



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

**APLICACIÓN DE ESPECTROSCOPIA DE MASAS (ESI-TOF/MS) AL ESTUDIO DE
POLÍMEROS INORGÁNICOS DE ALUMINIO INVOLUCRADOS EN LA
NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS AMBIENTALES DE
HIDROBASALUMINITA**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

SERGIO DANILO MORAGA GARAY

PROFESOR GUÍA

MANUEL ANTONIO CARABALLO MONGE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN

MERCEDES BECERRA-HERRERA
BRIAN KEITH TOWNLEY CALLEJAS

SANTIAGO DE CHILE
2016

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE:** Geólogo
POR: Sergio Danilo Moraga Garay
FECHA: 23/05/2016
PROFESOR GUÍA: Manuel Antonio Caraballo Monge

**APLICACIÓN DE ESPECTROSCOPIA DE MASAS (ESI-TOF/MS) AL ESTUDIO DE
POLÍMEROS INORGÁNICOS DE ALUMINIO INVOLUCRADOS EN LA
NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS AMBIENTALES DE
HIDROBASALUMINITA**

La nanogeociencia así como la mineralogía ambiental son áreas de investigación que gracias a nuevos avances tecnológicos se están expandiendo rápidamente en múltiples direcciones enfocadas en la detección, caracterización y comprensión de fases no cristalinas, pobremente cristalinas y fases mixtas amorfo-cristalinas, así como también materiales nanométricos. En este contexto, los procesos no clásicos de nucleación y crecimiento cristalino presentes en soluciones acuosas representan un campo emergente que surge como alternativa al enfoque clásico con el cual ha sido abordado este tema (diferentes etapas de unión de monómeros básicos -átomos, iones o moléculas- entre sí). Estos procesos utilizan polímeros y nanopartículas más pequeñas como unidades básicas precursoras del crecimiento cristalino. La formación de nanopartículas de aluminio (comunes tanto en entornos naturales como procesos industriales), y más concretamente la precipitación de hidrobasaluminita ($\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{-}36\text{H}_2\text{O}$), puede ser considerada como el *proxy* perfecto para el estudio de estos procesos no clásicos.

Para caracterizar las especies poliméricas generadas durante la síntesis acuosa de nanopartículas de hidrobasaluminita la metodología utilizada en este trabajo es el análisis mediante ionización por electrospray acoplada a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (ESI-TOF/MS). Esta técnica fue aplicada a cuatro soluciones de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ resultando en la identificación de 38 especies poliméricas catiónicas, ratificando la utilidad de esta técnica en el estudio de estos procesos no clásicos de cristalización permitiendo generar un primer volumen de datos para la elaboración de una base de datos con la masa y la fórmula de los polímeros de aluminio más comunes detectados en el sistema acuoso Al-S-O-H.

Los resultados mostraron una especiación variable, donde las especies reconocidas abarcan polímeros basados en Al, Al₂, Al₃, Al₄, Al₅, Al₆ y algunos más complejos como Al₁₁ o Al₁₃. Dentro de los parámetros estudiados el efecto del pH fue el más notable de todos. Observándose una clara dependencia de este factor en la formación de complejos de mayor tamaño y carga. Por otra parte, la concentración de Al en la solución también mostró injerencia sobre la especiación de las muestras.

Finalmente, la metodología y resultados obtenidos, a pesar de las limitaciones asociadas, permiten acercarse a una caracterización más certera de los procesos que rigen la precipitación de hidrobasaluminita y la naturaleza de las especies que participan en éstos.

A mis papás, hermanas y Micky.

“Because ten billion years’ time is so fragile, so ephemeral... it arouses such a bittersweet, almost heartbreaking fondness”

Akitaro Daichi, Now and Then, Here and There.

“Es un error capital el teorizar antes de poseer datos. Insensiblemente, uno comienza a deformar los hechos para hacerlos encajar en las teorías en lugar de encajar las teorías en los hechos.”

Arthur Conan Doyle, Las Aventuras de Sherlock Holmes.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a la Universidad de Chile y a su Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas

A mi profesor guía Dr. Manuel Caraballo por haberme aceptado y puesto su confianza en mí desde el primer momento, por permitirme ser parte de este gran proyecto, por sus consejos y apoyos para lograr el mejor resultado posible y por siempre alentarme a seguir desarrollando mis capacidades.

A mi profesora coga Dra. Mercedes Becerra-Herrera por la gran disposición a compartir su trabajo y conocimientos y por disponer de su tiempo para la realización de esta memoria en una de las etapas más importantes de su vida, como es el nacimiento de Estrella, su primera hija. Por esto el más grande de los agradecimientos para Mercedes y Manuel.

Al profesor Dr. Bryan Townley por aceptar ser parte de la comisión evaluadora y por sus comentarios y observaciones que ayudaron a mejorar este trabajo.

A mis amigos de Plan Común y a todos quienes hicieron más agradable esos primeros y difíciles años en la universidad. En particular a Andrés Velasco por haber estado presente todos estos años.

A todos quienes forman parte del Departamento de Geología, académicos, funcionarios y estudiantes, que ayudan a formar un espacio único dentro de esta facultad.

Mención especial para mis amigos de geología, Hiperáridos todos. Son ellos quienes realmente estuvieron presentes a lo largo de todo el camino recorrido durante esta carrera y en todos aquellos momentos inolvidables.

A todos quienes fueron compañeros en los diferentes cursos por los que pasé e hicieron que estos fueran algo más que solo clases e hicieron de los terrenos vivencias imborrables.

A los compañeros de ayudantías que hicieron de la experiencia docente una experiencia única y sumamente enriquecedora.

A todos los profesores que tuve durante la carrera, en especial a los profesores Dr. Marcel Clerc, Dr. Jaime Michelow y Francisco Munizaga quienes marcaron de una u otra forma mi paso por Beauchef.

A Carlos Liberona y su amigo Pablo Ortiz por su gran disposición y ayuda en la etapa final de la carrera, permitiéndome cumplir con los requisitos asociados a la realización de la práctica profesional.

Finalmente, el agradecimiento más importante, a mi familia. A mis padres por haberme educado y permitido desarrollar mis capacidades, en las que siempre creyeron y por haber confiado en mí todo este tiempo. A mis hermanas por soportarme durante todos estos años y haber asumido la responsabilidad de mantenerme. A Micky por todo el cariño y la alegría entregada en estos más de 17 años.

A todos, gracias.

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Presentación del problema	1
1.2	Hipótesis de trabajo	6
1.3	Impacto del trabajo	7
1.4	Objetivos	7
	1.4.1 <i>Objetivo general</i>	7
	1.4.2 <i>Objetivos específicos</i>	8
2	CASO DE ESTUDIO	9
2.1	Sistema Al	9
2.2	Hidroxisulfatos de Al	10
2.3	Geoquímica	11
2.4	Mineralogía y génesis	12
3	METODOLOGÍA Y ANÁLISIS	14
3.1	Espectrometría de masas	14
	3.1.1 <i>Ionización por electrospray (ESI)</i>	14
	3.1.2 <i>Analizador de tiempo de vuelo (TOF)</i>	15
3.2	Soluciones	17
3.3	Medición de pH	17
3.4	Centrifugación	18
3.5	Procedimiento	18
3.6	Base de datos	19
4	RESULTADOS	20
4.1	Ensayo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0,002M	20
	4.1.1 <i>Resumen</i>	20
	4.1.2 <i>Evolución pH/tiempo</i>	21
	4.1.3 <i>Espectros</i>	22
	4.1.4 <i>Principales especies reconocidas</i>	25
4.2	Ensayo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0,004M	29
	4.2.1 <i>Resumen</i>	29
	4.2.2 <i>Evolución pH/tiempo</i>	30
	4.2.3 <i>Espectros</i>	31
	4.2.4 <i>Principales especies reconocidas</i>	35
4.3	Ensayo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0,008M	39

4.3.1	Resumen	39
4.3.2	Evolución pH/tiempo	40
4.3.3	Espectros	41
4.3.4	Principales especies reconocidas	46
4.4	Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,002M	51
4.4.1	Resumen	51
4.4.2	Evolución pH/tiempo	52
4.4.3	Espectros	53
4.4.4	Principales especies reconocidas	59
4.5	Resumen y base de datos	65
5	DISCUSIONES	68
5.1	Identificación y caracterización de especies	68
5.2	Diferencias, similitudes y tendencias	79
5.3	Particularidades	84
5.4	Efecto del pH y la concentración	91
5.5	Contaminación del equipo	95
5.6	Limitaciones	97
5.7	Recomendaciones	98
6	CONCLUSIONES	99
	BIBLIOGRAFÍA	100
	ANEXOS	105
	Anexo A: Condiciones operativas	106
	A.1 Tuning	107
	Anexo B: Espectros de limpieza	110
	B.1 Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,002M	111
	B.2 Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,004M	114
	B.3 Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,008M	118
	B.4 Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,02M	122
	Anexo C: Fotografías	128
	C.1 Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,002M	129
	C.2 Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,004M	132
	C.3 Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,008M	135
	C.4 Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,02M	139
	Anexo D: Experimentos previos	145
	D.1 Ensayo 21.07.2015	146
	D.2 Ensayo 28.07.2015	148
	D.3 Ensayo 30.07.2015	149
	D.4 Ensayo 17.08.2015	149

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades de hidroxisulfatos de Al (Bigham & Nordstrom, 2000).	11
Tabla 2: Composición (% wt) de precipitados de Al relativa a composiciones teóricas y medidas de distintos hidroxisulfatos de Al (Bigham & Nordstrom, 2000).	13
Tabla 3: Resumen ensayo 0.002M.	20
Tabla 4: Principales especies reconocidas ensayo 0.002M.	25
Tabla 5: Resumen ensayo 0.004M.	29
Tabla 6: Principales especies reconocidas ensayo 0.004M.	35
Tabla 7: Resumen ensayo 0.008M.	39
Tabla 8: Principales especies reconocidas ensayo 0.008M.	46
Tabla 9: Resumen ensayo 0.02M.	51
Tabla 10: Principales especies reconocidas ensayo 0.02M.	59
Tabla 11: Número de especies en función de su aparición en las distintas soluciones.	65
Tabla 12: Resumen de principales especies reconocidas por ensayo.	66
Tabla 13: Asignación de posibles polímeros a especies reconocidas.	67
Tabla 14: Valores m/z medidos en las muestras de la solución 0,002M.	71
Tabla 15: Valores m/z medidos en las muestras de la solución 0,004M.	72
Tabla 16: Valores m/z medidos en las muestras de la solución 0,008M.	73
Tabla 17: Valores m/z medidos en las muestras de la solución 0,02M.	74
Tabla 18: Resumen valores m/z medidos en las distintas soluciones analizadas.	75
Tabla 19: Polímeros elegidos para ser asociados a los diferentes valores m/z medidos.	76
Tabla 20: Peso atómico estándar de los elementos utilizados en los ensayos.	77
Tabla 21: Asociación de polímeros con valores m/z medidos en función de sus masas.	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Superficie característica de un cristal en crecimiento o disolución. Modificado de Railsback 2006	4
Figura 2: Diferentes formas de cristalización mediante adición de partículas. En contraste con el modelo clásico de “monómero por monómero” (DeYoreo et al, 2015).	5
Figura 3: Ejemplos de cristales inorgánicos formados por cristalización por adición de partículas (CPA). (A) Nanopartículas de anatasa (TiO ₂) con alineación perfecta después de un aparente evento de adición. (B y C) Secuencia de imágenes in situ mostrando la adición orientada de ferrihidrita. (D a F) nanocristales de TiO ₂ mostrando defectos incorporados a través de CPA. Modificado de DeYoreo et al, 2015.	6
Figura 4: Fotografía TEM de precipitado de hidrosulfato de Al (Hidrobasaluminita/Basaluminita), extraída de Bigham & Nordstrom, 2000.	12
Figura 5: Espectrómetro de masas ESI-TOF (imagen referencial).	16
Figura 6: Comportamiento del pH en una solución amortiguadora o buffer.	17
Figura 7: Las cuatro soluciones ocupadas en este trabajo con sus respectivas muestras. Las soluciones se encuentran en su estado final, es decir, en el valor máximo de pH alcanzado una vez terminada la precipitación de hidrobasaluminita.	18
Figura 8: Gráfico de evolución pH/tiempo solución 0.002M. Las líneas verticales rojas marcan el momento de adición de Ca(OH) ₂ . Las estrellas marcan las muestras tomadas para análisis. En fondo blanco, gris claro y gris oscuro se destacan las zonas de antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente.	21
Figura 9: Comparación solución con y sin precipitado (a la izquierda solución sin precipitado -pH 4,28-, a la derecha solución con indicios de precipitación -pH 4,31-).	22
Figura 10: Espectro generado a pH 4.29 (0.002M).	22
Figura 11: Espectro generado a pH 4.31 (0.002M).	23
Figura 12: Espectro generado a pH 4.47 (0.002M).	23
Figura 13: Espectro generado a pH 6.43 (0.002M).	24
Figura 14: Gráfico de principales especies reconocidas en solución 0.002M. La barra negra indica el comienzo de la precipitación.	26

Figura 15: Gráficos individuales, en función del pH, de especies reconocidas para cada muestra analizada. En fondo blanco (A), gris claro (B, C) y gris oscuro (D) se destacan los gráficos obtenidos antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente.	28
Figura 16: Gráfico de evolución pH/tiempo solución 0.004M. Las líneas verticales rojas marcan el momento de adición de Ca(OH) ₂ . Las estrellas marcan las muestras tomadas para análisis. En fondo blanco, gris claro y gris oscuro se destacan las zonas de antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente.	30
Figura 17: Comparación solución con y sin precipitado (a la izquierda solución sin precipitado -pH 4,06-, a la derecha solución con indicios de precipitación -pH 4,18-).	31
Figura 18: Espectro generado a pH 3.68 (0.004M).	31
Figura 19: Espectro generado a pH 4.05 (0.004M).	32
Figura 20: Espectro generado a pH 4.18 (0.004M).	32
Figura 21: Espectro generado a pH 4.23 (0.004M).	33
Figura 22: Espectro generado a pH 4.38 (0.004M).	33
Figura 23: Espectro generado a pH 6.15 (0.004M).	34
Figura 24: Gráfico de principales especies reconocidas en solución 0.004M. La barra negra indica el comienzo de la precipitación.	36
Figura 25: Gráficos individuales, en función del pH, de especies reconocidas para cada muestra analizada. En fondo blanco (A, B), gris claro (C, D, E) y gris oscuro (F) se destacan los gráficos obtenidos antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente.	38
Figura 26: Gráfico de evolución pH/tiempo solución 0.008M. Las líneas verticales rojas marcan el momento de adición de Ca(OH) ₂ . Las estrellas marcan las muestras tomadas para análisis. En fondo blanco, gris claro y gris oscuro se destacan las zonas de antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente.	40
Figura 27: Comparación solución con y sin precipitado (a la izquierda solución sin precipitado -pH 4,04-, a la derecha solución con indicios de precipitación -pH 4,1-).	41
Figura 28: Espectro generado a pH 3.54 (0.008M).	41
Figura 29: Espectro generado a pH 3.92 (0.008M).	42
Figura 30: Espectro generado a pH 4.04 (0.008M).	42

Figura 31: Espectro generado a pH 4.1 (0.008M).	43
Figura 32: Espectro generado a pH 4.15 (0.008M).	43
Figura 33: Espectro generado a pH 4.28 (0.008M).	44
Figura 34: Espectro generado a pH 4.71 (0.008M).	44
Figura 35: Espectro generado a pH 6.53 (0.008M).	45
Figura 36: Gráfico de principales especies reconocidas en solución 0.008M. La barra negra indica el comienzo de la precipitación.	47
Figura 37: Gráficos individuales, en función del pH, de especies reconocidas para cada muestra analizada. En fondo blanco(A, B, C), gris claro(D, E, F, G) y gris oscuro (H) se destacan los gráficos obtenidos antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente.	50
Figura 38: Gráfico de evolución pH/tiempo solución 0.02M. Las líneas verticales rojas marcan el momento de adición de Ca(OH)_2 . Las estrellas marcan las muestras tomadas para análisis. En fondo blanco, gris claro y gris oscuro se destacan las zonas de antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente.	52
Figura 39: Comparación solución con y sin precipitado (a la izquierda solución sin precipitado -pH 3,87-, a la derecha solución con indicios de precipitación -pH 3,94-).	53
Figura 40: Espectro generado a pH 3.3 (0.02M).	53
Figura 41: Espectro generado a pH 3.74 (0.02M).	54
Figura 42: Espectro generado a pH 3.87 (0.02M).	54
Figura 43: Espectro generado a pH 3.94 (0.02M).	55
Figura 44: Espectro generado a pH 3.98 (0.02M).	55
Figura 45: Espectro generado a pH 4.07 (0.02M).	56
Figura 46: Espectro generado a pH 4.18 (0.02M).	56
Figura 47: Espectro generado a pH 4.34 (0.02M).	57
Figura 48: Espectro generado a pH 4.57 (0.02M).	57
Figura 49: Espectro generado a pH 6.03 (0.02M).	58
Figura 50: Gráfico de principales especies reconocidas en solución 0.02M. La barra negra indica el comienzo de la precipitación.	60

- Figura 51:** Gráficos individuales, en función del pH, de especies reconocidas para cada muestra analizada. En fondo blanco (A, B, C), gris claro (D, E, F, G, H, I) y gris oscuro (J) se destacan los gráficos obtenidos antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente. 64
- Figura 52:** Gráfico de porcentaje de especies reconocidas según su presencia en las soluciones analizadas. 65
- Figura 53:** Diagrama esquemático del proceso de reducción de carga y masa de los clusters Al-hidroxilo en un ESI-TOF-MS. Los círculos rojos representan los ligandos que se descomponen de la estructura principal o los ligandos que son complejizados; las flechas azules ascendentes representan procesos de gasificación; las flechas negras muestran las direcciones de reacción de los ligandos (Feng, 2014). 69
- Figura 54:** Espectro que muestra las curvas gaussianas asociadas a un cluster de especies en torno a un valor m/z peak (Feng, 2014). 69
- Figura 55:** Diferentes estructuras posibles para un mismo valor m/z . El aluminio se presenta por círculos grandes de color gris oscuro, el oxígeno por círculos negros pequeños, el azufre círculos blancos y el hidrógeno por círculos de color gris claro muy pequeños (Sarpola, et al, 2007 a). 70
- Figura 56:** Especies que tienden a desaparecer junto con el aumento de pH (Casos F, G y H solo solución 0,002M). Los triángulos representan muestras previas a la precipitación, círculos muestras durante la precipitación y rombos muestras una vez terminada la precipitación. 80
- Figura 57:** Gráficos de Figura 56 con ejes ajustados para visualizar mejor la tendencia a desaparecer junto con el aumento de pH (Casos F, G y H solo solución 0,002M). Los triángulos representan muestras previas a la precipitación, círculos muestras durante la precipitación y rombos muestras una vez terminada la precipitación. 81
- Figura 58:** Especies que tienden a aumentar junto con el aumento de pH. Los triángulos representan muestras previas a la precipitación, círculos muestras durante la precipitación y rombos muestras una vez terminada la precipitación. 82
- Figura 59:** Gráficos de Figura 58 con ejes ajustados para visualizar mejor la tendencia a aumentar junto con el aumento de pH. Los triángulos representan muestras previas a la precipitación, círculos muestras durante la precipitación y rombos muestras una vez terminada la precipitación. 83
- Figura 60:** Caso en que dos valores m/z (325 - 343) pueden ser asociados al mismo polímero con diferencia de una molécula de agua. 85

Figura 61: Envoltente que muestra la relación entre las especies 307, 325 y 343.	86
Figura 62: Caso en que tres valores m/z (97 - 115 - 133) podrían ser asociados al mismo polímero con diferencia de una molécula de agua, pero solo es posible realizarlo con dos.	88
Figura 63: Envoltentes que muestran la relación entre las especies -97, 115, 133- y -307, 325, 343-.	89
Figura 64: Caso particular de dos moléculas (353 - 511) presentes solo en las soluciones de mayor molaridad que desaparecen repentinamente de los espectros.	91
Figura 65: Espectros de solución 0,008M durante la precipitación de hidrobasaluminita a pH's crecientes.	92
Figura 66: Espectros de las soluciones 0,002M (A), 0,004M (B), 0,008M (C) y 0,02M (D) en valores similares de pH.	94
Figura 67: Comparación de especies reconocidas en muestras de pH inicial en soluciones 0.004M (A), 0,008M (B) y 0,02M (C) al principio y final de sus respectivos ensayos.	96

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Presentación del problema

Los minerales son sustancias naturales, producidas por procesos biogeoquímicos, con estructura atómica repetitiva y altamente ordenada (cristalina) cuya composición puede ser descrita por una fórmula química que describe una composición definida pero no necesariamente fija. Muestras del mismo mineral pueden variar en su proporción de elementos menores y/o trazas, y en el caso de soluciones sólidas, también puede variar la concentración de elementos mayores siempre y cuando estas sustituciones no cambien la estructura cristalina media. (French et al., 2012).

De la anterior definición, que muestra una visión clásica del concepto de mineral, se puede extraer de forma clara que la cristalinidad es un pilar fundamental en términos de lo que define a un mineral, esto porque la periodicidad tridimensional (excepto en los cuasicristales) es lo que hace que la estructura atómica sea accesible por métodos modernos de difracción y de esta forma poder describir y definir los distintos minerales. Sin embargo, a pesar de la evidente importancia de la estructura atómica y del papel central que esta desempeña, se ha vuelto innegable en los últimos años el hecho que la cristalinidad es el aspecto más difícil de medir y describir, sobre todo en los casos en que la periodicidad de la estructura es limitada o escasa.

Dentro de la diversidad de materiales terrestres la cristalinidad es una propiedad ampliamente presente, sin embargo, es necesario tener en cuenta que, a escala atómica, los cristales no son perfectos. Incluso si se consideran los materiales más altamente cristalinos habrá presencia de desplazamientos atómicos locales debido a la ocurrencia de defectos puntuales (como vacantes o sustituciones atómicas), lineales (luxaciones) y planares (límites de grano, fallas de apilamiento, superficies externas). Por otra parte, además de los defectos estructurales internos propios de los cristales, cada vez se entiende de mejor manera que las disposiciones de los átomos tanto en las superficies como cerca de éstas pueden diferir sustancialmente de sus posiciones de equilibrio en el resto del volumen cristalino (Zhang & Waychunas, 2008).

Otro aspecto importante son los cambios en la estructura cristalina en la interfaz agua-mineral (y aire-mineral), los que pueden estar vinculados directamente al comportamiento químico del mineral (por ejemplo, Trainor et al., 2004). Independientemente si se producen en la superficie o en el interior del mineral, es claro que el desorden estructural restringe la perfección y limita la periodicidad en diversos grados de los cristales naturales, sin embargo, esto no afecta en su clasificación como minerales dado que se ajustan a las definiciones tradicionales de ser "altamente ordenado" o tener una "estructura repetitiva y conocida". Este, habitualmente, no es el caso para la mayor parte de los sólidos de la naturaleza los cuales no son altamente cristalinos y/o son excepcionalmente minúsculos en tamaño, es decir, nanométricos.

En esta escala, las estructuras atómica y electrónica pueden variar con el tamaño incluso sin la necesidad de un cambio de fase, al igual que las relaciones de superficie/volumen. Estas partículas son minerales que son tan pequeños como 1 nm y tan grandes como varias decenas de nanómetros en al menos una dimensión. Limitando el tamaño en una, dos, o tres dimensiones da

como resultado una nanopelícula, un nanotubo o una nanopartícula, respectivamente. Es así como un nanomineral se define como un mineral que sólo existe en este rango de tamaño (nm); es decir, no se encontrará su equivalente en escalas de tamaños más grandes. Ejemplos bien conocidos incluyen ciertas arcillas, así como (oxihidr)óxidos de hierro y manganeso. Por otra parte, las nanopartículas minerales son minerales que también puede existir en tamaños más grandes, incluyendo probablemente la mayoría de los minerales conocidos (Hochella et al., 2008).

Dentro de este contexto, la mineralogía ambiental se ha posicionado como un área de creciente interés científico, expandiéndose rápidamente en dirección de la detección, caracterización y comprensión de materiales poco cristalinos, parcialmente amorfos y/o de escala nanométrica que no se ajustan a uno o más aspectos de las definiciones más comúnmente utilizadas de un mineral de origen natural (principalmente en lo referente a cristalinidad y homogeneidad); sin embargo, si lo hacen en otros aspectos de estas definiciones. Vale la pena señalar que el reciente e importante incremento en el estudio de nanominerales y nanopartículas minerales se debe no sólo a sus numerosas aplicaciones en la nanotecnología, sino también al hecho de que nanominerales y nanopartículas minerales son excelentes sustitutos naturales para evaluar el comportamiento y los potenciales riesgos ambientales de sus homólogos antropogénicos. En este sentido, muchos ejemplos del papel que juegan nanopartículas minerales en el medio ambiente están apareciendo continuamente (por ejemplo, Hochella et al., 2008;), al mismo tiempo que nanominerales particulares, como nunca antes, están siendo objetos de importantes estudios, como la imogolita (Yuan y Wada, 2012), ferrihidrita (por ejemplo, Michel et al., 2007) y schwertmannita (French et al., 2012).

La comprensión de las estructuras de estos materiales, incluyendo la naturaleza del orden y desorden estructural, ha mejorado notablemente debido al desarrollo y avance de un conjunto de técnicas analíticas enfocadas en la estructura atómica. El estudio de la cristalinidad siempre ha estado limitado por la capacidad técnica para inferir la disposición atómica al interior de una estructura cristalina. Sin duda alguna, el descubrimiento de los rayos X en 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen y su posterior aplicación al estudio de las estructuras cristalinas de minerales, por medio de los fenómenos de difracción de rayos X y la ley de Bragg (Bragg, 1912), ha sido la más importante revolución técnica en este campo. Sin embargo, una segunda revolución tecnológica, durante los últimos 20 años, es el lanzamiento de los campos de la cristalinidad mineral y la (nano) mineralogía ambiental a una dimensión completamente nueva. Esta nueva era se basa principalmente en los descubrimientos e innovaciones tanto en fuentes de luz sincrotrón (*synchrotron light sources*) como en microscopía electrónica de transmisión (*transmission electron microscopy* - TEM).

Las primeras fuentes de luz sincrotrón se desarrollaron a mediados de la década de 1970. Desde ese momento, las nuevas generaciones de sincrotrones se han optimizado progresivamente para alta brillantez (o brillo). El *peak* de brillantez (PB = flujo de fotones por unidad transversal y longitudinal de volumen fase-espacio, fotones/s* $\text{mrad}^2 \cdot \text{mm}^2$ 0,1% BW) en los equipos de radiación sincrotrón actuales, tercera generación, se ha incrementado más de nueve órdenes de magnitud (10^{19} a 10^{25} PB) en comparación con los tubos convencionales de rayos X (10^8 a 10^{10} PB), permitiendo la aparición e incremento de una variedad de técnicas de rayos X (Sutton, 2006). En general, esto se debe a líneas de luz sincrotrón (el camino que conduce desde el acelerador cíclico a la estación experimental terminal) están equipadas únicamente con dispositivos de inserción que alteran las propiedades del haz de rayos X. En términos generales, las líneas de luz sincrotrón están típicamente equipadas para experimentos de espectroscopía, dispersión y/o imágenes y los equipos están diseñados para dar cabida a una amplia gama de estudios como química, física, biología y ciencias de los materiales. Las propiedades únicas de las líneas de luz

sincrotrón, en particular el brillo y la capacidad de ajuste, ha permitido el crecimiento de muchas técnicas basadas en la dispersión de rayos X tales como la dispersión total de rayos X (*X-ray total scattering*) y la función de distribución de pares (*pair distribution function* - PDF). Este método en particular se está abriendo la posibilidad de estudiar las características de los minerales con sensibilidades y resoluciones que normalmente no son alcanzables con fuentes de rayos X de laboratorio (Michel et al., 2008).

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (*high resolution transmission electron microscopy* – HR-TEM) es el otro pilar esencial de muchos de los nuevos descubrimientos en ámbitos de cristalinidad mineral y mineralogía ambiental. Desde el primer TEM, construido por Max Knoll y Ernst Ruska en 1931, la resolución de imagen ha mejorado en casi tres órdenes de magnitud, a partir de aproximadamente 10 nm para los primeros instrumentos comerciales en la década de 1930 (Rickerby et al., 1999), a resolución atómica (0.045 nm) alcanzado por los actuales *aberration-corrected high resolution TEMs* (Barton et al., 2012). Además de la formación de imágenes a escala atómica, las interacciones entre un haz de electrones y los átomos constituyentes de una muestra también generan una gran cantidad de información que puede ser interpretada mediante el uso de diversas técnicas analíticas potentes (Williams y Carter, 2009), tales como la difracción de electrones (*electron diffraction* - ED, a menudo esencial para la identificación de fases, pero también utilizado para una amplia variedad de estudios cristalográficos) y difracción de electrones de área seleccionada (*selected area electron diffraction* - SAED; ED de áreas que van desde micrómetros a 5-10 nanómetros de diámetro); espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (*energy-dispersive X-ray spectrometry* - EDS; análisis químico con una resolución espacial hasta columnas atómicas individuales); TEM de energía filtrada (*energy filtered tem* - EFTEM, imagen formada a partir de electrones de una energía particular); espectroscopía de pérdida de energía de electrones, especialmente cuando se combina con imágenes EFTEM (*electron energy loss spectroscopy* – EELS, estudios de estructura electrónica); tomografía electrónica (imágenes en 3D de cualquier objeto en un equipo TEM), *high angle annular dark field scanning TEM* (HAADF - STEM, imagen de contraste como resultado de número atómico promedio en cada posición del haz de exploración altamente enfocado, también se utiliza para las imágenes tomográficas), y TEM de alta resolución (*high resolution TEM* - HR-TEM; celosía de imágenes de borde, con las correspondientes imágenes de transformada rápida de Fourier (*fast Fourier transform* - FFT)). Todas estas capacidades cristalográficas, analítica y de generación de imágenes sitúan a la microscopía electrónica como, posiblemente, la técnica más versátil en la mineralogía hoy en día. En este sentido, el número de estudios basados en HRTEM dentro de la nueva área de nanogeociencias ambientales ha aumentado significativamente durante las dos últimas décadas (Madden y Hochella, 2005; Yuwono et al., 2010; Li et al., 2012; Yuk et al., 2012; Woehl et al., 2013)

La espectrometría de masas de ionización por electrospray (*electrospray ionization mass spectrometry* - ESI-MS) es otra área analítica que alberga un gran potencial para el estudio del papel que desempeñan los precursores moleculares y poliméricos en procesos de cristalización mineral. ESI es un método de ionización suave donde el líquido que contiene el(los) analito(s) de interés se dispersa por electrospray y es ionizado a una fase gaseosa, disminuyendo el daño y la fragmentación de las moléculas y polímeros de interés. Una ventaja importante de la técnica de ESI es que la información de la fase de solución puede ser retenida en la fase de gas. Sin embargo, muy poca información estructural puede ser adquirida en el espectro de masas obtenido (si sólo se utiliza una combinación ESI-MS). Para superar esta limitación, ESI se acopla típicamente con una espectrometría de masas en tándem (por ejemplo, ESI-MS/MS o ESI-TOF/MS). La combinación de ESI con una espectrometría de masas en tándem usando un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (*time of flying mass spectrometer* - TOF, un método de espectrometría de masas de alta

sensibilidad en donde la relación masa-carga del ion se determina a través de una medición de tiempo) se ha convertido en una de las más poderosas y robustas técnicas analíticas para la caracterización y cuantificación de moléculas orgánicas (Bakhouche et al., 2013). Aunque la técnica ESI-TOF/MS nunca se ha utilizado para caracterizar los precursores moleculares y poliméricos en los procesos de cristalización mineral, algunos estudios recientes y pioneros (relacionados con los procesos de coagulación y separación en la purificación de aguas residuales) han utilizado esta técnica analítica para caracterizar polímeros inorgánicos en solución acuosa (Sarpola et al., 2007 b, Feng et al., 2012).

Estos avances excepcionales en las capacidades analíticas están dando lugar a nuevos estudios casi impensables hace apenas una década. Además, esta es una situación privilegiada para estudiar estados críticos de transición, o fases, que en cualquier sistema dado pueden ser tanto o más influyentes que las fases que se consideran estables y con frecuencia más abundantes. Un ejemplo de los nuevos conocimientos generados en el área de las fases de transición amorfo-nanocristalinas es la reciente redefinición de la schwertmannita ($\text{Fe}^{3+}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$), un material natural muy conocido clasificado tradicionalmente como un mineral, recientemente, de manera más específica como "nanomineral polifásico" (French et al., 2012). Este nuevo término fue acuñado para describir la existencia de dos nano-dominios diferentes dentro de nanopartículas de schwertmannita. Usando HR-TEM, fue posible diferenciar nanodominios de goetita dentro de una preponderante matriz rica en sulfato amorfo, la combinación nos da lo que se conoce como schwertmannita. Según lo sugerido por French et al., la respuesta física y química de un nanomineral polifásico debe reflejar las características y el predominio de los diferentes nanodominios. Por la misma razón, por ejemplo, la solubilidad de nanominerales polifásicos debe verse muy afectada. Con respecto a este tema, se ha propuesto recientemente un modelo termodinámico alternativo que combina la naturaleza polifásica de la schwertmannita y una gama progresiva de productos de solubilidad para reproducir el amplio rango de solubilidad de este nanomineral en la naturaleza (Caraballo et al., 2013).

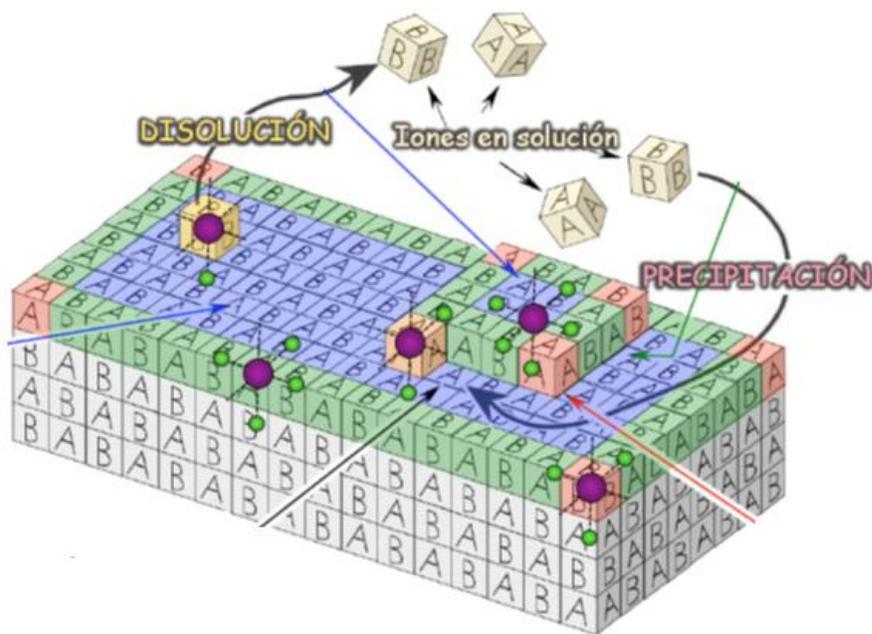


Figura 1: Superficie característica de un cristal en crecimiento o disolución. Modificado de Railsback 2006

Otro aspecto abierto importante de este tipo de material es dilucidar un mecanismo para la formación de nanominerales polifásicos. Aunque este caso concreto no está claro, algunos otros casos similares sugieren nucleación no clásica en soluciones a base de agua (Gebauer y Cölfen, 2011). Esto se presenta como una opción alternativa a la visión clásica (Figura 1) del proceso de cristalización (diferentes etapas del proceso de cristalización a través de la unión de monómeros básicos como átomos, iones o moléculas). Esta nucleación no clásica se basa en polímeros y nanopartículas como las unidades de crecimiento cristalino primario (Figura 2). Esta construcción va efectivamente más allá, y se debe considerar, además, el crecimiento orientado por la adición de nanopartículas - *Crystallization by particle attachment / CPA* - (Li et al., 2012, DeYoreo et al., 2015), en la Figura 3 se muestran algunos ejemplos de cristales formados bajo esta mecánica.

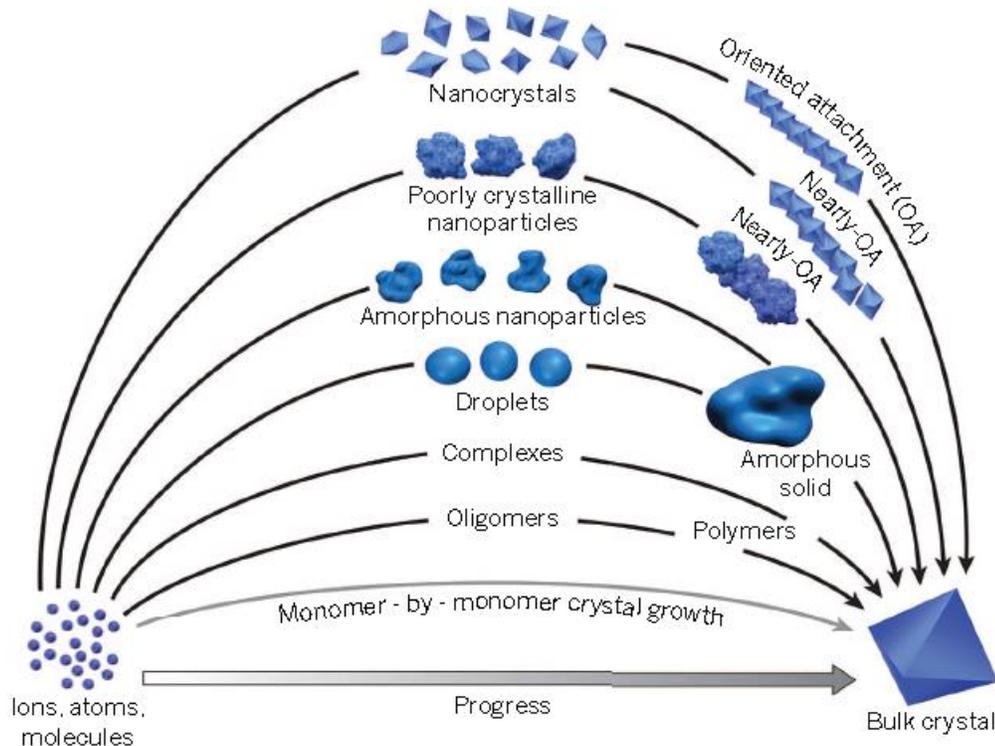


Figura 2: Diferentes formas de cristalización mediante adición de partículas. En contraste con el modelo clásico de “monómero por monómero” (DeYoreo et al, 2015).

Gebauer et al. (2008) primero sugirieron que *clusters* prenucleación estables de carbonato de calcio son de hecho las especies relevantes que conducen a la formación de diferentes fases de carbonato de calcio amorfos que eventualmente se convertirán en otros carbonatos de calcio cristalinos como calcita, vaterita y aragonito. Hasta la fecha, no se ha obtenido la caracterización estructural directa de *clusters* prenucleación, aunque estudios recientes están recopilando pruebas indirectas de este fenómeno (Gebauer y Cölfen, 2011). Sin embargo, paralelamente a este punto de vista existe un modelo alternativo conocido como la separación líquido-líquido. Con el apoyo de las evidencias previas de NMR (*nuclear magnetic resonance*), dispersión de luz, y la evidencia microscopía electrónica, así como la teoría de la descomposición espinoidal y modelando, simulaciones de dinámica molecular y PDF total, Wallace et al. (2013) sugieren las formas de carbonato de calcio amorfo (*amorphous calcium carbonate - ACC*) como resultado de la formación de una densa fase líquida a un determinado producto de actividad del carbonato de calcio acuoso (dependiendo de las condiciones extrínsecas como la temperatura y la presión) a través de

principios de descomposición espinoidal. Se sugiere la coalescencia y al menos deshidratación parcial de estas agrupaciones de nanoescala para dar lugar a la formación de fases de ACC.

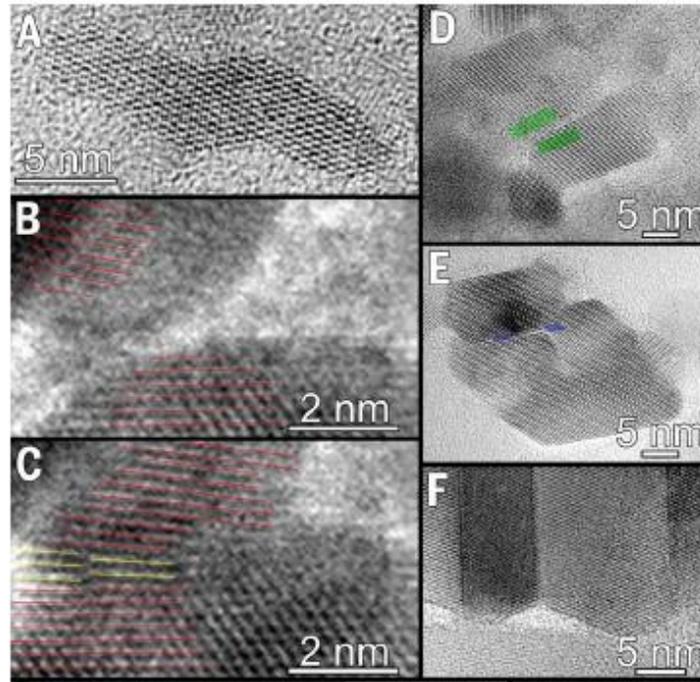


Figura 3: Ejemplos de cristales inorgánicos formados por cristalización por adición de partículas (CPA). (A) Nanopartículas de anatasa (TiO₂) con alineación perfecta después de un aparente evento de adición. (B y C) Secuencia de imágenes in situ mostrando la adición orientada de ferrihidrita. (D a F) nanocristales de TiO₂ mostrando defectos incorporados a través de CPA. Modificado de DeYoreo et al, 2015.

1.2 Hipótesis de trabajo

La presente memoria tiene la siguiente hipótesis de trabajo:

La espectrometría de masas, especialmente la espectrometría de masas de ionización por electrospray (ESI MS, por sus siglas en inglés), es una técnica válida para obtener información instantánea sobre la especiación de los iones metálicos en soluciones hidrolizadas. Resultando muy adecuada para una amplia identificación de polímeros inorgánicos. Éstos actuarían como precursores de procesos de nucleación no clásicos presentes en la formación de nanominerales pobremente cristalinos. Se considerará la hidrobasaluminita ($\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 12-36\text{H}_2\text{O}$) como mineral representativo del sistema Al-SO₄.

Por último, validar esta técnica como método complementario, y un primer paso fundamental, para el estudio de procesos de crecimiento cristalino no clásicos en medios acuosos medioambientales.

1.3 Impacto del trabajo

Todos los estudios mencionados tienen un impacto de vital importancia en el desarrollo de sistemas acuosos, donde previamente la presencia de especies poliméricas y pequeños *clusters* se ha sugerido, se presume o se ha confirmado. La generación de flóculos de aluminio en entornos naturales (Furrer et al., 2002) o en procesos industriales (Sarpola et al., 2007 b) puede ser considerada como el *proxy* perfecto para el estudio de patrones de nucleación no clásicos en soluciones a base de agua, con especial énfasis en fases de transición amorfo-nanocristalinas. Se han reportado precipitados de aluminio que controlan la hidroquímica y la mineralogía de una amplia variedad de ambientes de la superficie de la Tierra, tales como: humedales costeros (Jones et al., 2011) drenaje ácido de minas (*acid mine drainage* - AMD, Bigham & Nordstrom, 2000), corrientes boreales (Cory et al., 2006), suelos tropicales ácidos sulfatados (Hicks et al., 2009) o acuíferos afectados por la deposición atmosférica ácida (Lukewille et al., 1991). Además, estos precipitados tienen un papel esencial en la evolución y el rendimiento de muchos sistemas de tratamiento pasivo que se ocupan de remediar problemas de AMD (Caraballo et al., 2009; Ayora et al., 2013). Por otra parte, el sulfato de aluminio se puede considerar por mucho, la especie química de coagulación más utilizada en la purificación de aguas potables (Väänänen et al., 20012). Sin embargo, es sorprendentemente poca la investigación que se centra en el comportamiento acuoso de este producto químico de tratamiento de aguas (Sarpola et al., 2007 b; Feng et al., 2012).

A pesar del papel clave que los precipitados de aluminio tienen en todos estos entornos, la mayoría de los estudios existentes sólo se han centrado en la química de aguas aluminosulfatadas y, en menor medida, de la caracterización mineral general de los precipitados de aluminio en la escala meso-microscópica. La combinación de las diversas técnicas analíticas ya descritas, ofrece una oportunidad única para avanzar significativamente en la comprensión de estos fenómenos de nucleación y crecimiento cristalino importantes para el medio ambiente y, a la vez, de interés industrial.

1.4 Objetivos

1.4.1 *Objetivo general*

El estado actual de los conocimientos en la cristalografía mineral ofrece una situación predilecta para estudiar fases minerales de transición entre materiales amorfos a nanocristalinos. Para expandir los actuales conocimientos en campos emergentes como las Nanogeociencias Ambientales y la Nucleación no clásica, el objetivo principal de esta memoria es:

Caracterizar mediante espectrometría de masas (ESI-TOF/MS) las distintas especies poliméricas de aluminio que participan en la formación de nanopartículas ambientales de hidrobasaluminita.

1.4.2 *Objetivos específicos*

- Generar una base de datos de polímeros inorgánicos de aluminio que permita una rápida interpretación de los resultados obtenidos mediante ESI-TOF/MS.
- Determinar parámetros para la validación de la información presente en bases de datos actuales generadas por otros trabajos.
- Evaluar la continuación/repetición de este trabajo en la formación de otras nanopartículas ambientales, en particular, las asociadas a sistemas dominados por Fe (hierro).

CAPÍTULO 2

CASO DE ESTUDIO

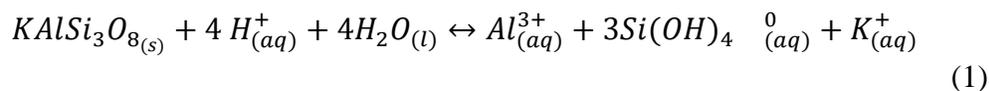
Las nanopartículas ambientales de hidrobasaluminita son un perfecto representante de sistemas aluminosulfatados, los cuales están contenidos en un sistema aún mayor que es el de aguas sulfatadas ácidas. Éstas juegan un papel fundamental en la alteración supergénica de depósitos minerales, la formación de suelos ácidos y la movilización y liberación de ácidos y metales a la superficie y aguas subterráneas.

Las aguas acidosulfatadas pueden producir una cantidad importante de oxihidroxidos y hidroxisulfatos insolubles que precipitan durante la oxidación, hidrólisis, y neutralización de estas aguas. Estos minerales son típicamente de pobre cristalinidad y difíciles de caracterizar, entre los cuales se encuentra la hidrobasaluminita.

En este capítulo se presenta la información más relevante sobre la hidrobasaluminita y el sistema aluminio publicada en el trabajo *Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters* de Bigham & Nordstrom (2000).

