatometría utilizando 1 g de muestra y atacandola con ácido capaz de disolver el Fe, la solución se filtra y se afora. Se utilizan  $K_2Cr_2O_7$  (0.05N),  $H_2SO_4/H_3PO_4$  y difenilamina (como indicador) para determinar el punto final de la valoración.

Para el caso de la determinación de sulfato presente, se utilizó una técnica gravimétrica, consistente en la precipitación de sulfatos, calcinación y pesaje de los sulfatos precipitados, utilizando en este caso el BaCl para la precipitación de dichos sulfatos.

Tabla 1: Caracterización química del producto de síntesis obtenido

Especie	Composición (%)	Técnica usada
$Fe^{3+}$	30.45	Volumetría
$SO_4^{2-}$	38.77	Gravimetría
$Na^+$	2.87	EAA
$As^{5+}$	0.28	EAA
$Pb^{2+}$	2.12	EPIA
$H_3O^+ + OH^-$	25.53	Diferencia

Con estos datos, se determina la correspondiente fórmula química. Ésta se ha establecido por balance de materia y de carga estequiométricamente.



El producto sintetizado fue caracterizado por MEB-EDS, y en la Figura 1 se muestra una imagen general del producto obtenido en la síntesis de la beudantita, donde se observan partículas con una tendencia a la esfericidad, y también se puede observar que el tamaño de partícula en su mayoría se mantiene constante y en el rango de unas 25  $\mu m$  aproximadamente, lo cual es congruente con los resultados obtenidos mediante el análisis granulométrico. En la Figura 2, se muestra la imagen a semi-detalle de una partícula cuasi-esférica de beudantita de 40  $\mu m$ , la cual está constituida por cristales de tipo romboédrico.

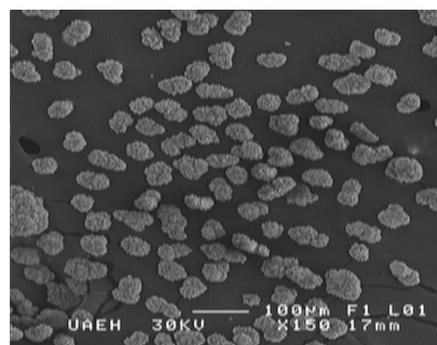
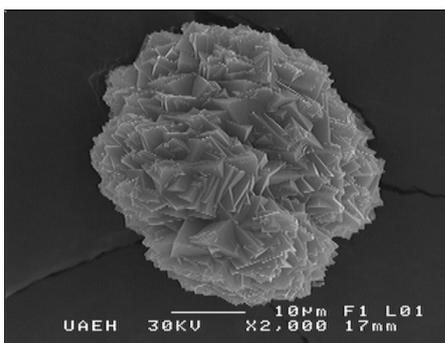
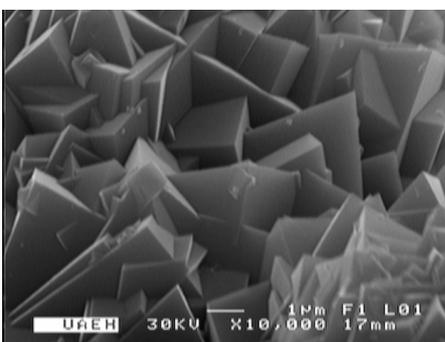


Figura 1: Imagen general de la distribución de tamaños y morfología de las partículas de beudantita sintetizada (MEB-SE)

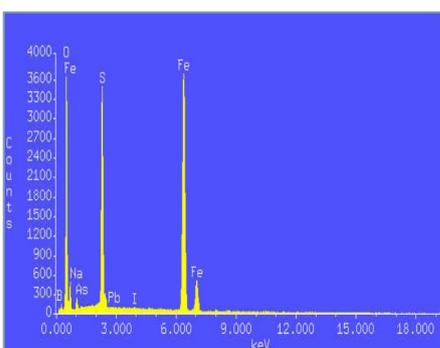


**Figura 2: Imagen a detalle de una partícula de beudantita sintetizada (MEB-SE)**

En la figura 3, se muestra una imagen a detalle de la partícula de beudantita, en la cual se puede apreciar que está constituida por micro-cristales tipo romboédricos medianamente soldados entre sí en una textura relativamente compacta. Por otro lado, la figura 4 muestra un espectro EDS de dicha partícula (Figura 3), donde se aprecian los picos característicos que conforman a la especie mineral de la beudantita.