2.1 Sistema Al

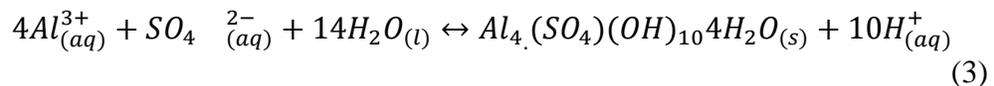
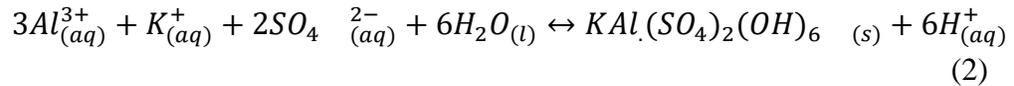
La fuente primaria de aluminio soluble en las aguas acidosulfatadas es la misma que en la mayoría de los entornos sujetos a meteorización, es decir, ataques de protones y disolución a la que diversos aluminosilicatos están sujetos, como lo ejemplifica la reacción (1) para caso particular del feldespató potásico:



Estos minerales se encuentran en relaves y escombros, así como también en gangas y en la matriz de la mayoría de los suelos y sedimentos. La liberación de Al y Si desde los aluminosilicatos no está directamente mediada por procesos bacterianos; sin embargo, estudios de lixiviación han demostrado que las tasas han mejorado claramente en los especímenes inoculados debido a la generación acelerada de ácido sulfúrico por la oxidación de pirita mediada por microbios (Bhatti et al. 1994).

En la mayoría de los sistemas ácidos, tales como suelos altamente erosionados, la actividad de Al soluble es controlada por las solubilidades de gibbsita y caolinita. En las aguas acidosulfatadas, sin embargo, la geoquímica de Al se modifica significativamente por la presencia de los iones sulfato de modo que la gibbsita y caolinita probablemente no son las fases más estables. En lugar de ello, se pueden formar una variedad de sulfatos solubles e hidroxisulfatos insolubles.

Estudios de efluorescencia de depósitos carbón y vertederos han identificado halotrichita [$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$], pickeringita [$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$], aluminocopiapita [$\text{Al}_{2/3}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$] y alunogenita [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$] como productos de alteración comunes de la oxidación de pirita (Zodrow y McCandlish 1978). Cuando las soluciones acidosulfatadas que contienen disuelto Al son mezcladas con aguas de pH más alto se forman hidroxisulfatos insolubles por reacciones como las siguientes:



La mayoría de los precipitados aluminosos tienen composición de basaluminita (Alpers et al. 1994), pero son tan poco cristalinos que los detalles estructurales son insuficientes. Los precipitados, sin embargo, no se forman a menos que el pH sea (casi) 5.0 o superior debido a que el pK_1 para la hidrólisis de aluminio es 5,0 (Nordstrom & May, 1996).

2.2 Hidroxisulfatos de Al

Se sabe que varios hidroxisulfatos de pobre cristalinidad y baja solubilidad se forman en entornos acidosulfatados (Bigham & Nordstrom, 2000). Un resumen de estos minerales y sus propiedades es proporcionado en la [Tabla 1](#). Estos minerales se forman con un tamaño de partícula tan pequeño y poseen una cristalinidad tan pobre que sólo unos pocos han tenido los estudios de estructura cristalina con sus respectivas asignaciones de grupo espacial. Hay cuatro conjuntos composicionales distintos de hidroxisulfatos hidratados de aluminio, caracterizadas por sus relaciones molares de $\text{Al}:\text{SO}_4$. Hidrobasaluminita y basaluminita tienen la proporción más alta (4: 1), seguido por zaherita (2,4: 1), a continuación, aluminita y meta-aluminita (2: 1), y finalmente jurbanita y rostita (1: 1). Estos cambios en la composición reflejan la proporción relativa entre Al disuelto y SO_4 disuelto (o ácido sulfúrico) en la solución acuosa, y, por lo tanto, el pH relativo de la solución de la que se precipitan. En otros términos, el conjunto de basaluminita (en realidad solo hidrobasaluminita porque la basaluminita es producto de la deshidratación de hidrobasaluminita) debería precipitar a valores más altos de pH que la zaherita, y al disminuir el pH de la secuencia debería ser zaherita a aluminita, aluminita a jurbanita y ésta a alunogenita [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$].

Tabla 1: Propiedades de hidroxisulfatos de Al (Bigham & Nordstrom, 2000).

Mineral Name Formula	Hydrobasaluminite $Al_4(OH)_{10}SO_4 \cdot 15H_2O$	Basaluminite $Al_4(OH)_{10}SO_4 \cdot 4H_2O$	Zaherite $Al_{12}(OH)_{26}(SO_4)_3 \cdot 20H_2O$	Aluminite $Al_2(OH)_4SO_4 \cdot 7H_2O$	Meta-Aluminite $Al_2(OH)_4SO_4 \cdot 5H_2O$
Crystal System	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space Group	?	$P2_1$	$P1$ or $\bar{P}1$	$P2_1/c$?
Cell Dimension	a = 14.911 b = 9.993 c = 13.640 $\beta = 112.24^\circ$	a = 12.954 b = 10.004 c = 11.064 $\beta = 104.1^\circ$	a = 18.475 $\alpha = 95.24^\circ$ b = 19.454 $\beta = 91.48^\circ$ c = 3.771 $\gamma = 80.24^\circ$	a = 7.440 b = 15.583 c = 11.700 $\beta = 110.18^\circ$	a = 7.930 b = 16.879 c = 7.353 $\beta = 106.73^\circ$
Color	White to light yellow-brown	White	Chalk-white, to light bluish green when contains Cu	White	Silky white
Texture and Crystallinity	Clay-like Usually moist and plastic	Clay-like Conchoidal fracture	Densely-packed aggregates of micro- to cryptocrystalline	Clay-like, friable, nodular masses of minute fibers	Nodular microcrystalline aggregates and concretions
Most intense XRD spacings (Å)	12.6, 6.18, 5.29, 4.70	9.39, 4.73, 3.69, 1.438	18.1	8.98, 7.79, 4.70	8.46, 4.52, 4.39, 3.54
Stability	Dehydrates to basaluminite	Formed from hydro-basaluminite	Dehydrates under ambient conditions		Dehydrates to aluminite at 55°C

2.3 Geoquímica

La química de los sulfatos básicos de Al ha sido confusa debido a la rápida formación de fases de desequilibrio coloidales y mezclas de fases coloidales, similar a la formación de óxidos de hierro hidratados con aniones sustituidos en el sistema de hierro. Después de la precipitación inicial, transformaciones lentas continúan con el envejecimiento de la solución. Por ejemplo, Singh (1982) mostró que, con el envejecimiento suficiente, una solución 0,5 molar $Al_2(SO_4)_3$ precipitará simultáneamente gibbsita, böhmite, alúmina, y alunita. La existencia de floculantes básicos de sulfato de Al fue objeto de conhetura durante muchos años; mientras que algunas curvas de valoración y composiciones químicas apoyaban la existencia de tales fases, la facilidad de desplazamiento del sulfato por lavado parecía sugerir que el sulfato era adsorbido (Weiser et al. 1941). Estudios que combinaban datos de difracción de rayos X con composiciones químicas fueron más fructíferos, y la identificación de los minerales con composiciones de hidroxisulfatos de aluminio proporcionó evidencia ineludible de la existencia de tales compuestos.

El estudio de Bassett y Goodwin (1949) combina los datos de solubilidad de fases de equilibrio con análisis XRD y de composición química de todos los precipitados que se formaron en una amplia gama de concentraciones de sulfato de Al y ácido sulfúrico. Varios resultados sorprendentes se obtuvieron de su estudio. En primer lugar, se definió claramente el rango de solubilidad para alunogenita y jurbanita. En segundo lugar, Bassett y Goodwin fueron incapaces de sintetizar aluminita, basaluminita, hidrobasaluminita, zaherita, o rostita. En tercer lugar, mostraron un intervalo de solubilidad estable para un compuesto de composición $Al_{10}(SO_4)_6(OH)_{18} \cdot 37H_2O$ que aún no ha sido identificado como un mineral. Johansson (1962) hizo cristales, relativamente grandes, de jurbanite de la que él era capaz de determinar la estructura cristalina.

Otro estudio realizado por Johansson (1963) demostró que las unidades $Al_{13}O_{40}$ forman los bloques de construcción para varios, si no todos, hidroxisulfatos de Al. Aunque la aparición y la proporción de especies mononucleares frente a polinucleares en titulaciones y otros estudios de

laboratorio se ha debatido considerablemente en la literatura, estas unidades polinucleares Al_{13} han sido reconocidas como coloides metaestables de rápida formación que no se descomponen fácilmente (Bertsch y Parker 1996). El $13Al_2O_3 \cdot 6SO_3 \cdot xH_2O$, compuesto sintetizado por Bassett y Goodwin (1949) y para el cual la estructura cristalina fue determinada por Johansson (1963), tiene similitudes composicionales con la hidrobasaluminita / basaluminita pero los datos de XDR no muestran semejanzas. Esto sugiere que hay otros minerales, aún no identificados, que podrían formarse en estos sistemas.

2.4 Mineralogía y génesis

Los hidroxisulfatos de Al más comunes son hidrobasaluminita y basaluminita. La hidrobasaluminita parece ser el precipitado que se forma cuando el drenaje ácido de roca se neutraliza mediante la mezcla con un agua neutra o por reacción minerales carbonatados tal que el pH resultante es (casi) 5,0 o superior. Ejemplos de tales precipitados y sus composiciones se dan en la Tabla 2. Una fotografía TEM típica de la muestra C (pero también similar a la muestra E) en la Figura 4 muestra la falta de cualquier morfología cristalina y la aparición de agregados de coloides esféricos. El elevado contenido de agua de algunos de los precipitados “amorfos” puede reflejar el carácter hidratado de la hidrobasaluminita frente a la basaluminita.

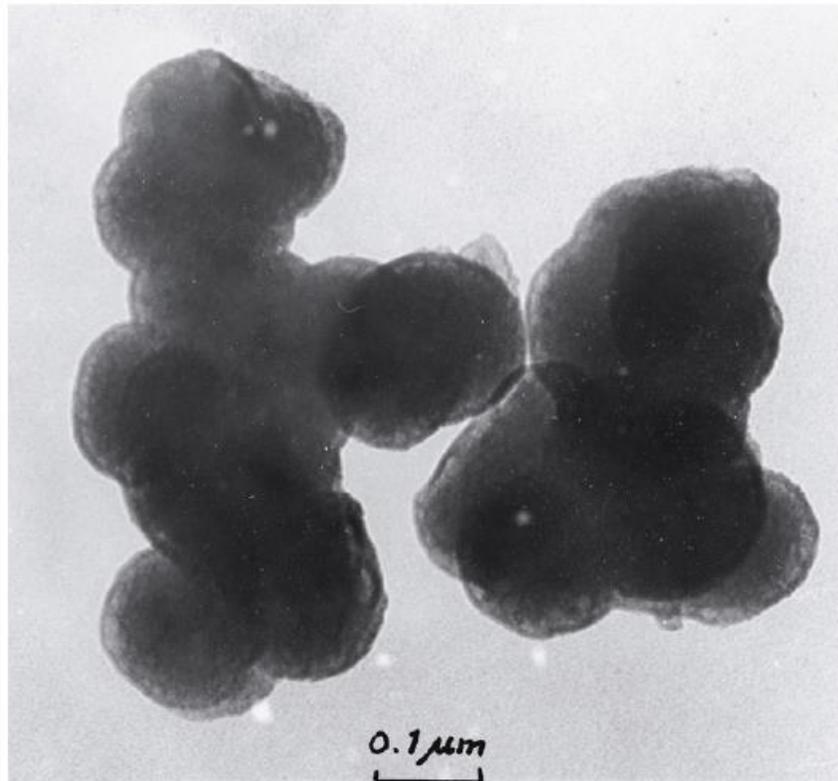


Figura 4: Fotografía TEM de precipitado de hidroxisulfato de Al (Hidrobasaluminita/Basaluminita), extraída de Bigham & Nordstrom, 2000.

Bannister y Hollingworth (1948 a, b) identificaron primero la basaluminita e hidrobasaluminita en Northampton Ironstone, cerca Wellingsborough, Reino Unido. Uno o ambos de estos minerales se han encontrado desde entonces en las cuevas de las montañas de Guadalupe, Nuevo México (Polyak y Provencio 1998), en las formaciones Flysch de los Cárpatos (Wieser 1974), cerca de Brno, República Checa (Batik y Hruskova 1971), asociada con una capa de carbón pensilvaniana en el sureste de Kansas, EE.UU. (Tien 1968), en varias prefecturas de Japón (Matsubara et al. 1990, Minakawa et al. 1996), en los estratos del Jurásico en Namana, Yakutia, Rusia (Lizalek et al. 1989), en el depósito de bauxita de Csordut, Hungría (Toth et al. 1984), cerca de Newhaven, Sussex, Reino Unido (Wilmot y Young 1985), y en los esquistos negros de Karatau, Kazakhistán (Zazubina y Ankinovich 1982). La formación de estos minerales se produce por la reacción de soluciones acidosulfatadas (producto de oxidación de pirita) con arcillas ricas en aluminio, o mezclando aguas sulfatadas ricas ricas en aluminio con aguas neutrales diluidas, o a través de la neutralización de soluciones acidosulfatadas, ricas en Al, mediante minerales carbonatados. El estudio más detallado fue reportado por Clayton (1980) en hidrobasaluminita y basaluminita de Chickerell, Dorset, Reino Unido e incluye microscopía electrónica de transmisión con datos de difracción de electrones, datos de difracción de rayos X, análisis químico, análisis termogravimétrico (TGA), y análisis térmico diferencial (DTA).

Tabla 2: Composición (%wt) de precipitados de Al relativa a composiciones teóricas y medidas de distintos hidroxisulfatos de Al (Bigham & Nordstrom, 2000).

	Hydronium alunite	Basaluminita	Basaluminita Sussex, UK	Basaluminita Dorset, UK	Hydro- basaluminita	C		D	E	F	
	(Theoretical)	(Theoretical)	A	B	(Theoretical)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Al ₂ O ₃	38.80	45.8	46.4	44.75	31.7	36.2	42.8	47.0	39.0	40.1	44.1
CaO				0.30		0.4	0.77	1.5			
Na ₂ O						0.0	0.05	0.18	1.2	0.1	
K ₂ O						0.0	0.04	0.00	0.5	0.0	0.0
H ₂ O	20.57	36.3	33.4	35.60	55.9	46.9	40.8	39.5	46.0	45.6	35.0
SO ₃	40.63	17.9	17.4	18.10	12.4	10.7	12.4	8.7	17.4	11.6	22.3
Sum	100.00	100.00	97.2	98.75	100.00	94.2	96.9	96.9	104.2	97.4	101.4
X-ray diff.	----	----	Basaluminita	Basaluminita	----	Amorphous	Amorphous	Amorphous	Alunite	Amorphous	Amorphous
Electron diff.	----	----		Basaluminita	----	Amorphous	Amorphous	Amorphous	crystalline	Amorphous	Basaluminita

A: Bannister and Hollingworth (1948a,b)

B: Clayton (1980)

C: Precipitates 1, 2, and 3 from Paradise portal drainage, San Juan Mountains, CO (Nordstrom et al., 1984)

D: Precipitate from Doughty Springs, Delta County, CO (Headen, 1905; Cunningham et al., 1996)

E: Precipitate from Leviathan mine drainage, Alpine County, CA (Ball and Nordstrom, 1989)

F: Precipitate synthesized in laboratory from aluminum sulfate solution, pH = 4.1 (Charles Roberson and John Hem, USGS, unpublished data)

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA Y ANÁLISIS

3.1 Espectrometría de masas

El método de espectrometría de masas se basa en la detección de la relación masa/carga (m/z) de los átomos y complejos. Es el único método conocido donde se puede obtener evidencia experimental directa de los tamaños de las especies. Los estudios de IR y Raman dan un buen punto de vista de los grupos funcionales unidos a complejos. Mediante NMR se obtiene la coordinación de los complejos, si el aluminio posee coordinación cuatro o seis, así como incluso el estado de coordinación del medio alrededor del átomo medido. Sin embargo, no es capaz de dar la información si, por ejemplo, los grupos de coordinación seis de aluminio están en la superficie de algún gran complejo.

La espectrometría de masas, especialmente la espectrometría de masas de ionización por electrospray, ESI MS, se encuentra bien posicionada como un método de análisis semi-cuantitativo para sustancias orgánicas. Sin embargo, una aplicación más novedosa de esta técnica es obtener información instantánea sobre la especiación de los iones metálicos en soluciones hidrolizadas (Yamashita & Fenn, 1984). Resultando en una técnica apta para una amplia identificación de nuevas especies no descubiertas por otros métodos, y que da información directa sobre la estructura de núcleos elementales incluso desde clusters iónicos acuosos (Hao et. al., 2001 a, b, Easterly et. al., 2001 a, b).

3.1.1 Ionización por electrospray (ESI)

Los electrosprays transfieren de manera relativamente suave iones preexistentes desde la solución a la fase gaseosa, donde los iones se pueden examinar cuantitativamente mediante técnicas de espectrometría de masas convencionales (Kearle & Tang, 1993). Una condición obligatoria en el trabajo con ionización por electrospray es que el compuesto de interés debe ser ionizado en la solución (Sharp et. al., 1997).

Para ionización por electrospray estándar (Yamashita & Fenn, 1984) la muestra por lo general se disuelve en un disolvente polar, volátil y se bombea a través de un estrecho capilar de acero inoxidable. Se aplica un voltaje a la punta del capilar, que está situado dentro de la fuente de ionización del espectrómetro de masas. Este fuerte campo eléctrico obliga a la muestra a emerger de la punta, dispersándose en un aerosol de gotitas altamente cargadas. Debido a la evaporación del disolvente, el tamaño de la gotita disminuye. En consecuencia, la densidad de cargas desbalanceadas en la superficie de las gotitas aumenta. Las fuerzas de repulsión entre las cargas aumentan causando una serie de explosiones hasta que los analitos se evaporan de la gotita. Este es un procedimiento bastante violento, e incluso considerando que la ESI es mucho más suave que otros métodos de ionización, se pueden producir algunas reacciones en la esfera exterior durante la evaporación, lo que podría cambiar la carga inicial de las especies solvatadas.

3.1.2 Analizador de tiempo de vuelo (TOF)

Los espectrómetros de masas de tiempo de vuelo (*time of flying* - TOF) son técnicamente invenciones viejas (Goudsmit, 1948) que en la actualidad combinan una configuración mecánica relativamente simple con el tratamiento moderno de datos. Al medir el tiempo que los iones toman en viajar una distancia fija (Wiley & McLaren, 1955) se puede calcular la relación masa/carga de los iones. Los iones se introducen desde la fuente de iones (ESI) del instrumento como un pulso, después de lo cual se extraen y se aceleran a una velocidad alta (v) por un campo eléctrico (E) dentro de un analizador. El pulso resulta en una igualdad de energía cinética ($\frac{1}{2}mv^2$) para todos los iones. A medida que pasan a lo largo, son separados por sus masas (m), iones más ligeros viajan más rápido. Los iones pasan a lo largo de la zona de campo libre de deriva (d) hasta que alcanzan un detector, de manera que todos los iones de la misma relación m/z llegan al detector al mismo tiempo. Esto permite al instrumento registrar todos los iones a medida que llegan y por lo tanto representa la alta sensibilidad de la técnica. Si la distancia desde la fuente de iones hasta el detector es d y el tiempo (t) que un ion necesita para atravesar la longitud del tubo de deriva, se tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} m (d/t)^2 = zeE, \quad (4)$$

Donde:

m = masa del ion (kg)

v = velocidad de la partícula (m/s)

d = longitud de la zona de deriva de campo libre (m)

t = tiempo de vuelo del ion (s)

z = carga del ion

e = carga de un electrón ($1.60217733 \times 10^{-19}$ coulomb)

E = campo eléctrico, potencial del pulso de extracción de (V)

Reordenando la ecuación 4 y despejando el término m/z se llega fácilmente a la siguiente igualdad:

$$m/z = eE (t/d)^2 \quad (5)$$

Donde todos los términos del lado derecho de la ecuación 5 corresponden a valores conocidos salvo t que es el parámetro que se mide, de esta forma se puede obtener rápidamente el valor m/z para cada molécula que llega hasta el detector.

De esta manera la combinación de la fuente ESI con el analizador TOF en un tándem ESI-TOF/MS proporciona una herramienta atractiva a la hora de realizar un estudio de caracterización de los polímeros inorgánicos generados durante las etapas incipientes de síntesis acuosa de hidrobasaaluminita.

Para la ejecución de este trabajo se usará el *Electrospray ionization time-of-flight mass spectrometer* ESI-TOF-MS AXION® (Figura 5) de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile.

Las condiciones operativas de la fuente ESI fueron las siguientes:

- Cylinder voltaje: -4500 V ,
- Aapillary voltaje: -4000 V ,
- Injection flow rate: $30\ \mu\text{L}/\text{min}$,
- Drying gas temperatura: $350\text{ }^\circ\text{C}$,
- Nebulizer pressure in the probe of 80 psi ,
- Ionization mode: ES+.

Los espectros se obtuvieron mediante el uso del software TOF MS Driver versión 6.2 de PerkinElmer, Inc. bajo las siguientes condiciones:

- Low m/z: 50,
- High m/z: 1000,
- Spectra Per Second: 2,
- Ion Polarity: Positive,
- Data Acquisition Function: Pulse,
- Duration: 1,0 min.

En el Anexo A.1 se encuentra un completo detalle de las condiciones operativas utilizadas durante el desarrollo del experimento.



Figura 5: Espectrómetro de masas ESI-TOF (imagen referencial).

3.2 Soluciones

El procedimiento para la síntesis de hidrobasaluminita fue desarrollado Adams y Rawajfih (1977) y replicado por Prietzel & Hirsch (1998) y Prietzel & Mayer (2005). Para este trabajo y con el fin de tener una mayor gama de espectros que permitan observar de mejor manera el proceso de generación de polímeros de aluminios durante la precipitación de hidrobasaluminita y trabajar con soluciones cuya concentración afecte lo menos posible el funcionamiento del espectrómetro de masas se seleccionó una solución de concentración 0,02M y otras tres equivalentes al 40%, 20% y 10% de la concentración de ésta. En la Figura 7 se muestran estas soluciones con sus respectivas muestras una vez finalizados los análisis.

Las soluciones fueron preparadas disolviendo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ en H_2O en agua Mili-Q en las cantidades necesarias para obtener las concentraciones deseadas. Estas soluciones se comportan como soluciones amortiguadoras o *buffer*, es decir, soluciones que al añadir un ácido o una base varían muy poco su pH (Figura 6). Esto resulta ser una característica favorable para la realización del experimento, ya que posibilita la extracción secuencial de muestras que representen a cabalidad el proceso de precipitación de hidrobasaluminita a medida que el pH de la solución va variando.

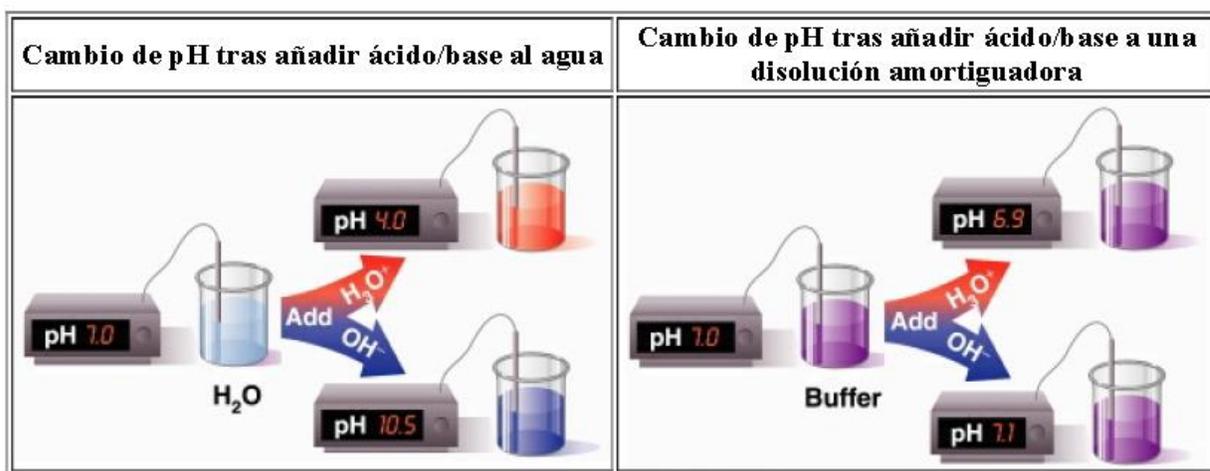


Figura 6: Comportamiento del pH en una solución amortiguadora o *buffer*.

3.3 Medición de pH

Luego de preparar las soluciones y para lograr precipitar hidrobasaluminita es necesario la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, acto realizado a través de una mini espátula. Para determinar la cantidad total de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilizado se midió el peso del contenedor antes y después de la realización de cada ensayo. La adición del hidróxido de calcio se realizó de manera secuencial y en pequeñas cantidades, aprovechando las características amortiguadoras de la solución para tener una evolución lenta y controlada del pH. Durante todo el proceso cada solución fue constantemente monitoreada con un MICROPROCESSOR pH/ION Meter pMX 3000 WTW, de manera de tener una información continua de la evolución del pH, en el Anexo C se encuentra el registro gráfico de este proceso y del montaje utilizado.

3.4 Centrifugación

Antes de inyectar las muestras en el espectrómetro de masas es necesario remover la nanopartículas de mayor tamaño ($>100\text{nm}$) de la solución, para esto se utilizó una microcentrífuga de velocidad única, 6000 RPM. A partir del segundo ensayo (solución 0,004M) este proceso fue realizado durante un período constante de tiempo de 3 minutos.

3.5 Procedimiento

Por último, el procedimiento empleado para cada una de las soluciones ensayadas es el siguiente:

- i. Calibración del equipo.
- ii. Limpieza con agua Mili-Q.
- iii. Análisis de la muestra con el ESI-TOF/MS.
- iv. Salvado del espectro generado.
- v. Adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- vi. Repetir pasos ii. al v. hasta finalizar con el proceso de precipitación del mineral.

El desarrollo completo de los ensayos fue realizado conjuntamente por Mercedes Becerra-Herrera y Manuel Caraballo Monge en dependencias de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile.



Figura 7: Las cuatro soluciones ocupadas en este trabajo con sus respectivas muestras. Las soluciones se encuentran en su estado final, es decir, en el valor máximo de pH alcanzado una vez terminada la precipitación de hidrobasaluminita.

3.6 Base de datos

Una vez realizados los análisis y obtenidos los resultados, se elaborará una base de datos que resuma las características de los polímeros reconocidos durante este trabajo, es decir, su valor m/z , posible(s) molécula(s) asociada(s), soluciones y condiciones en las que apareció. La condición para establecer qué especies considerar en esta base de datos es que su amplitud relativa sea igual o mayor que 5%. Esto ya que bajo este valor se considera que las especies podrían corresponder a contaminantes o ser parte de la señal de fondo, en trabajos de Sarpola et al 2007 se consideran señales principales todas aquellas que superen el 2% de amplitud relativa, por lo que, en este trabajo, ante la falta de un parámetro absoluto (como lo podría ser *S/N ratio*) para determinar si una señal está libre o no de contaminación se considera un 5% de amplitud relativa como un valor prudente para determinar especies relevantes de ser analizadas.

Para cada especie reconocida se buscará asignar una fórmula molecular correspondiente a algún polímero de aluminio, esto se realizará contrastando los datos encontrados con especies ya reconocidas en trabajos anteriores (Zhao, 2008, Sarpola, 2007, Feng, 2012) y/o utilizando los métodos descritos en éstos para asignar moléculas a valores m/z .

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en este estudio. La presentación de éstos se encuentra separada en cuatro secciones principales relacionadas a cada una de las soluciones analizadas. Para cada una de las cuales se exponen cuatro puntos fundamentales: i) un resumen del procedimiento experimental; ii) la evolución del pH en función del tiempo; iii) los espectros obtenidos de las muestras seleccionadas y iv) las especies (valores m/z) reconocidas para cada ensayo.

Por último, se presenta un resumen global (sección 4.5) de las especies encontradas junto con una asignación de posibles polímeros correspondientes a estas moléculas observadas.

4.1 Ensayo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0,002M

4.1.1 Resumen

En la Tabla 3 se muestra la secuencia temporal del desarrollo del primer ensayo de precipitación de hidrobasauminita.

Tabla 3: Resumen ensayo 0.002M.

pH	Hora	Ca(OH) ₂	Muestra	Foto	Precipitado
3,84	9:49	x			
4,18	9:51				
4,2	9:52				
4,21	9:53				
4,22	9:54				
4,23	9:55	x	x	x	
4,23	10:02	x			
4,29	10:04	x			
4,29	10:05				
4,29	10:06				
4,29	10:10	x	x	x	
4,25	10:11				
4,34	10:13				
4,33	10:14				
4,31	10:18				
4,31	10:20		x	x	x
4,31	10:22	x			

4,37	10:23				
4,4	10:24				
4,39	10:25				
4,38	10:26				
4,37	10:28		x	x	
4,37	10:30	x			
4,46	10:31				
4,49	10:32				
4,47	10:34		x	x	
4,46	10:35				
4,46	10:37	x			
4,92	10:38				
6,08	10:39				
6,21	10:40				
6,31	10:41				
6,42	10:45				
6,43	10:46		x	x	

*Las muestras destacadas en rojo no tienen espectros disponibles para ser analizados.

4.1.2 Evolución pH/tiempo

En la Figura 8 se muestra la evolución del pH de la solución a medida que se desarrollaba el ensayo.

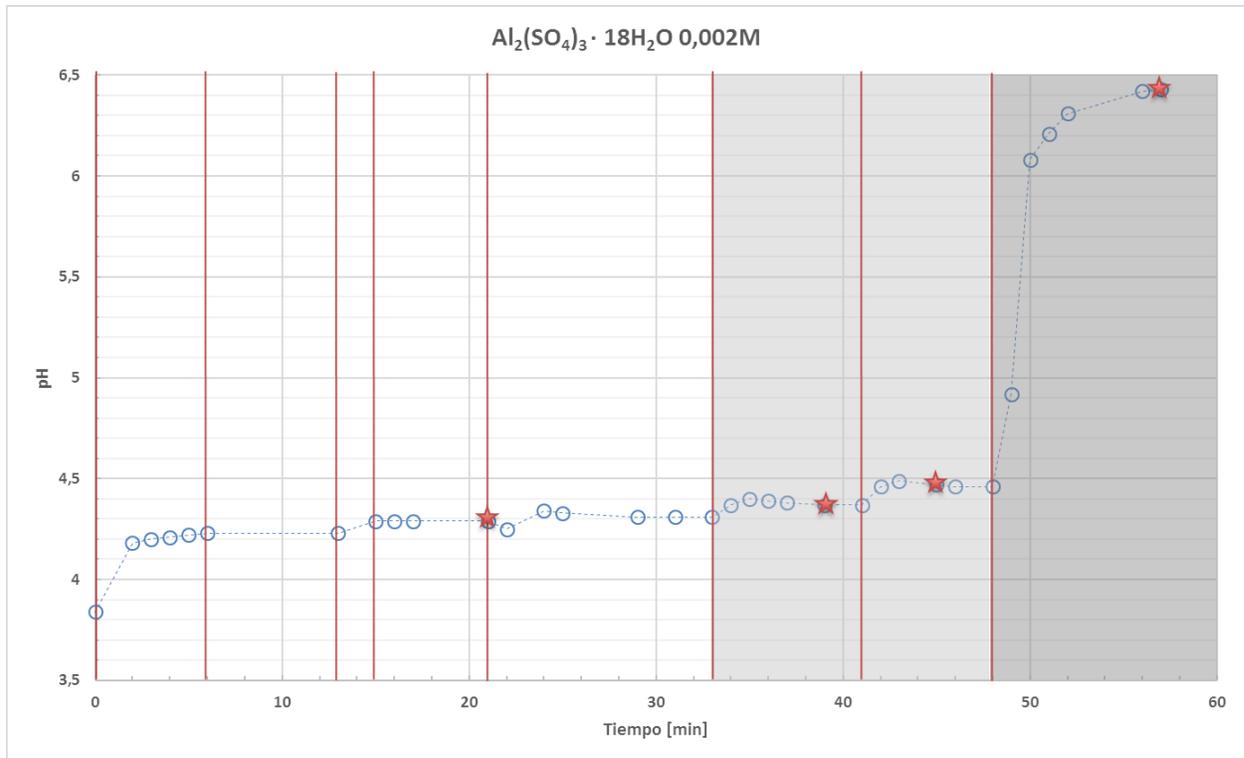


Figura 8: Gráfico de evolución pH/tiempo solución 0.002M. Las líneas verticales rojas marcan el momento de adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Las estrellas marcan las muestras tomadas para análisis. En fondo blanco, gris claro y gris oscuro se destacan las zonas de antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente.

La tendencia general es un marcado aumento de pH luego de adicionar el hidróxido de calcio para luego disminuir levemente y finalmente estabilizarse en un determinado valor.

El comienzo de la precipitación se determinó de manera visual observando la evolución de la claridad/turbidez de la solución, en la Figura 9 se observa el paso de la solución sin precipitado a una solución con una incipiente precipitación de mineral. Para una mayor claridad en este aspecto se puede observar la secuencia completa de imágenes de este ensayo en el Anexo C.1.

Por otra parte, el final de la precipitación se ve claramente marcado por un aumento abrupto de pH por sobre 6, estabilizándose en torno a 6,5, dejando en evidencia el consumo total del aluminio disponible en la solución y el exceso, ahora, de hidróxido de calcio.



Figura 9: Comparación solución con y sin precipitado (a la izquierda solución sin precipitado -pH 4,28-, a la derecha solución con indicios de precipitación -pH 4,31-).

4.1.3 Espectros

Los espectros disponibles para esta solución son cuatro, correspondientes a una muestra previa (Figura 10), dos durante (figuras 11 y 12) y una posterior (Figura 13) a la precipitación. Es importante tener en cuenta que en estos espectros la amplitud se encuentra graficada en valores absolutos, por lo cual el eje y puede presentar variaciones importantes entre un gráfico y otro. Por su parte el eje x muestra simplemente los valores m/z.

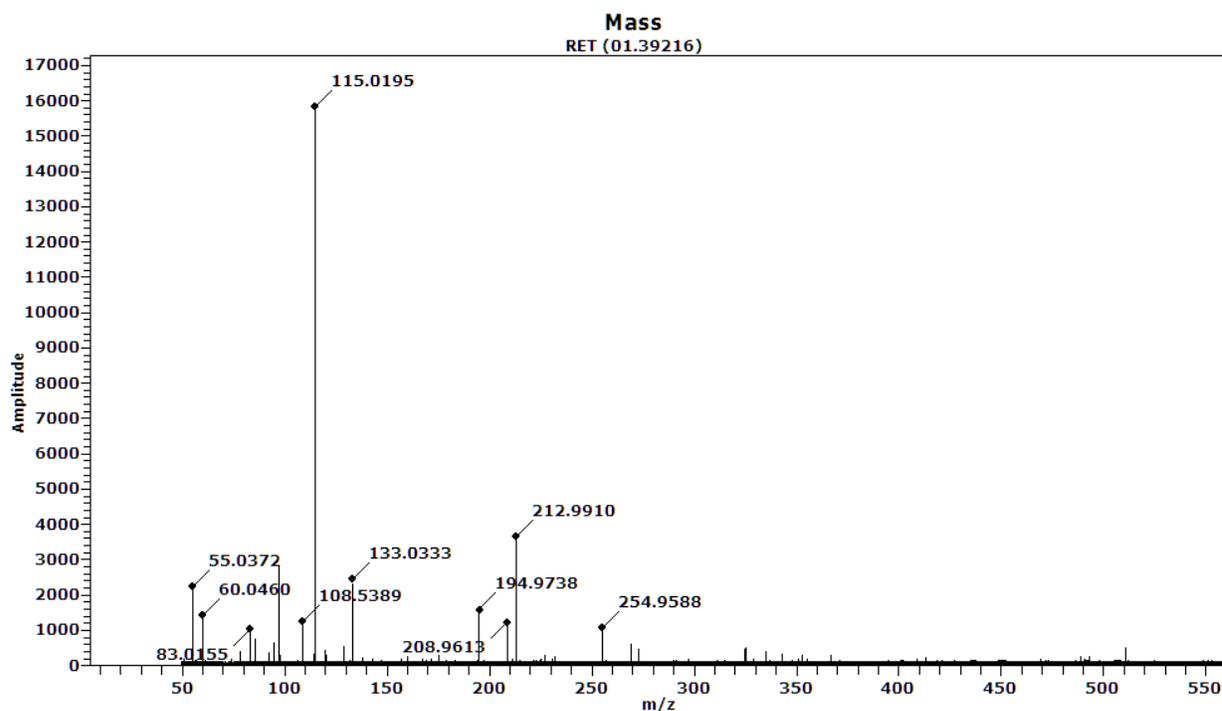


Figura 10: Espectro generado a pH 4.29 (0.002M).

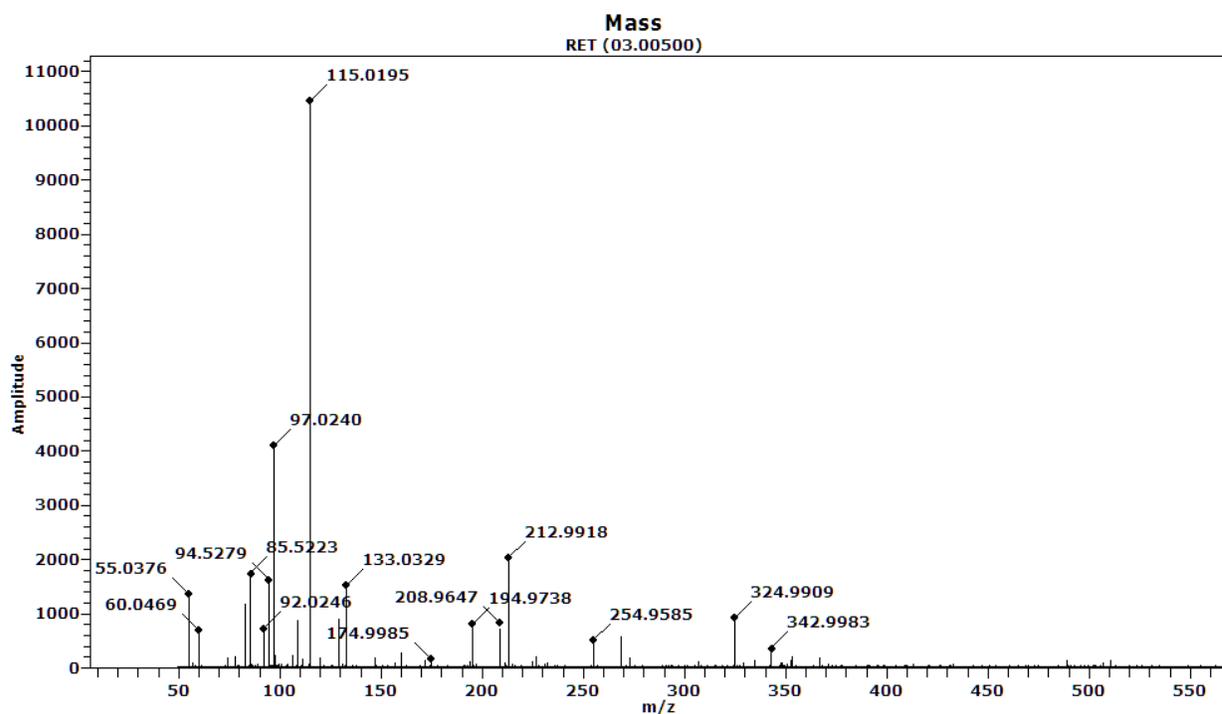


Figura 11: Espectro generado a pH 4.31 (0.002M).

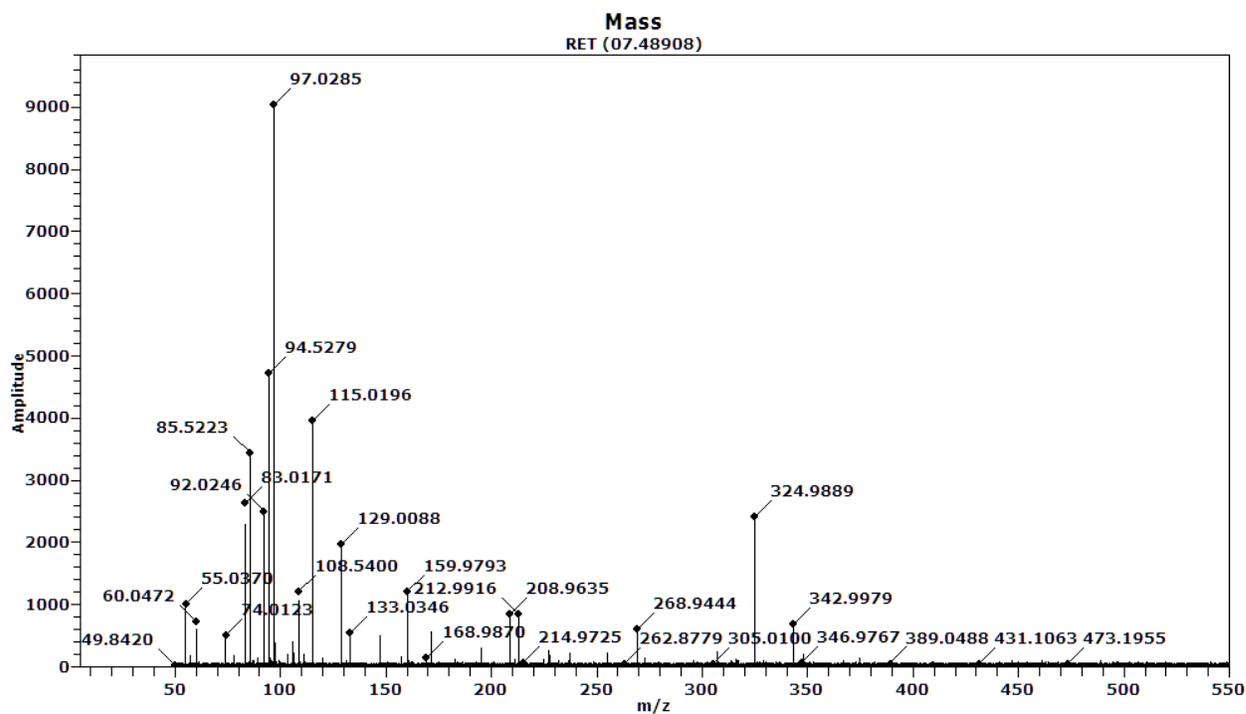


Figura 12: Espectro generado a pH 4.47 (0.002M).

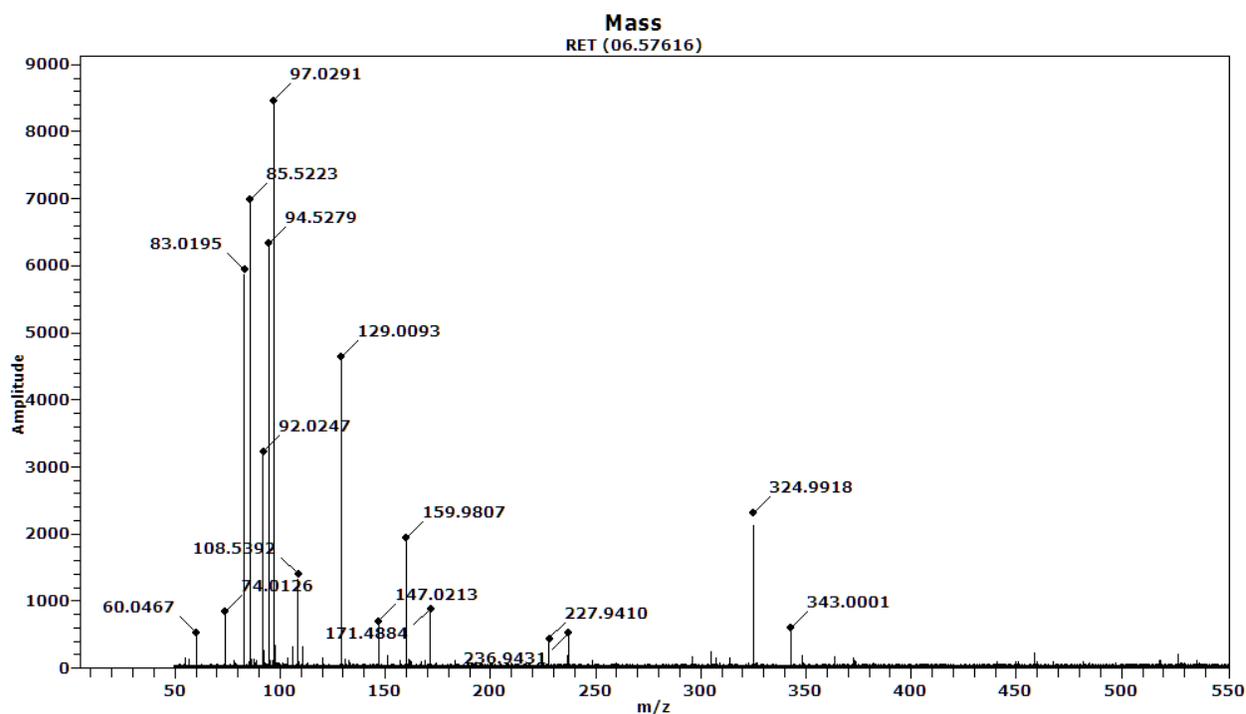


Figura 13: Espectro generado a pH 6.43 (0.002M).

Los espectros generados luego de hacer la limpieza correspondiente posterior al análisis de cada muestra se encuentran disponibles en la sección de anexos (Anexo B.1).

La secuencia completa de estos espectros permite realizar un análisis más completo de los espectros mostrados en este capítulo, aportando información sobre la potencial contaminación y/o pérdida de sensibilidad del equipo, esto se discute más detalladamente en la sección 5.5.

4.1.4 Principales especies reconocidas

En la Tabla 4 se muestran las especies reconocidas durante este ensayo en función de su amplitud relativa y de la presencia en las distintas muestras analizadas, mientras que en la Figura 14 se muestra de manera gráfica esta misma información.

Tabla 4: Principales especies reconocidas ensayo 0.002M.

m/z	Amplitud			
	pH 4,29	pH 4,31	pH 4,47	pH 6,43
55	2249,93	1367,32	1008,73	0
60	1421,72	703	730,37	520,63
74	0	0	505,43	835,86
83	1038,25	1247,69	2640,43	5950,01
86	0	1744,77	3445,03	6989,18
92	0	730,01	2506,1	3222,11
95	0	1631,46	4726,39	6339,34
97	0	4109,16	9034,44	8469,45
109	1258,82	930,44	405,34	1407,22
115	15840,84	10454,46	1217,46	0
129	0	902,58	3956,15	4641,95
133	2449,02	1523,22	1967,21	0
147	0	0	546	705,1
160	0	0	511,85	1940,21
171	0	0	1215,73	886,23
195	1587,13	817,27	565,82	0
209	1234,49	832,24	852,94	0
213	3641,05	2042,12	851,82	0
228	0	0	0	441
237	0	0	0	520,47
255	1079,09	520,27	0	0
269	0	585,08	603,92	0
325	0	930,31	2415,14	2315,27
343	0	0	687,56	605,19

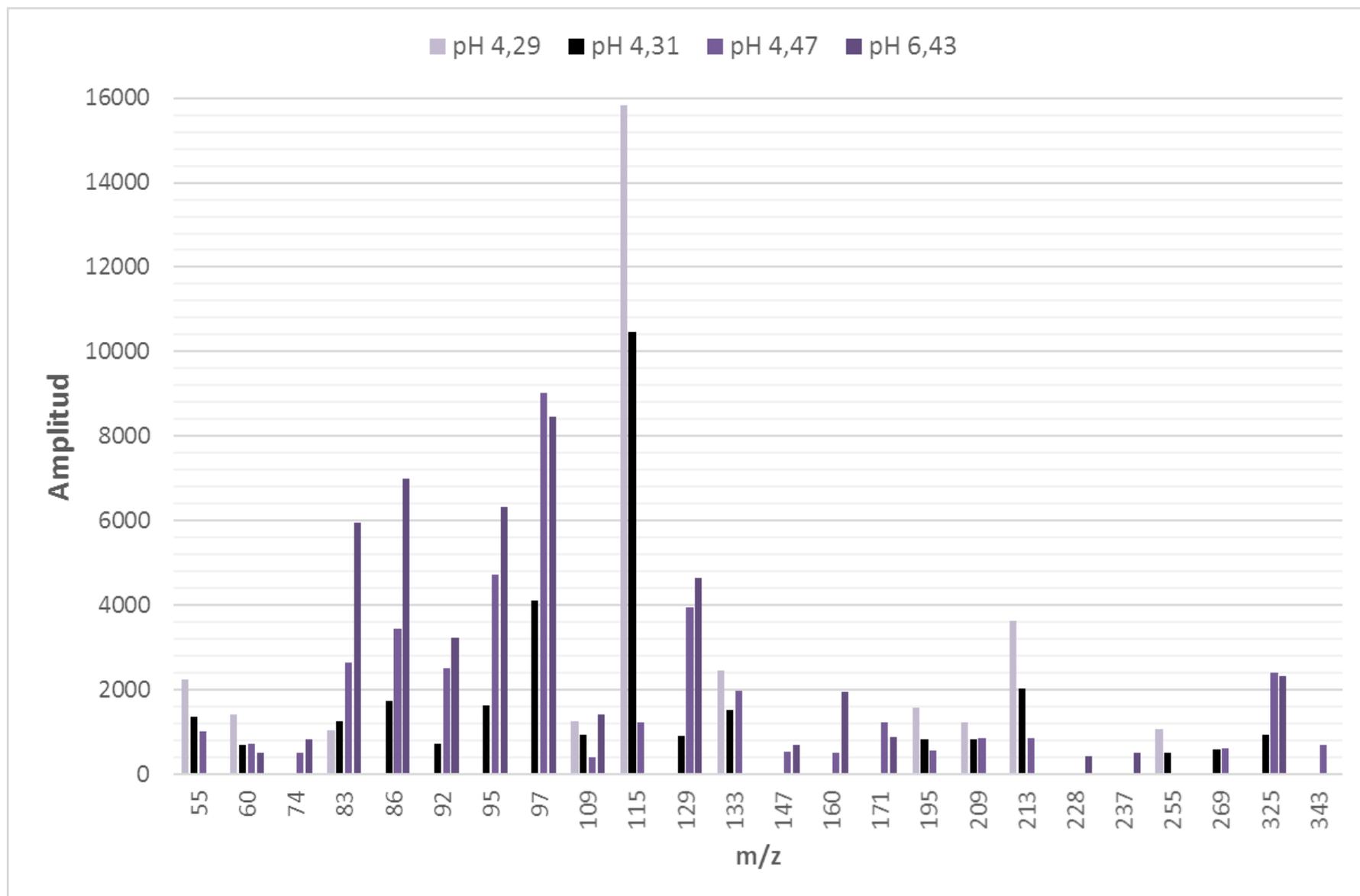
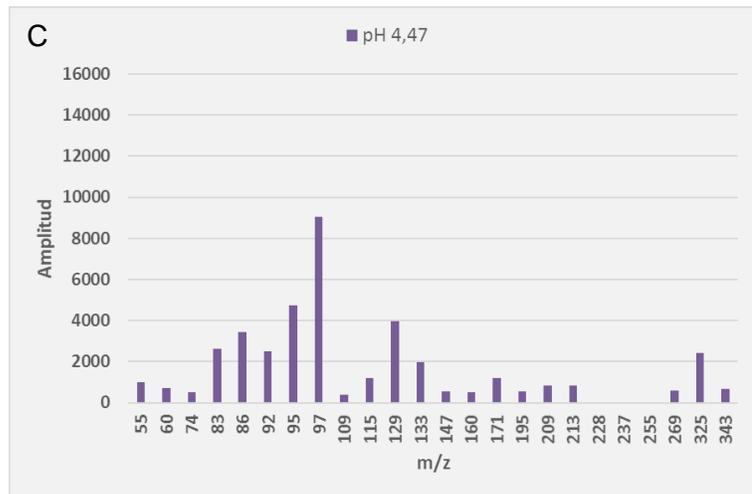
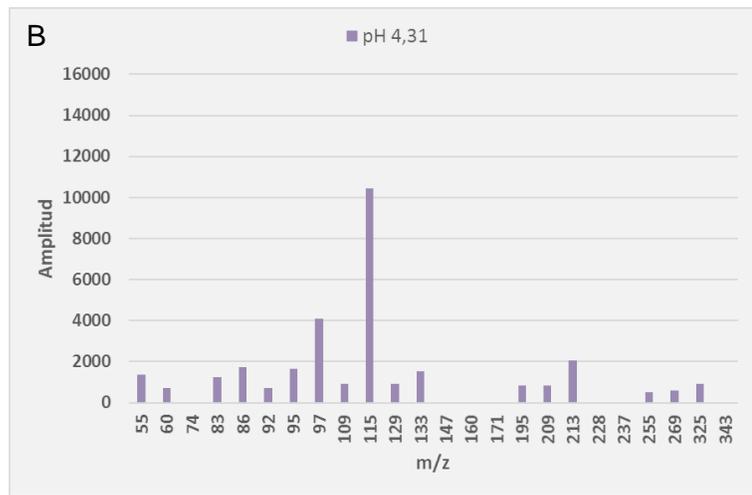
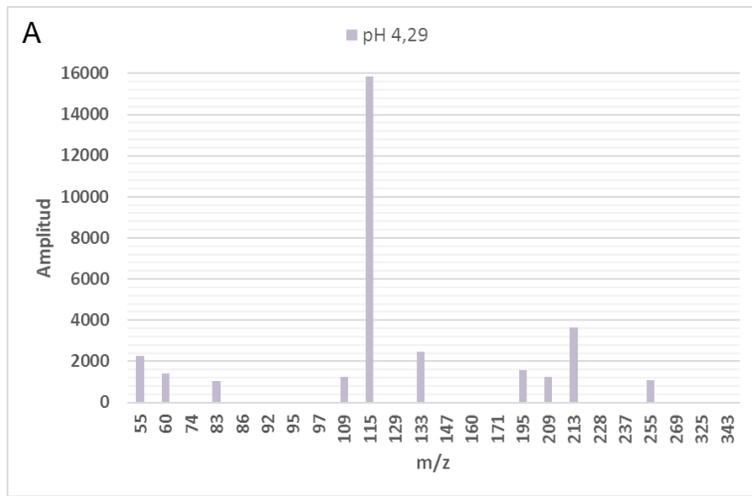


Figura 14: Gráfico de principales especies reconocidas en solución 0.002M. La barra negra indica el comienzo de la precipitación.



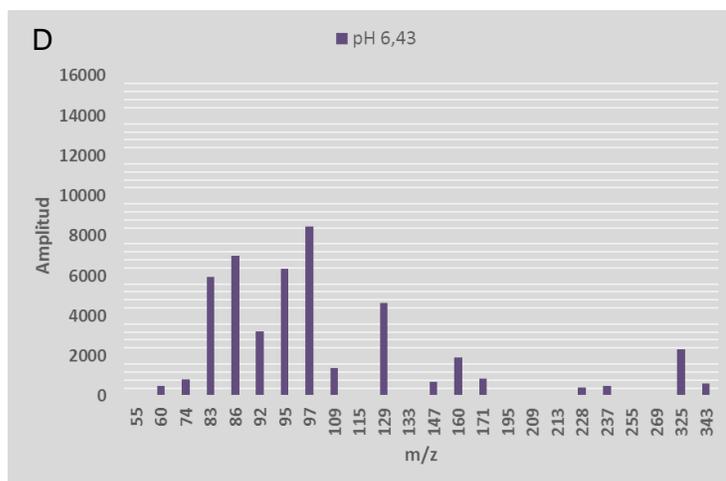


Figura 15: Gráficos individuales, en función del pH, de especies reconocidas para cada muestra analizada. En fondo blanco (A), gris claro (B, C) y gris oscuro (D) se destacan los gráficos obtenidos antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente.

En la Figura 15 se muestra un desglose de lo mostrado en la Figura 14 en base a cada muestra y el estado de la precipitación del mineral. Es posible observar una clara tendencia al incremento del número de especies presentes conjuntamente se aumenta el pH de la solución.

4.2 Ensayo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0,004M

4.2.1 Resumen

En la Tabla 5 se muestra la secuencia temporal del desarrollo del segundo ensayo de precipitación de hidrobasaaluminita.

Tabla 5: Resumen ensayo 0.004M.

pH	Hora	Ca(OH) ₂	Muestra	Foto	Precipitado
3,68	10:57		x	x	
3,68	11:00	x			
3,84	11:01				
3,98	11:02				
4,01	11:03				
4,02	11:04				
4,04	11:06				
4,05	11:14		x	x	
4,06	11:15	x			
4,17	11:16				
4,19	11:17				
4,19	11:20				
4,18	11:23		x	x	x
4,18	11:25	x			
4,23	11:26				
4,25	11:28				
4,24	11:29				

4,23	11:32				
4,23	11:34		x	x	
4,22	11:36	x			
4,38	11:37				
4,41	11:38				
4,40	11:40				
4,39	11:41				
4,38	11:44				
4,38	11:45		x	x	
4,38	11:48	x			
5,09	11:49				
5,70	11:50				
5,93	11:51				
6,00	11:53				
6,12	11:55				
6,14	11:57				
6,15	12:01		x	x	

El ensayo tuvo una duración total de 64 minutos, se tomaron 6 muestras para ser analizadas y se ocupó una cantidad aproximada de 0,02 g de hidróxido de calcio.

4.2.2 Evolución pH/tiempo

En la Figura 16 se muestra la evolución del pH de la solución a medida que se desarrollaba el ensayo.

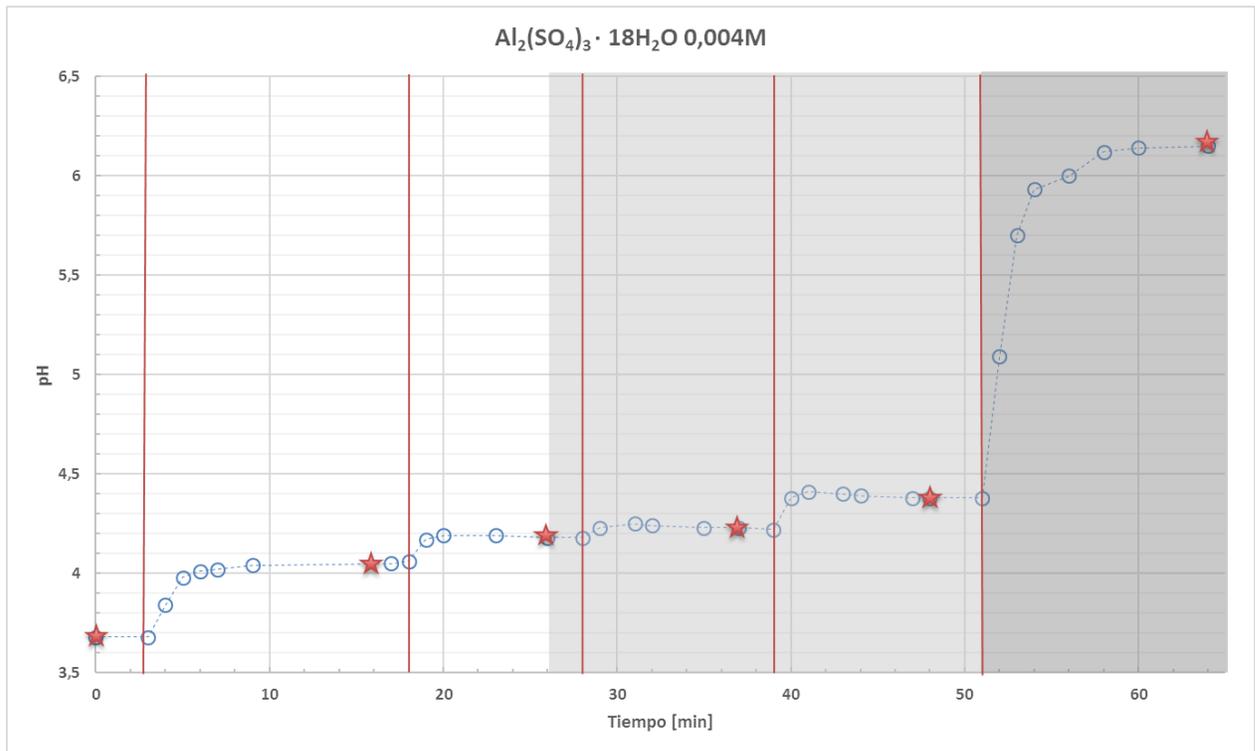


Figura 16: Gráfico de evolución pH/tiempo solución 0.004M. Las líneas verticales rojas marcan el momento de adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Las estrellas marcan las muestras tomadas para análisis. En fondo blanco, gris claro y gris oscuro se destacan las zonas de antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente.

La tendencia general es un marcado aumento de pH luego de cada adición de hidróxido de calcio para luego disminuir levemente y estabilizarse en un valor. Los intervalos de tiempo entre cada adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ son ligeramente más largos que los del primer ensayo.

El comienzo de la precipitación se determinó de manera visual observando la evolución de la claridad/turbidez de la solución, en la Figura 17 se observa el paso de la solución sin precipitado a una solución con una incipiente precipitación de mineral. Para una mayor claridad en este aspecto se puede observar la secuencia completa de imágenes de este ensayo en el Anexo C.2. Al igual que en el ensayo anterior la precipitación ocurre en un rango de pH similar, cercano a valores entre 4,2 y 4,5.

Al igual que en el primer ensayo el final de la precipitación se encuentra claramente marcado por un fuerte aumento de pH, estabilizándose en torno a un valor aproximado de 6,2, clara muestra del consumo total del aluminio disponible durante la precipitación de hidrobasaluminita.

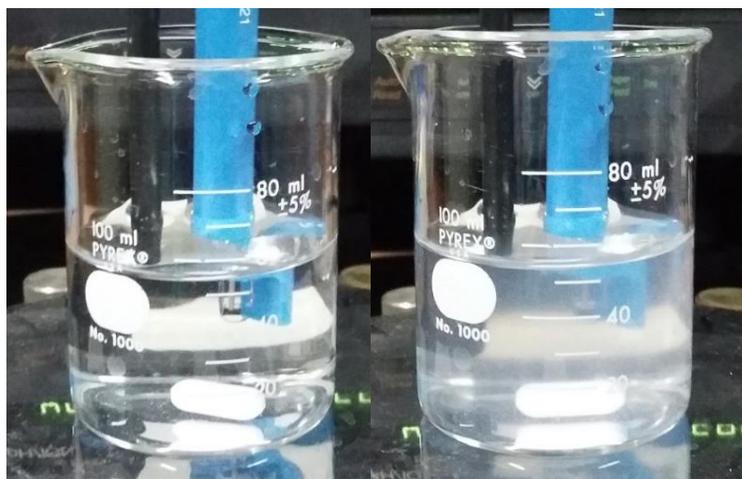


Figura 17: Comparación solución con y sin precipitado (a la izquierda solución sin precipitado -pH 4,06-, a la derecha solución con indicios de precipitación -pH 4,18-).

4.2.3 Espectros

Los espectros disponibles para esta solución son seis, correspondientes a dos muestras previas (figuras 18 y 19), tres durante (figuras 20, 21 y 22) y una posterior (Figura 23) a la precipitación. Es importante tener en cuenta que en estos espectros la amplitud se encuentra graficada en valores absolutos, por lo cual el eje *y* puede presentar variaciones importantes entre un gráfico y otro. Por su parte el eje *x* muestra simplemente los valores *m/z*.

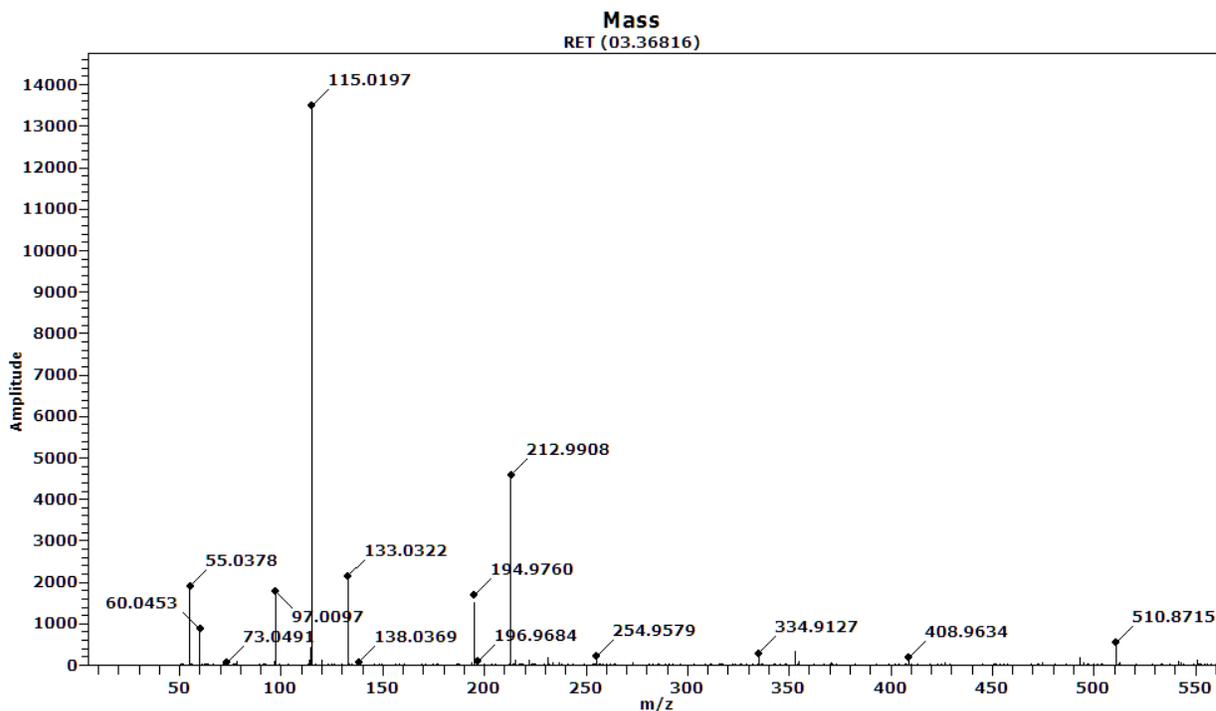


Figura 18: Espectro generado a pH 3.68 (0.004M).

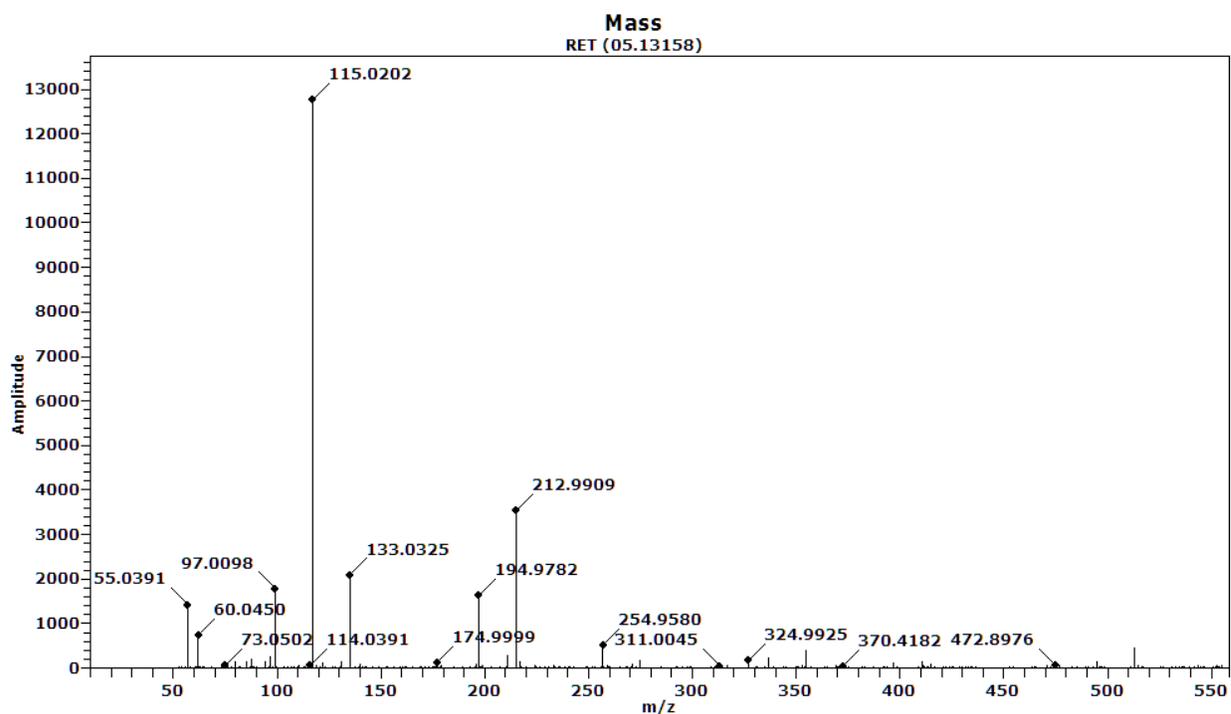


Figura 19: Espectro generado a pH 4.05 (0.004M).

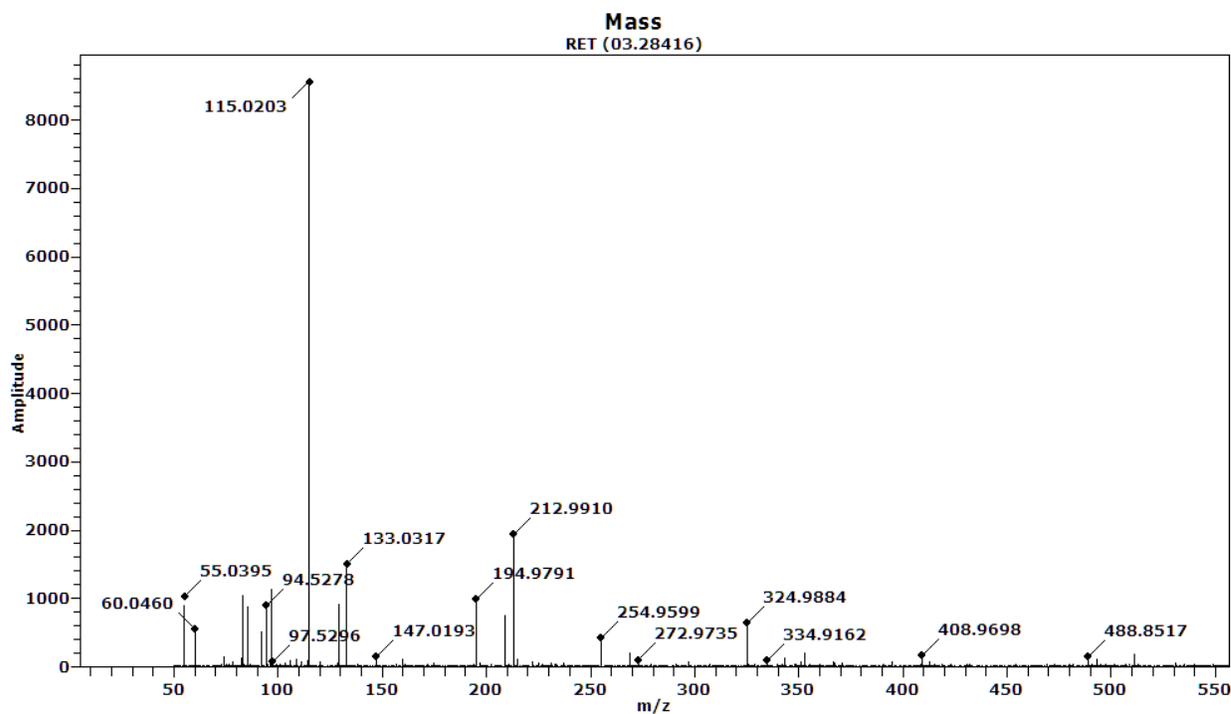


Figura 20: Espectro generado a pH 4.18 (0.004M).

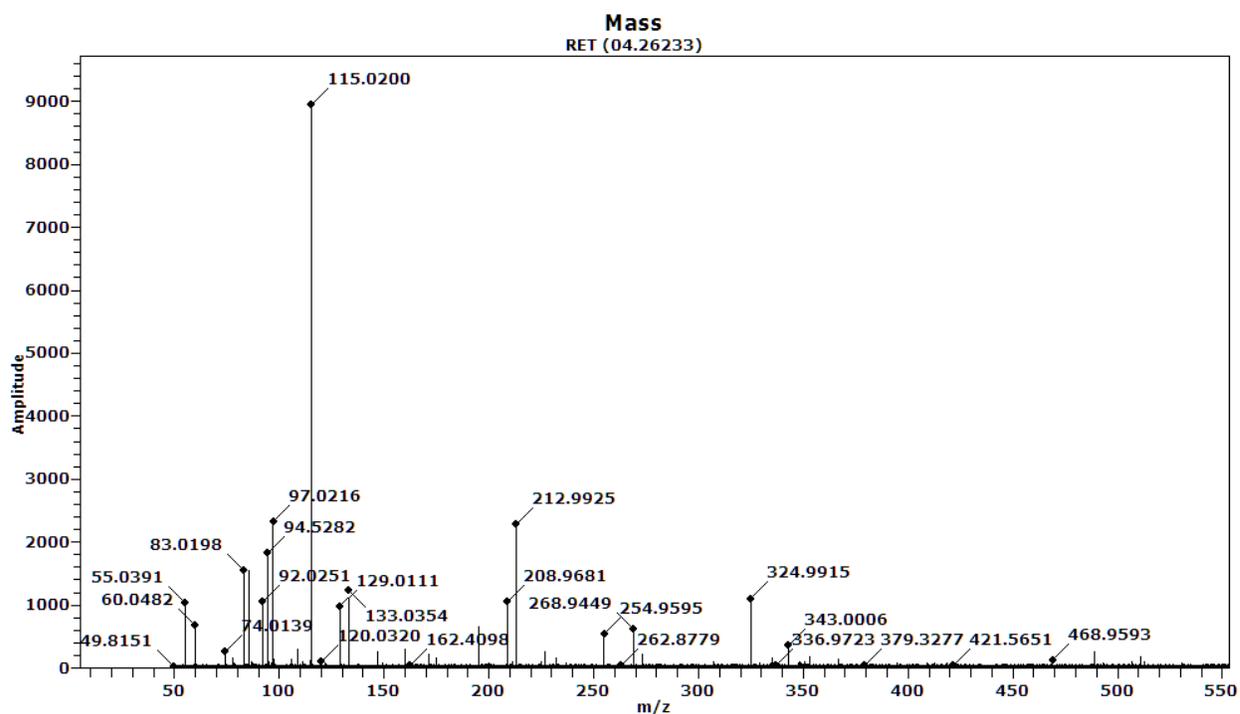


Figura 21: Espectro generado a pH 4.23 (0.004M).

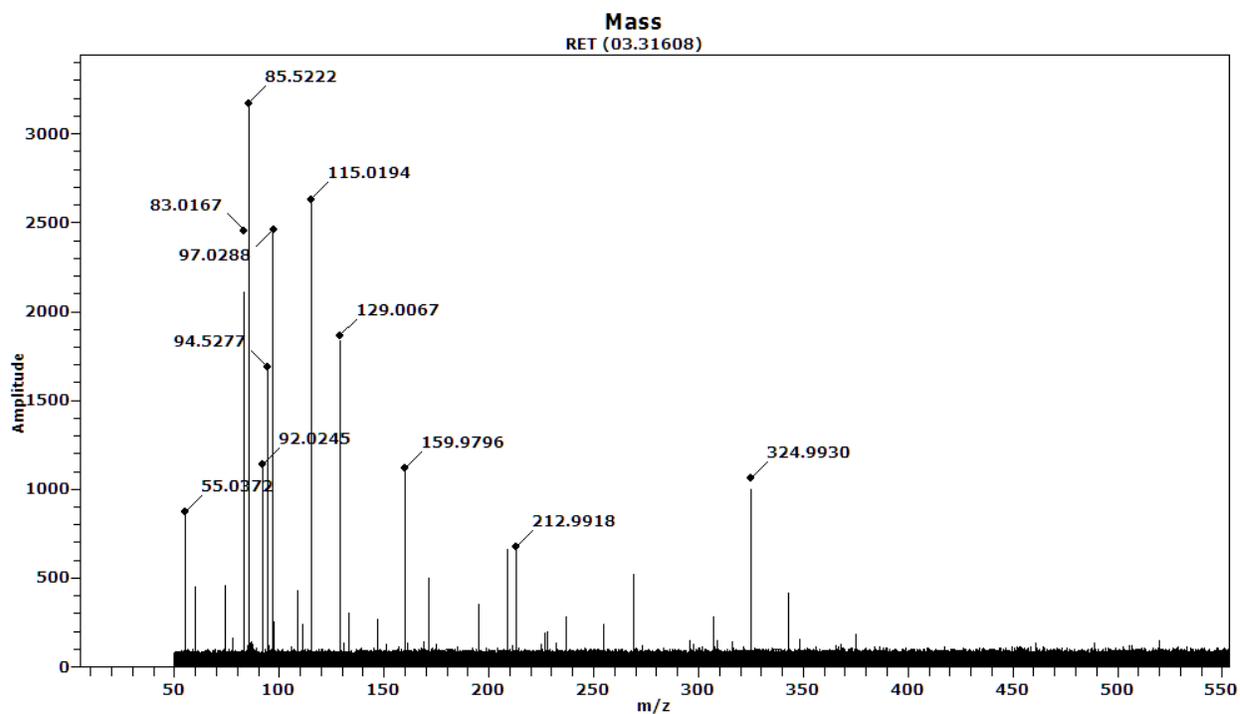


Figura 22: Espectro generado a pH 4.38 (0.004M).

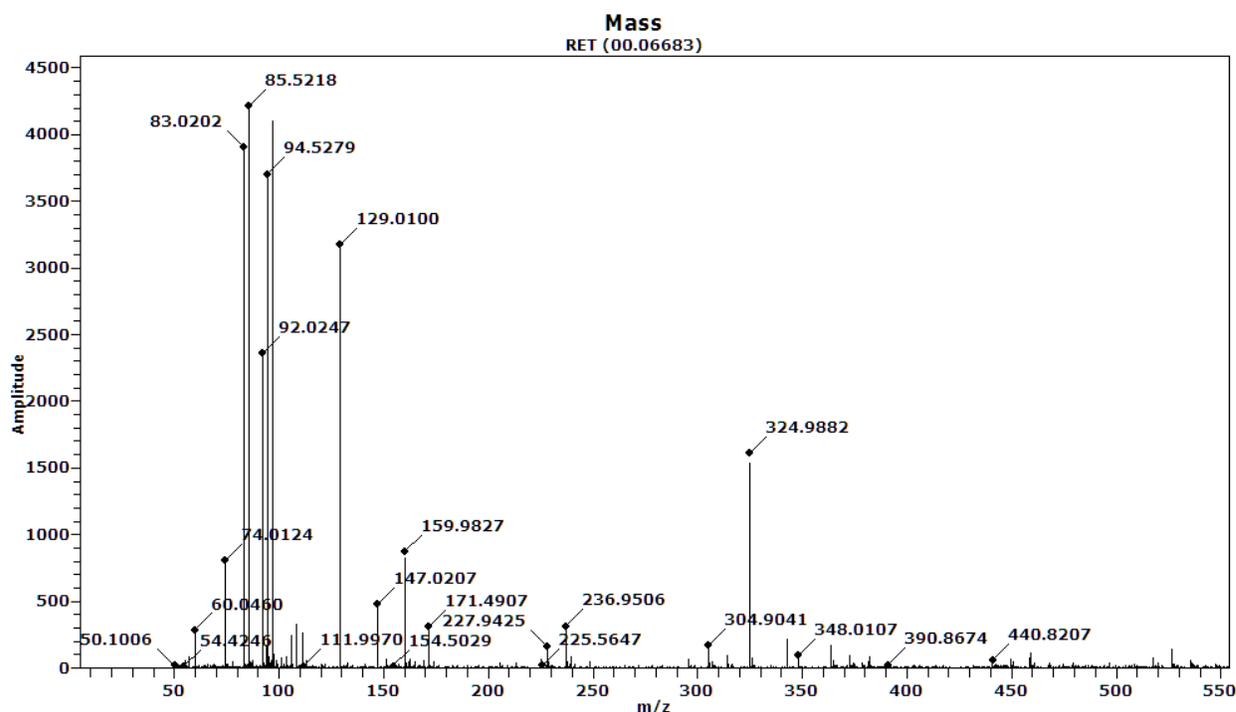


Figura 23: Espectro generado a pH 6.15 (0.004M).

Los espectros generados luego de hacer la limpieza con agua Mili-Q posterior al análisis de cada muestra se encuentran disponibles en la sección de anexos (Anexo B.2).

La secuencia completa de estos espectros permite realizar un análisis más completo de los espectros mostrados en este capítulo, aportando información sobre la potencial contaminación y/o pérdida de sensibilidad del equipo, lo cual se puede observar a simple vista en los valores máximos de amplitud de cada gráfico. No obstante, esta temática se discute más detalladamente en la sección 5.5.

Es importante notar como aparecen una serie de valores m/z elevados, pero de muy baja amplitud, los cuales probablemente queden fuera del umbral elegido para reconocer especies.

4.2.4 Principales especies reconocidas

En la Tabla 6 se muestran las especies reconocidas durante este ensayo en función de su amplitud relativa y de la presencia en las distintas muestras analizadas, mientras que en la Figura 24 se muestra de manera gráfica esta misma información.

Tabla 6: Principales especies reconocidas ensayo 0.004M.

m/z	Amplitud					
	pH 3,68	pH 4,05	pH 4,18	pH 4,23	pH 4,38	pH 6,15
55	1904,35	1423,74	1024,3	1029,83	872,93	0
60	868,15	729,26	554,22	681,03	0	286,67
74	0	0	0	0	0	809,1
83	0	0	1050,29	1554,56	2457,35	3906,05
86	0	0	873,48	1565,3	3173,74	4213,15
92	0	0	512	1052,97	1140,01	2363,62
95	0	0	900,19	1834,48	1686,88	3705,32
97	1792	1787,15	1134,6	2328,74	2462,21	4111,66
106	0	0	0	0	0	245,01
109	0	0	0	0	0	345,56
111	0	0	0	0	0	277,82
115	13491,59	12773,95	8557,7	8943,75	2633,97	0
129	0	0	911,01	983,93	1866,79	3175,07
133	2157,39	2095,07	1496,28	1226,46	0	0
147	0	0	0	0	0	479,87
160	0	0	0	0	1119,47	876,92
171	0	0	0	0	0	308,96
195	1680,3	1640,32	983,97	723,91	0	0
209	0	0	752,81	1058,7	0	0
213	4586,82	3531,06	1940,44	2283,33	675,56	0
237	0	0	0	0	0	315,87
255	0	0	427,01	545,22	0	0
269	0	0	0	612,75	0	0
325	0	0	647,89	1105,31	1062,87	1610,48
343	0	0	0	0	0	219,17

En la Figura 25 se muestra un desglose de la Figura 24 en base a cada muestra y el estado de la precipitación del mineral. Las muestras antes de la aparición del precipitado son muy pobres en polímeros, mientras que una vez iniciada la precipitación se observa un incremento sostenido en el número de éstos.

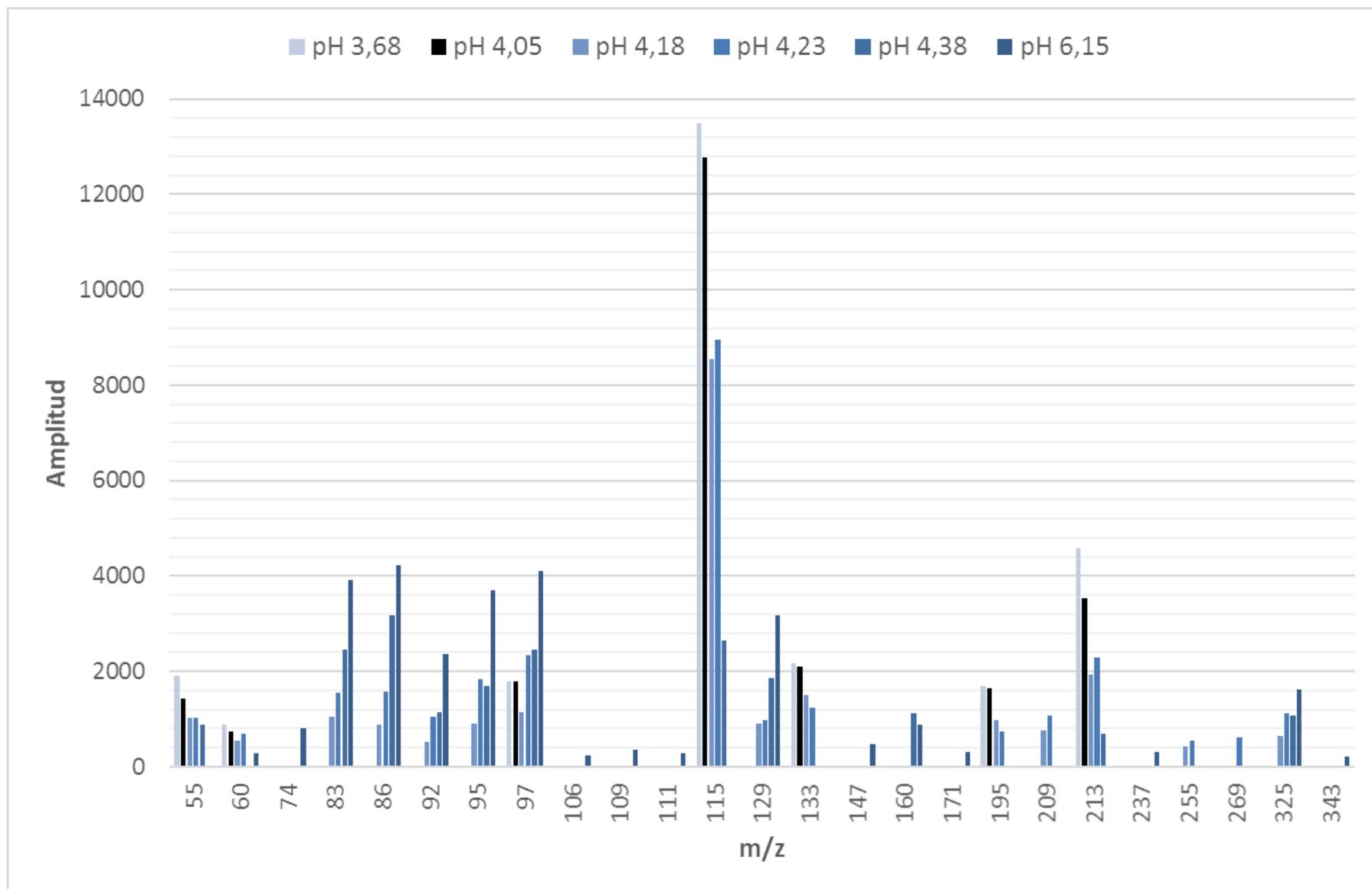
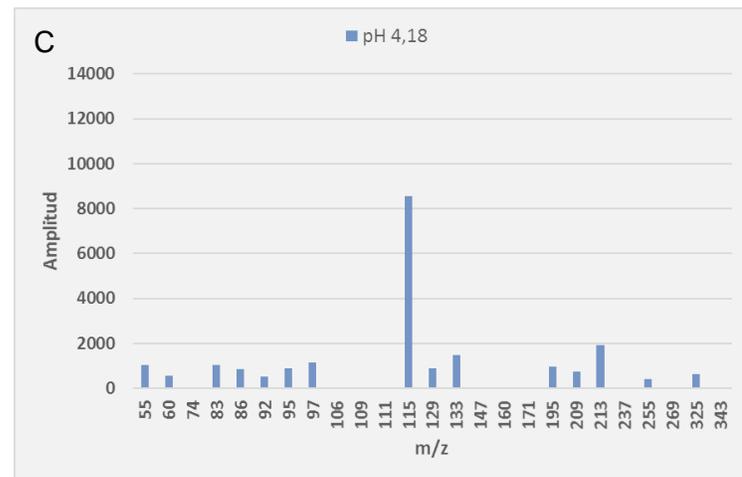
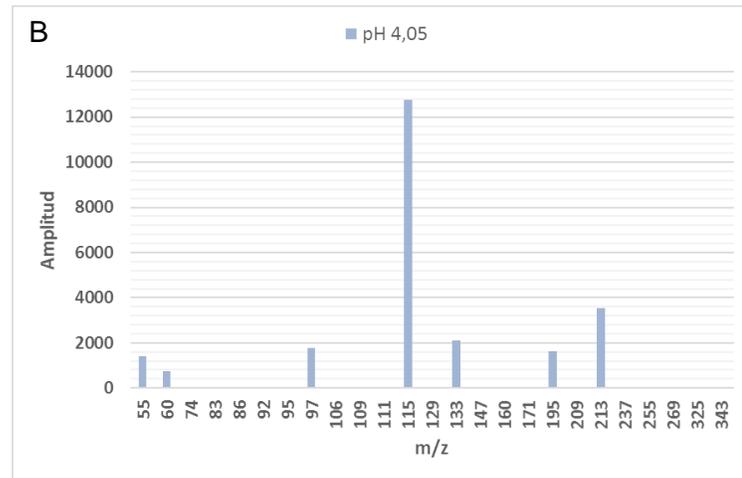
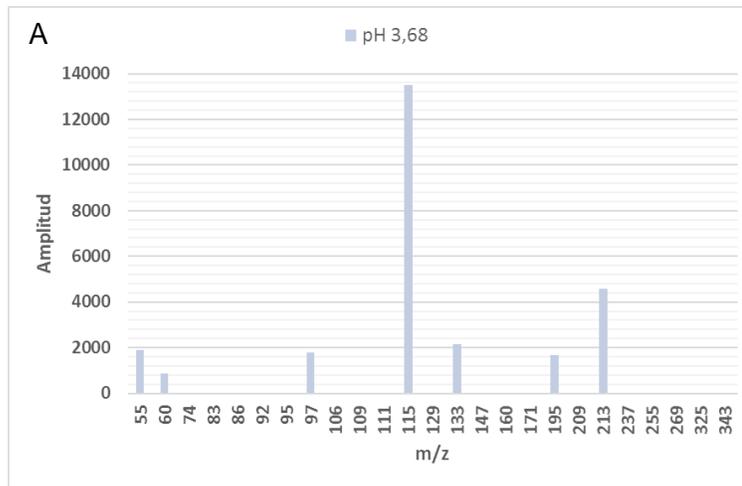


Figura 24: Gráfico de principales especies reconocidas en solución 0.004M. La barra negra indica el comienzo de la precipitación.



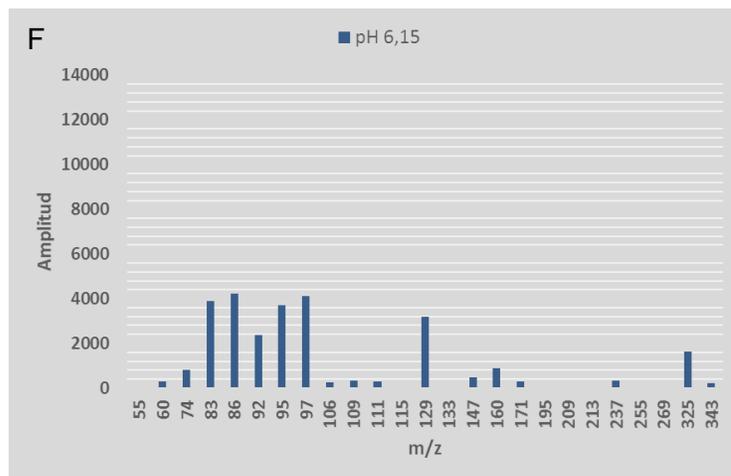
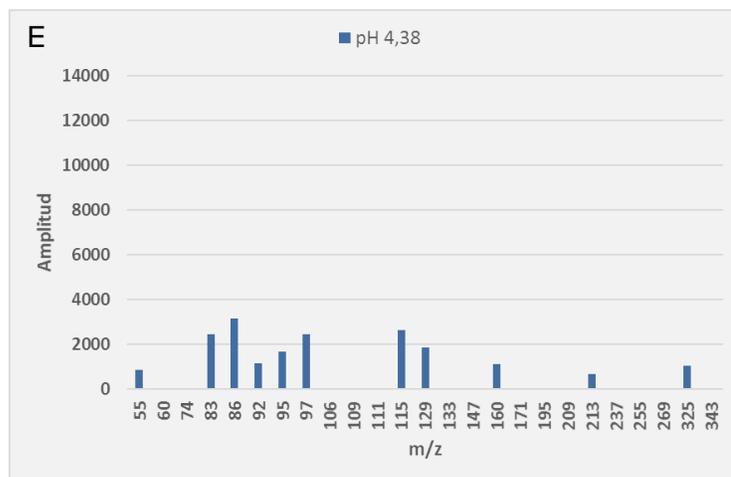
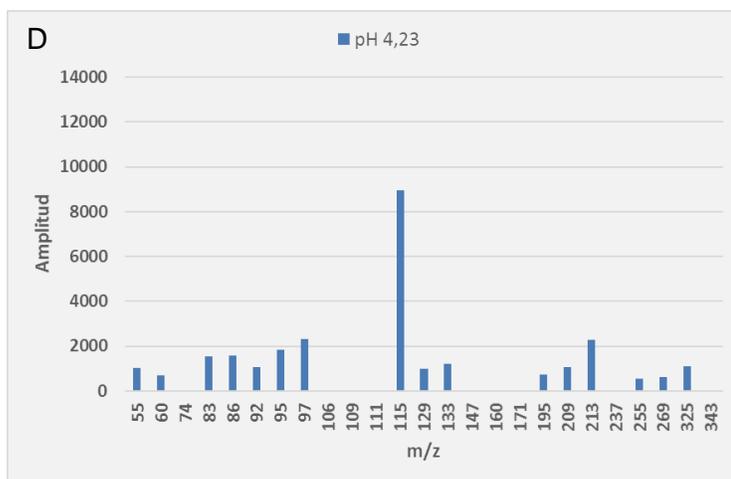


Figura 25: Gráficos individuales, en función del pH, de especies reconocidas para cada muestra analizada. En fondo blanco (A, B), gris claro (C, D, E) y gris oscuro (F) se destacan los gráficos obtenidos antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente.