**Figura 3: Detalle de los cristales de una partícula de beudantita (MEB-SE)**



**Figura 4: Espectro EDS de la partícula mostrada en la Figura 3 (MEB-EDS)**

La tabla 2, muestra la distribución de tamaños de partícula del producto de síntesis. Se observa que el diámetro que predomina es el de 25 µm que corresponde a la malla 500, lo que indica que el uso de la técnica de máxima disolución favoreció el crecimiento de la partícula ya que se tiene mayor cantidad de Pb disuelto que favoreció la adecuada nucleación y crecimiento de las partículas sintetizadas. El compuesto sintetizado fue también caracterizado por Difracción de Rayos - X y la Figura 5 muestra el espectro obtenido, donde se observa la coincidencia de la fase beudantita con los picos obtenidos y los planos reticulares más representativos de dicho compuesto. A partir de muestras de polvos de material sintetizado; se midieron los picos junto a los valores de cada radiación Ka1 que fueron obtenidos.

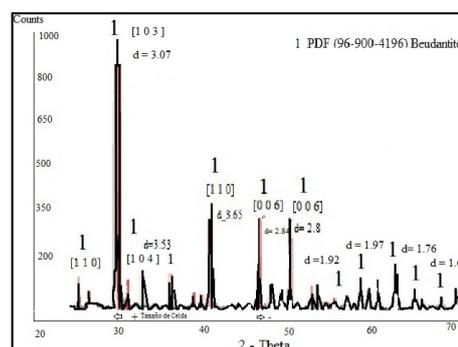
Posteriormente fueron calculados y resueltos analíticamente (Suryanarayana et. al., 1998). Para los valores angulares de  $\theta$  hasta 80 grados; además, se listaron los valores  $2\theta$  para  $\alpha$ ; fueron calculados distintos parámetros como la distancia Inter planar, parámetro de red, e índices de Miller.

En la Figura 5, se presenta el difractograma de la muestra sintetizada, se identificaron 11 picos, y se indexaron, obteniendo un PDF [96-900-4196] correspondiente a beudantita con  $d$  [3.0749 Å] y un sistema cristalino hexagonal, con un parámetro de celda  $a=7.3150$  Å, y  $c=17.035$  Å, se calcularon índices de Miller [1 1 3], utilizando el método analítico para una estructura hexagonal

En el espectro de la figura 5, se observa una pequeña disminución del ángulo  $2\theta$  con respecto al PDF, y por lo tanto, sucede una expansión de la celda cristalina op.cit. (Suryanarayana et.al., 1998), posiblemente relacionado con la presencia de hidronio

Tabla 2: Distribución granulométrica de la beudantita (De acuerdo a la serie Tyler)

Malla (#)	Diámetro (µm)	% en peso retenido
270	53	0.7506
375	44	0.6048
400	38	1.915
500	25	85.987
< 500	-	10.887



**Figura 5: Difractograma de Rayos - X (DRX) de la beudantita sintetizada**

### 3. Naturaleza de la reacción

#### 3.1. Procedimiento experimental

La descomposición alcalina de la beudantita en medio NaOH, se llevó a cabo de la siguiente manera; 1 g de beudantita (malla 500, 25 µm) de muestra en un volumen inicial de 500 ml, se colocó en un reactor de vidrio con temperatura y agitación constante de 30 °C y 500 RPM, respectivamente. El pH se mantuvo constante durante toda la reacción agregando volúmenes controlados de NaOH concentrado (2 Mol/L), a intervalos de tiempo prefijados, se tomaron alícuotas de 5 ml de la solución, las cuales se filtraron, para posteriormente ser analizadas por espectrofotometría de inducción de plasma acoplado (ICP)

### 4. Resultados y Discusión

#### 4.1. Naturaleza de la reacción de la beudantita en medio NaOH

La descomposición alcalina de la beudantita, se llevó a cabo con 1 g de muestra con tamaño de partícula de 25 µm, pH 12.82 y 30 °C. La curva de descomposición se muestra en la figura 6, en