4.3 Ensayo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0,008M

4.3.1 Resumen

En la Tabla 7 se muestra la secuencia temporal del desarrollo del tercer ensayo de precipitación de hidrobasaaluminita.

Tabla 7: Resumen ensayo 0.008M.

pH	Hora	Ca(OH) ₂	Muestra	Foto	Precipitado
3,54	13:27		x	x	
3,53	13:29	x			
3,77	13:31				
3,81	13:32				
3,89	13:33				
3,88	13:35				
3,89	13:37				
3,92	13:38		x	x	
3,93	13:40	x			
4,02	13:41				
4,03	13:42				
4,04	13:45				
4,04	13:49		x	x	
4,04	13:52	x			
4,1	13:54				x
4,1	13:58				

4,1	14:01		x	x	
4,1	14:03	x			
4,17	14:04				
4,17	14:06				
4,16	14:11				
4,15	14:16		x	x	
4,25	14:18	x			
4,32	14:19				
4,3	14:20				
4,28	14:24				
4,28	14:27		x	x	
4,28	14:28	x			
4,73	14:30				
4,71	14:37		x	x	
4,7	14:47	x			
6,5	14:48				
6,53	14:49		x	x	

El ensayo tuvo una duración total de 82 minutos, se tomaron 8 muestras para ser analizadas. La cantidad aproximada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilizado es 0,02 g.

La tercera muestra analizada presentó un poco de precipitado en el fondo del *ependorf* posterior a la centrifugación, sin embargo, la cantidad es muy pequeña.

4.3.2 Evolución pH/tiempo

En la Figura 26 se muestra la evolución del pH de la solución a medida que se desarrollaba el ensayo.

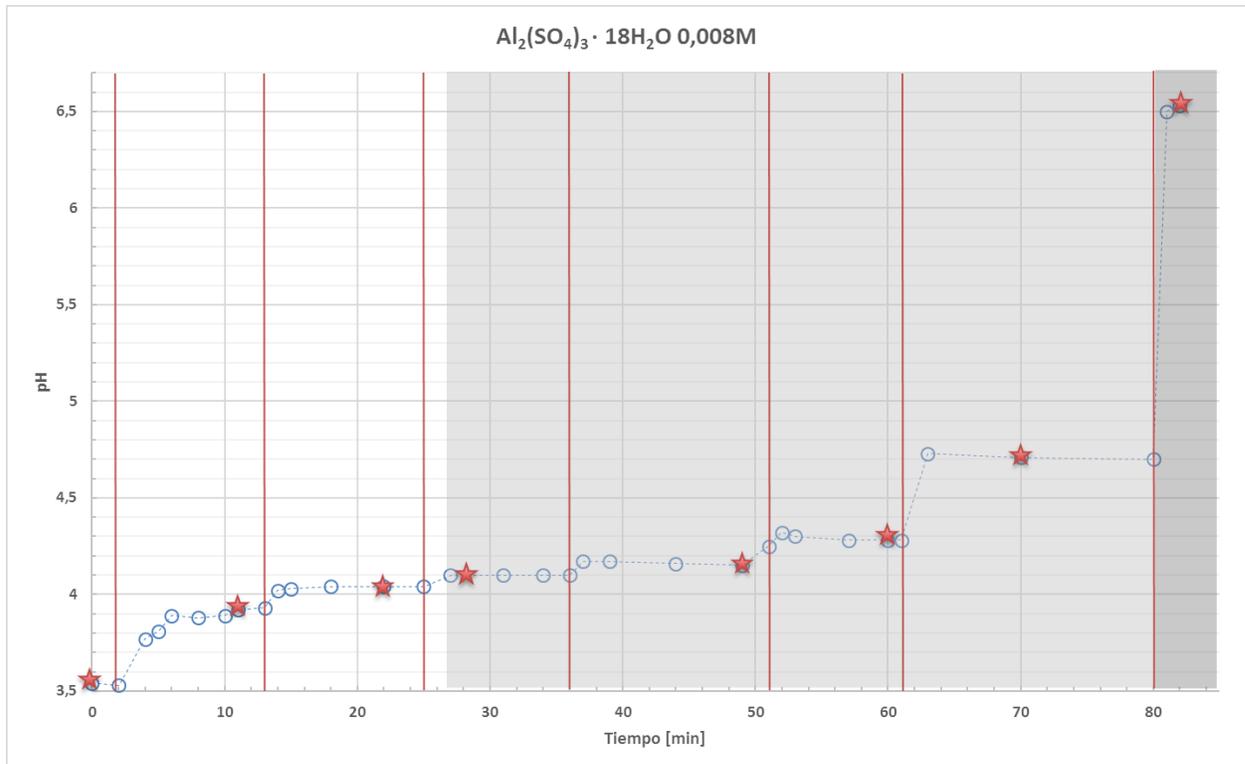


Figura 26: Gráfico de evolución pH/tiempo solución 0.008M. Las líneas verticales rojas marcan el momento de adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Las estrellas marcan las muestras tomadas para análisis. En fondo blanco, gris claro y gris oscuro se destacan las zonas de antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente.

Con este ensayo se marca una tendencia al alza en el tiempo de duración de cada ensayo conforme aumenta la molaridad de la solución trabajada y al igual que en los dos primeros casos existe un aumento de pH tras agregar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para luego disminuir y estabilizarse en un valor. Sin embargo, este comportamiento se vuelve más inestable en la última parte del proceso de precipitación, asociado a la saturación de hidróxido de calcio en solución

El comienzo de la precipitación se determinó de manera visual en relación al cambio en la transparencia y aparición de pequeños agregados blanquecinos en la solución, en la Figura 27 se observa el paso de la solución sin precipitado a una solución con una incipiente precipitación de mineral. Para una mayor claridad en este aspecto se puede observar la secuencia completa de imágenes de este ensayo en el Anexo C.3. En este caso el tiempo - ~51 min- y el rango de pH -4,1 a 4,7- durante el cual ocurre la precipitación son mayores, permitiendo tomar una mayor cantidad de muestras durante este proceso.

Finalmente, y siguiendo la tendencia de ensayos anteriores el fin de la precipitación se observa fácilmente en el fuerte aumento de pH por valores sobre 6, estabilizándose en torno a 6,5 y reflejando la presencia de una sustancia alcalina como el hidróxido de calcio en la solución en

reemplazo del sulfato de aluminio, de características más ácidas, ocupado en la precipitación del mineral.



Figura 27: Comparación solución con y sin precipitado (a la izquierda solución sin precipitado -pH 4,04-, a la derecha solución con indicios de precipitación -pH 4,1-).

4.3.3 Espectros

Los espectros disponibles para esta solución son ocho, correspondientes a tres muestras previas (figuras 28, 29 y 30), cuatro durante (figuras 31, 32, 33 y 34) y una posterior (Figura 35) a la precipitación. Es importante tener en cuenta que en estos espectros la amplitud se encuentra graficada en valores absolutos, por lo cual el eje y puede presentar variaciones importantes entre un gráfico y otro. Por su parte el eje x muestra simplemente los valores m/z.

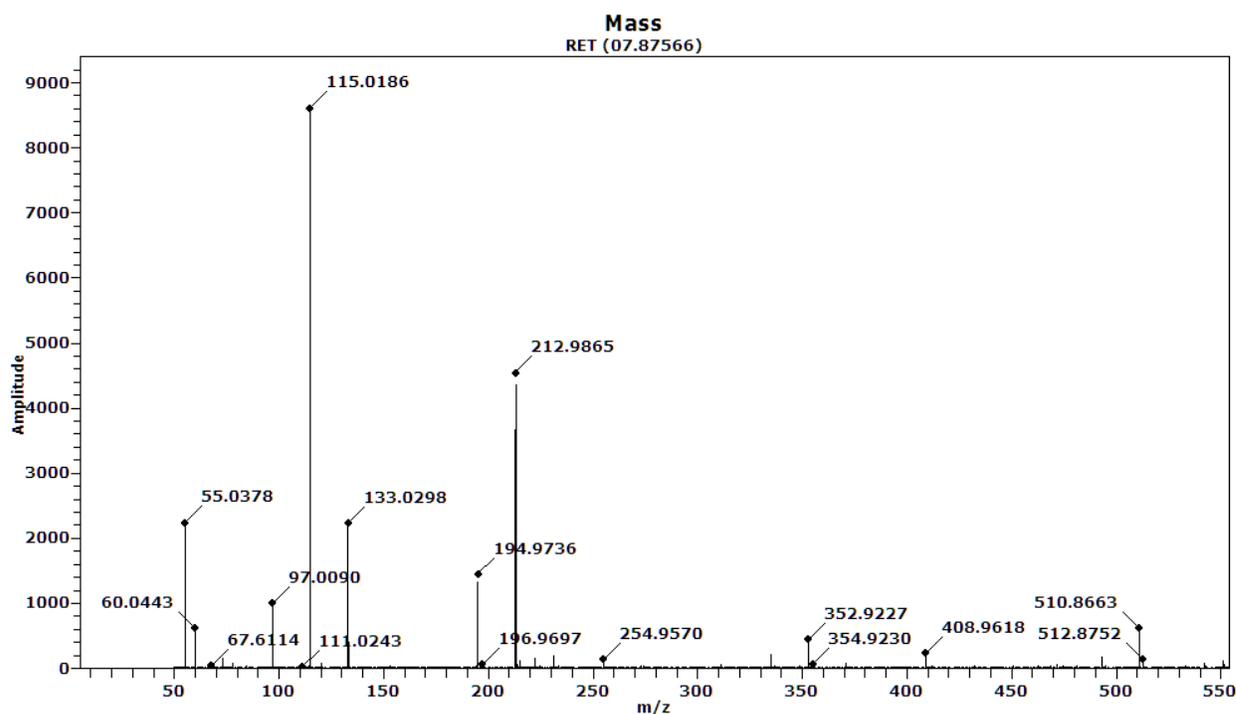


Figura 28: Espectro generado a pH 3.54 (0.008M).

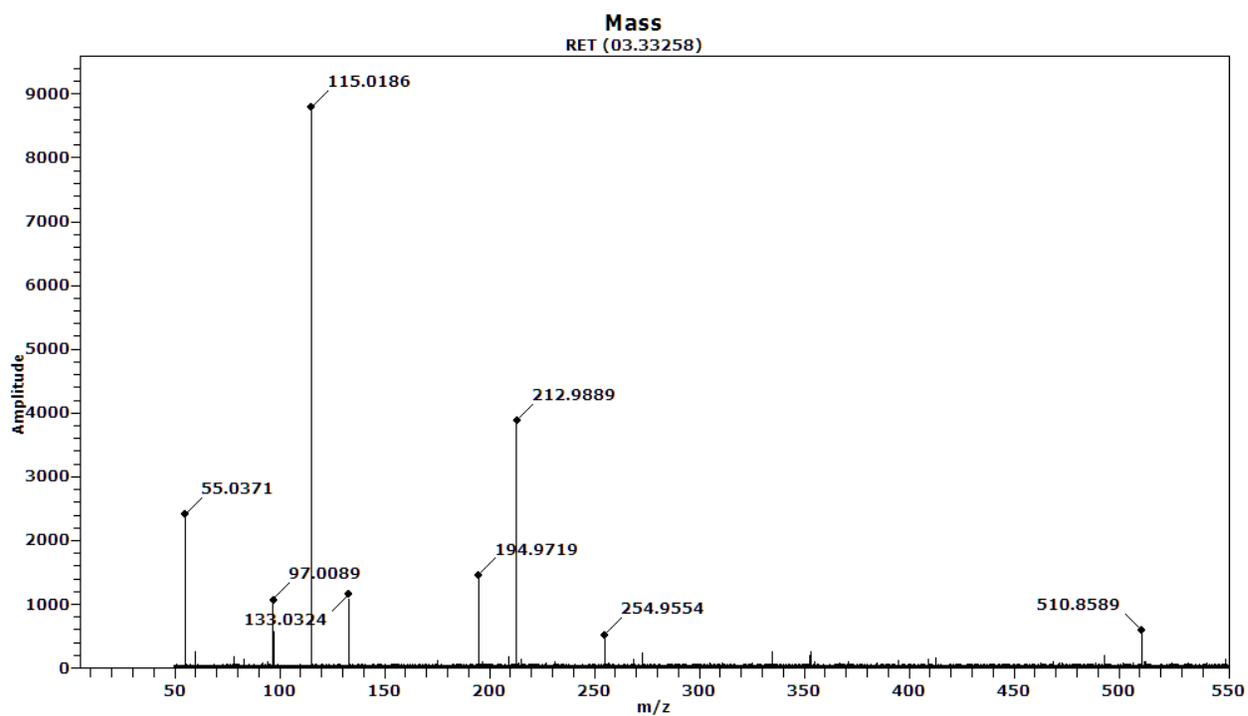


Figura 29: Espectro generado a pH 3.92 (0.008M).

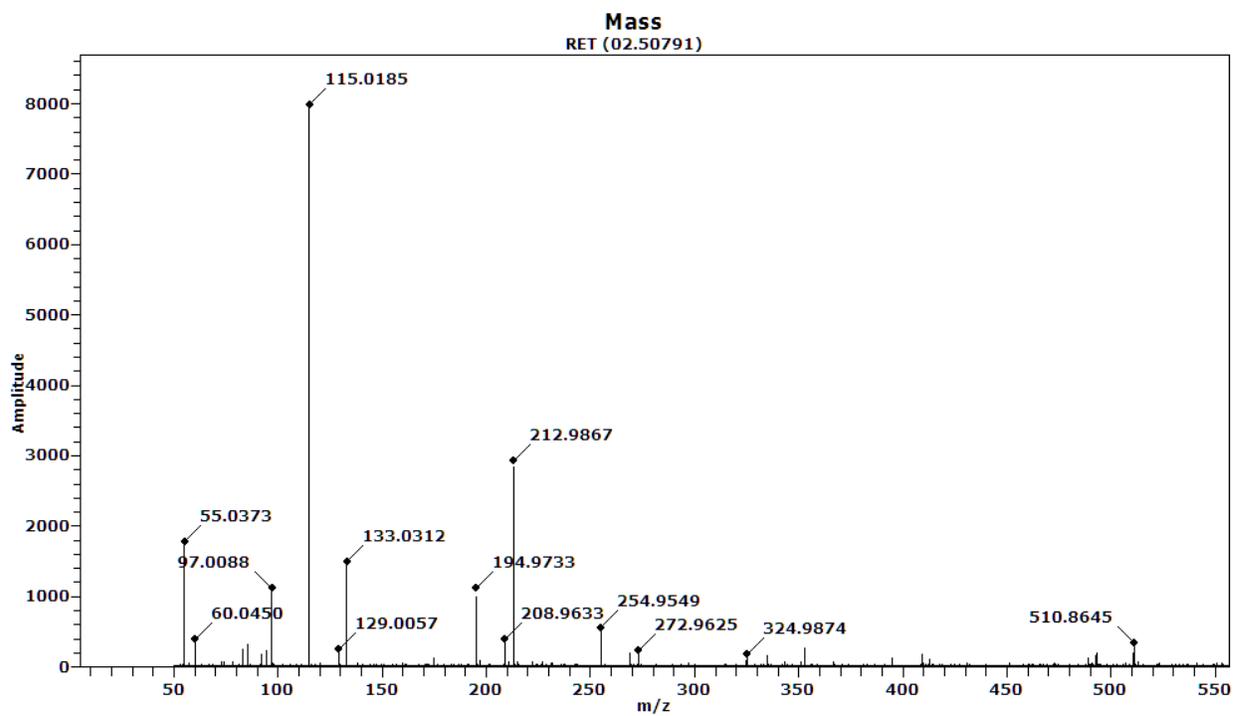


Figura 30: Espectro generado a pH 4.04 (0.008M).

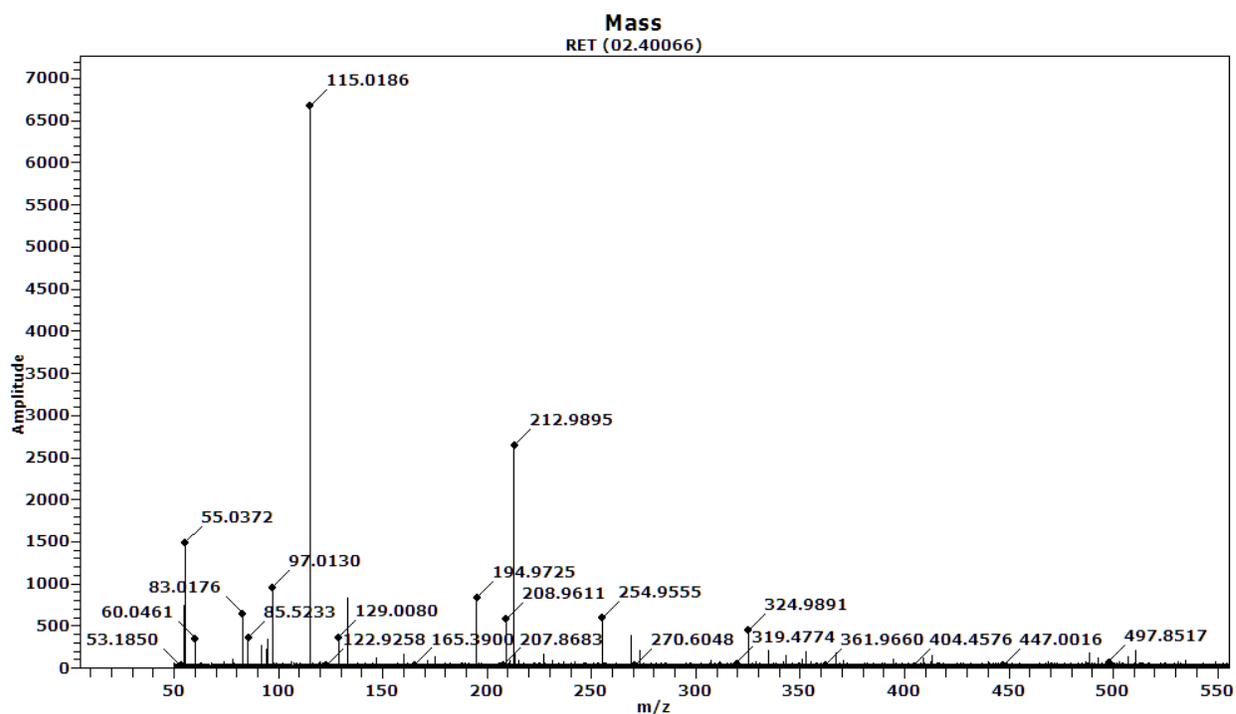


Figura 31: Espectro generado a pH 4.1 (0.008M).

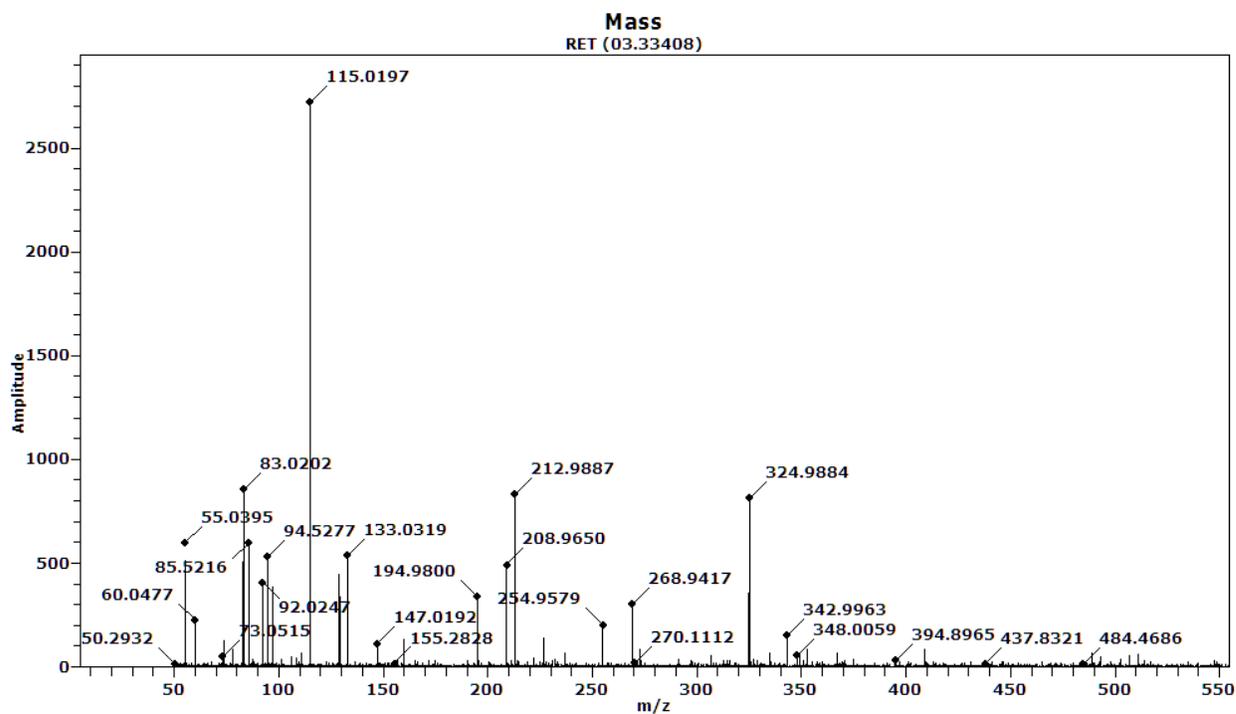


Figura 32: Espectro generado a pH 4.15 (0.008M).

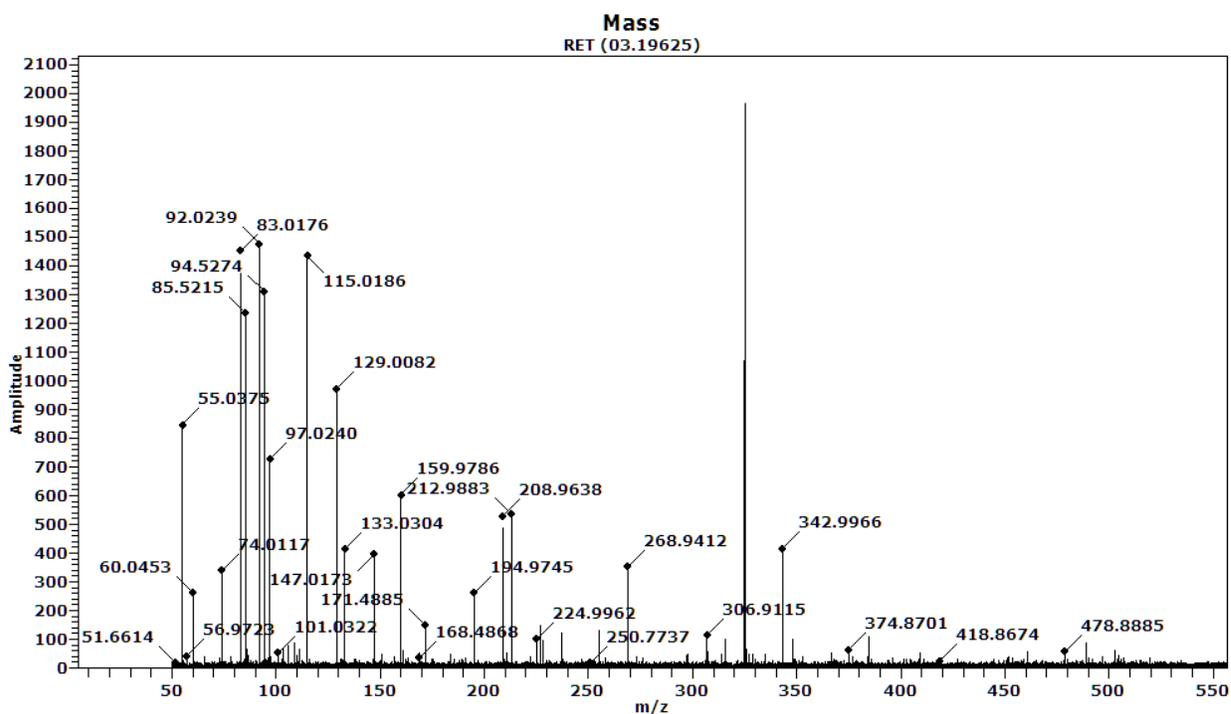


Figura 33: Espectro generado a pH 4.28 (0.008M).

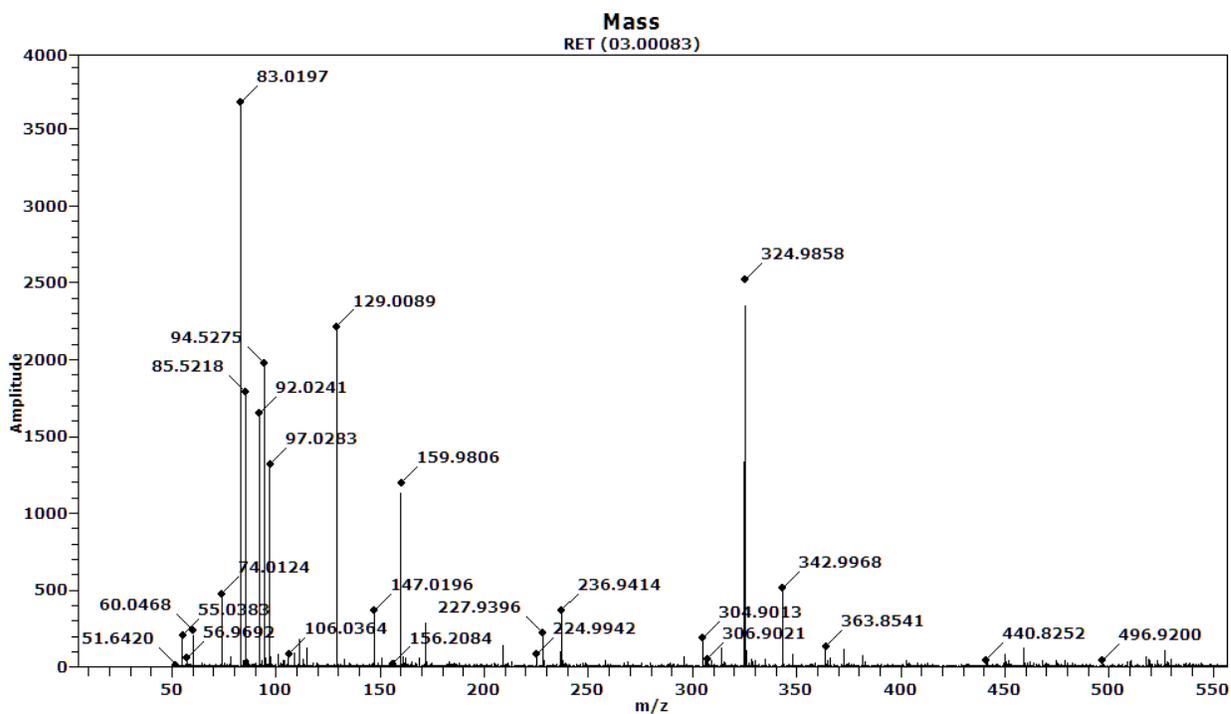


Figura 34: Espectro generado a pH 4.71 (0.008M).

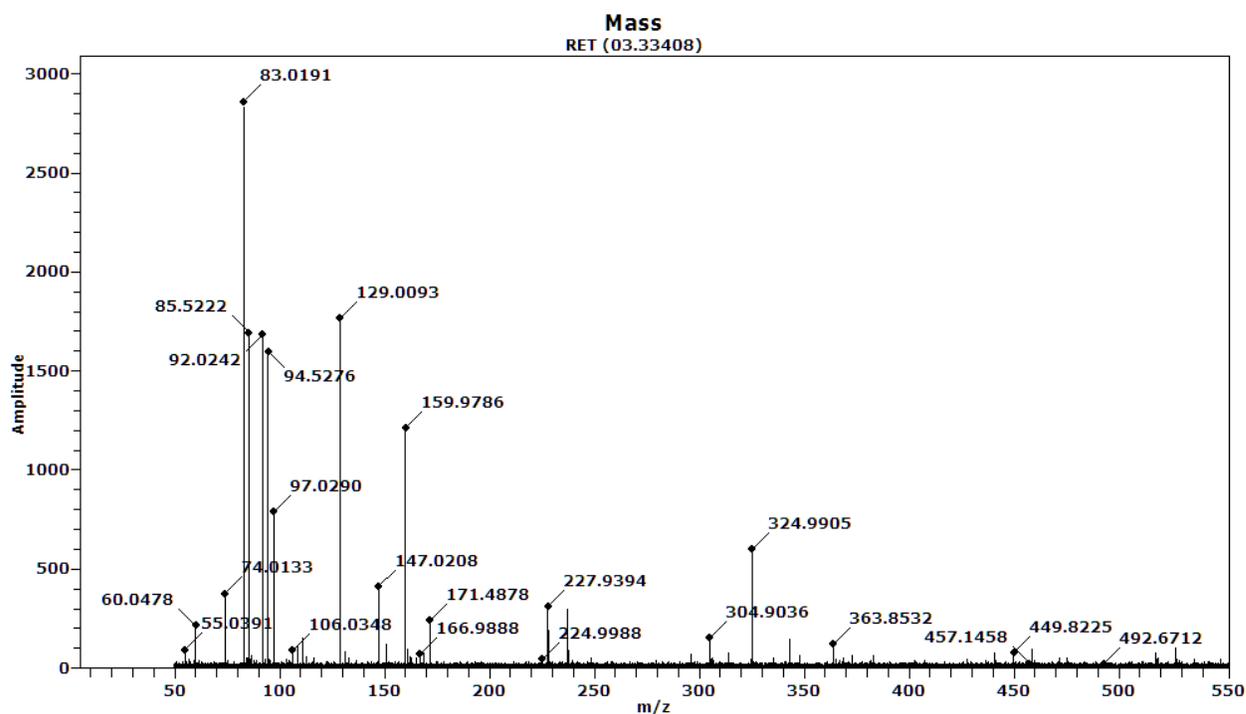


Figura 35: Espectro generado a pH 6.53 (0.008M).

En las figuras correspondientes a las muestras tomadas durante la precipitación se observa como aparecen una cantidad importante de valores m/z por sobre 400, aunque de su presencia es muy minoritaria respecto de las de menor valor.

Los espectros generados luego de hacer la limpieza correspondiente posterior al análisis de cada muestra se encuentran disponibles en la sección de anexos (Anexo B.3).

La secuencia completa de estos espectros permite tener una idea más acabada de la información mostrada por los espectros de este capítulo, ya que permiten abordar temas como la contaminación o pérdida de sensibilidad del equipo, temas discutidos en la sección 5.5.

4.3.4 Principales especies reconocidas

En la Tabla 8 se muestran las especies reconocidas durante este ensayo en función de su amplitud relativa y de la presencia en las distintas muestras analizadas, mientras que en la Figura 36 se muestra de manera gráfica esta misma información.

Tabla 8: Principales especies reconocidas ensayo 0.008M.

m/z	Amplitud							
	pH 3,54	pH 3,92	pH 4,04	pH 4,1	pH 4,15	pH 4,28	pH 4,71	pH 6,53
55	2239,81	2414,16	1773,61	1491,94	599,5	846,51	207	0
60	613,66	0	0	352,79	226,13	260,97	236,16	213,76
74	0	0	0	0	0	338,76	477,46	376,43
83	0	0	0	649,91	854,65	1453,7	3674,93	2861,25
86	0	0	0	360,41	598,72	1236,35	1789,51	1694,86
92	0	0	0	0	407,35	1477,07	1650,37	1686,52
95	0	0	0	350,28	532,21	1311,06	1979,05	1599,51
97	1001	1071,09	1114,35	961	768,43	727,38	1321,56	787,77
111	0	0	0	0	0	0	183,99	180,14
115	8611,86	8789,24	7985,96	6671,98	2722,4	1436,57	0	0
129	0	0	0	368,19	450,64	972,88	2216,16	1765,48
133	2224,48	1159,02	1494,41	947,03	537,22	414,85	0	0
147	0	0	0	0	0	396,47	366,1	413,63
160	0	0	0	0	137,88	602,83	1197,69	1211,05
171	0	0	0	0	0	148,62	293,54	239,01
195	1450,58	1461,41	1124,82	828,05	337,24	262,74	0	0
209	0	0	0	577,46	492,18	529	0	0
213	4545,04	3878,72	2925,47	2645,27	832,57	534,6	0	0
228	0	0	0	0	138	150,24	219,75	312,13
237	0	0	0	0	0	133,82	370,73	299,79
255	0	524,11	564,41	594,07	202,94	133,17	0	0
269	0	0	0	384,74	301,1	353,53	0	0
305	0	0	0	0	0	0	186,1	154,37
307	0	0	0	0	0	114,05	0	0
325	0	0	0	450,46	814,61	2185,03	2524,37	21,02
343	0	0	0	0	152,02	416,37	516,72	5,03
353	449,69	0	0	0	0	0	0	0
511	622,38	589,53	0	0	0	0	0	0

En la Figura 37 se muestra un desglose de la Figura 36 en base a cada muestra y el estado de la precipitación del mineral. Las muestras anteriores a la precipitación presentan una baja cantidad de polímeros, la cual comienza a aumentar durante la precipitación, así como también el valor m/z de las especies presentes. Observándose un *peak* de especies presentes en la medianía del proceso de precipitación.

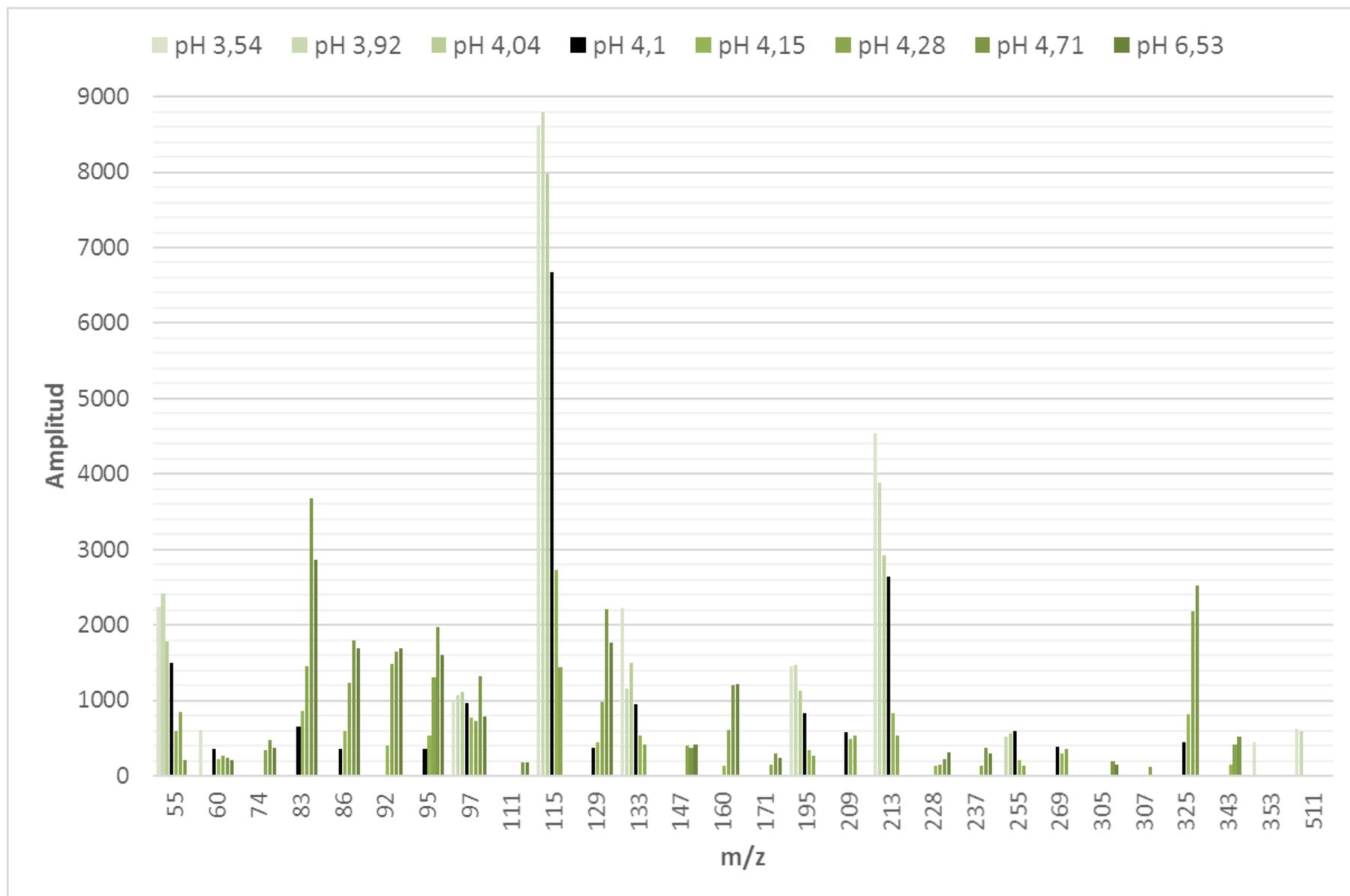
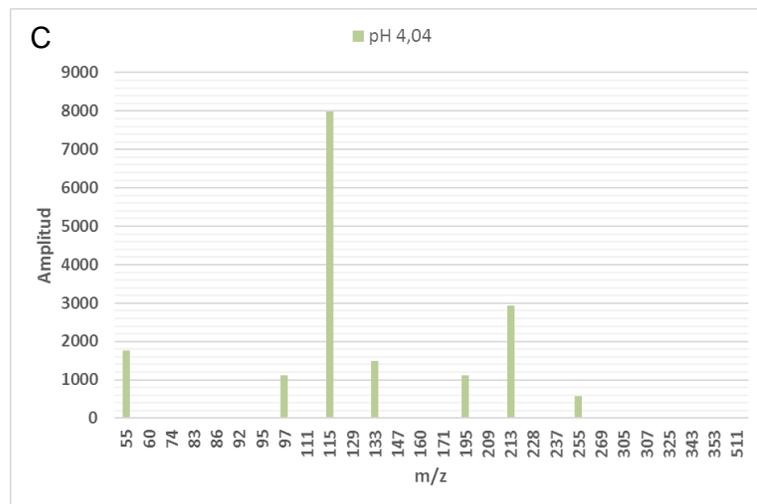
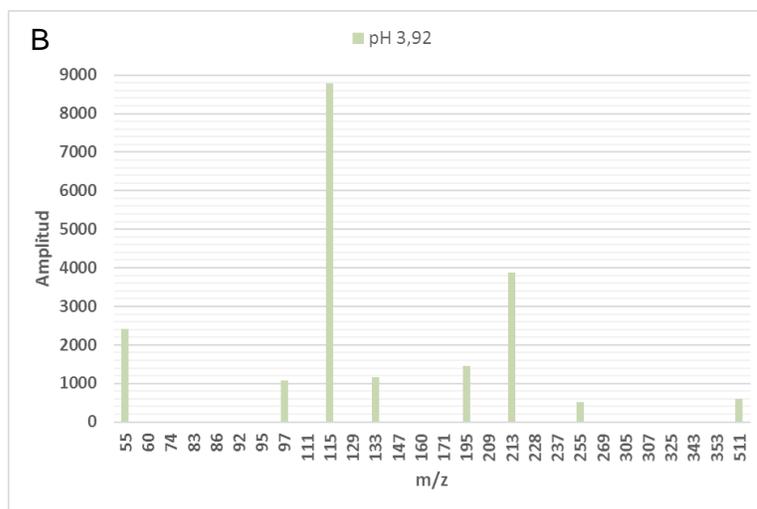
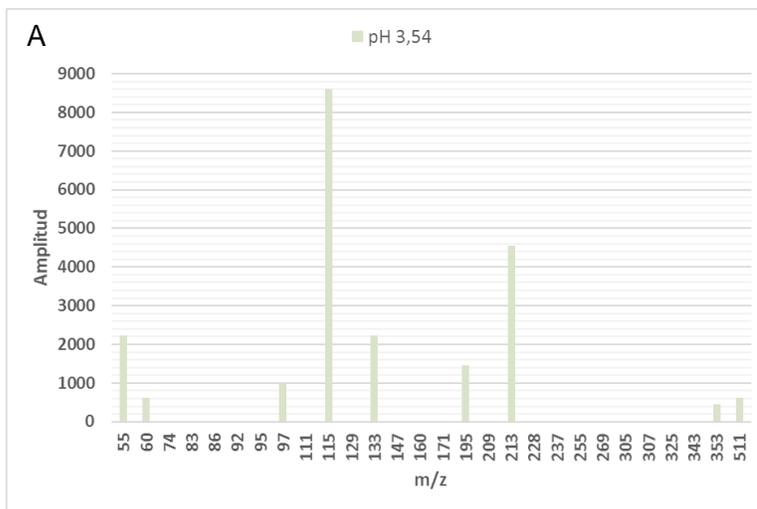
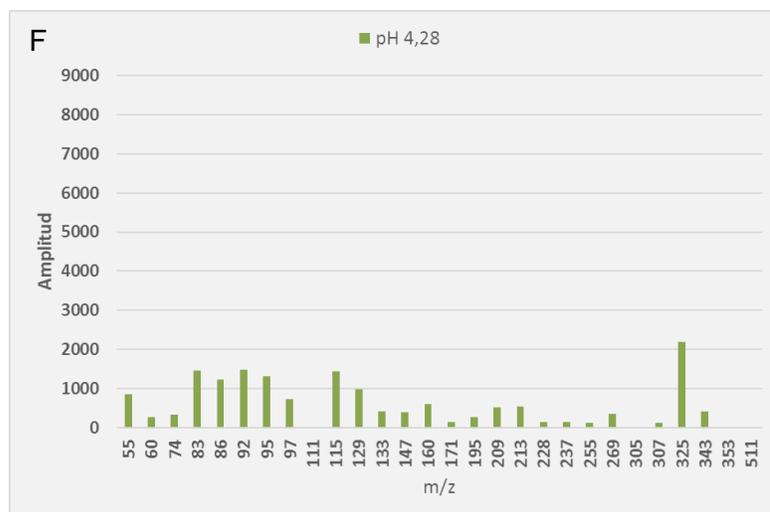
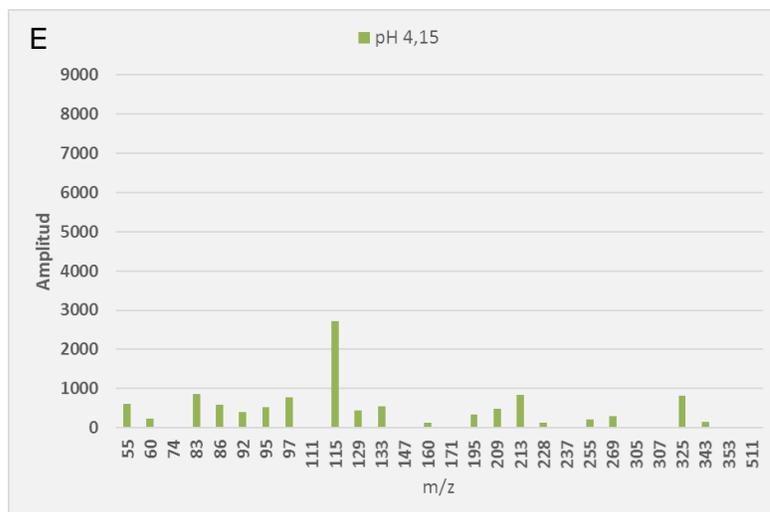
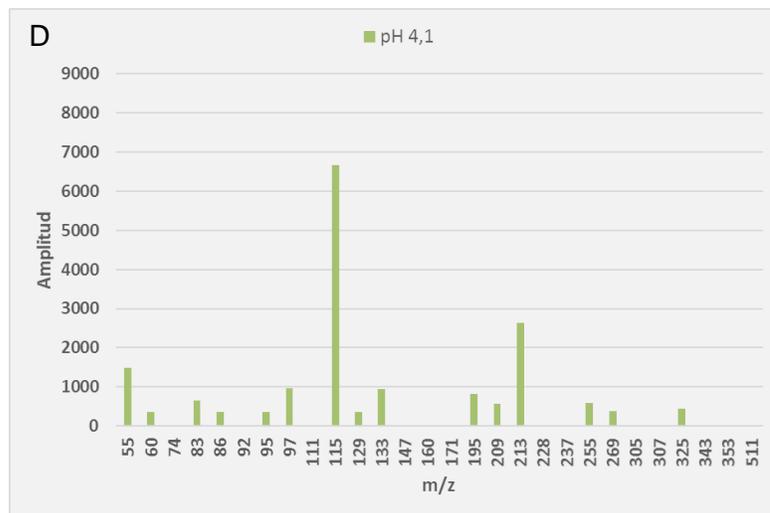


Figura 36: Gráfico de principales especies reconocidas en solución 0.008M. La barra negra indica el comienzo de la precipitación.





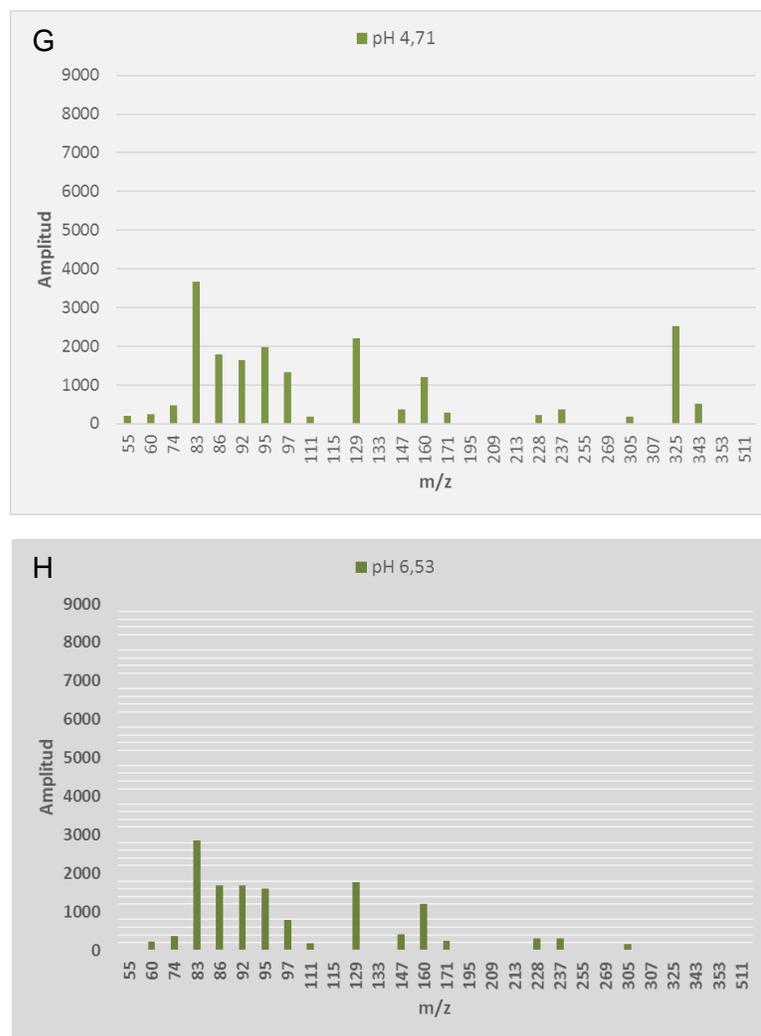


Figura 37: Gráficos individuales, en función del pH, de especies reconocidas para cada muestra analizada. En fondo blanco(A, B, C), gris claro(D, E, F, G) y gris oscuro (H) se destacan los gráficos obtenidos antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente.

4.4 Ensayo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0,002M

4.4.1 Resumen

En la Tabla 9 se muestra la secuencia temporal del desarrollo del cuarto ensayo de precipitación de hidrobasaaluminita.

Tabla 9: Resumen ensayo 0.02M.

pH	Hora	Ca(OH) ₂	Muestra	Foto	Precipitado
3,30	15:10		x	x	
3,30	15:12	x			
3,67	15:13				
3,71	15:15				
3,72	15:17				
3,74	15:20		x	x	
3,74	15:22	x			
3,83	15:23				
3,86	15:25				
3,87	15:27				
3,87	15:30		x	x	
3,88	15:31	x			
3,92	15:32				
3,94	15:34				
3,94	15:40		x	x	x
3,94	15:42	x			
3,97	15:44				
3,98	15:50				

3,98	15:52		x	x	
3,98	15:53	x			
4,00	15:54	x			
4,04	15:55	x			
4,08	15:56				
4,07	16:00		x	x	
4,07	16:02	3x			
4,21	16:04				
4,18	16:13	2x	x	x	
4,38	16:17				
4,36	16:19				
4,34	16:25	x	x	x	
4,64	16:27				
4,59	16:32				
4,57	16:38	x	x	x	
6,15	15:41				
6,08	16:46				
6,03	16:49		x	x	

El ensayo tuvo una duración total de 99 minutos, se tomaron 10 muestras para ser analizadas y se ocupó un valor aproximado de 0,02 g de hidróxido de calcio.

La cuarta muestra analizada presentó un poco de precipitado en el fondo del *ependorf* después de la centrifugación, sin embargo, la cantidad es muy pequeña.

4.4.2 Evolución pH/tiempo

En la Figura 38 se muestra la evolución del pH de la solución a medida que se desarrollaba el ensayo.

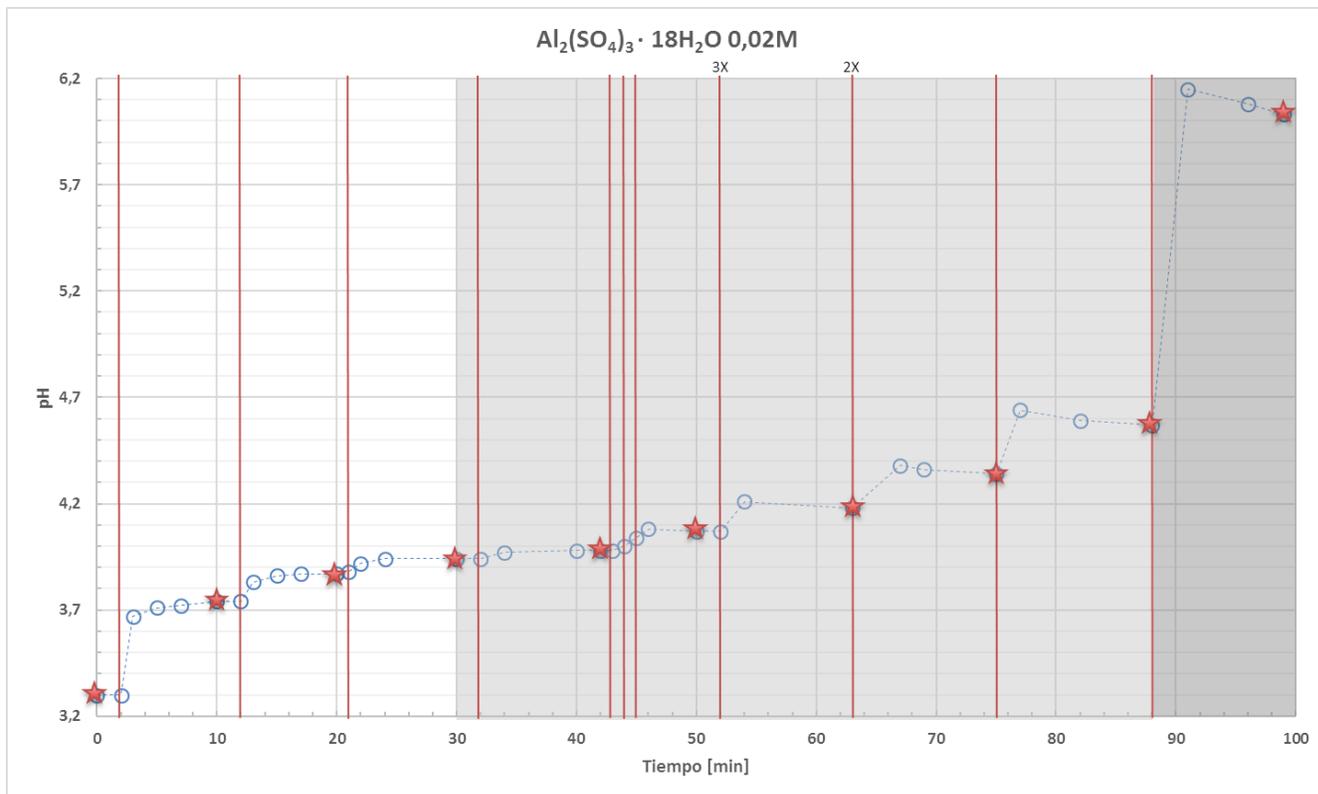


Figura 38: Gráfico de evolución pH/tiempo solución 0.02M. Las líneas verticales rojas marcan el momento de adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Las estrellas marcan las muestras tomadas para análisis. En fondo blanco, gris claro y gris oscuro se destacan las zonas de antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente.

Con este ensayo se ratifican las tendencias de mayor tiempo de duración del ensayo conforme se trabaja una solución de mayor molaridad y de aumento de pH tras agregar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para luego disminuir levemente y estabilizarse. Y Al igual que el ensayo anterior, este comportamiento se vuelve más inestable en la última parte del proceso de precipitación, asociado a la saturación de hidróxido de calcio en solución. Además, en medio del proceso de precipitación el pH se mantuvo mucho más estable y reticente al aumento conforme se añadía hidróxido de calcio, por lo cual para acelerar este proceso se añadió tres veces seguidas (min. 43, 44 y 45) y posteriormente el triple (3x –min. 52-) y el doble (2x –min. 63-) de la cantidad usada durante el resto de los ensayos.

Para determinar el inicio de la precipitación se realizó el mismo procedimiento que en los ensayos anteriores, en la Figura 39 se observa el paso de la solución sin precipitar a una solución con pequeñas muestras de material precipitado. Para una mayor claridad en este aspecto se puede observar la secuencia completa de imágenes de este ensayo en el Anexo C.3. Nuevamente el tiempo - ~58 min- y el rango de pH -3,94 a 4,57- de la precipitación fueron mayores que en los primeros dos casos, facilitando una mayor toma de muestras durante este proceso.

Finalmente, y ratificando la tendencia ya observada, una vez terminada la precipitación el pH se dispara a valores cercanos a 6, estabilizándose en torno a éste.

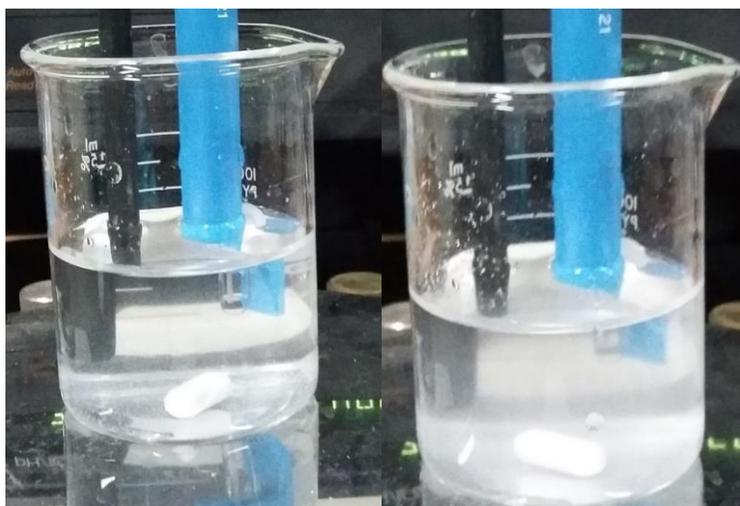


Figura 39: Comparación solución con y sin precipitado (a la izquierda solución sin precipitado -pH 3,87-, a la derecha solución con indicios de precipitación -pH 3,94-).

4.4.3 Espectros

Los espectros disponibles para esta solución son diez, correspondientes a tres muestras previas (figuras 40, 41 y 42), seis durante (figuras 43, 44, 45, 46, 47 y 48) y una posterior (Figura 49) a la precipitación. Es importante tener en cuenta que en estos espectros la amplitud se encuentra graficada en valores absolutos, por lo cual el eje y puede presentar variaciones importantes entre un gráfico y otro. Por su parte el eje x muestra simplemente los valores m/z.

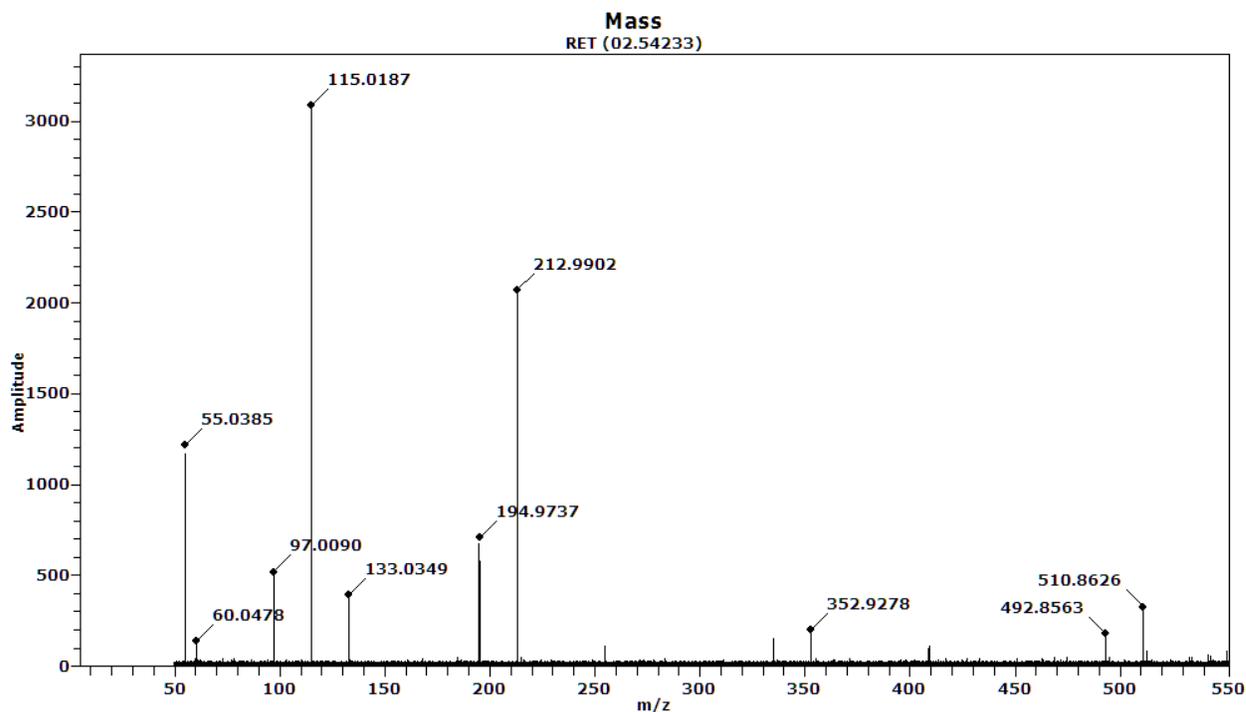


Figura 40: Espectro generado a pH 3.3 (0.02M).

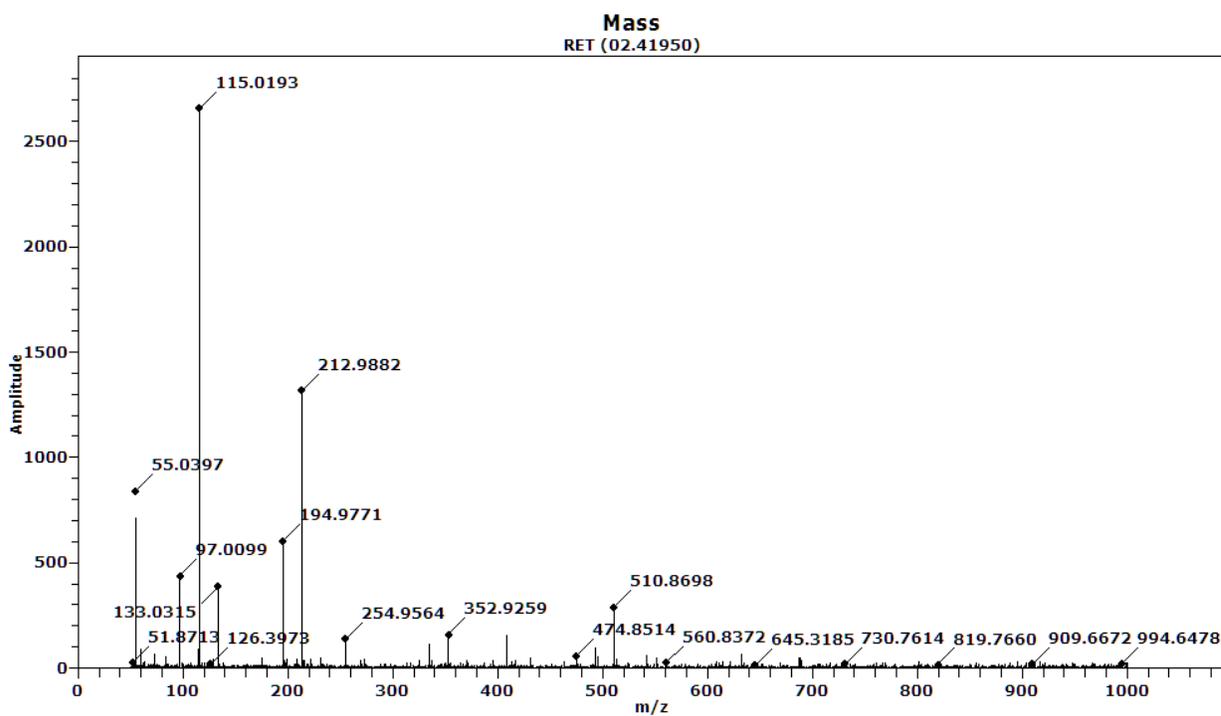


Figura 41: Espectro generado a pH 3.74 (0.02M).

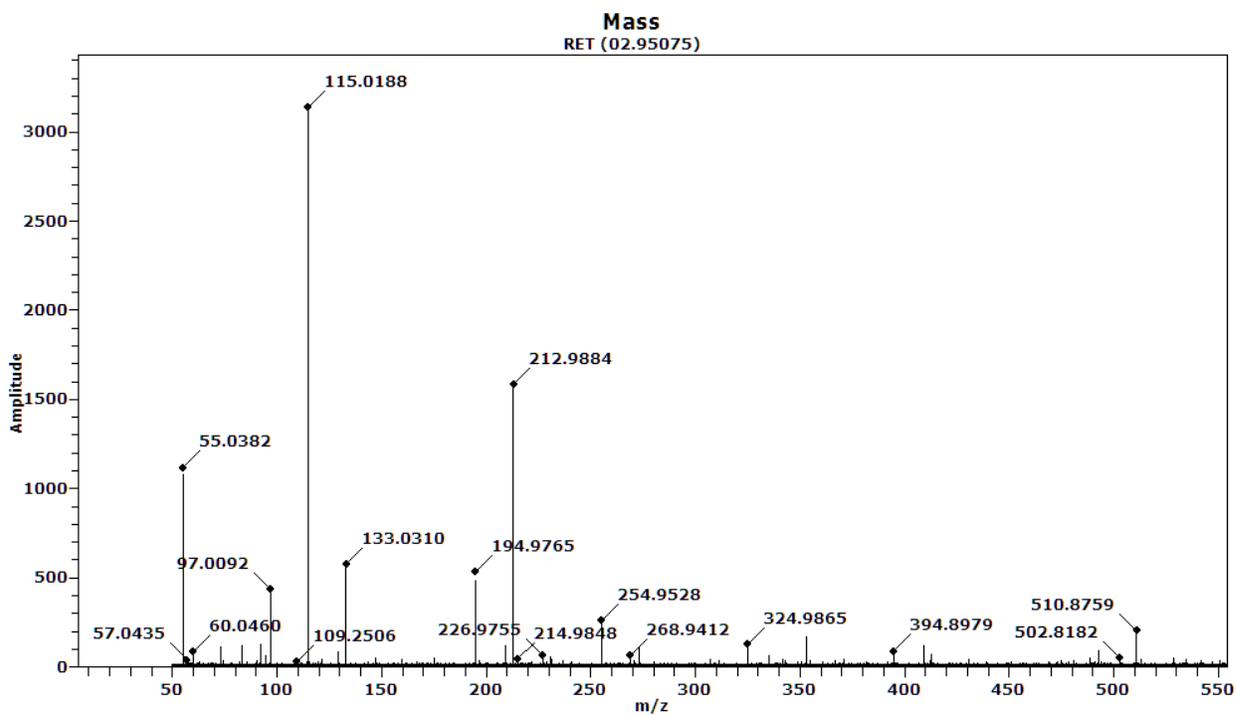


Figura 42: Espectro generado a pH 3.87 (0.02M).

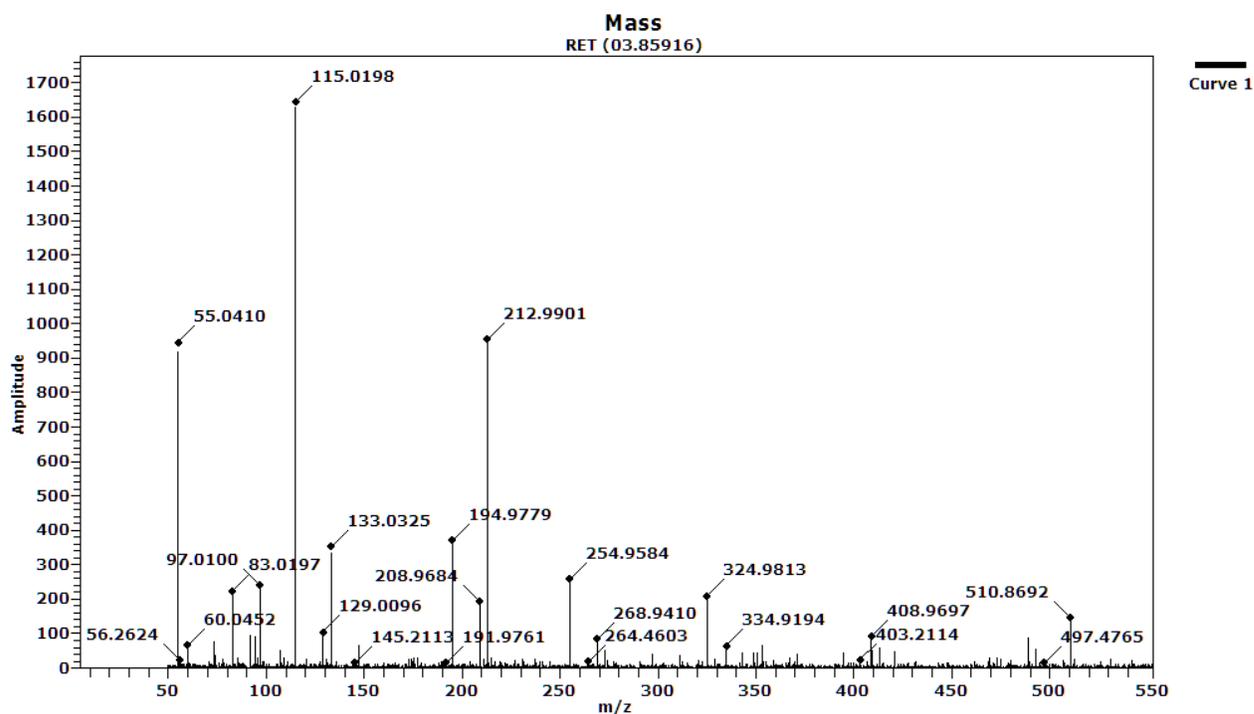


Figura 43: Espectro generado a pH 3.94 (0.02M).

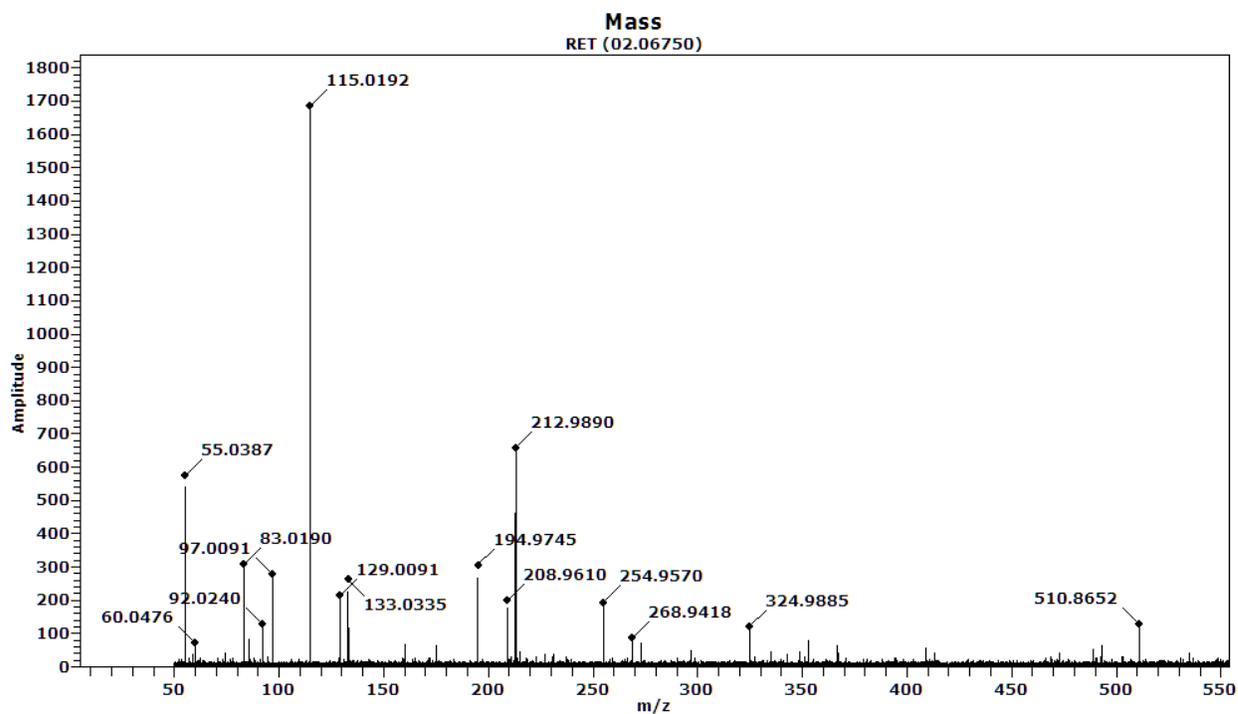


Figura 44: Espectro generado a pH 3.98 (0.02M).

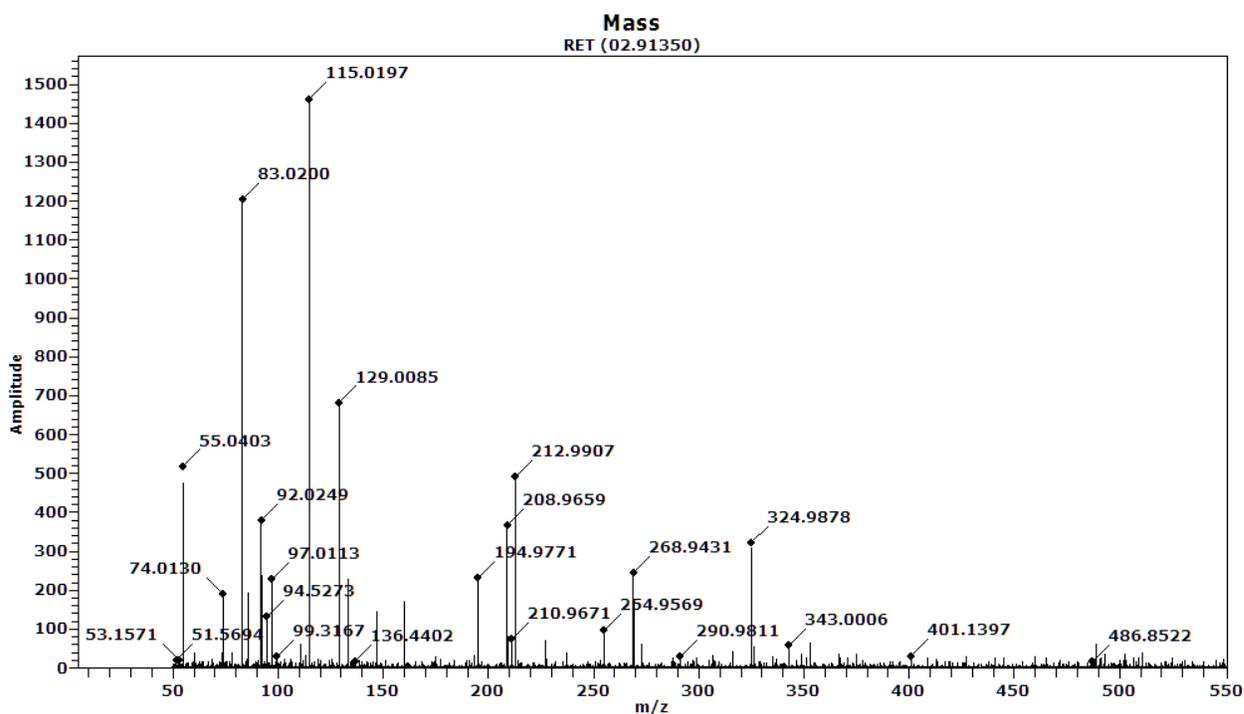


Figura 45: Espectro generado a pH 4.07 (0.02M).

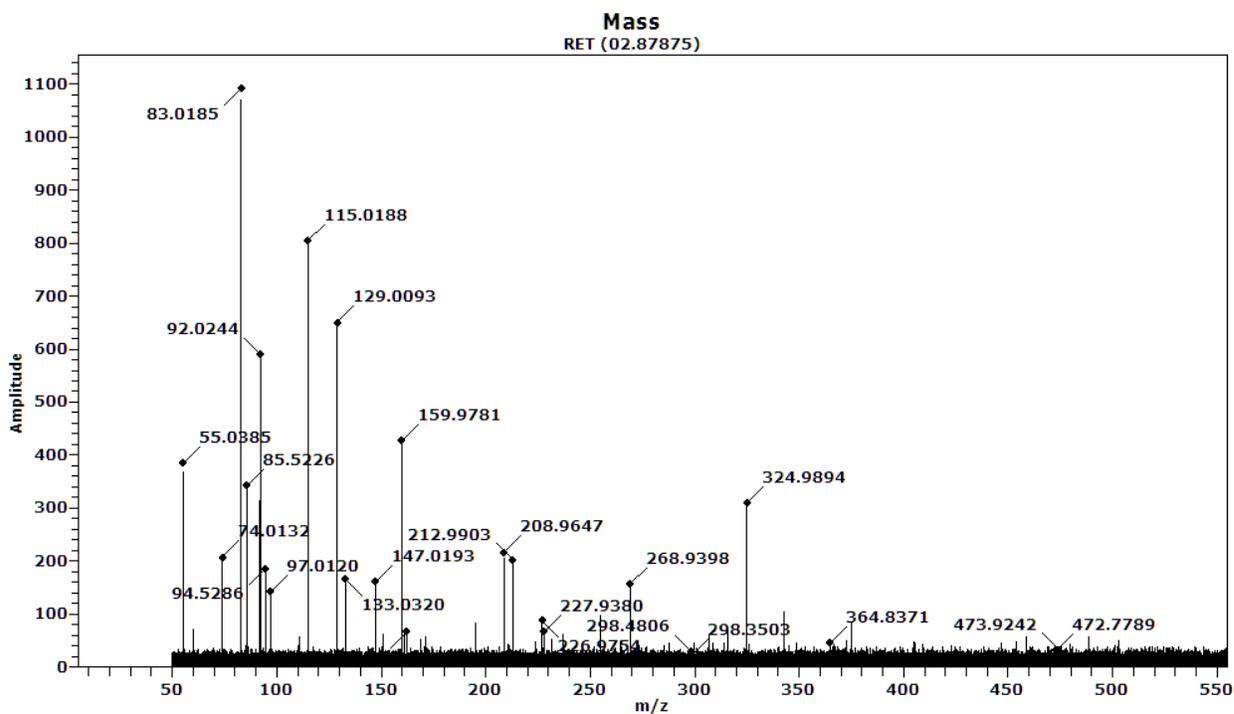


Figura 46: Espectro generado a pH 4.18 (0.02M).

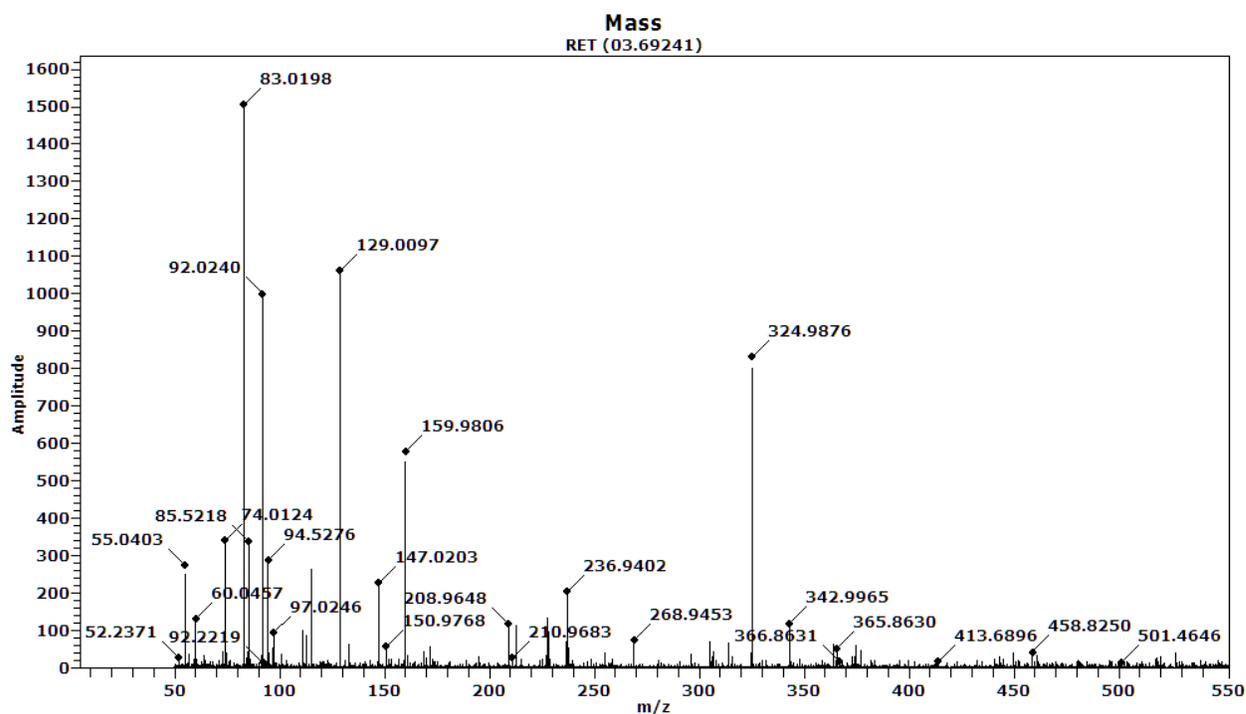


Figura 47: Espectro generado a pH 4.34 (0.02M).

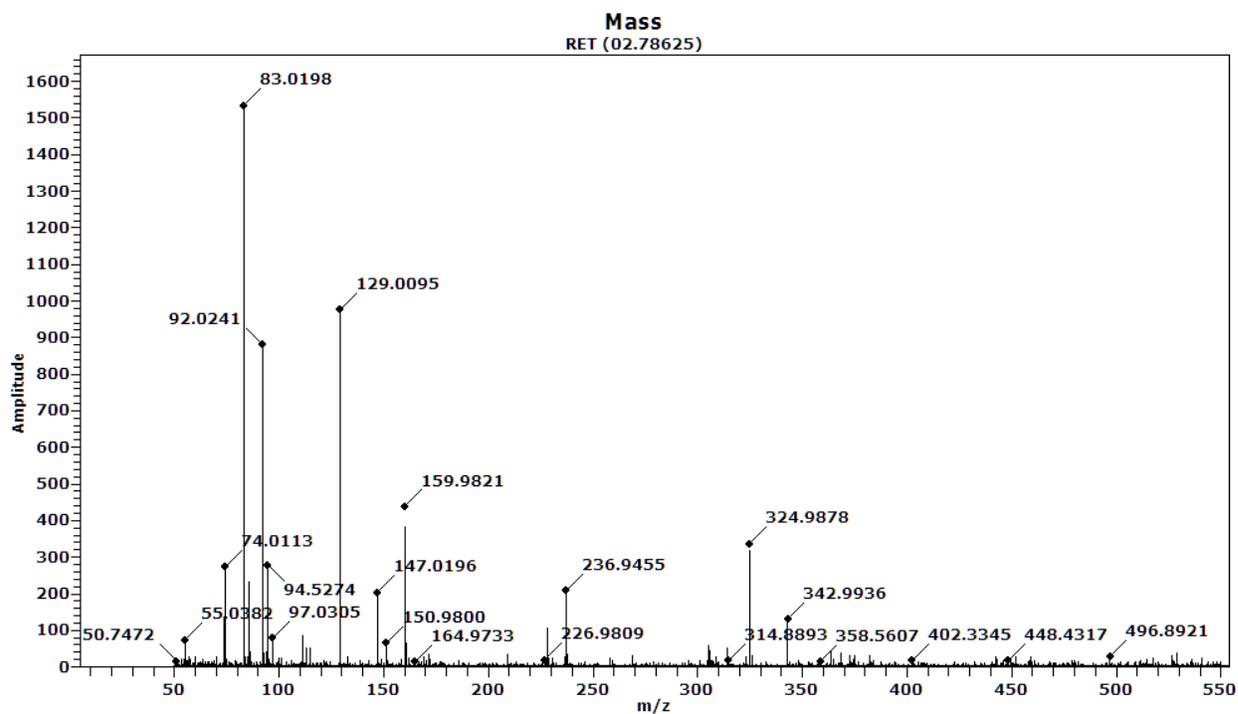


Figura 48: Espectro generado a pH 4.57 (0.02M).

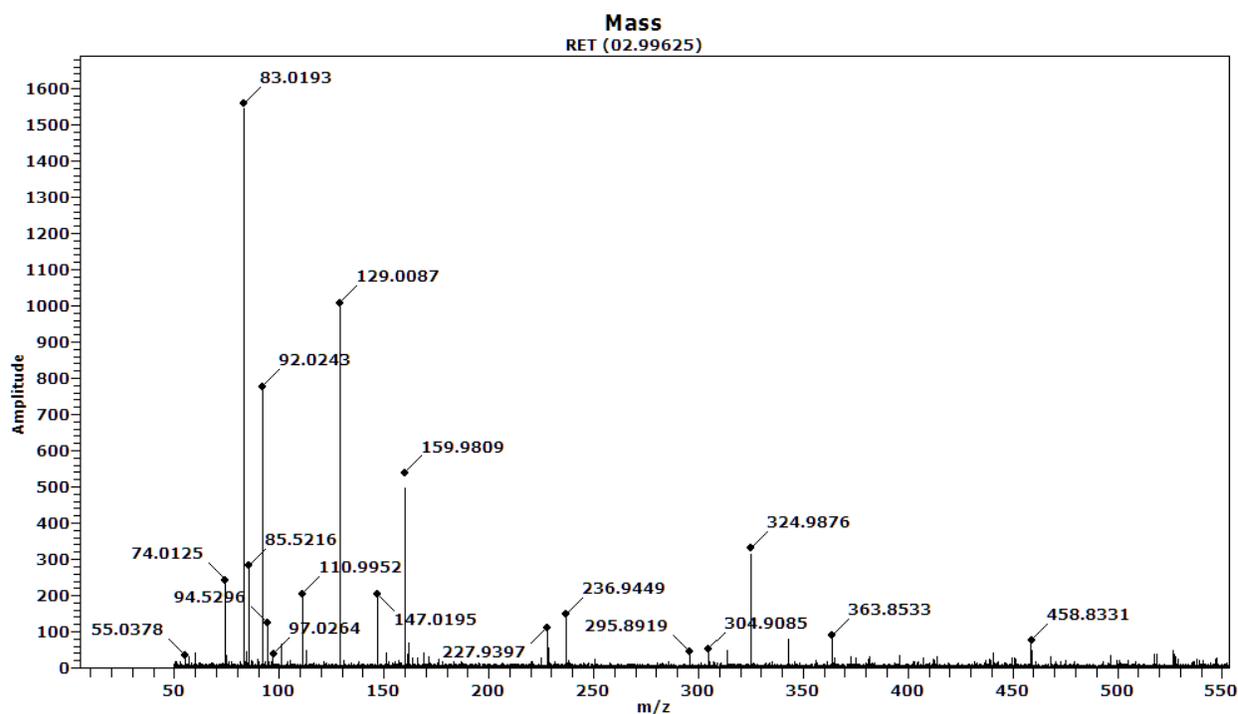


Figura 49: Espectro generado a pH 6.03 (0.02M).

Nuevamente los espectros muestran una concentración de especies en un rango de valores entre 50 y 350, con una importante presencia de especie que sobrepasan este valor, pero cuyas amplitudes son muy bajas. Sin embargo, aparecen algunos polímeros cercanos al valor 500 cuyas amplitudes podrían superar el umbral de 5% de amplitud relativa establecido para ser considerados en el análisis de especies principales.

Los espectros generados luego de hacer la limpieza correspondiente posterior al análisis de cada muestra se encuentran disponibles en la sección de anexos (Anexo B.4).

Un análisis completo de estos espectros permite aportar información adicional sobre la contaminación y/o pérdida de sensibilidad que podría presentar el equipo a la de los espectros de muestras analizadas, esto se discute más detalladamente en la sección 5.5.

4.4.4 Principales especies reconocidas

En la Tabla 10 se muestran las especies reconocidas durante este ensayo en función de su amplitud relativa y de la presencia en las distintas muestras analizadas, mientras que en la Figura 50 se muestra de manera gráfica esta misma información.

Tabla 10: Principales especies reconocidas ensayo 0.02M.

m/z	Amplitud									
	pH 3,3	pH 3,74	pH 3,87	pH 3,94	pH 3,98	pH 4,07	pH 4,18	pH 4,34	pH 4,57	pH 6,03
55	1219	840,26	1118,96	945,32	574,17	518,86	384,67	275,13	0	0
60	0	0	0	0	0	0	207,02	131,15	0	0
74	0	0	0	0	0	189,32	0	341,76	273,31	244,19
83	0	0	0	224,03	309,31	1205,02	1092,34	1505,99	1534,73	1558,36
86	0	0	0	0	0	192,69	342,13	337,78	231,31	284,24
92	0	0	0	94,57	129,01	379,02	590,82	1000,33	881,18	778,76
95	0	0	0	92,14	0	132	185,28	287,11	279,01	125,53
97	520	437,52	433,07	239,64	278	228,08	142,16	95,73	78,72	0
111	0	0	0	0	0	0	0	106,61	98,02	206,13
113	0	0	0	0	0	0	0	88,18	0	0
115	3089,33	2656,69	3138,84	1643,79	1685,87	1462,73	805,42	265,82	0	0
129	0	0	0	104,09	214,94	682,41	650,04	1061,53	977,39	1009,35
133	392,86	385,57	574,75	351,47	263,26	238,64	165,07	0	0	0
147	0	0	0	0	0	148,44	161,71	227,28	204,13	204,03
160	0	0	0	0	0	195,35	427,7	579,16	439,17	540,32
162	0	0	0	0	0	0	66,02	0	0	0
171	0	0	0	0	0	0	57,11	0	0	0
195	710,8	603,4	534,3	369,42	305,99	231,51	0	0	0	0
209	0	0	0	191,81	199,41	365,35	216,14	116,6	0	0
211	0	0	0	0	0	74	0	0	0	0
213	2072,65	1317,54	1585,14	953,28	656,45	492,04	202,07	115,61	0	0
228	0	0	0	0	0	0	154,03	136,44	107,26	113,26
237	0	0	0	0	0	0	0	204,83	209,18	149,02
255	0	139,03	262,58	257,2	194,37	98	0	0	0	0
269	0	0	0	85,15	88,33	244,19	157,05	0	0	0
314	0	0	0	0	0	0	0	75,84	0	0
325	0	0	0	209,54	122,31	323,08	309,69	832,5	336,83	332,48
343	0	0	0	0	0	0	0	119,31	130,16	86,38
353	201,56	158,3	175,1	0	0	0	0	0	0	0
364	0	0	0	0	0	0	0	0	0	90,2
409	0	156,67	0	90,49	0	0	0	0	0	0
489	0	0	0	87,19	0	0	0	0	0	0
493	181,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0
511	328,42	289,17	207,02	146,7	128,67	0	0	0	0	0