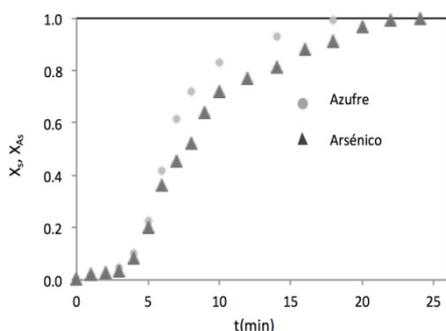
donde se observa un período de conversión progresiva y una zona de estabilización de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{As}^{5+}$ ; durante el período de inducción se observa que el color de los sólidos permanece constante (amarillo) y la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{As}^{5+}$  permanece a niveles insignificantes. Posteriormente comienza el período de conversión progresiva, en donde la concentración de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{As}^{5+}$  se van incrementando progresivamente al tiempo que el color del sólido transita de un color amarillo a café oscuro. Concluido el período de conversión progresiva, se observa una zona de estabilización de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{As}^{5+}$  lo que indica, que la reacción ha concluido mientras que el color de los sólidos se transforma y mantiene en un color rojizo oscuro. En la Figura 7 se observa que la descomposición de la beudantita en medio alcalino, se ajusta al modelo de núcleo decreciente y control químico (Levenspiel, 1979), según:

$$[1 - (1 - X)^{1/3}] = k_{exp} t$$

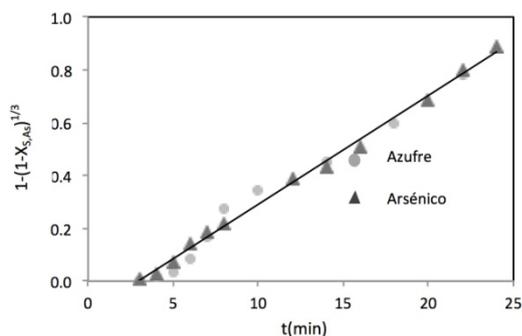
donde:

$$k_{exp} = V_m k_q C^n / r_0$$

Siendo X la conversión, t el tiempo,  $V_m$  el volumen molar del sólido,  $k_q$  la constante de velocidad, C la concentración del agente lixivante, n el orden de reacción y  $r_0$  el radio inicial de las partículas mono tamaño.



**Figura 6: Curva de descomposición alcalina de la beudantita en medio NaOH, pH 12.82, tamaño de partícula 25  $\mu\text{m}$ , 30  $^{\circ}\text{C}$  y 500 RPM**



**Figura 7: Representación del modelo de núcleo decreciente y control químico para la descomposición de la curva presentada en la figura 6**

#### 4. Conclusiones

1. Bajo las condiciones de concentración aquí estudiadas, se logró obtener una solución sólida de beudantita de fórmula aproximada:



2. Los resultados obtenidos por ICP, muestran que el arsénico presente en la beudantita pasa a la solución como  $\text{As}^{5+}$ , mientras que el plomo permanece dentro del sólido, lo que representa un riesgo significativo en el caso del arsénico ya que las condiciones de pH y temperatura, bajo las cuales se lleva a cabo la disolución, son comúnmente encontradas en la naturaleza.

3. La morfología obtenida por microscopía electrónica de barrido de los productos obtenidos consiste de cristales romboédricos, con tendencia a la esfericidad y tamaño de partícula mayoritariamente en el rango de 25  $\mu\text{m}$ .

4. Los resultados obtenidos, muestran que la descomposición de la beudantita se lleva a cabo entre 4 y 22 minutos.

5. Las curvas de descomposición alcalina de beudantita son de tipo "S", presentando un período de inducción, seguido por un período de conversión progresiva y una zona de estabilización.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, de SEP-PRODEP y del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