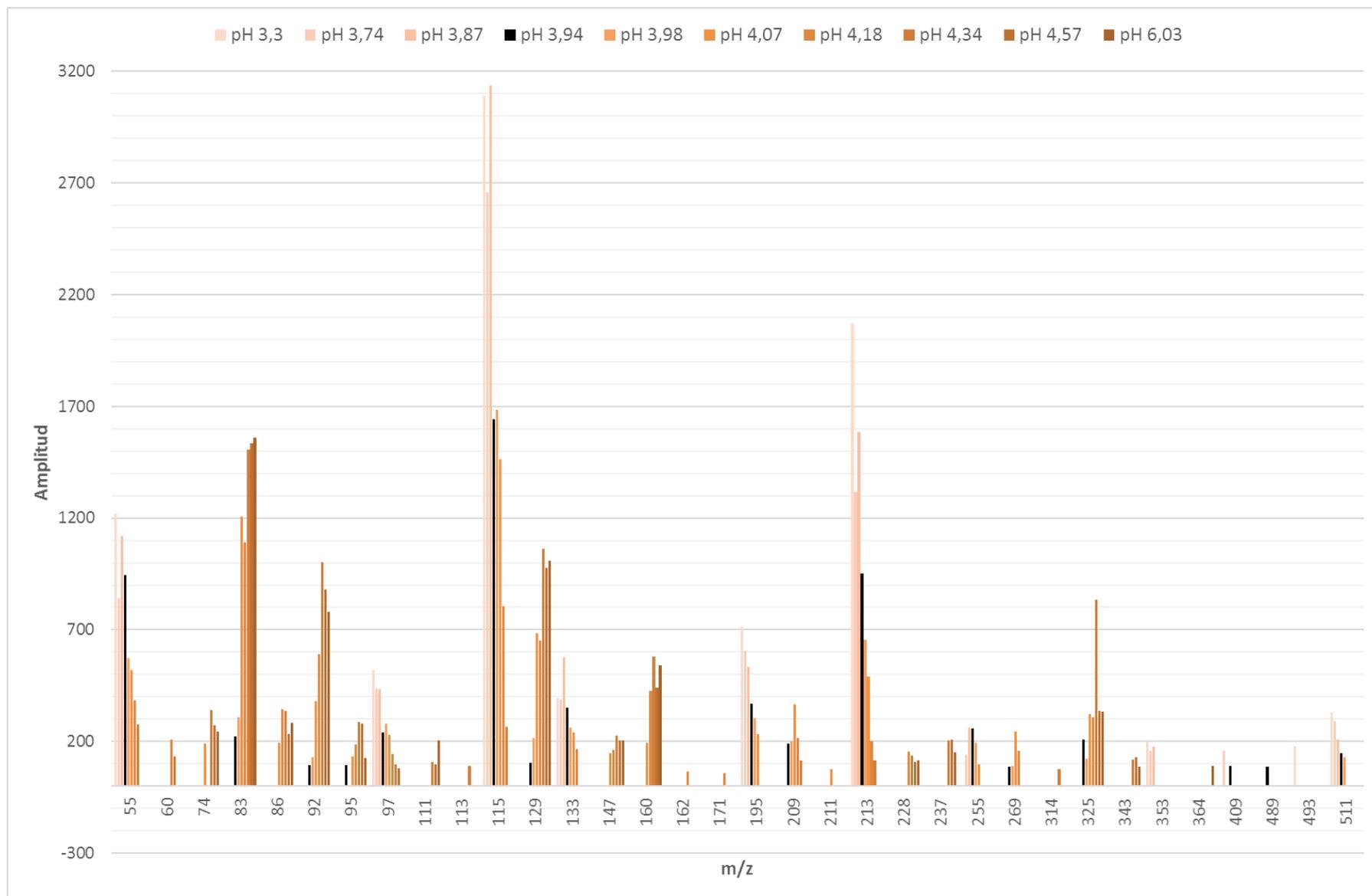
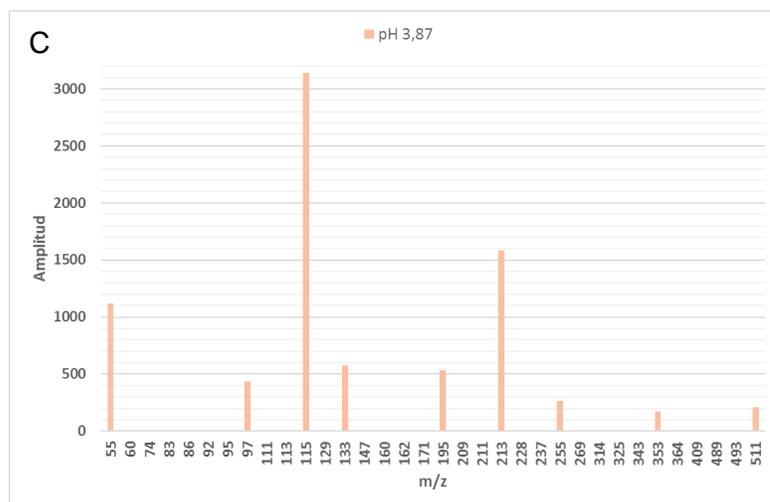
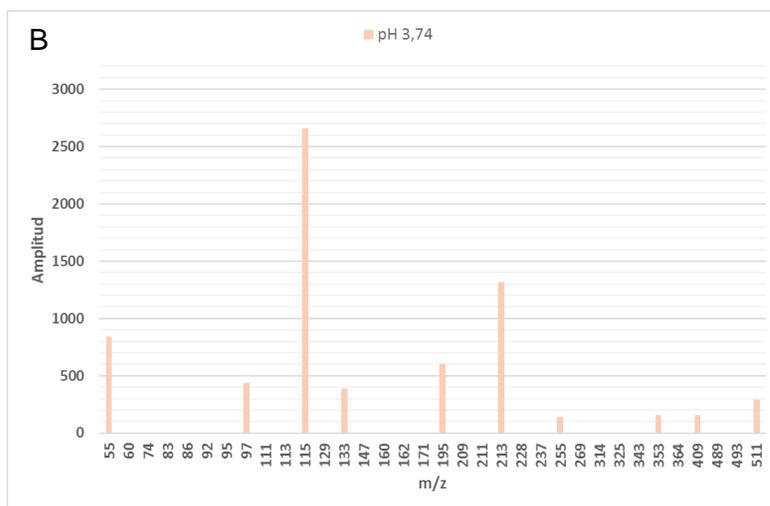
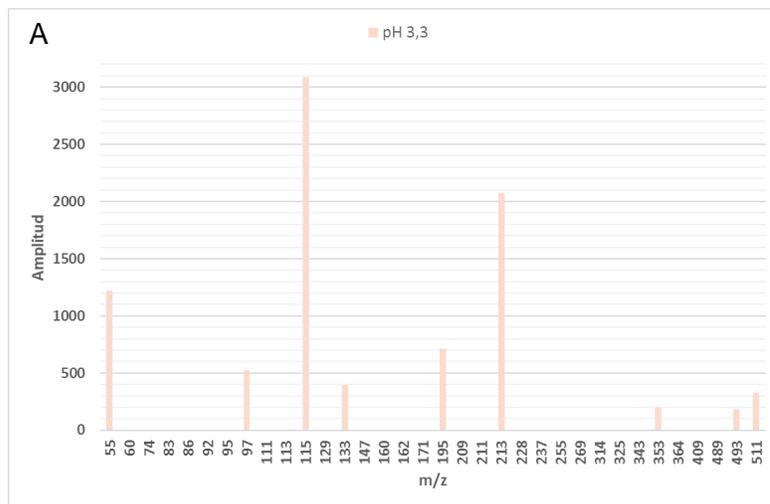
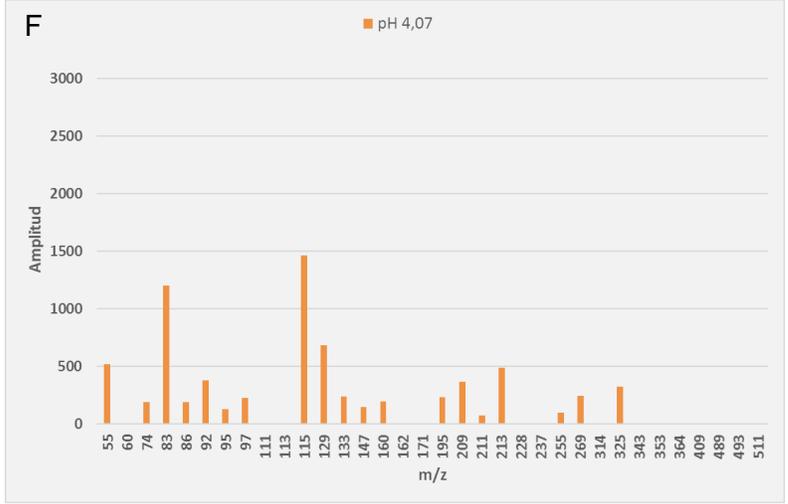
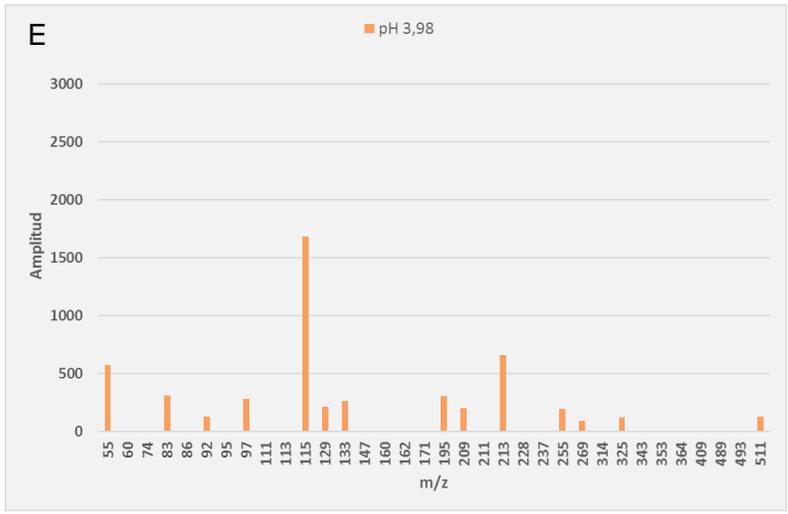
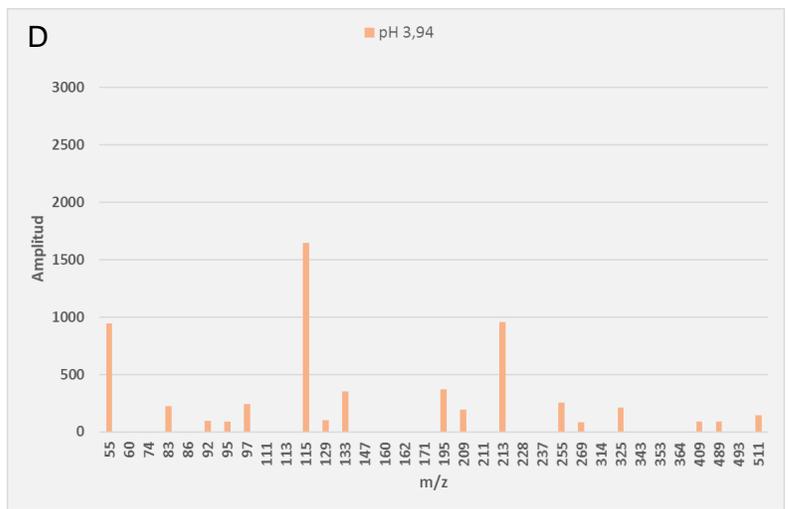
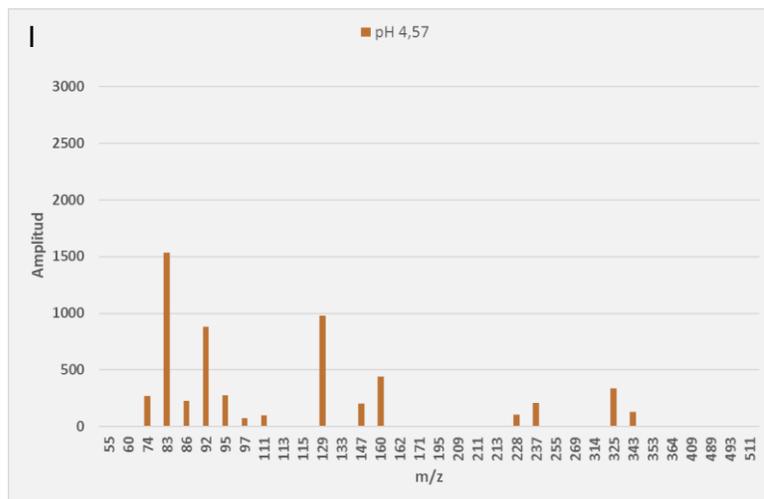
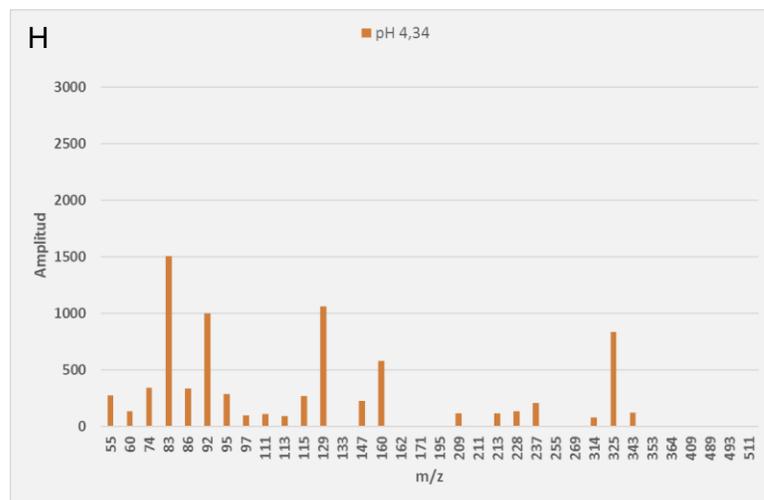
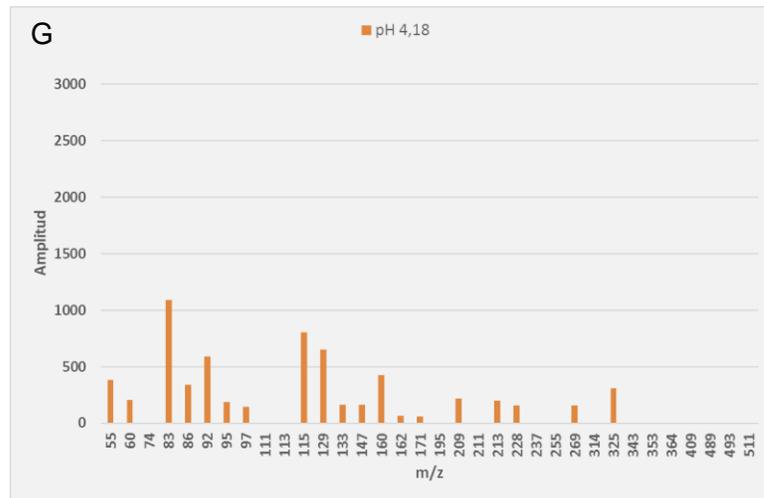


Figura 50: Gráfico de principales especies reconocidas en solución 0.02M. La barra negra indica el comienzo de la precipitación.







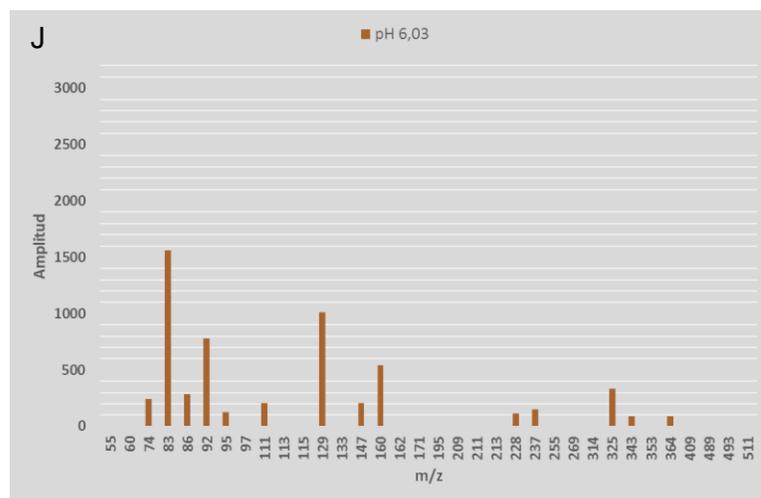


Figura 51: Gráficos individuales, en función del pH, de especies reconocidas para cada muestra analizada. En fondo blanco (A, B, C), gris claro (D, E, F, G, H, I) y gris oscuro (J) se destacan los gráficos obtenidos antes, durante y después de la precipitación del mineral respectivamente.

En la Figura 51 se muestra un desglose de la Figura 50 en base a cada muestra y el estado de la precipitación del mineral. Las muestras previas a la precipitación presentan un bajo número de especies, cantidad que comienza a aumentar con el inicio de la precipitación, alcanzando un *peak* en la muestra de pH 4,34, pero esta tendencia no continua, ya que en las últimas dos muestras la cantidad de especies presentes disminuye, además se observa como las especies de valor m/z cercano a 500 presentes en las primeras muestras desaparece hacia la mitad del ensayo, este caso particular se analiza en la sección 5.3.

4.5 Resumen y base de datos

En total se encontraron 38 especies distintas, de las cuales aproximadamente la mitad estuvieron presentes en los cuatro ensayos realizados y cerca de un tercio solo en uno, mientras que las presentes en dos o tres ensayos no son muy abundantes. No obstante, si consideramos tanto las especies presentes en tres y cuatro ensayos se tiene cerca de $\frac{2}{3}$ de las especies totales reconocidas, lo que da una base importante para la interpretación del comportamiento de estas especies dentro del proceso de precipitación de hidrobasaluminita. El código de colores utilizado en la Tabla 12 será el mismo a utilizar en figuras o gráficos siguientes para indicar la presencia de una determinada especie en uno o más de los ensayos.

Tabla 11: Número de especies en función de su aparición en las distintas soluciones.

Color	Presencias	Especies (m/z)
Verde	4	21
Amarillo	3	3
Rojo	2	3
Blanco	1	11
		38

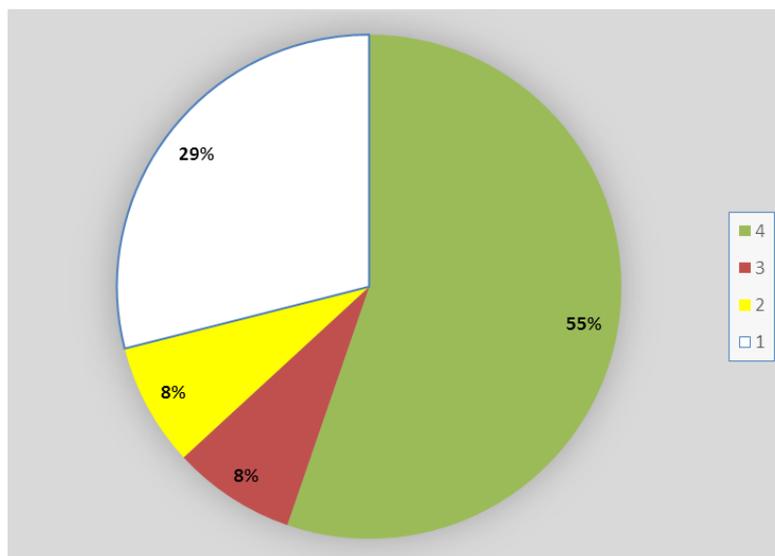


Figura 52: Gráfico de porcentaje de especies reconocidas según su presencia en las soluciones analizadas.

Una vez analizados los datos de los espectros de los cuatro ensayos y determinado cuáles son las especies presentes se procede a elaborar una tabla resumen (Tabla 12) que permita observar cada uno de los valores m/z encontrados y en cuál de las soluciones se encontró, de esta forma poder tener una idea rápida de la dependencia de las especies respecto de la molaridad de la solución y tener un primer indicio para la búsqueda de patrones generales de comportamiento y/o de casos particulares.

Tabla 12: Resumen de principales especies reconocidas por ensayo.

m/z	Presencia			
	0,002M	0,004M	0,008M	0,02M
55	x	x	x	x
60	x	x	x	x
74	x	x	x	x
83	x	x	x	x
86	x	x	x	x
92	x	x	x	x
95	x	x	x	x
97	x	x	x	-
106	-	x	-	-
109	x	x	-	-
111	-	x	x	x
113	-	-	-	x
115	x	x	x	x
129	x	x	x	x
133	x	x	x	x
147	x	x	x	x
160	x	x	x	x
162	-	-	-	x

171	x	x	x	x
195	x	x	x	x
209	x	x	x	x
211	-	-	-	x
213	x	x	x	x
228	x	-	x	x
237	x	x	x	x
255	x	x	x	x
269	x	x	x	x
305	-	-	x	-
307	-	-	x	-
314	-	-	-	x
325	x	x	x	x
343	x	x	x	x
353	-	-	x	x
364	-	-	-	x
409	-	-	-	x
489	-	-	-	x
493	-	-	-	x
511	-	-	x	x

Finalmente, en la Tabla 13 se muestra un resumen general con cada una de las especies encontradas, su cantidad de apariciones durante el desarrollo del experimento, el pH y la solución en la que apareció por primera vez y una o más moléculas posibles para ese valor m/z (en los casos en que fue posible realizar esto). La forma de asignación de estas moléculas se discute en detalle en la sección 5.1.

Tabla 13: Asignación de posibles polímeros a especies reconocidas.

Posibles polímeros	m/z	Primera aparición	
		pH	Solución
$\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})_4^{3+}$	55	3,3	0,02M
	60	3,54	0,008M
	74	4,07	0,02M
$\text{Al}_5\text{O}_5(\text{OH})_2^{3+}$	83	3,94	0,02M
	86	4,07	0,02M
	92	3,94	0,02M
$\text{Al}_5\text{O}_3(\text{OH})_6^{3+}$	95	3,94	0,02M
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_6\text{O}_7(\text{OH})^{3+}$	97	3,3	0,02M
$\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	106	6,15	0,002M
$\text{Al}_3(\text{OH})_7^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_6\text{O}_5(\text{OH})_5^{3+}$	109	4,29	0,002M
$\text{Al}_4(\text{OH})_9^{3+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	111	4,34	0,02M
$\text{Al}_5(\text{OH})_{12}^{3+}$	113	4,34	0,02M
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_6\text{O}_4(\text{OH})_7^{3+}$	115	3,3	0,02M
$\text{Al}_7\text{O}_6(\text{OH})_6^{3+}$	129	3,94	0,02M
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_5\text{O}_5(\text{OH})_3^{2+}$, $\text{Al}_6\text{O}(\text{OH})_{13}^{3+}$	133	3,3	0,02M
$\text{Al}_7\text{O}_3(\text{OH})_{12}^{3+}$	147	4,07	0,02M
$\text{Al}_5\text{O}_2(\text{OH})_9^{2+}$	160	4,07	0,02M
	162	4,18	0,02M
	171	4,18	0,02M
$\text{Al}(\text{SO}_4)^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	195	3,3	0,02M
	209	3,94	0,02M
$\text{Al}_2(\text{OH})_5^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_7\text{O}_5(\text{OH})_9^{2+}$	211	4,07	0,02M
$\text{Al}_{13}\text{O}_{18}^{3+}$	213	3,3	0,02M
	228	4,15	0,008M
$\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{SO}_4)^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{HSO}_4)^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$	237	4,28	0,008M
$\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{SO}_4)^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	255	3,74	0,02M
	269	3,94	0,02M
	305	4,71	0,008M
$\text{Al}_6\text{O}_8(\text{OH})^+$	307	4,28	0,008M
	314	4,34	0,02M
$\text{Al}_6\text{O}_7(\text{OH})_3^+$	325	3,94	0,02M
$\text{Al}_6\text{O}_6(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6\text{O}_7(\text{OH})_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$	343	4,15	0,008M
	353	3,3	0,02M
	364	6,03	0,02M
$\text{Al}_8\text{O}_{11}(\text{OH})^+$	409	3,74	0,02M
	489	3,94	0,02M
$\text{Al}_7\text{O}_2(\text{OH})_{16}^+$	493	3,3	0,02M
$\text{Al}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3^+ \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	511	3,3	0,02M

CAPÍTULO 5

DISCUSIONES

A partir de los resultados exhibidos en el Capítulo 4 un punto central de este capítulo consiste en la identificación y caracterización de las distintas especies reconocidas (sección 5.1) a lo largo de los experimentos realizados. A su vez se discuten las diferencias, similitudes y tendencias (sección 5.2) existentes entre las cuatro soluciones de sulfato de aluminio ocupadas en este trabajo, así como también la presencia de particularidades (sección 5.3) en algunas de estas. Así mismo se discutirá el efecto del pH y la concentración (sección 5.4) de las soluciones en la formación de los polímeros y como la identificación de éstos pudiese verse afectada por la contaminación del equipo durante el desarrollo experimental (sección 5.5).

Finalmente, se hace referencia a las limitaciones (sección 5.6), tanto experimentales como analíticas, y a recomendaciones (sección 5.7) sobre la continuación de este estudio y la realización de futuros nuevos trabajos.

5.1 Identificación y caracterización de especies

Como ya se ha dicho la espectrometría de masas por electrospray (ESI-MS) presenta capacidades excepcionales en la identificación de especies mediante la determinación de la masa molecular. Sin embargo, la mayoría de sus aplicaciones se concentran en el campo de la química orgánica. Recientemente, estudios han intentado analizar iones metálicos en solución. Dada la buena relación entre los espectros obtenidos para algunos metales alcalinos, surge la posibilidad de utilizar ESI-MS para la determinación de especies de Al.

Pero, dada la poca experiencia en esta área se han presentado diferencias significativas en la explicación dada a la información obtenida por espectrometría de masas (Zhao, 2008, Sarpola, 2007, Feng, 2012), debido a la falta de conocimiento sobre los cambios producidos en las especies al ser sometidas a ionización por electrospray.

De esta forma han surgido una serie de métodos para analizar los espectros, enfocados en diversos parámetros que ayuden a asignar efectivamente diferentes especies de Al o diferentes estructuras de una especie a las relaciones masa/carga obtenidas de la espectrometría.

En este contexto Feng et al. (2012) desarrollan un trabajo sistemático para generar un método teórico de cálculo que permita asignar especies basado en la elaboración de curvas gaussianas (Figura 54) que asocien una serie de valores m/z , en torno a un valor *peak*, en función de procesos de reducción de masa y carga (Figura 53) propios del proceso de ionización.

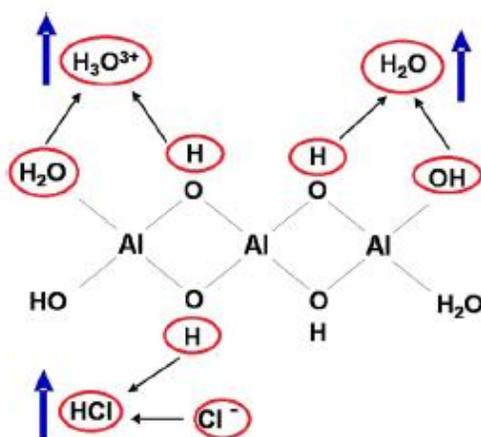


Figura 53: Diagrama esquemático del proceso de reducción de carga y masa de los clusters Al-hidroxi en un ESI-TOF-MS. Los círculos rojos representan los ligandos que se descomponen de la estructura principal o los ligandos que son complejizados; las flechas azules ascendentes representan procesos de gasificación; las flechas negras muestran las direcciones de reacción de los ligandos (Feng, 2014).

La Figura 53 muestra un esquema del modelo de reducción de carga y masa de un polímero típico de Al en un espectrómetro de masas. Se observan reacciones de deprotonación y deshidratación, ocurridas durante la desolvatación e ionización de la muestra resultados. La deprotonación provoca la aparición de hasta tres cargas positivas (+1, +2, y +3) asociadas a la especie de Al asignada.

Los procesos detallados de carga y reducción de la masa en la Figura 53 pueden ser descritos como sigue:

- (1) deprotonación vía hidrólisis: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$
- (2) deprotonación del grupo hidroxilo: $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}^+$
- (3) deshidratación y gasificación: $\text{H}_2\text{O} \uparrow$
- (4) transformación del doble puente de hidroxilo en un oxi-puente: $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$.

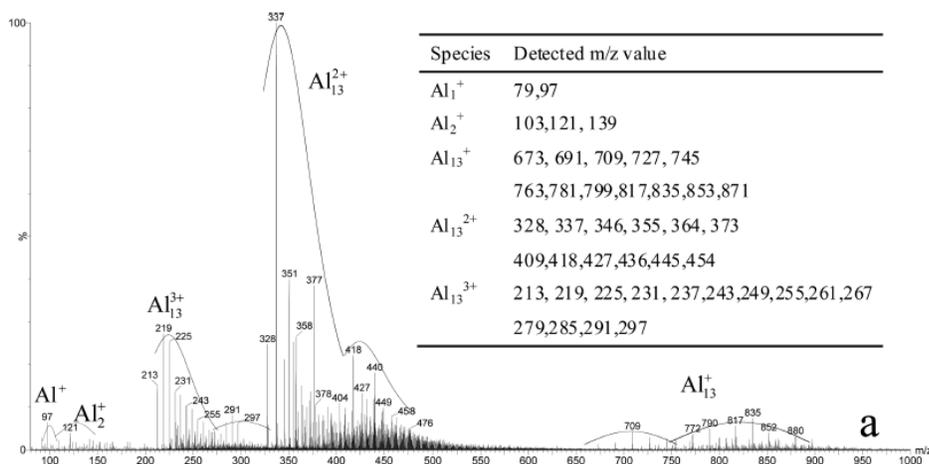


Figura 54: Espectro que muestra las curvas gaussianas asociadas a un cluster de especies en torno a un valor m/z peak (Feng, 2014).

Por otra parte, Sarpola et al. (2007), han desarrollado estudios sobre patrones y relaciones isotópicas presentes en las especies de Al. Este es un elemento monoisotópico (^{27}Al) dando sólo señales individuales en los espectros. En cambio, el oxígeno y azufre tienen un isótopo de menor importancia (^{18}O -0,21%- y ^{34}S -4,29%-), además de los principales (^{16}O y ^{32}S). Por lo tanto, muestran intensidades relativas características asociadas a cada isótopo en los espectros generados. Teniendo en cuenta esto, en el ion sulfato, por ejemplo, la señal isotópica corresponde a la suma de señales asignadas tanto a $[\text{}^{34}\text{S}^{16}\text{O}_4]^{2-}$ (98u) como a $[\text{}^{32}\text{S}^{16}\text{O}_3^{18}\text{O}]^{2-}$ (98u), 4,29% y $4 \cdot 0,21\%$, respectivamente, a partir de la señal principal $[\text{}^{32}\text{S}^{16}\text{O}_4]^{2-}$ (96u).

De esta manera, se puede determinar la carga de las especies (+1, +2, +3) observando las diferencias de 2u, 1u y 0.66u en un patrón isotópico y a partir de las intensidades relativas de los pares de señales establecer la cantidad de iones sulfato presentes en el complejo.

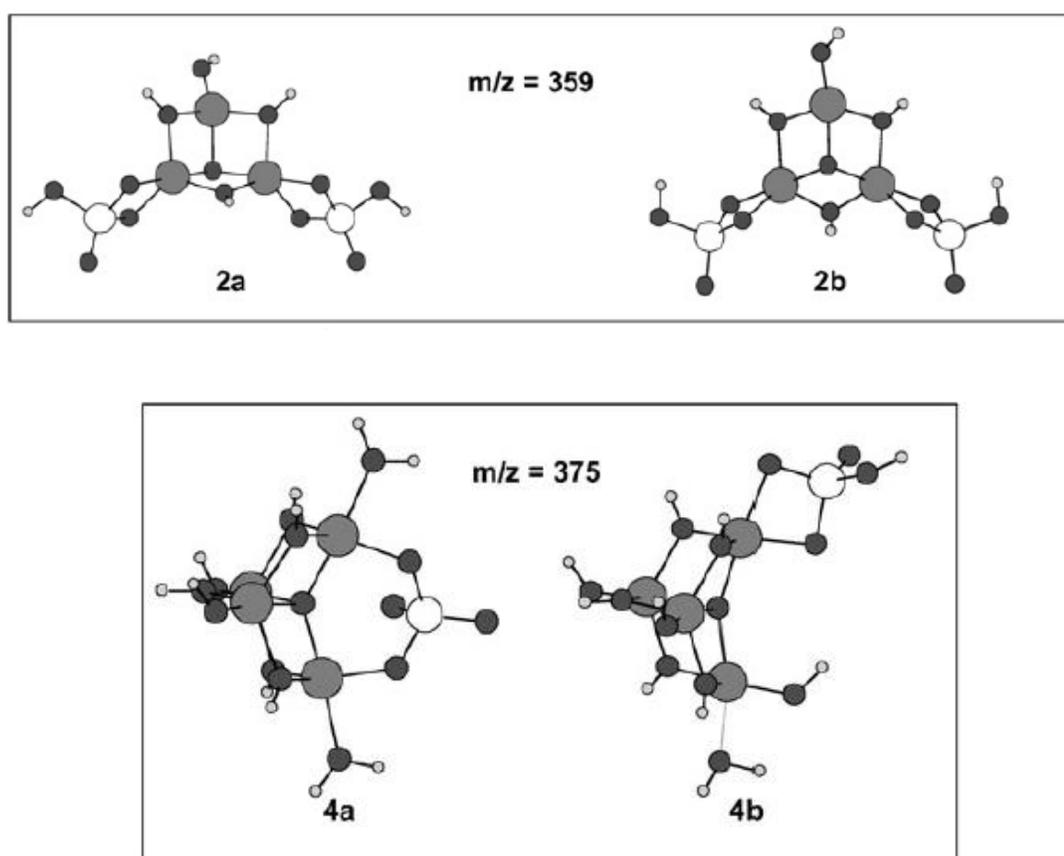


Figura 55: Diferentes estructuras posibles para un mismo valor m/z . El aluminio se presenta por círculos grandes de color gris oscuro, el oxígeno por círculos negros pequeños, el azufre círculos blancos y el hidrógeno por círculos de color gris claro muy pequeños (Sarpola, et al, 2007 a).

Otro aspecto importante abordado por Sarpola en la caracterización de especies es la determinación de la estructura de las moléculas. Para esto se ocuparon métodos computacionales a fin de analizar una gran cantidad de configuraciones posibles y poder llegar a óptimos energéticos

que permitan establecer tendencias estructurales en la unión de aniones y cationes a las cadenas de aluminio en fases gaseosas similares a las condiciones de medición de la técnica ESI-MS.

Con todos estos antecedentes es claro que la información entregada por los espectros, relación masa carga, debe ser analizada en detalle y complementada con otras técnicas o métodos para poder llegar a una caracterización completa de las especies reconocidas. En este mismo sentido, las fórmulas propuestas en este trabajo para algunas especies, si bien siguen algunos de estos pasos, no ahondan mayormente en estos aspectos, dado que exceden el alcance real de este trabajo. No obstante, queda sugerido el profundizar en estas temáticas a futuro (sección 5.7).

Un trabajo que si es posible realizar consiste en asociar/descartar cada uno de los posibles polímeros mostrados en la Tabla 13 en función de la precisión con la que sus respectivas masas se acercan a los valores m/z medidos en este trabajo (Tabla 19). Para esto es necesario establecer, con la mayor precisión posible, el valor medido para cada especie reconocida durante cada uno de los ensayos (tablas 14, 15, 16 y 17) así como un valor común entre todos éstos (Tabla 18).

Tabla 14: Valores m/z medidos en las muestras de la solución 0,002M.

m/z	m/z medido					
	pH 4,29	pH 4,31	pH 4,47	pH 6,43	m/z coincidente	
55	55,0368	55,0371	55,0365		55,03	55,036
60	60,0452	60,0466	60,0473	60,0461	60,04	
74			74,012	74,0122	74,012	
83	83,0147	83,0189	83,0172	83,0203	83,0	83,01
86		85,5219	85,5219	85,5219	85,5219	
92		92,0246	92,0246	92,0247	92,024	
95		94,528	94,528	94,528	94,528	
97		97,0286	97,0284	97,0287	97,028	
109	108,5378	108,5382	108,54	108,5382	108,5	108,53
115	115,0195	115,0195	115,0195		115,0195	
129		129,0084	129,0088	129,0092	129,00	129,008
133	133,0324	133,0319	133,0355		133,03	
147			147,0182	147,019	147,01	
160			159,9786	159,9793	159,97	
171			171,4874	171,4877	171,487	
195	194,9717	194,9716			194,971	
209	208,9591	208,9617	208,9587		208,9	208,96
213	212,9924	212,9928	212,9926		212,992	
228				227,9411	227,9411	
237				236,9432	236,9432	
255	254,959	254,9588			254,95	
269		268,9439	268,9437		268,943	
325		324,9829	324,9797	324,9846	324,9	324,98
343			342,9987	342,9997	342,99	

Es posible encontrar un valor m/z medido coincidente entre las distintas muestras.

Es posible encontrar un valor m/z medido coincidente entre las distintas muestras. Este valor se puede ampliar en una cifra decimal salvo por una muestra. Al costado derecho se muestra el valor mejorado.

Tabla 15: Valores m/z medidos en las muestras de la solución 0,004M.

m/z	m/z medido								
	pH 3,68	pH 4,05	pH 4,18	pH 4,23	pH 4,38	pH 6,15	pH 3,68	m/z coincidente	
55	55,0371	55,0383	55,0392	55,0381	55,0368		55,0372	55,03	
60	60,0446	60,0444	60,045	60,049		60,0451		60,04	
74						74,0121		74,0121	
83			83,0207	83,0205	83,0164	83,0207		83,0	83,02
86			85,5217	85,5224	85,5218	85,5216		85,52	85,521
92			92,0246	92,0249	92,0246	92,0247		92,024	
95			94,528	94,5282	94,5279	94,528		94,52	94,528
97	97,0097	97,0098	97,0285	97,0289	97,0286	97,0286	97,0098	97,0	97,028
106						106,0356		106,0356	
109						108,5379		108,5379	
111						110,998		110,998	
115	115,0195	115,0198	115,0199	115,0197	115,0194		115,0196	115,019	
129			129,0093	129,0104	129,0076	129,0096		129,019	
133	133,0312	133,0312	133,0308	133,0365			133,0317	133,03	
147						147,0193		147,0193	
160					159,9787	159,9809		159,9	
171						171,4889		171,4889	
195	194,9741	194,9791	194,9802	194,9761			194,9725	194,9	194,97
209			208,9686	208,9678				208,96	
213	212,9921	212,9923	212,9922	212,9931	212,9927		212,9922	212,99	212,992
237						236,952		236,952	
255			254,959	254,9594				254,959	
269				268,9438				268,9438	
325			324,9836	324,9806	324,9855	324,9822		324,98	
343						342,999		342,999	

Es posible encontrar un valor m/z medido coincidente entre las distintas muestras.

Es posible encontrar un valor m/z medido coincidente entre las distintas muestras. Este valor se puede ampliar en una cifra decimal salvo por una muestra. Al costado derecho se muestra el valor mejorado.

Es posible encontrar un valor m/z medido coincidente entre las distintas muestras. Pero se observan dos patrones distintos. Al costado derecho se muestra el valor escogido.

Segundo análisis de la muestra a pH inicial realizada al final del ensayo.

Tabla 16: Valores m/z medidos en las muestras de la solución 0,008M.

m/z	m/z medido										
	pH 3,54	pH 3,92	pH 4,04	pH 4,1	pH 4,15	pH 4,28	pH 4,71	pH 6,53	pH 3,54	m/z coincidente	
55	55,0371	55,0367		55,0367	55,0394	55,0369	55,0374		55,037	55,03	
60	60,0439		60,0444	60,0454	60,0484	60,0445	60,0475	60,049	60,0472	60,04	
74						74,0116	74,0119	74,0122		74,01	74,011
83			83,0149	83,0189	83,0205	83,0185	83,0202	83,0199		83,0	
86			85,521	85,5224	85,5213	85,5213	85,5214	85,5216		85,52	85,521
92			92,0239		92,0244	92,024	92,024	92,0242		92,02	92,024
95			94,5272	94,527	94,5276	94,5275	94,5275	94,5276		94,527	
97	97,009	97,009		97,009	97,0099	97,028	97,028	97,0283	97,0092	97,0	97,028
111							110,9958	111,0001			110,99
115	115,0185	115,0185		115,0186	115,0191	115,0185			115,0186	115,01	
129			129,0068	129,008	129,0088	129,0081	129,0083	129,0087		129,00	129,008
133	133,029	133,0318		133,0346	133,0304	133,0294			133,0325	133,0	133,03
147						147,0168	147,018	147,0183		147,01	147,018
160					159,9776	159,9773	159,979	159,9774		159,97	159,977
171						171,4868	171,4868	171,4866		171,486	171,4868
195	194,9712	194,97		194,9697	194,9797	194,9691			194,97	194,9	194,97
209			208,9636	208,9557	208,9654	208,9603				208,9	208,96
213	212,9879	212,99		212,9903	212,9899	212,9897			212,9904	212,9	212,99
228					226,9752	226,9756	227,939	227,939			227,93
237						236,9353	236,9431	236,9438		236,9	236,94
255		254,9557		254,9557	254,9568	254,9542				254,95	
269				268,94	268,9402	268,94				268,94	268,940
305							304,899	304,9068		304	304,90
307						306,912				306,912	
325			324,9903	324,9781	324,9856	324,9805	324,979	324,9928		324,9	
343					342,9948	342,9955	342,9955	342,9946		342,99	
353	352,9197		352,932							352,9	
511	510,8527	510,8517	510,8513						510,8506	510,85	510,851

Es posible encontrar un valor m/z medido coincidente entre las distintas muestras.

Es posible encontrar un valor m/z medido coincidente entre las distintas muestras. Este valor se puede ampliar en una cifra decimal salvo por una muestra. Al costado derecho se muestra el valor mejorado.

Es posible (o no) encontrar un valor m/z medido coincidente entre las distintas muestras. Pero se observan dos patrones distintos. Al costado derecho se muestra el valor escogido.

Segundo análisis de la muestra a pH inicial realizada al final del ensayo.

Tabla 17: Valores m/z medidos en las muestras de la solución 0,02M.

m/z	m/z medido											m/z coincidente
	pH 3,3	pH 3,74	pH 3,87	pH 3,94	pH 3,98	pH 4,07	pH 4,18	pH 4,34	pH 4,57	pH 6,03	pH 3,3	
55	55,0375	55,0397	55,0374	55,0421	55,0379	55,0407	55,0376	55,0408			55,0392	55,03
60								60,0448				60,0448
74						74,0122	74,0121	74,0119	74,0111	74,0119		74,01
83				83,0202	83,0199	83,0203	83,0196	83,0202	83,0202	83,02		83,0
86						85,5213	85,5217	85,5214	85,5212	85,5214		85,521
92				92,0245	92,024	92,0245	92,0242	92,0241	92,024	92,0242		92,024
95				94,5277		94,5274	94,528	94,5276	94,5274	94,5288		94,52
97	97,009	97,0095	97,0091	97,0094	97,0091	97,0102	97,0093	97,03	97,0295		97,0096	97,0
111								110,9974	111,0001	110,995		110,99
113								113,0322				113,0322
115	115,0186	115,0189	115,0186	115,0191	115,0188	115,0191	115,0187	115,0188			115,0193	115,01
129				129,0087	129,0084	129,0082	129,0086	129,0087	129,0087	129,0083		129,008
133	133,037	133,0303	133,0299	133,031	133,0341	133,0308	133,0308				133,0388	133,0
147						147,0176	147,0173	147,0187	147,0177	147,0179		147,01
160						159,9812	159,977	159,9787	159,9813	159,9797		159,9
162							161,9782					161,9782
171							171,4865					171,4865
195	194,9701	194,9769	194,9716	194,978	194,974	194,9782					194,9793	194,97
209				208,9675	208,9606	208,9661	208,961	208,9654				208,96
211						210,9672						210,9672
213	212,9906	212,9894	212,9896	212,9905	212,9901	212,9909	212,9907	212,9896			212,9919	212,9
228							227,9382	227,9397	227,9377	227,939		227,93
237								236,9417	236,9451	236,945		236,94
255		254,9561	254,9542	254,9568	254,9564	254,9559						254,95
269				268,94	268,9403	268,9408	268,9397					268,9
314								313,9022				313,9022
325				324,9783	324,9764	324,9848	324,986	324,9854	324,9784	324,9834		324,9
343								342,9954	342,9941	343,0013		342,99
353	352,9177	352,9208	352,9139								352,9176	352,9
364										363,8455		363,8455
409		408,967		408,9571								408,9
489				488,8414								488,8414
493	492,8427											492,8427
511	510,8496	510,8641	510,8896	510,8518	510,8666						510,8656	510,8
335											334,9172	334,9172

- Es posible encontrar un valor m/z medido coincidente entre las distintas muestras.
- Es posible encontrar un valor m/z medido coincidente entre las distintas muestras. Este valor se puede ampliar en una cifra decimal salvo por una muestra. Al costado derecho se muestra el valor mejorado.
- No es posible encontrar un valor m/z medido coincidente entre las distintas muestras. Pero dado que se produce por una diferencia de 0,01 en solo uno de los valores se puede establecer un valor comun. Al costado derecho se muestra el valor escogido.
- Segundo análisis de la muestra a pH inicial realizada al final del ensayo.

Tabla 18: Resumen valores m/z medidos en las distintas soluciones analizadas.

m/z	m/z medido				
	0,002M	0,004M	0,008M	0,02M	m/z coincidente
55	55,03	55,03	55,03	55,03	55,03
60	60,04	60,04	60,04	60,0448	60,04
74	74,012	74,0121	74,011	74,01	74,01
83	83,02	83,02	83,02	83,02	83,02
86	85,5219	85,521	85,521	85,521	85,521
92	92,024	92,024	92,024	92,024	92,024
95	94,528	94,528	94,527	94,52	94,52
97	97,028	97,028	97,028	97,0	97,028
106		106,0356			106,0356
109	108,53	108,5379			108,53
111		110,998	110,99	110,99	110,99
113				113,0322	113,0322
115	115,0195	115,019	115,01	115,019	115,019
129	129,008	129,019	129,008	129,008	129,008
133	133,03	133,03	133,03	133,03	133,03
147	147,01	147,0193	147,018	147,017	147,01
160	159,97	159,9	159,977	159,98	159,98
162				161,9782	161,9782
171	171,487	171,4889	171,4868	171,4865	171,48
195	194,971	194,97	194,977	194,97	194,97
209	208,96	208,96	208,96	208,96	208,96
211				210,9672	210,9672
213	212,992	212,992	212,99	212,99	212,99
228	227,9411		227,93	227,93	227,93
237	236,9432	236,952	236,94	236,945	236,94
255	254,95	254,959	254,95	254,95	254,95
269	268,943	268,9438	268,94	268,94	268,94
305			304,90		304,90
307			306,912		306,912
314				313,9022	313,9022
325	324,98	324,98	324,9	324,98	324,98
343	342,99	342,999	342,99	342,99	342,99
353			352,9	352,91	352,91
364				363,8455	362,8455
409				408,9	408,9
489				488,8414	488,8414
493				492,8427	492,8427
511			510,851	510,8	510,85

Es posible encontrar un valor m/z medido coincidente entre las distintas muestras.

Es posible encontrar un valor m/z medido coincidente entre las distintas muestras. Este valor se puede ampliar en una cifra decimal salvo por una muestra. Se muestra el valor mejorado.

Tabla 19: Polímeros elegidos para ser asociados a los diferentes valores m/z medidos.

Posibles polímeros	m/z Teórico	Polímero elegido
$\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})_4^{3+}$	54,99054	$\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})_4^{3+}$
$\text{Al}_5\text{O}_5(\text{OH})_2^{3+}$	82,97223	$\text{Al}_5\text{O}_5(\text{OH})_2^{3+}$
$\text{Al}_5\text{O}_3(\text{OH})_6^{3+}$	94,98223	$\text{Al}_5\text{O}_3(\text{OH})_6^{3+}$
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_6\text{O}_7(\text{OH})^{3+}$	97,0255385 - 97,0255385 - 96,963077	$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	106,03304	$\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_3(\text{OH})_7^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_6\text{O}_5(\text{OH})_5^{3+}$	109,00430775 - 108,973077	$\text{Al}_6\text{O}_5(\text{OH})_5^{3+}$
$\text{Al}_4(\text{OH})_9^{3+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	111,01638	$\text{Al}_4(\text{OH})_9^{3+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_5(\text{OH})_{12}^{3+}$	112,99723	$\text{Al}_5(\text{OH})_{12}^{3+}$
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_6\text{O}_4(\text{OH})^{3+}$	115,0405385 - 115,0405385 - 114,978077	$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_7\text{O}_6(\text{OH})_6^{3+}$	128,96892	$\text{Al}_7\text{O}_6(\text{OH})_6^{3+}$
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_5\text{O}_3(\text{OH})_3^{2+}$, $\text{Al}_6\text{O}(\text{OH})_{13}^{3+}$	133,0555385 - 132,96184625 - 132,96184625	$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_7\text{O}_3(\text{OH})_{12}^{3+}$	146,98392	$\text{Al}_7\text{O}_3(\text{OH})_{12}^{3+}$
$\text{Al}_5\text{O}_2(\text{OH})_9^{2+}$	159,98435	$\text{Al}_5\text{O}_2(\text{OH})_9^{2+}$
$\text{Al}(\text{SO}_4)^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	195,09754	$\text{Al}(\text{SO}_4)^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_2(\text{OH})_5^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_7\text{O}_5(\text{OH})_9^{2+}$	211,0609 - 210,96438475	$\text{Al}_7\text{O}_5(\text{OH})_9^{2+}$
$\text{Al}_{13}\text{O}_{18}^{3+}$	212,91400	$\text{Al}_{13}\text{O}_{18}^{3+}$
$\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{SO}_4)^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{HSO}_4)^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$	237,070077 - 237,070077	$\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{SO}_4)^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{HSO}_4)^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{SO}_4)^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	255,08508	$\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{SO}_4)^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_6\text{O}_8(\text{OH})^+$	306,88823	$\text{Al}_6\text{O}_8(\text{OH})^+$
$\text{Al}_6\text{O}_7(\text{OH})_3^+$	324,90323	$\text{Al}_6\text{O}_7(\text{OH})_3^+$
$\text{Al}_6\text{O}_6(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6\text{O}_7(\text{OH})_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$	342,918231 - 342,918231	$\text{Al}_6\text{O}_6(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6\text{O}_7(\text{OH})_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_8\text{O}_{11}(\text{OH})^+$	408,84831	$\text{Al}_8\text{O}_{11}(\text{OH})^+$
$\text{Al}_7\text{O}_2(\text{OH})_{16}^+$	492,98077	$\text{Al}_7\text{O}_2(\text{OH})_{16}^+$
$\text{Al}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3^+ \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	511,21662	$\text{Al}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3^+ \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Una vez reducida la lista de posibles polímeros es necesario establecer que tan certera es esta asociación. Para esto se calculó el peso teórico de cada uno de los compuestos en función del peso atómico estándar de cada uno de sus compuestos, tanto para su valor convencional como para su incertidumbre (Tabla 20), valores determinados por la *Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances* (Comisión de Pesos Atómicos y Abundancias Isotópicas) de la IUPAC), la cual frecuentemente refleja la variabilidad natural en la distribución isotópica de cada elemento (Wieser, 2006) para posteriormente ser comparado con el valor m/z medido por el espectrómetro (Tabla 21).

Dado que el aluminio no posee isótopos y por tanto su peso atómico estándar no varía, así como el hidrógeno y el oxígeno solo varían en el tercer y cuarto decimal respectivamente, los polímeros compuestos solo por estos elementos tienen una menor tolerancia al momento de ser emparejados con un valor m/z medido (los cuales a excepción de un solo valor se tienen con precisión de dos decimales), aceptándose solo una diferencia entre 0,01 y 0,08.

Caso distinto es el de compuestos que poseen azufre, que debido a su composición isotópica presenta una incertidumbre mayor en su peso atómico y ante el desconocimiento de procesos de fraccionamiento durante la precipitación se acepta una diferencia mayor (0,1 -0,13) entre el valor teórico y el medido, llegándose a aceptar una diferencia de 0,4 para el caso del compuesto $\text{Al}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que posee 3 átomos de azufre.

Finalmente, bajo estos criterios es posible correlacionar un 87,5% de los compuestos propuestos a un valor m/z medido, equivalente al 55% de todos los valores m/z medidos en este trabajo.

Tabla 20: Peso atómico estándar de los elementos utilizados en los ensayos.

	Peso menor	Peso mayor	Peso convencional
Oxígeno	15,99903	15,99977	15,999
Hidrógeno	1,00784	1,00811	1,008
Azufre	32,059	32,076	32,06
Aluminio	26,9815385	26,9815385	26,9815385

Tabla 21: Asociación de polímeros con valores m/z medidos en función de sus masas.

Polímero elegido	m/z teórico ligero	m/z teórico pesado	m/z teórico convencional	m/z medido	Diferencia m/z medido-teórico ligero	Diferencia m/z medido-teórico pesado	Diferencia m/z medido-teórico convencional
$Al_3O(OH)_4^{3+}$	54,99038	54,99197	54,99054	55,03	0,03962	0,03803	0,03946
				60,04			
				74,01			
$Al_5O_3(OH)_2^{3+}$	82,97219	82,97410	82,97223	83,02	0,04781	0,04590	0,04777
				85,521			
				92,024			
$Al_5O_3(OH)_6^{3+}$	94,98200	94,98476	94,98223	94,52	0,46200	0,46476	0,46223
$Al(OH)_2 \cdot 2H_2O, Al_2(OH)_4^{2+} \cdot 4H_2O$	97,02470	97,02928	97,02554	97,028	0,00330	0,00128	0,00246
$Al_2(OH)_4^{2+} \cdot 5H_2O$	106,03205	106,03727	106,03304	106,0356	0,00355	0,00167	0,00256
$Al_6O_3(OH)_5^{3+}$	108,97291	108,97583	108,97308	108,53	0,44291	0,44583	0,44308
$Al_4(OH)_9^{3+} \cdot 4H_2O$	111,01561	111,02034	111,01638	110,99	0,02561	0,03034	0,02638
$Al_5(OH)_{12}^{3+}$	112,99671	113,00075	112,99723	113,0322	0,03549	0,03145	0,03497
$Al(OH)_2 \cdot 3H_2O, Al_2(OH)_4^{2+} \cdot 6H_2O$	115,03941	115,04527	115,04054	115,019	0,02041	0,02627	0,02154
$Al_7O_6(OH)_6^{3+}$	128,96872	128,97222	128,96892	129,01	0,03928	0,03578	0,03908
$Al(OH)_2 \cdot 4H_2O$	133,05412	133,06126	133,05554	133,03	0,02412	0,03126	0,02554
$Al_7O_3(OH)_{12}^{3+}$	146,98343	146,98821	146,98392	147,01	0,02657	0,02179	0,02608
$Al_5O_2(OH)_9^{2+}$	159,98379	159,98908	159,98435	159,98	0,00379	0,00908	0,00435
				161,9782			
				171,48			
$Al(SO_4)^+ \cdot 4H_2O$	195,09550	195,12058	195,09754	194,97	0,12550	0,15058	0,12754
				208,96			
$Al_7O_3(OH)_9^{2+}$	210,96387	210,97027	210,96438	210,9672	0,00333	0,00307	0,00282
$Al_{13}O_{18}^{3+}$	212,91418	212,91862	212,91400	212,99	0,07582	0,07138	0,07600
				227,93			
$Al_2(OH)_3(SO_4)^+ \cdot 2H_2O, Al_2(OH)_4(HSO_4)^+ \cdot H_2O$	237,06823	237,09378	237,07008	236,94	0,12823	0,15378	0,13008
$Al_2(OH)_3(SO_4)^+ \cdot 3H_2O$	255,08294	255,10977	255,08508	254,95	0,13294	0,15977	0,13508
				268,94			
				304,90			
$Al_6O_3(OH)^+$	306,88834	306,89527	306,88823	306,912	0,02366	0,01673	0,02377
				313,9022			
$Al_6O_7(OH)_3^+$	324,90305	324,91126	324,90323	324,98	0,07695	0,06874	0,07677
$Al_6O_6(OH)_5^+, Al_6O_7(OH)_3^+ \cdot H_2O$	342,91776	342,92725	342,91823	342,99	0,07224	0,06275	0,07177
				352,91			
				362,85			
$Al_8O_{11}(OH)^+$	408,84851	408,85766	408,84831	408,9	0,05149	0,04234	0,05169
				488,8414			
$Al_7O_2(OH)_{16}^+$	492,97875	492,99639	492,98077	492,8427	0,13605	0,15369	0,13807
$Al_3(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$	511,21198	511,28156	511,21662	510,85	0,36198	0,43156	0,36662

	Es posible asociar un polímero a valor m/z medido. Pero con una diferencia entre 0,01 y 0,05. (13 de 24 = 54%)		Es posible asociar un polímero a valor m/z medido. Pero con una diferencia entre 0,05 y 0,08. (4 de 24 = 17%)
	Es posible asociar un polímero a valor m/z medido. Pero con una diferencia entre 0,1 y 0,13. Compuestos con S. (3 de 24 = 12,5%)		Es posible asociar un polímero a valor m/z medido. Pero con una diferencia entre 0,3 y 0,4. Compuestos con S. (1 de 24 = 4%)
	No es posible asociar un polímero a valor m/z medido dado que la diferencia de masa es >0,4-0,5. Compuestos sin S. (3 de 24 = 12,5%)		

5.2 Diferencias, similitudes y tendencias

De las 38 especies reconocidas entre los 4 ensayos, son las 21 y 3 especies presentes en 4 y 3 soluciones respectivamente la principal fuente para buscar tendencias y comportamientos globales durante el proceso de precipitación de hidrobasaluminita. En efecto, son 18 de las especies presentes en todos los ensayos las que permiten establecer dos tendencias generales: i) especies que disminuyen a medida que aumenta el pH hasta terminar desapareciendo (figuras 56 y 57, en los casos F, G y H solo se aplica en la solución menos concentrada), y ii) especies que aumentan en abundancia conjuntamente el pH de la solución se incrementa (figuras 58 y 59).

Para el primer caso, y considerando las opciones de moléculas presentadas en la Tabla 21 es posible establecer la idea que esta tendencia refleja el comportamiento de moléculas con bajo grado de polimerización y monocargadas, es decir, principalmente monómeros y dímeros (ej.: $\text{Al}(\text{OH})_2^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+} \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en algunos casos sulfatados (ej.: $\text{Al}(\text{SO}_4)^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

En las figuras 56 y 57 - A, C, D y E – se observa como la amplitud se mantiene estable en la etapa previa a la precipitación y cuando ésta comienza es el momento en que las cuentas comienza a disminuir.

Mientras que, en el segundo caso, se trataría de moléculas con un mayor grado de polimerización, polímeros con 5 o más átomos de aluminio en su cadena principal (ej.: $\text{Al}_5\text{O}_5(\text{OH})_2^{3+}$, $\text{Al}_5\text{O}_3(\text{OH})_6^{3+}$) y con cargas mayores (+2, +3). Antes de la precipitación las moléculas prácticamente no aparecen y solo cuando empieza la precipitación éstas comienzan a aumentar su concentración.

Las figuras 56 y 57 – F, G y H – a excepción de la curva de la solución 0,002M muestran moléculas que aparecen y desaparecen junto con el comienzo y fin de la precipitación respectivamente. Corresponderían a moléculas con una polimerización intermedia (ej.: $\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{SO}_4)^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y monocargadas.

Al juntar estas tendencias, el comportamiento general de las soluciones ensayadas daría cuenta de la formación de un grupo reducido de moléculas pequeñas y simples -con grandes amplitudes en los espectros- en los primeros estadios de nucleación, las cuales, por procesos de aumento o reducción de masa, desaparecerían poco a poco. Pasando por un número mayor de especies de corta duración, existentes principalmente durante el proceso de precipitación, al principio del cual se observa una fuerte caída en la amplitud máxima de los espectros respecto a sus predecesores (figuras 11, 20, 32 y 43) para finalmente dar paso a la aparición de moléculas más grandes y complejas -con amplitudes bajas, similares a las de las especies transicionales- una vez que el proceso de precipitación se encuentra más avanzado.



Figura 56: Especies que tienden a desaparecer junto con el aumento de pH (Casos F, G y H solo solución 0,002M). Los triángulos representan muestras previas a la precipitación, círculos muestras durante la precipitación y rombos muestras una vez terminada la precipitación.

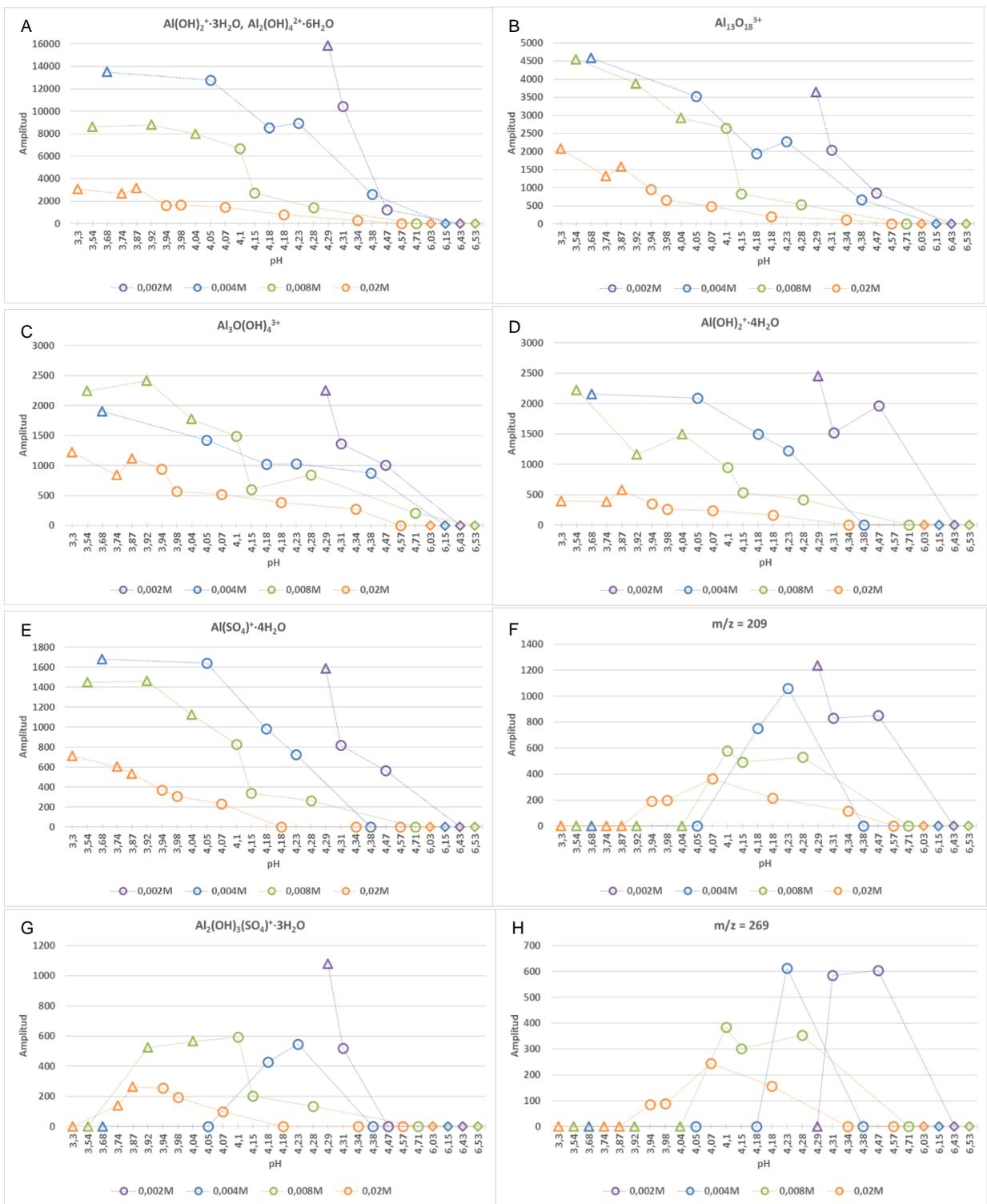


Figura 57: Gráficos de Figura 56 con ejes ajustados para visualizar mejor la tendencia a desaparecer junto con el aumento de pH (Casos F, G y H solo solución 0,002M). Los triángulos representan muestras previas a la precipitación, círculos muestras durante la precipitación y rombos muestras una vez terminada la precipitación.

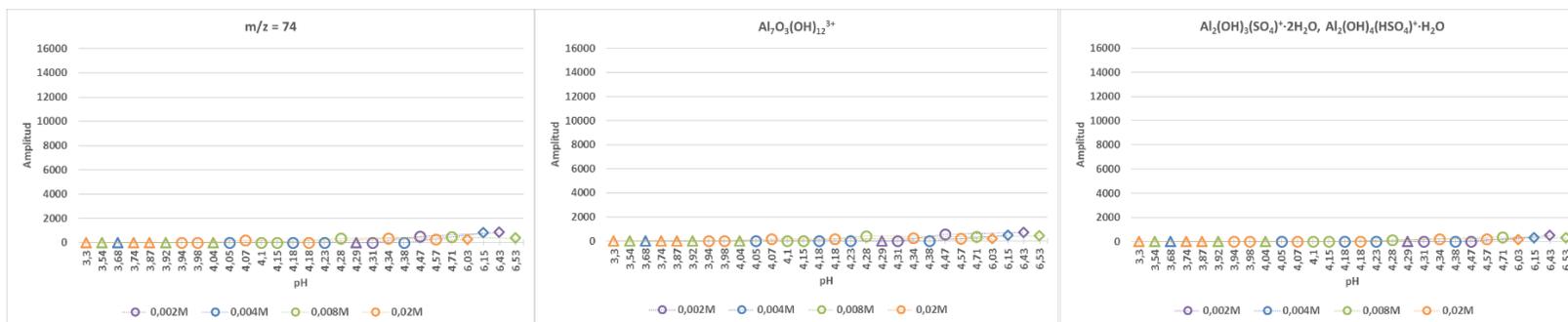
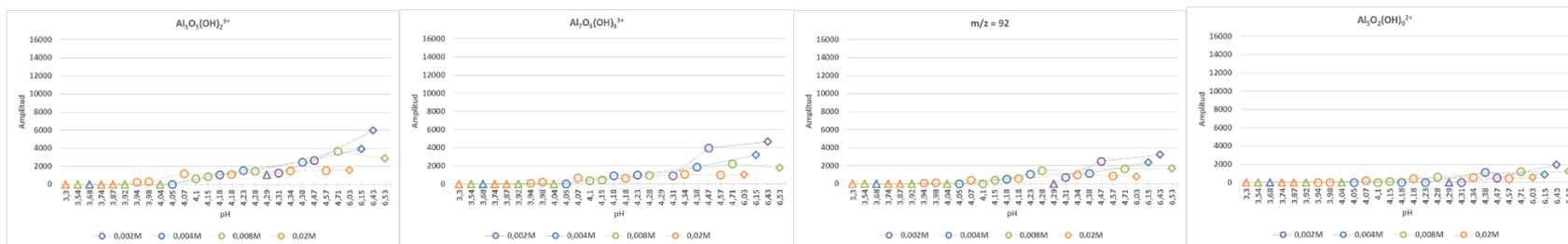
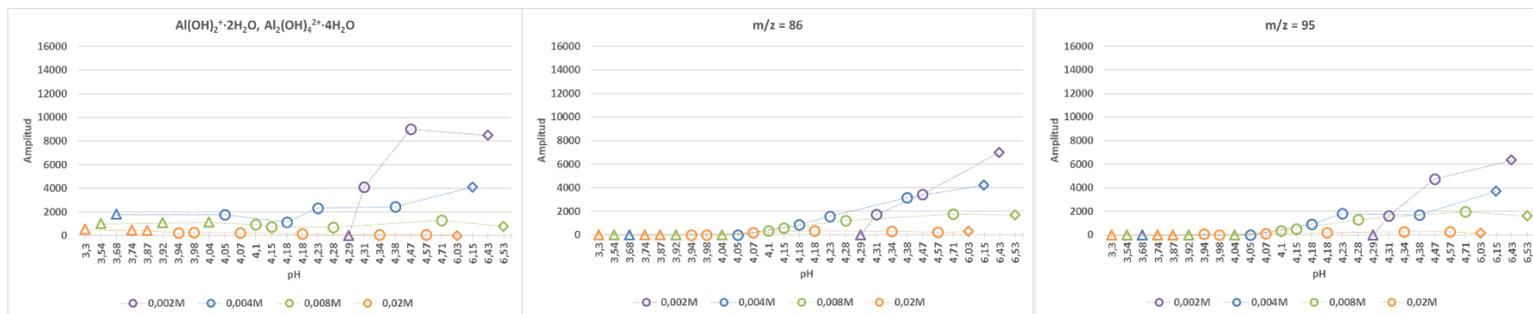


Figura 58: Especies que tienden a aumentar junto con el aumento de pH. Los triángulos representan muestras previas a la precipitación, círculos muestras durante la precipitación y rombos muestras una vez terminada la precipitación.

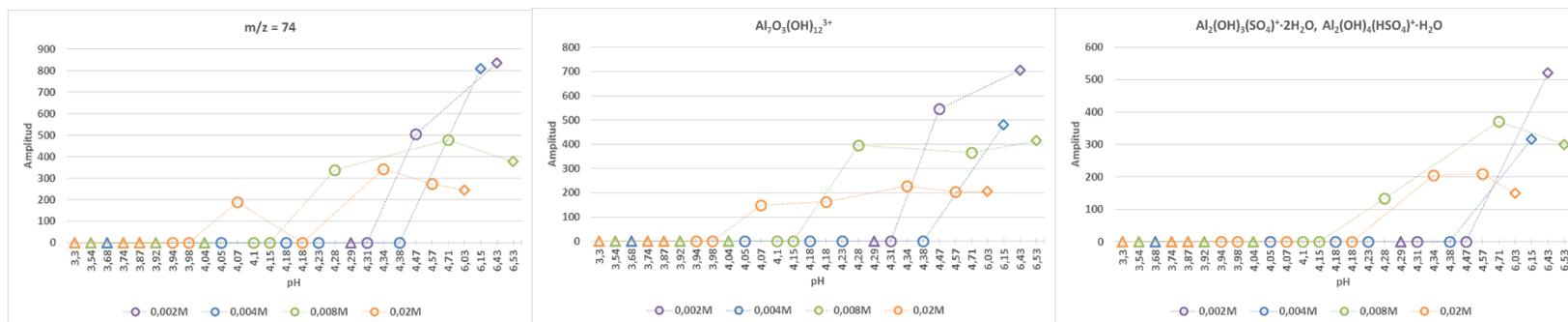
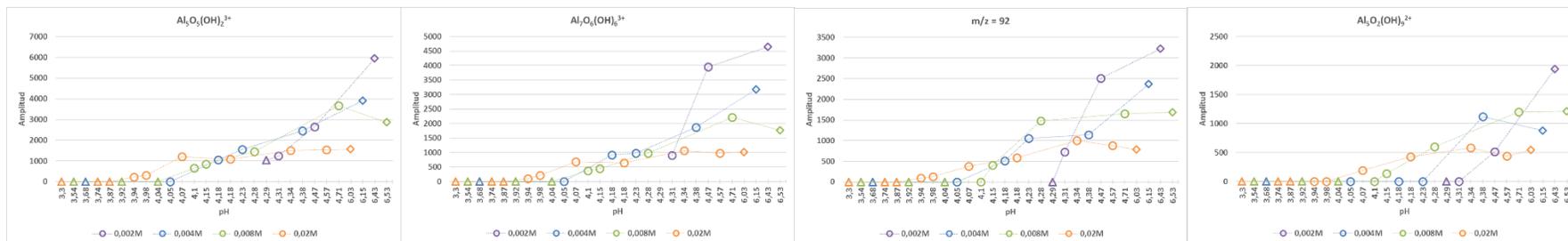
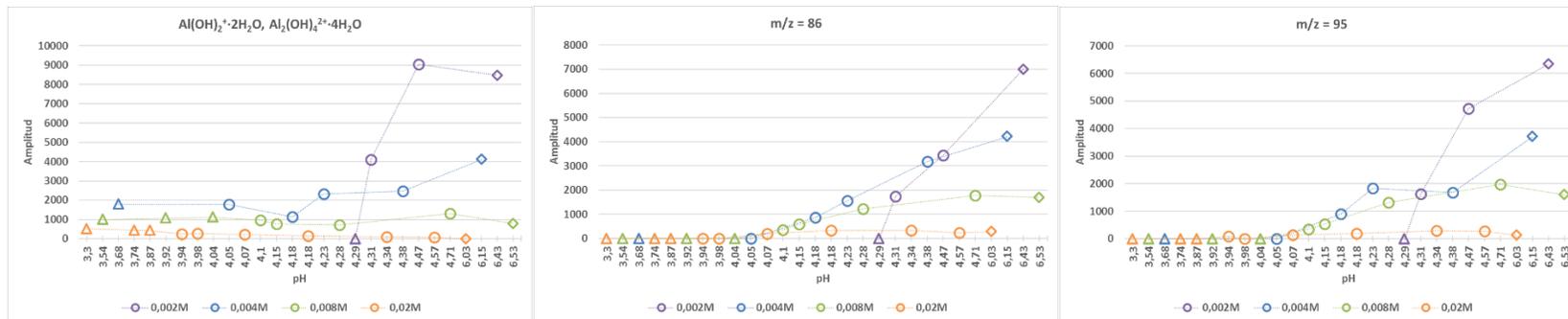


Figura 59: Gráficos de Figura 58 con ejes ajustados para visualizar mejor la tendencia a aumentar junto con el aumento de pH. Los triángulos representan muestras previas a la precipitación, círculos muestras durante la precipitación y rombos muestras una vez terminada la precipitación.

5.3 Particularidades

Según los datos de la Tabla 21 el valor $m/z = 325$ puede ser asociado a la molécula $\text{Al}_6\text{O}_7(\text{OH})_3^+$ mientras que para el valor $m/z = 343$ se tienen dos posibilidades: $\text{Al}_6\text{O}_6(\text{OH})_5^+$ y $\text{Al}_6\text{O}_7(\text{OH})_3^+\cdot\text{H}_2\text{O}$. Esta última comparte la misma fórmula que la especie de valor $m/z = 325$ diferenciándose únicamente por la adición de una molécula de agua, por lo cual es importante revisar si efectivamente ambos valores pueden ser correlacionados a través de una misma molécula. Para realizar esto es necesario ver el comportamiento de estas masas en los distintos ensayos realizados (Figura 60) y así poder determinar si existe un comportamiento común que pueda ratificar esta idea.

Las respectivas curvas de las 4 soluciones presentan similitudes en sus formas, de lo cual puede inferirse que efectivamente pueden ser correlacionados ambos valores a través de una misma molécula. El polímero $\text{Al}_6\text{O}_6(\text{OH})_5^+$ también podría ser correlacionado con $\text{Al}_6\text{O}_7(\text{OH})_3^+$ según lo propuesto por Feng, 2014 (Figura 53), liberando una molécula de agua a través de la gasificación de un protón (H^+) y un grupo hidroxilo (OH^-).

El valor $m/z = 307$, $\text{Al}_6\text{O}_8(\text{OH})^+$, medido en el ensayo de la solución 0,08M se puede correlacionar al polímero $\text{Al}_6\text{O}_6(\text{OH})_5^+$ siguiendo exactamente el mismo razonamiento anterior. Aunque es necesario destacar que esta especie fue medida en una sola muestra, por lo que no se tiene un comportamiento que se pueda contrastar con las otras especies para determinar o descartar esta relación.

De acuerdo a esto y siguiendo el ejemplo de Feng, 2014 (Figura 54) se puede establecer una envolvente que agrupe estas tres especies como producto de un mismo proceso de reducción de masa (Figura 61).

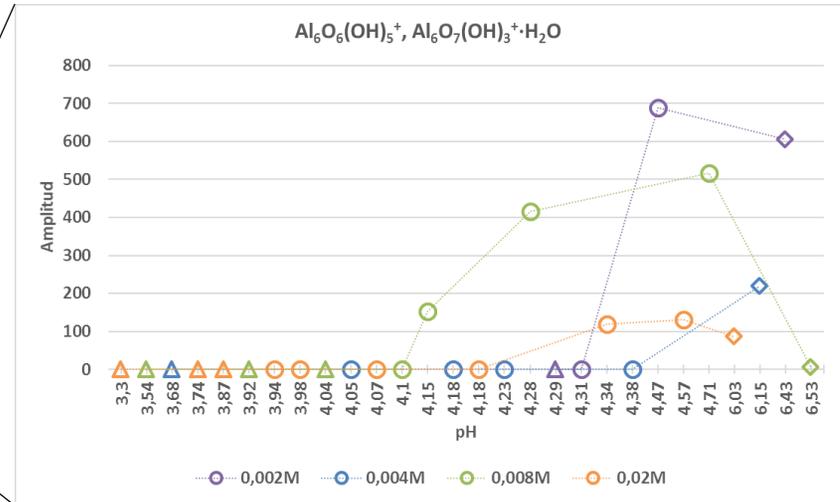
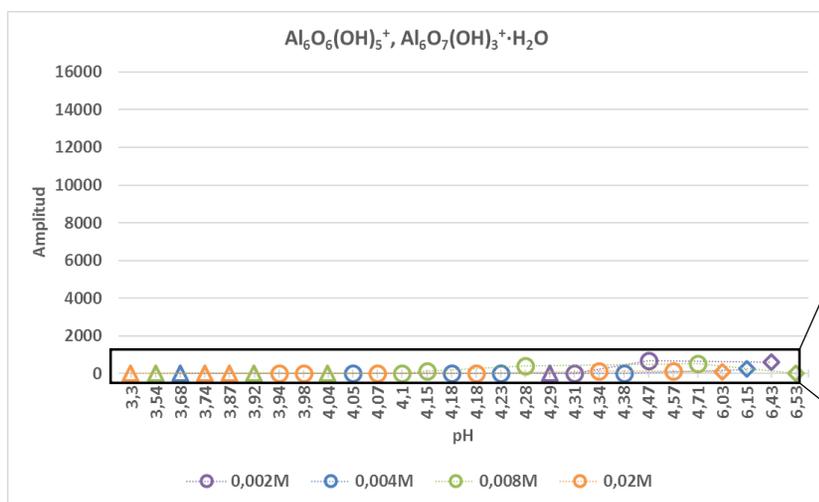
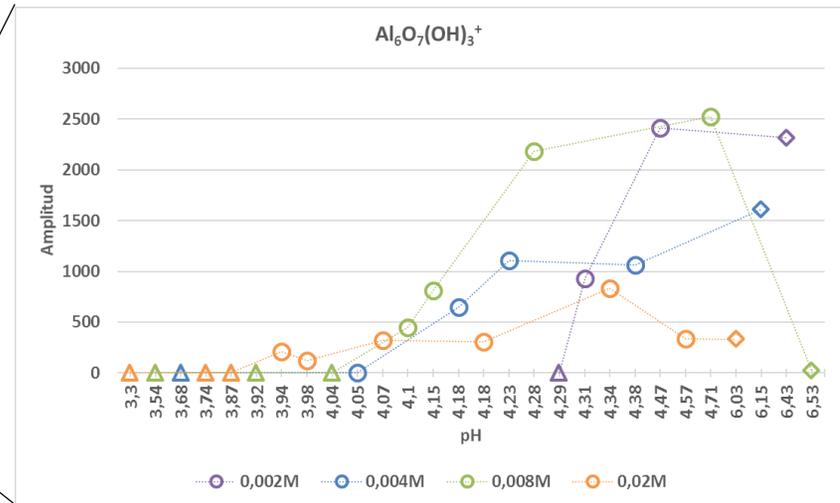
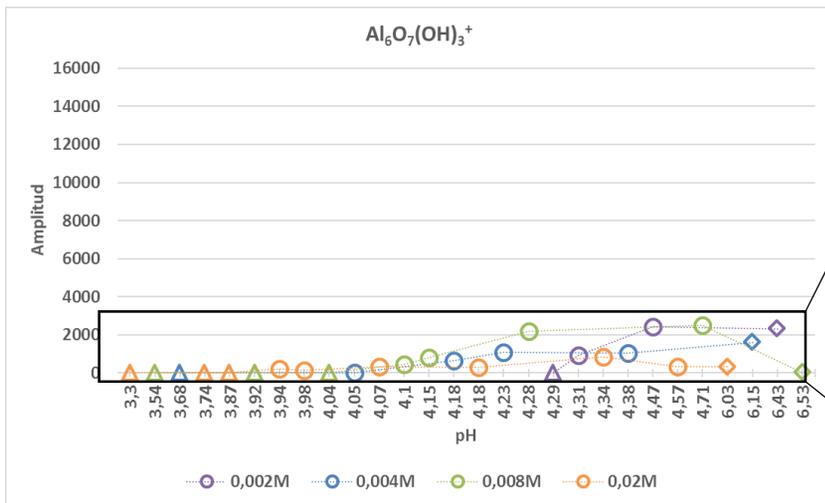


Figura 60: Caso en que dos valores m/z (325 - 343) pueden ser asociados al mismo polímero con diferencia de una molécula de agua.

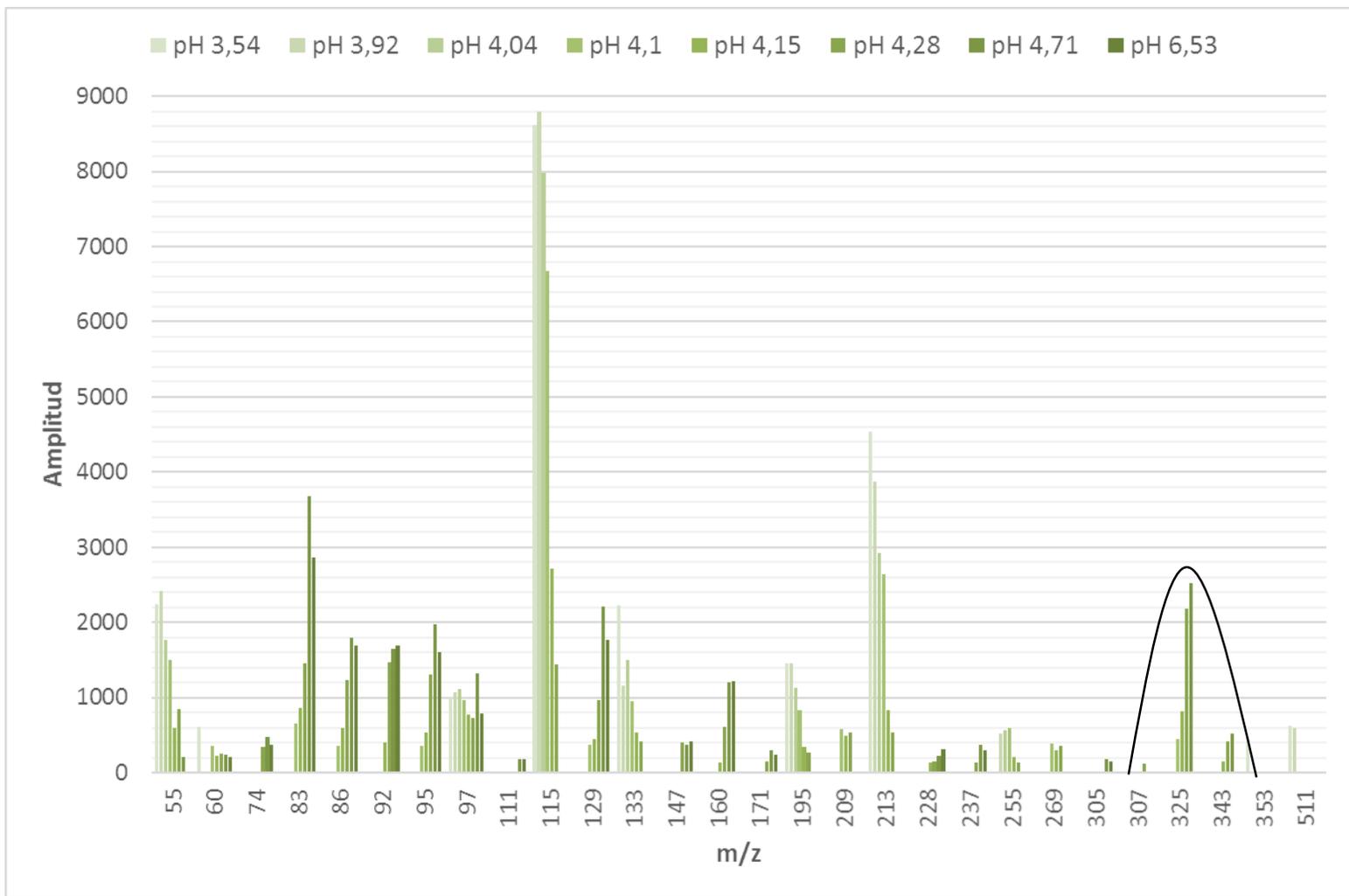


Figura 61: Envoltura que muestra la relación entre las especies 307, 325 y 343.

Un caso similar es el que se presenta en la Figura 62, donde se presentan tres valores m/z a los cuales se les ha asociado una molécula en común con la simple variación de la cantidad de agua contenida en éstas.

Específicamente se trata de los valores $m/z = 97, 115$ y 133 y de la molécula $\text{Al}(\text{OH})_2^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3, 4$). Repitiendo el ejercicio del caso anterior se observa que no existe un comportamiento común entre las tres masas, sin embargo, para los valores 115 y 133 es posible establecer que siguen un patrón similar cuya tendencia es a desaparecer en torno al $\text{pH } 4,3$. No obstante, en la Figura 36 se puede observar como en estos tres valores se observa una tendencia a disminuir en su amplitud una vez iniciada la precipitación, tendencia que no se presenta en los valores m/z 111 y 129 que se encuentran entre las especies en cuestión.

Al igual que en la Figura 61 se puede establecer una envolvente que agrupe estas tres especies como producto de un mismo proceso de reducción de masa (Figura 63).

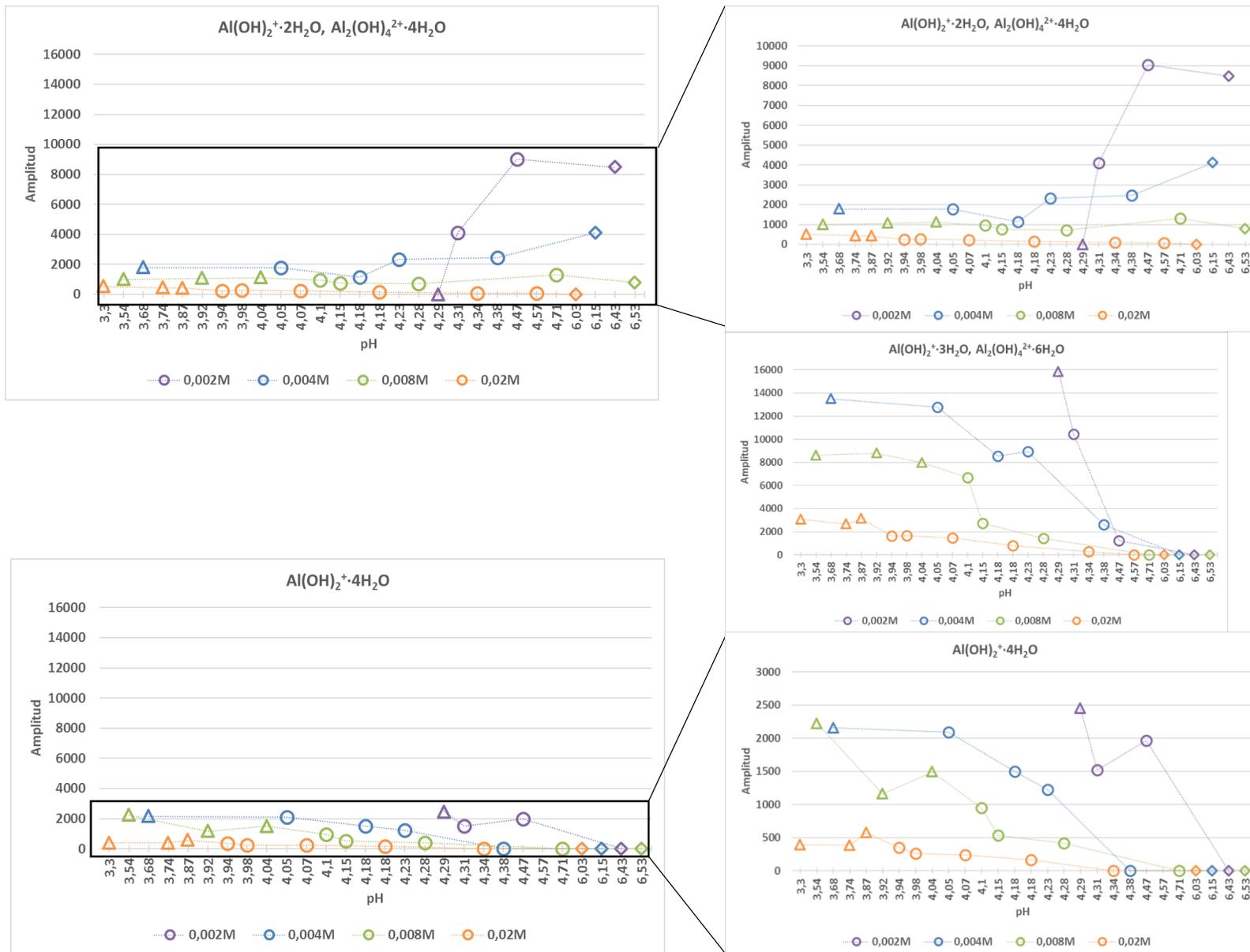


Figura 62: Caso en que tres valores m/z (97 - 115 - 133) podrían ser asociados al mismo polímero con diferencia de una molécula de agua, pero solo es posible realizarlo con dos.

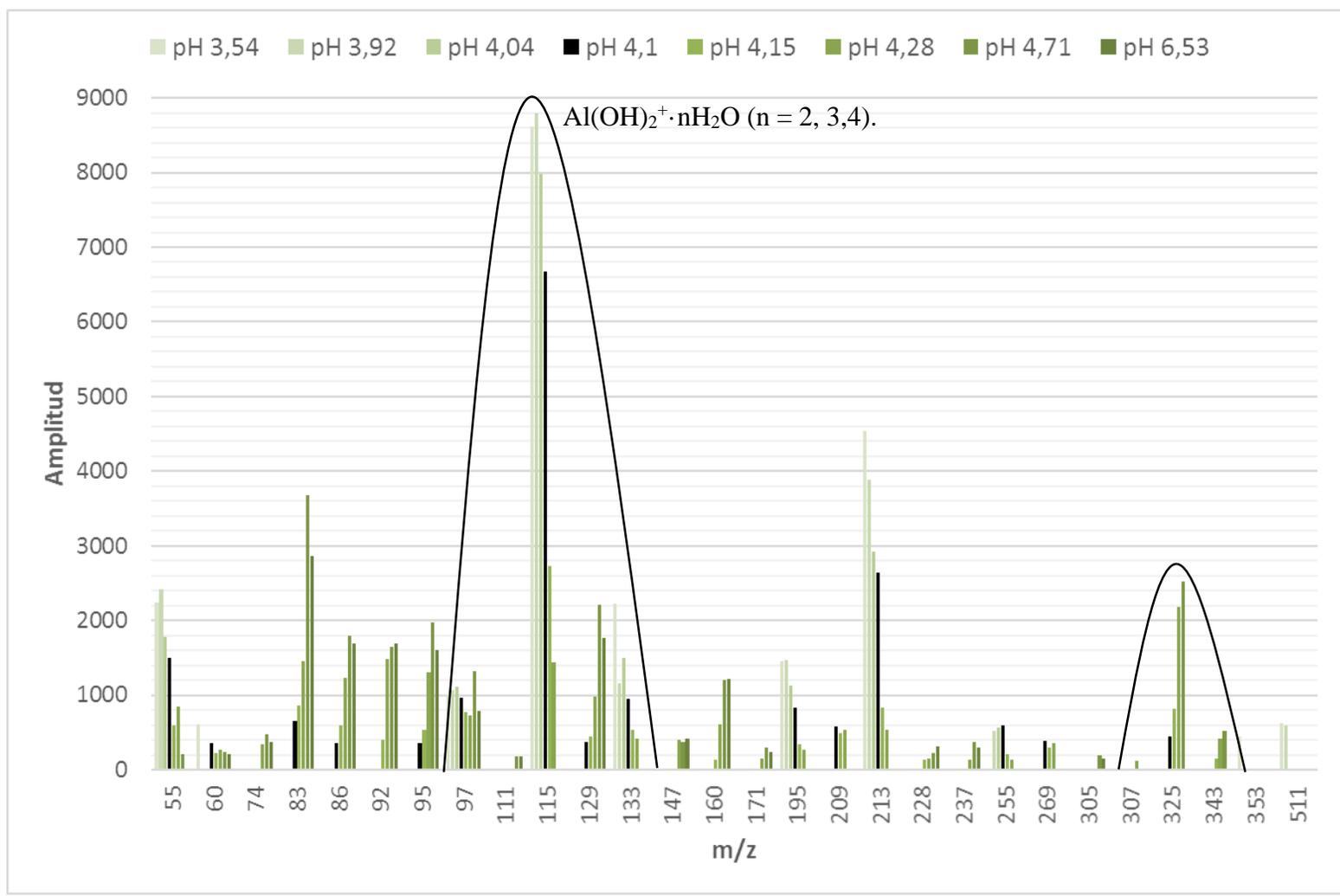


Figura 63: Envoltures que muestran la relación entre las especies -97, 115, 133- y -307, 325, 343-.

Por último, se tiene el caso (Figura 64) de las especies $m/z = 353$ y 511 cuya aparición se encuentra limitada a las dos soluciones de mayor concentración y solo en los valores más bajos de pH, desapareciendo de manera abrupta cercano al momento de inicio de la precipitación.

Este comportamiento se puede explicar de dos puntos de vista distintos: i) las moléculas de mayor tamaño están siendo retiradas producto del proceso de centrifugado de las muestras, avalado por la baja cantidad de especies detectadas con valores m/z entre 300 y 700 respecto a otros trabajos (Feng, 2014 y Sarpola, 2007b), y ii) estas especies corresponden a moléculas que se están yendo con el material precipitado y, por tanto, están siendo removidas de la solución.

Este podría ser el caso de la molécula $\text{Al}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3^+ \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($m/z = 511$) cuya estequiometría es muy similar a la de la hidrobasaluminita (o en su defecto a la de la basaluminita), si bien esta molécula no está asociada a ningún mineral conocido hasta la fecha podría ser parte de los hidroxisulfatos precipitados durante el experimento. Por el momento no se cuenta con ningún candidato posible para $m/z = 353$.

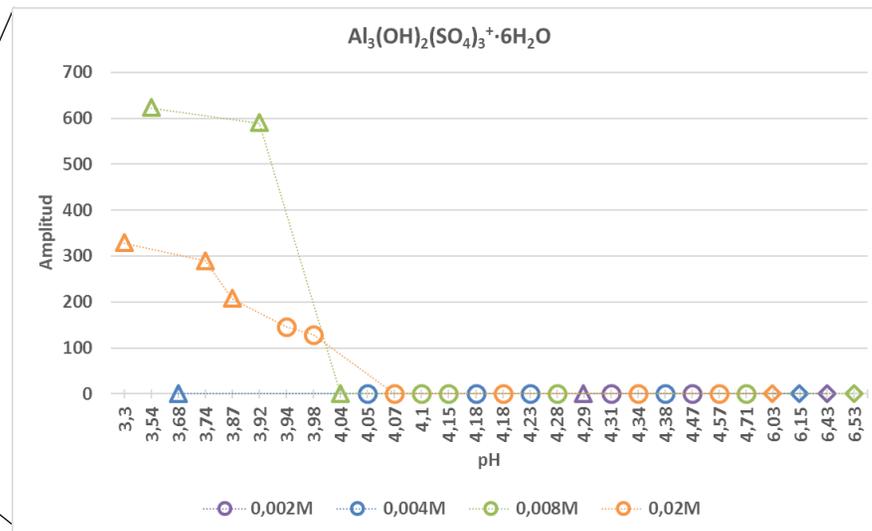
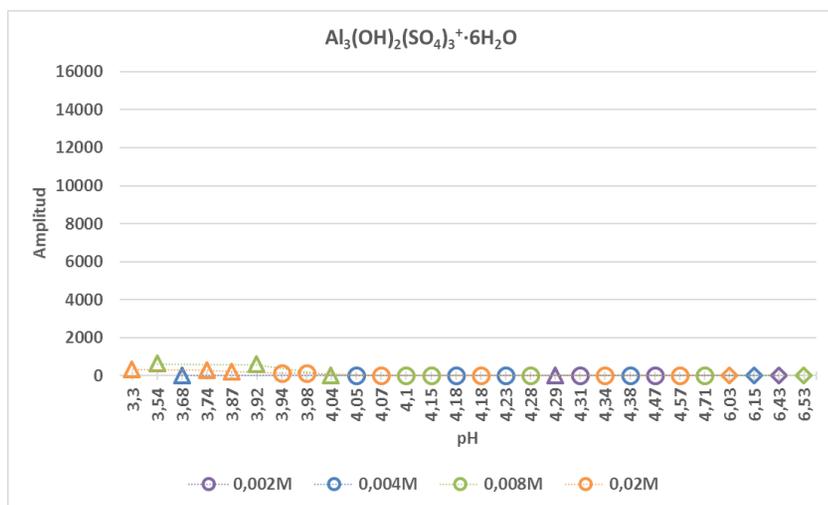
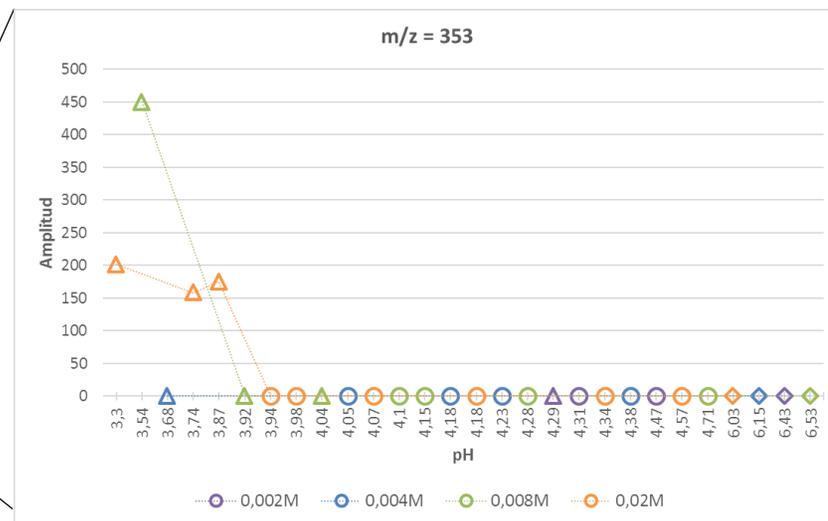
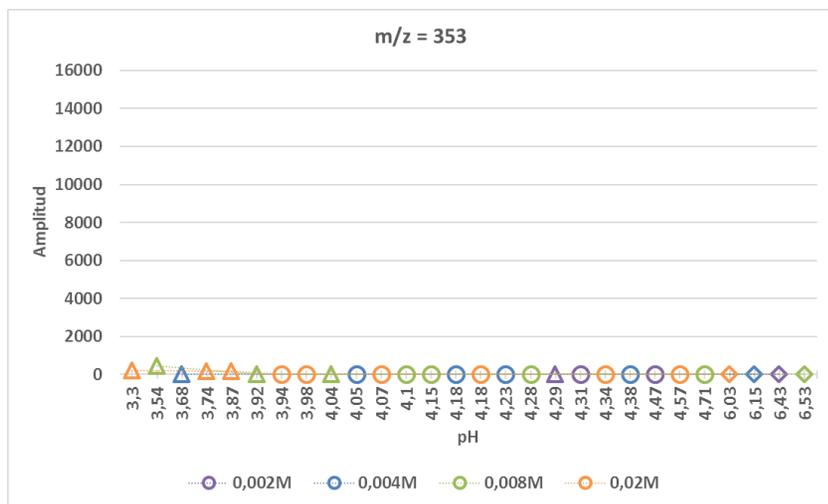


Figura 64: Caso particular de dos moléculas (353 - 511) presentes solo en las soluciones de mayor molaridad que desaparecen repentinamente de los espectros.