#### Referencias

- Alcobé, X., Bassas, J., Tarruella, I., Roca, A., y Viñals, J., (2001). Structural Characterization of Synthetic Beudantite - Type Phases by Rietveld Refinement. *Materials Science Forum*, Vols. 378 -381, pp. 671 -676.
- Dutrizac, J.E. and Kaiman, S. (1976). Synthesis and properties of Jarosite-type compounds. *Canadian Mineralogist*, vol. 14, 151-158.
- Forray, F.L., Smith, A.M.L., Drouet, C., Navrotsky, A., Wright, K., Hudson-Edwards, K.A., Dubbin, W.E., (2010). Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 215-224. DOI: 10.1016/j.gca.2009.09.003
- Frost, R.L., Wills, R.-A., and Martens, W., (2005). Raman Spectrometry of Beaverite and Plumbojarosite. *Journal of Raman Spectrometry*, 36 (12), 1106-1112. DOI: 10.1002/jrs.1414
- Hatch, L. P., (1953). Ultimate Disposal of radioactive wastes. *American Scientist*, 41, pp. 410-422
- Hudson-Edwards, K.A., (2019). Uptake and release of arsenic and antimony in alunite-jarosite and beudantite group minerals. *American Mineralogist*, 104, 633-640. DOI: 10.2138/am-2019-6591
- Hudson-Edwards, K.A., Smith, A.M.L., Dubbin, W.E., Bennett, A.J., Murphy, P.J., and Wright, K., (2008). Comparison of the structures of natural and synthetic Pb-Cu-jarosite-type compounds. *Eur. J. Mineral*, 20, 241-252. DOI: 10.1127/0935-1221/2008/0020-1788
- Jambor, J. L., (2000). Nomenclature of the Alunite Supergroup: Reply. *The Canadian Mineralogist* 38, 1298-1303. DOI: 10.2113/gscanmin.38.5.1298
- Jones, F., (2019). Crystallization of Jarosite with Variable  $\text{Al}^{3+}$  Content: The Transition to Alunite. *Minerals*, 7, 90, 1-17. DOI: 10.3390/min7060090
- Kolitsch, U., and Pring A., (2001). Crystal chemistry of the crandallite, beudantite and alunite groups: a review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 96, 67-78. DOI: 10.2465/JMPS.96.67
- Levenspiel, O. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 2da. Edición. Ed. Reverté, S.A. (1986). Barcelona. ISBN 84-291-7325-0
- Mandarino, J. A., (1999). *Fleischer's glossary of mineral species 1999*. The mineralogical Record Inc., Tucson, Az, USA, 225 pp.
- Roca, A., Viñals, J., Cruells, M., (2004). Estructuras del Tipo Alunite como sistema de Inertización de Arsénico. *Simposio Internacional Sobre el Medio Ambiente*, pp. 23 - 28

- Smith, A.M.L., Dubbin, W.E., Wright, K., Hudson-Edwards, K.A., (2006). Dissolution of lead- and lead-arsenic-jarosite at pH 2 and 8 and 20 °C: Insights from batch experiments. *Chemical Geology*, 229, 344-361. DOI: 10.1016/J.chemgeo.2005.11.006
- Sunyer, A., Viñals, J., (2011a). Arsenate substitution in natroalunite: A potential medium for arsenic immobilization. Part 1: Synthesis and compositions. *Hydrometallurgy*, 109, 54-64. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.05.009
- Sunyer, A., Viñals, J., (2011b). Arsenate substitution in natroalunite: A potential medium for arsenic immobilization. Part 2: Cell parameters and stability tests. *Hydrometallurgy*, 109, 106-115. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.06.001
- Suryanarayana, C., Grant, N.M. *X-Ray Diffraction - A Practical Approach*. Springer Science Business Media. (1998). Boston MA. USA. ISBN: 978-0-306-45744-9. DOI: 10.1007/978-1-4899-0148-4
- Viñals, J., Sunyer, A., Molera, P., Cruells, M., Llorca, N., (2010). Arsenic stabilization of calcium arsenate waste by hydrothermal precipitation of arsenical natroalunite. *Hydrometallurgy*, 104, 247-259. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.06.013
- Zhu, Y., Wei, W., Tang, S., Zhu, Z., Yan, Q., Zhang, L., & Deng, H., (2021). A comparative study on the dissolution and stability of beudantite and hidalgoite at pH 2-12 and 25-45 °C for the possible long-term simultaneous immobilization of arsenic and lead. *Chemosphere*, 263, 128386. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128386