5.4 Efecto del pH y la concentración

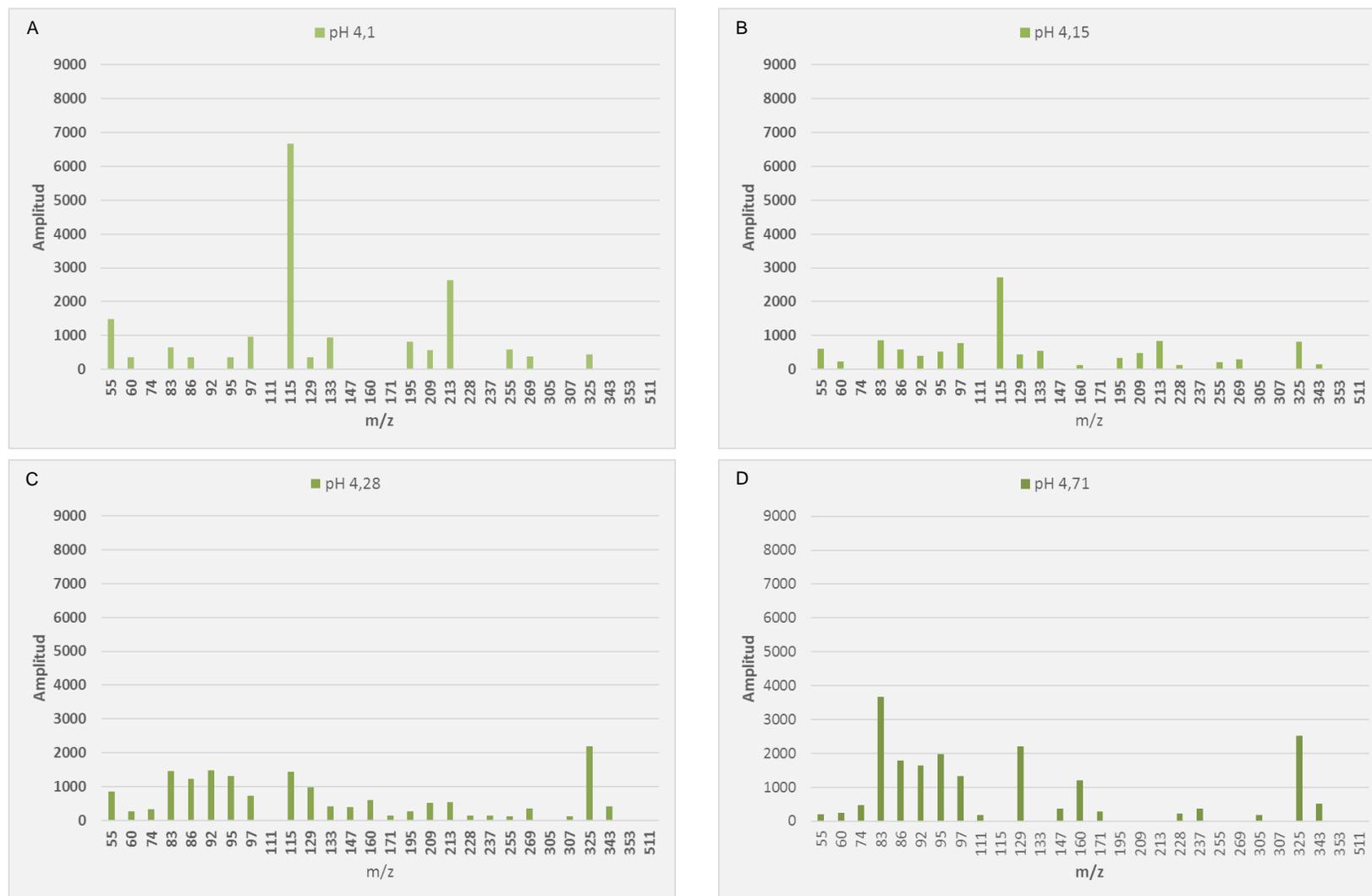


Figura 65: Espectros de solución 0,008M durante la precipitación de hidrobasauminite a pH's crecientes.

El pH es un factor decisivo al momento de analizar la especiación sufrida por las soluciones analizadas, independientemente de cuál de los cuatros ensayos se mire la tendencia es clara e inequívoca, a medida que el pH se incrementa también lo hace el número de especies en la solución. A la vez, también se observa como aparecen nuevas especies cuyo valor m/z es mayor y como la abundancia relativa de éstas también se acrecienta. Esto va de la mano con el aumento del grado de polimerización y la carga de las especies presentes (Sarpola, 2007 c).

En la Figura 65 se presenta como ejemplo el caso de las cuatro muestras analizadas durante la precipitación de hidrobasauminita en la solución 0,008M, el intervalo de pH se encuentra acotado entre 4,1 (A) y 4,71 (D), sin embargo, el comportamiento se hace extensivo a todo el ensayo (incluyendo muestras previas y posteriores a la precipitación).

En las figuras 15, 25, 37 y 51 se evidencia este patrón para cada uno de los ensayos realizados.

Otro factor importante a tener en cuenta es la concentración de las soluciones trabajadas. La comparación entre los espectros generados en valores similares de pH (Figura 66) de las distintas soluciones muestra como la especiación también es dependiente de la concentración, apareciendo un mayor número especies en las soluciones más concentradas. Sin embargo, es importante destacar que estas muestras pese a estar a un pH similar, dada la diferencia en la concentración, se encuentran en un estado de precipitación diferente.

De hecho, el comienzo de la precipitación disminuye a medida que la concentración de la solución aumenta (4,31 - 4,18 - 4,1 - 3,94) por lo que al momento de establecer comparaciones en la cantidad y abundancia de especies entre muestras de distintas soluciones es necesario mantener siempre presente este factor.

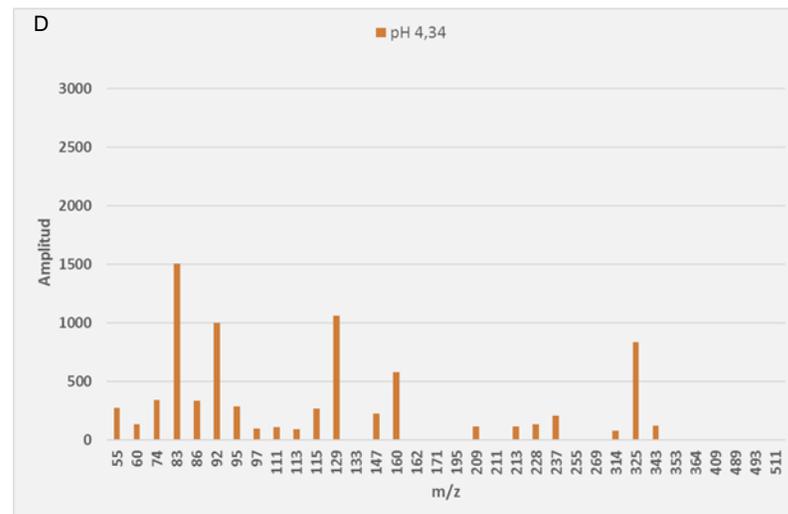
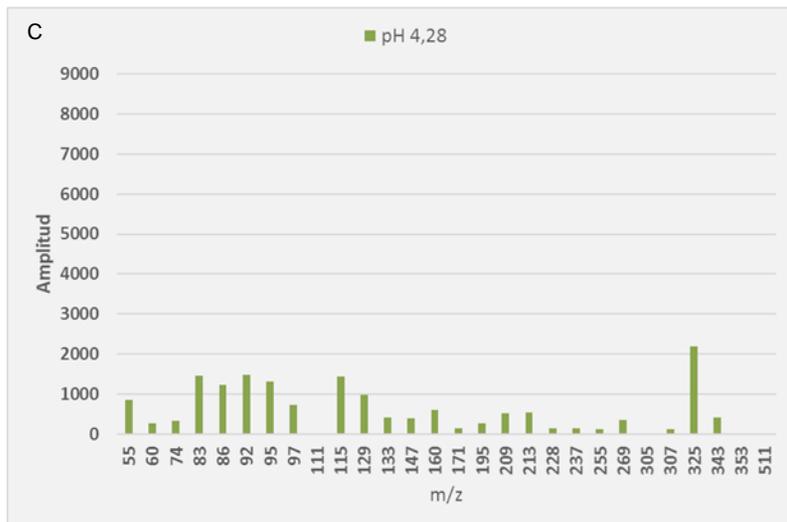
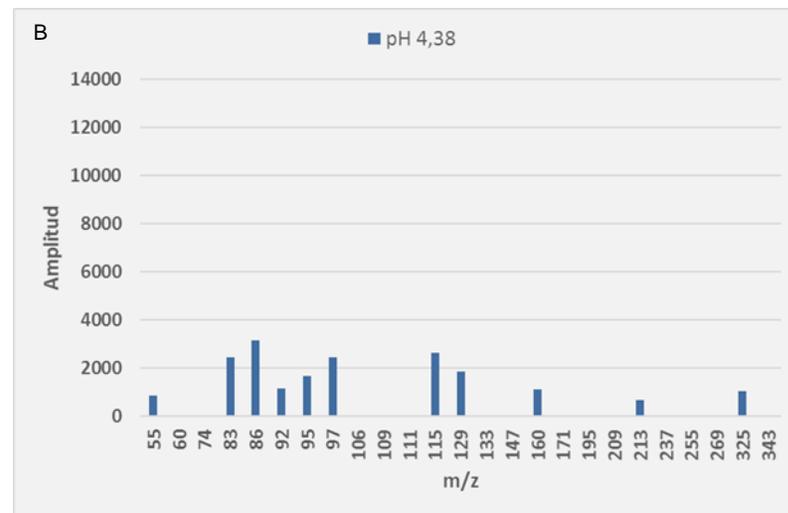
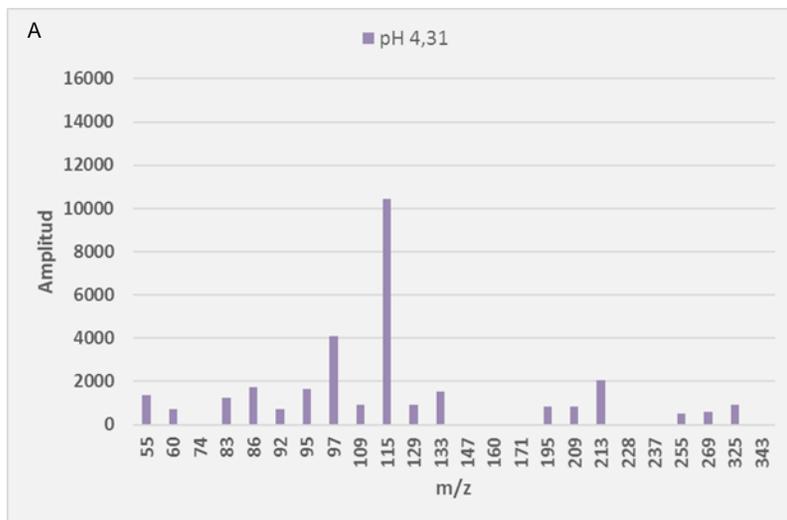


Figura 66: Espectros de las soluciones 0,002M (A), 0,004M (B), 0,008M (C) y 0,02M (D) en valores similares de pH.

5.5 Contaminación y sensibilidad del equipo

Dada la alta sensibilidad del espectrómetro de masas, la poca experiencia en el uso de éste con muestras inorgánicas y la presencia importante de precipitados en las soluciones analizadas (principalmente hacia las etapas finales) la contaminación del equipo es un tema a tener en cuenta. Ya que tanto la sensibilidad como la validez de los datos obtenidos pueden verse fuertemente afectados.

Es por estos que tras cada muestra analizada se limpiaba el equipo haciendo pasar una muestra de agua Mili-Q y registrando el espectro correspondiente (Anexo B), lo que permite tener un control y registro de posibles moléculas que se estén quedando al interior del equipo. Al analizar estos espectros se puede observar cierta regularidad en las especies presentes, típicamente relaciones masa/carga entre 50 y 160 destacando valores como 55, 60, 74, 97 y 115, especies abundantes y presentes en todos los ensayos, resultando esperable que parte de éstas se queden en el equipo. Pero, la amplitud absoluta de estas especies raramente supera el umbral 500, el cual constituye, en términos relativos, menos de un 5% de la señal principal de los espectros de las muestras analizadas. En vista que este valor (5%) es el umbral escogido para determinar cuáles especies considerar para el estudio y cuáles no, se propone que la influencia de estas especies “contaminates” no es de mayor importancia. Para una mayor certeza en este aspecto sería necesario revisar las relaciones S/N (*signal to noise ratio*) de cada especie seleccionada y determinar si están libre de contaminación o no. Sin embargo, establecer un valor de S/N como parámetro de validación para las especies seleccionadas podría modificar la cantidad de especies seleccionadas.

En la Figura 71 se observa una comparación entre las especies reconocidas para la misma muestra en dos momentos distintos, el primero al comenzar el ensayo y el segundo una vez terminado de analizar la muestra posterior al proceso de precipitación. Esta comparación se realizó para las soluciones 0,004M (A), 0,008M (B) y 0,02M (C). Se observan dos hechos, el primero es que las especies reconocidas son prácticamente las mismas, y el segundo es que la amplitud de la señal de éstas decrece notoriamente al aumentar la concentración, lo que se observa también en los gráficos de tendencias mostrados en las secciones 5.2 y 5.3. Este último hecho es sumamente relevante ya que evidencia una fuerte caída en la sensibilidad del equipo, lo que podría explicarse por la mayor concentración de las soluciones analizadas la cual dificultaría el correcto análisis por parte del equipo o por el aumento de contaminación al interior del equipo producto del continuo análisis de muestras, ya que esta disminución se da tanto con el aumento de la concentración como del pH de las soluciones analizadas. Otra explicación se puede encontrar en el envejecimiento de las soluciones, cuyo funcionamiento no se tiene claro, y se sugiere estudiar en la sección 5.7, y podría estar desempeñando un rol importante en la disminución de la amplitud medida a lo largo del estudio.

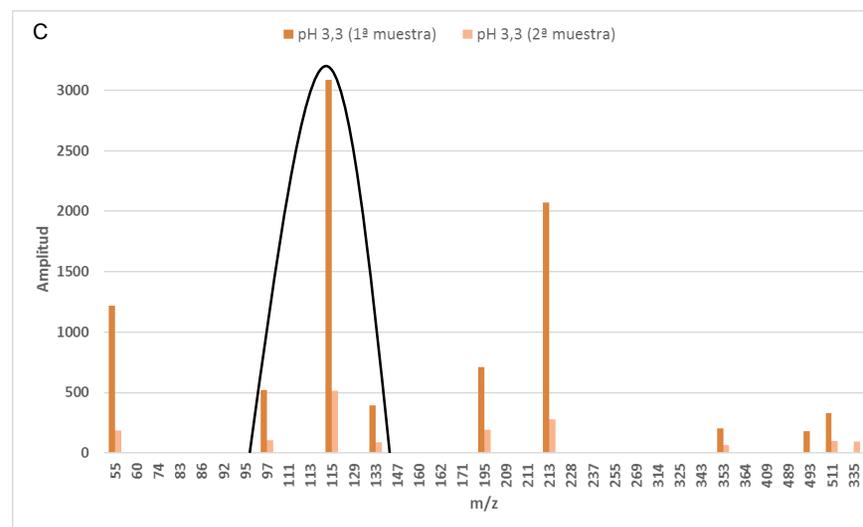
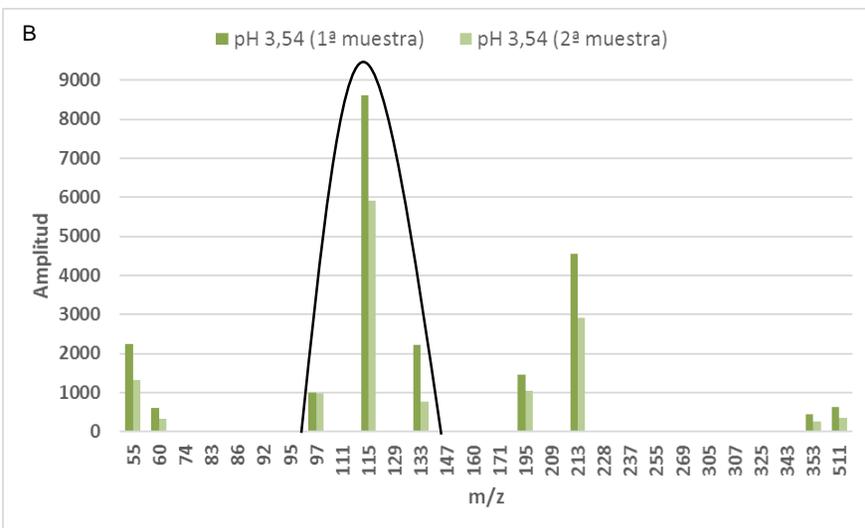
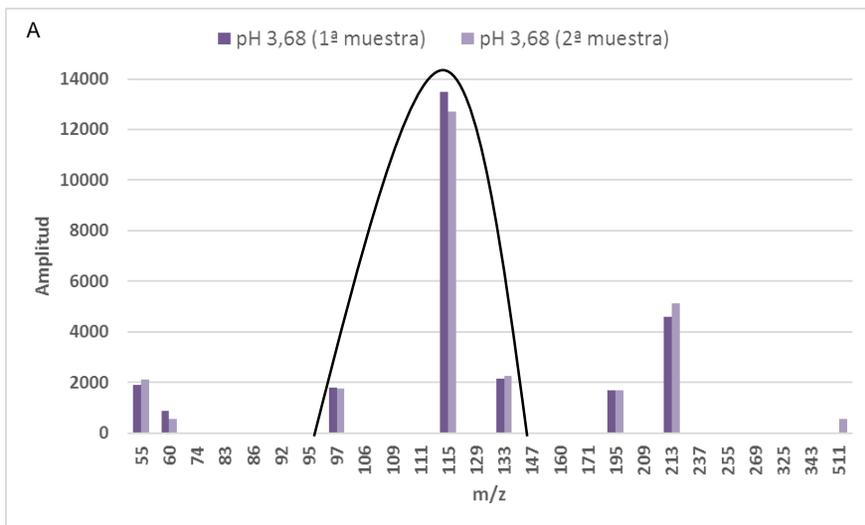


Figura 67: Comparación de especies reconocidas en muestras de pH inicial en soluciones 0,004M (A), 0,008M (B) y 0,02M (C) al principio y final de sus respectivos ensayos.

5.6 Limitaciones

Es de gran importancia señalar las limitaciones del presente trabajo, ya que, si bien se presentan numerosos datos sobre polímeros reconocidos durante el proceso de nucleación y crecimiento de nanopartículas de hidrobasaluminita, estos corresponden solo a una parte de todo este proceso. Esto ya que los resultados se obtuvieron en el "modo positivo" del espectrómetro de masas, es decir, solo corresponden a las especies catiónicas presentes en las distintas soluciones analizadas, careciendo así de datos sobre los polímeros con carga negativa que pudiesen encontrarse en cada una de las soluciones.

Otro factor limitante es la contaminación de la fuente y el "endplate" del equipo con precipitados ocurridos por el constante paso de las muestras a través de estos, provocando el sobrecalentamiento y posible pérdida de sensibilidad o aparición de interferencia en la señal obtenida.

En cuanto al procesamiento de los datos, se tiene la dificultad de comparar los datos asociados a los distintos espectros generados ya que la cantidad de datos asociados a cada uno puede llegar a variar en tres e incluso cuatro órdenes de magnitud. Si bien esto no es relevante en cuanto a las especies de mayor abundancia en cada muestra si puede significar un sesgo a la hora de analizar y caracterizar las especies minoritarias.

Finalmente, señalar la falta de información respecto a los posibles efectos que pudiese tener el proceso de centrifugado de las muestras, especialmente en las muestras de mayor concentración y pH, donde pudiese estar ocurriendo un retiro de las especies de mayor masa, provocando la disminución o la ausencia de estos en la solución antes de ser analizados en el espectrómetro.

5.7 Recomendaciones

En base a las discusiones ya establecidas se propone como complemento al presente trabajo la realización de los siguientes estudios:

Repetir la metodología ocupada pero en "modo negativo", para así obtener la información sobre las especies aniónicas y tener una base de datos completa sobre los polímeros involucrados en la formación de hidrobasaluminita.

Estudiar el efecto del proceso de centrifugado, analizando el tiempo y la velocidad (rpm) con los cuales se realiza para entender los efectos que esta etapa del experimento puede tener en los resultados finalmente obtenidos y tener, de esta forma, certeza sobre la completitud de los datos entregados por el espectrómetro para cada una de las muestras analizadas.

Analizar el efecto que tiene el tiempo en las soluciones estudiadas, es decir, determinar de manera clara como es el envejecimiento de estas soluciones y como este factor pudiera influir en el desarrollo de nanopartículas de hidrobasaluminita.

Determinar el motivo de la caída de cuentas a lo largo del análisis de cada solución como de todo el experimento.

Finalmente, evaluar la posibilidad de complementar los datos entregados por la espectrometría de masas con métodos computacionales (DFT, MP2, COSMOS) (Sarpola et al, 2007 a) y otras técnicas analíticas que permitan tener un análisis y caracterización más completo y detallado de la química de cada una de las especies aluminosas detectadas. Avanzando así en el entendimiento de la naturaleza de los procesos y partículas involucradas en la formación de hidrobasaluminita.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

A partir del trabajo realizado se concluye lo siguiente:

- La presente memoria documenta el aporte del método de espectrometría de masas ESI-TOF, como una herramienta complementaria relevante, en la generación de datos que permitan caracterizar el proceso de formación de partículas de hidrobasaaluminita.
- Los espectros catiónicos generados por el método evidencian la presencia de una gran variedad de polímeros de aluminio, Al, Al₂, Al₃, Al₄, Al₅, Al₆ y algunos más complejos como Al₁₁ o Al₁₃, en las soluciones acuosas y polímeros de Al-SO₄.
- Existe una clara dependencia del pH en la formación de complejos de mayor tamaño y carga. Asimismo, la concentración de Al en la solución también mostró injerencia sobre la especiación de las muestras, principalmente en valores bajos de pH.
- La formación de moléculas pequeñas y simples ocurre durante los primeros estadios de nucleación, para ir desapareciendo de a poco y dar paso, paulatinamente, a la aparición de moléculas más grandes y complejas una vez que el proceso de precipitación se encuentra más avanzado.
- Finalmente, un desafío para futuros estudios es resolver la gran variedad de oligómeros que existen en el sistema a los cuales no se pudo asignar una composición en particular.

BIBLIOGRAFÍA

Adams, F., Rawajfih, Z., (1977) Basaluminite and alunite: a possible cause of sulfate retention by acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 686– 692.

Alpers CN, Blowes DW, Nordstrom DK, Jambor JL (1994) Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes*. Jambor JL, Blowes DW (Eds) Mineral Assoc Canada Short Course 22:249-270.

Ayora, C., Caraballo, M.A., Macías, F., Rötting, T.S., Carrera, J., and Nieto, J.M. (2013) Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 7837-7853.

Bakhouche, A., Lozano-Sánchez, J., Beltrán-Debón, R., Joven, J., Segura-Carretero, A., and Fernández-Gutiérrez, A. (2013) Phenolic characterization and geographical classification of commercial Arbequina extra-virgin olive oils produced in southern Catalonia. *Food Research International*, 50, 401–408.

Banfield, J.F., Welch, S.A., Zhang, H., Ebert, T.T., and Penn, R.L. (2000) Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. *Science*, 289, 751-754.

Bannister FA, Hollingworth SE (1948a) Two new British minerals. *Nature* 162:565.

Bannister FA, Hollingworth SE (1948b) Basaluminite hydrobasaluminite. *Am Mineral* 33:787.

Barnard, A.S., and Guo, H. (2012) *Nature's Nanostructures*. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., USA.

Barrón, V. and Torrent, J. (2013) Iron, manganese and aluminum oxides and oxyhydroxides. *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*, v. 14, Chapter 9, 297-336.

Barton, B., Jiang, B., Song, C., Specht, P., Calderon, H., and Kisielowski, C. (2012) Atomic Resolution Phase Contrast Imaging and In-Line Holography Using Variable Voltage and Dose Rate. *Microscopy and Microanalysis*, 18, 982-994.

Bassett H., Goodwin T.H. (1949) The basic aluminum sulphates. *J Chem Soc*: 2239-2279.

Batik P, Hruskova J (1971) Hydrobasaluminite and basaluminite from Nikolcice near Brno. *Czech Sb Nar Muz Praze Rada B* 27:9-16.

Bertsch P.M., Parker B.R. (1996) Aqueous polynuclear aluminum species. In *The Environmental Chemistry of Aluminum*. Sposito G (Ed) CRC/Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, p 117-168.

Bhatti T.M., Bigham J.M., Vuorinen A., Tuovinen O.H. (1994) Alteration of mica and feldspar associated with the microbial oxidation of pyrrhotite and pyrite. In *The Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. Alpers CN, Blowes DW (Eds) *Am Chem Soc Symp Series* 550: 90-105.

Bigham, J.M., and Nordstrom, D.K. (2000) Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: Alpers CN, Jambor JL, Nordstrom DK (eds) *Sulfate minerals—crystallography, geochemistry and environmental significance*, vol 40. Mineralogical Society of America, Washington, pp 351–403.

Billinge, S.J.L. (2004) The atomic pair distribution function: Past and present. *Zeitschrift für Kristallographie*, 219, 117-121.

Bragg, W.L. (1912) The Specular Reflexion of X-rays. *Nature* 90 (2250): 410

Caraballo, M.A., Rimstidt, J.D., Macías, F., Nieto, J.M., and Hochella, M.F. Jr. (2013) Metastability, nanocrystallinity and pseudo-solid solution constraints to schwertmannite solubility. *Chemical Geology*, 360/361, 22-31.

Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Nieto, J.M., Ayora, C. (2009) Sequential extraction and DXRD applicability to poorly crystalline Fe- and Al-phase characterization from an acid mine water passive remediation system. *American Mineralogist*, 94, 1029–38.

Clayton T. (1980) Hydrobasaluminite and basaluminite from Chickerell, Dorset. *Mineral Mag* 43:931-937.

Cölfen, H., and Mann, S. (2003) Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 2350-2365.

Cory, N., Buffam, I., Laudon, H., and Bishop, K. (2006) Landscape control of stream water aluminum in a boreal catchment during spring flood. *Environmental Science and Technology*, 40, 3494-3500.

De Yoreo J.J., Gilbert P.U.P.A., Sommerdijk N.A.J.M, Penn R.L., Whitelam S., Joester D., Zhang H., Rimer J.D., Navrotsky A., Banfield J.F., Wallace A.F., Michel F.M., Meldrum F.C., Cölfen H., Dove P.M. (2015) Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments.

Donald L. Sparks, editor: *Advances in Agronomy*, Vol. 107, Burlington: Academic Press, pp. 33-91.

Easterly C.E., Hercules D.M., Houalla M. (2001) Electrospray-ionization time-of-flight mass spectrometry: pH-dependence of phosphomolybdate species. *Applied Spectroscopy* 55: 1671–1675.

Easterly C.E., Hercules D.M., Houalla M. (2001) Electrospray-ionization time-of-flight mass spectrometry: pH-dependence of phosphotungstate species. *Applied Spectroscopy* 55: 1665–1670.

Egami, T. and Billinge, S.J.L. (2003) *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*. Oxford, Pergamon Press.

Eusterhues, K., Wagner, F. E., Hausler, W., Hanzlik, M., Knicker, H., Totsche, K. U., Kogel-Knabner, I., and Schwertmann, U. (2008). Characterization of ferrihydrite-soil organic matter coprecipitates by X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy. *Environmental Science and Technology* 42, 7891–7897.

Feng, C., Bi, Z., Zhao, S., Li, N., Wang, D., Tang, H. (2012) Quantification analysis of polymeric Al species in solutions with electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry (ESI-TOF-MS). *International Journal of Mass Spectrometry*, 309, 22-29.

Feng, C. H.; Bi, Z.; Zhao, S.; Li, N.; Wang, D. S.; Tang, H. X. (2012) Quantification analysis of polymeric Al species in solutions with electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry (ESI-TOFMS). *Int. J. Mass Spectrom.*, 309, 22–29.

Feng, C., Bi, Z., & Tang, H. (2014). Electrospray Ionization Time-of-Flight Mass Spectrum Analysis Method of Polyaluminum Chloride Flocculants. *Environmental science & technology*, 49(1), 474-480.

Fernandez-Martinez, A., Timon, V., Roman-Ross, G., Cuello, G.J., Daniels, J.E., Ayora, C. (2010) The structure of schwertmannite, a nanocrystalline iron oxyhydroxysulfate. *American Mineralogist*, 95, 1312-1322.

French, R.A., Caraballo, M.A., Kim, B., Rimstidt, J.D., Murayama, M., and Hochella, M.F., Jr. (2012) The enigmatic iron oxyhydroxysulfate nanomineral schwertmannite: Morphology, structure, and composition. *American Mineralogist*, 97, 1469-1482.

Furrer, G., Phillips, B.L., Ulrich, K., Pöthig, R., and Casey, W.H. (2002) The origin of aluminum flocs in polluted streams. *Science*, 297, 2245-2247.

García-Villalba, R., Carrasco-Pancorbo, A., Oliveras-Ferraro, C., Menéndez, J.A., Segura-Carretero, A., Fernández-Gutiérrez, A. (2012) Uptake and metabolism of olive oil polyphenols in human breast cancer cells using nano-liquid chromatography coupled to electrospray ionization–time of flight-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 898, 69– 77.

Gebauer, D., and Cölfen, H. (2011) Prenucleation clusters and non-classical nucleation. *Nano Today*, 6, 564-584.

- Gebauer, D., Völkel, A., and Cölfen, H. (2008) Stable prenucleation calcium carbonate clusters. *Science*, 322, 1819-1822.
- Gilbert, B., Erbs, J.J., Penn, R.L., Petkov, V., Spagnoli, D., Waychunas, G.A. (2013) A disordered nanoparticle model for 6-line ferrihydrite. *American Mineralogist*, 98, 1465-1476.
- Gilbert, B., Huang, F., Zhang, H., Waychunas, G.A., and Banfield, J.F. (2004) Nanoparticles: Strained and stiff. *Science*, 305, 651-654.
- Goodwin, A.L., Michel, F.M., Phillips, B.L., Keen, D.A., Dove, M.T., and Reeder, R.J. (2010) Nanoporous structure and medium-range order in synthetic amorphous calcium carbonate. *Chemistry of Materials*, 22, 3197-3205.
- Goudsmit S.A. (1948) A Time-of-Flight Mass Spectrometer. *Physical Review* 74: 622–623.
- Hao C. & March R.E. (2001) Electrospray ionisation tandem of salt cluster ions. Part 2 – Salts of metals. *Journal of Mass Spectrometry* 36: 509–521.
- Hao C., March R.E., Croley T.R., Smith J.C. ionisation tandem mass spectrometric study of salt cluster ions. Part 1 – Investigations of alkali metal chloride and sodium salt cluster ions. *Journal of Mass Spectrometry* 36: 79–96.
- Hellman, H., Laitinen, R.S., Kaila, L., Jalonen, J., Hietapelto, V., Jokela, J., Sarpola, A, and Rämö, J. (2006) Identification of hydrolysis products of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by ESI-MS. *Journal of Mass Spectrometry*, 41, 142-1429.
- Hicks, W.S., Bowman, G.M., and Fitzpatrick, R.W. (2009) Effect of season and landscape position on the aluminum geochemistry of tropical acid sulfate soil leachate. *Australian Journal of Soil Research*, 47, 137-153.
- Hochella, M.F., Jr., Lower, S.K., Maurice, P.A., Penn, R.L., Sahai, N., Sparks, D.L., and Twining, B.S. (2008) Nanominerals, mineral nanoparticles, and Earth systems. *Science*, 319, 1631-1635.
- Johansson G. (1962) The crystal structure of $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Chem Scand* 16:403-420.
- Johansson G. (1963) On the crystal structure of the basic aluminum sulfate $13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *Arkiv Kemi* 20:321-342.
- Jones, A.M., Collins, R.N., and Waite, T. D. (2011) Mineral species control of aluminum solubility in sulfaterich acidic waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 965-977.
- Kebarle P & Tang L (1993) Dependence of ion intensity in electrospray mass spectrometry on the concentration of the analytes in the electrosprayed solution. *Analytical Chemistry* 65: 3654–3668.
- Li, D., Nielsen, M.H., Lee, J.R.I., Frandsen, C., Banfield, J.F., and De Yoreo, J.J. (2012) Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment. *Science*, 336, 1014-1018.
- Lizalek NA, Ivlev NF, Madaras A, and Speshilova MA (1989) The Namana occurrence of secondary sulfates in Yakutia [USSR]. *Sov Geol*, p 46-52.
- Lükewille, A. and van Breemen, N. (1991) Aluminum precipitates from groundwater of an aquifer affected by acid atmospheric deposition in the Senne, Northern Germany. *Water, Air and Soil Pollution*, 63, 411-416.
- Madden, A.S., and Hochella Jr, M.F. (2005) A test of geochemical reactivity as a function of mineral size: Manganese oxidation promoted by hematite nanoparticles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 389- 398.
- Manceau, A. (2011) Critical evaluation of the revised akdalaite model for ferrihydrite. *American Mineralogist*, 96, 521-533.
- Matsubara S., Kato A., Hashimoto E. (1990) Basaluminite in fissure of the Takanuki metamorphic rocks, [Fukushima prefecture], northeast Japan. *Chigaku Kenkyu* 39:165-169.
- Maurice P.A. and Hochella M.F. Jr. (2008) Nanoscale Particles and Processes: A New Dimension in Soil Science. *Advances in Agronomy* 100, 123-153. D.L. Sparks, Editor. Elsevier, Inc.

- Merchant, M., and Weinberguer, S.R. (2000) Recent advancements in surface enhanced laser desorption/ionization-time of flight mass spectrometry. *Electrophoresis*, 21, 1164-1167.
- Michel, F. M., MacDonald, J. Feng, J., Phillips, B. L., Ehm, L., Tarabrella, C., Parise, J. B., & Reeder, R. J. (2008) Structural characteristics of synthetic amorphous calcium carbonate. *Chemistry of Materials*, 20, 4720-4728.
- Michel, F.M., Ehm, L., Sytle, M.A., Lee, P.L., Chupas, P.J., Liu, G., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A., Phillips, B.L., and Parise, J.B. (2007) The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science*, 316, 1726.
- Nordstrom DK, May HM (1996) Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminum species. In *The Environmental Chemistry of Aluminum*. Sposito G (Ed) 2nd edition. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, p 39-80.
- Penn, R.L. and Banfield, J.F. (1998) Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals. *Science*, 281, 969-971.
- Polyak V.J., Provencio P. (1998) Hydrobasaluminite and aluminite in caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico. *J Cave Karst Stud* 60:51-57.
- Poulsen, H.F., Neufeind, J., Neumann, H.-B., Schneider J.R., and Zeidler, M.D. (1995) Amorphous silica studied by high energy X-ray diffraction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188, 63-74.
- Prietzl, J., Hirsch, C., (1998) Extractability and dissolution kinetics of pure and soil-added synthesized aluminium hydroxy sulphate minerals. *Eur. J. Soil Sci.* 49, 669–681.
- Prietzl, J., Mayer, B., (2005) Isotopic fractionation of sulfur during formation of basaluminite, alunite, and natroalunite *Chemical Geology* 215, 525–535.
- Qafoku, N.P. (2010) Terrestrial nanoparticles and their controls on soil-/geo-processes and reactions. In
- Qafoku, N.P. (2011) Impacts of environmental nanoparticles on physical, chemical, biological and hydrological processes in terrestrial ecosystems. In *Handbook of Soil Sciences: Resource Management and Environmental Impacts*, Second Edition (P.M. Huang, Y. Li, M.E. Sumner, Eds.), CRC Press, pp. 4-1 to 4-18.
- Radha, A.V., Fernandez-Martinez, A., Hu, Y., Jun, Y.-S., Waychunas, G.A., and Navrotsky, A. (2012) Energetic and structural studies of amorphous $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 90, 83-95.
- Reeder, R.J., Tang, Y., Schmidt, M.P., Kubista, L.M., Cowan, D.F., Phillips, B.L. (2013) Characterization of structure in biogenic amorphous calcium carbonate: Pair distribution function and nuclear magnetic resonance studies of lobster gastrolith. *Crystal Growth & Design*, 13, 1905-1914.
- Rickerby, D.G., Valdrè, G., and Valdrè, U. (1999) Impact of electron and scanning probe microscopy on materials research. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Netherlands.
- Sarpola, A.T., Saukkoriipi, J.J., Hietapelto, V.K., Jalonen, J.E., Jokela, J.T., Joensuu, P.H., Laasonen, K.E., Rämö, J.H. (2007 a) Identification of hydrolysis products of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in the presence of sulfate by electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry and computational methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 377–388.
- Sarpola, A., Hellman, H., Hietapelto, V., Jalonen, J., Jokela, J., Rämö, J., Saukkoriipi, J. (2007 b) Hydrolysis products of water treatment chemical aluminium sulphate octadecahydrate by electrospray ionization mass spectrometry, *Polyhedron*, 26, 2851–2858.
- Sarpola, Arja, (2007 c) The hydrolysis of aluminium, a mass spectrometric study. *Acta Univ. Oul. C* 279.
- Singh SS (1982) The formation and coexistence of gibbsite, boehmite, alumina and alunite at room temperature. *Can J Soil Sci* 62:327-332.
- Sutton, S.R. (2006) User research facilities in Earth Sciences. *Elements*, 2, 1-64.

- Tien P-L. (1968) Hydrobasaluminite and basaluminite in Cabaniss Formation (Middle Pennsylvanian), southeastern Kansas. *Am Mineral* 53:722-732.
- Toth A., Gecse E., Popity J. (1984) Aluminite and basaluminite in the bauxite of Csordakut [Hungary]. *Magy All Foldt Intez. Evi Jel* 1982:423-430.
- Trainor, T.P., Chaka, A.M., Eng, P.J., Newville, M., Waychunas, G.A., Catalano, J.G., Brown, Jr., G.E. (2004) Structure and reactivity of the hydrated hematite (0001) surface. *Surface Science*, 573, 204- 224.
- Väänänen, M., Kupiainen, L., Rämö, J., Sarpola, A., Tanskanen, J. (2012) Speciation and coagulation performance of novel coagulant – Aluminium formate. *Separation and Purification Technology*, 86, 242–247.
- Wallace, A.F., Hedges, L.O., Fernandez-Martinez, A., Raiteri, P., Gale, J.D., Waychunas, G.A., Whitlam, S., Banfield, J.F., De Yoreo, J.J. (2013) Microscopic evidence for liquid-liquid separation in supersaturated CaCO₃ solutions. *Science*, 341, 885-889.
- Waychunas, G. A., and Zhang, H. Z. (2008). Structure, chemistry, and properties of mineral nanoparticles. *Elements*, 4, 381–387.
- Wieser M. E. (2006) Atomic weights of the elements 2005 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, V.78, pp. 2051.
- Wieser T. (1974) Basaluminite in the weathering zone of Carpathian Flysch deposits. *Mineral Pol* 5:55-66.
- Wiley W.C. & McLaren I.H. (1955) Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Review of Scientific Instruments* 26: 1150–1157.
- Williams, D.B., and Carter, C.B. (2009) Transmission electron microscopy. A textbook for Material Science (a four volume set). Springer.
- Wilmot R.D., Young B. (1985) Alunite and other aluminum minerals from Newhaven, Sussex. *Proc Geol Assoc* 96:47-52.
- Woehl, T.J., Jungjohann, K.L., Evans, J.E., Arslan, I., Ristenpart, W.D., Browning, N.D. (2013) Experimental procedures to mitigate electron induced artifacts during in situ fluid imaging of nanomaterials. *Ultramicroscopy*, 127, 53-63.
- Yamashita M. & Fenn J.B. (1984) Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. *Journal of Physical Chemistry* 88: 4451-4459.
- Yuan, G., and Wada, S.-I. (2012) Allophane and imogolite nanoparticles in soil and their environmental applications. In A.S. Barnard, and H. Guo, Eds., *Nature's Nanostructures*. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.
- Yuk, J.M., Park, J., Ercius, P., Kim, K., Hellebusch, D.J., Crommie, M.F., Lee, J.Y., Zettl, A., Alivisatos, A.P. (2012) High-Resolution EM of colloidal nanocrystal growth using graphene liquid cells. *Science*, 336, 61-64.
- Yuwono, V.M., Burrows, N.D., Soltis, J.A., and Penn, R.L. (2010) Oriented aggregation: Formation and transformation of mesocrystal intermediates revealed. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 2163-2165.
- Zazubina I.S., Ankinovich E.A. (1982) Basaluminite from black-schist strata of northwestern Karatau Vopr Metall Strukt Osob Veshchestv Sostava Mestorozhd Kaz, p 3-8.
- Zhang, H., Gilbert, B., Huang, F., and Banfield, J.F. (2003) Water-driven structure transformation in nanoparticles at room temperature. *Nature*, 424, 1025-1029.
- Zhao, H.; Hu, C. Z.; Liu, H. J.; Zhao, X.; Qu, J. H. (2008) Role of aluminum speciation in the removal of disinfection byproduct precursors by a coagulation process. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 5752–5758.
- Zodrow F.L., McCandlish K. (1978) Hydrated sulfates in the Sydney coalfield, Cape Breton, Nova.

ANEXOS

Anexo A: Condiciones operativas

A.1 *Tuning*

Las condiciones operativas utilizadas durante los cuatro ensayos analizados en este trabajo, correspondientes al Tune File utilizado por el programa TOF MD Driver, se detallan a continuación:

Tune Name: 10kV Pos Trap M&M 21-07-15

Top Level

Comment	-
Low m/z	50
High m/z	1000
Start Bin	15264
Total Bin	52320
Spectra Per Second	2
Ion Polarity	Positive
Data Acquisition Function	Pulse

API Source

Ion Source Type	3 - DUAL_ESI
Cylinder	-4500
End Plate	-3500
Capillary Entrance	-4000
Drying Gas Temperature	350
Drying Gas Flow	7
Nebulizer Gas Pressure	5.6
Aux Gas Flow or Left Nebulizer Pressure	0.0
APCI Heater	25
End Plate Heater	Medium

Vacuum Lens

Capillary Exit	120
Skimmer	30
RF Voltage	300
Offset Voltage	14.5
RF Frequency	5.3 MHz

TOF Tube

Exit Trap	10
Exit	-5
Exit Lens 2	2
Exit Lens 3	-10
Exit Lens 4	-85
Pulser	650
Pulser Bias	-0.45
Pulser Lens 3 Bias	2

Flight Tube	-10000
Reflectron	2100
Detector	3650

Data Acquisition Unit

Detector	3650
Offset	1.9455
Pulses Per Spectrum	6250
Dead Time	0.928
Trigger Delay	15.264
Rapid Protocol Selection	OFF
Enhancer	OFF
Protocol Number	0
Acquisition Rate	1 GHz

Peripheral Control

Syringe Name	Hamilton - Microliter Series Gastight
Syringe Model	500 µl
Syringe Flow Rate	30
Syringe Diameter	3.26
MS Valve State	Load

Trap Enhancement

Manual Trap Enhancement	FALSE
Trap Enhancement Range	1000
Trap Enhancement Value	0
Automatic Pulse Frequency	TRUE

TOF TI

Delay 1	5
Delay 2	75
Delay 3	0
Delay 4	0
Delay 5	0
Delay 6	0
Delay 7	0
Delay 8	0
Delay 9	0
Delay 10	0
Delay 11	0
Delay 12	0
Delay 13	0
Delay 14	0
Delay 15	0
Delay 16	0

Calibration Data Analysis Software Routine

Minimum Signal To Noise Ratio	0
Low m/z Signal To Noise	0
High m/z Signal To Noise	0
Noise Ceiling Used	0
Polynomial Order	1

Calibration Data

Number of Calibration Points	3
------------------------------	---

Calibration Point 1:

Name	Agilent 1
Mass	118.086
Bin	23376.5
Amplitude	N/A

Calibration Point 2:

Name	Agilent 2
Mass	322.048
Bin	38450.5
Amplitude	N/A

Calibration Point 3:

Name	Agilent 3
Mass	622.029
Bin	53345.5
Amplitude	N/A

Polynomial Coefficients

Coefficient 1	-1.110916e-001
Coefficient 2	4.696107e-004
Coefficient 3	0.000000e+000

Anexo B: Espectros de limpieza

Como parte del procedimiento experimental luego de realizar la calibración del equipo y de cada muestra analizada se realizó una limpieza de la fuente haciendo pasar una “muestra” de agua Mili-Q a través de está, cada uno de estos procesos de limpieza fue registrado de igual manera que las muestras de sulfato de aluminio generando de esta manera un espectro propio.

Estos espectros reflejan las impurezas presentes en el equipo previo al análisis de cada muestra, se caracterizan por poseer en su mayoría pocas especies y de valores m/z bajos (<100). Además, las señales de estas especies se caracterizan por poseer amplitudes muy bajas respecto de las amplitudes registradas en los espectros de muestras de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, siempre por debajo del 5% de amplitud relativa respecto de dichos espectros.

En este anexo se presentan todos los espectros de limpieza generados separados por cada ensayo realizado e indicando después de que muestra fueron generados. Conjuntamente son utilizados para la discusión realizada en la [sección 5.5](#).

B.1 Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,002M

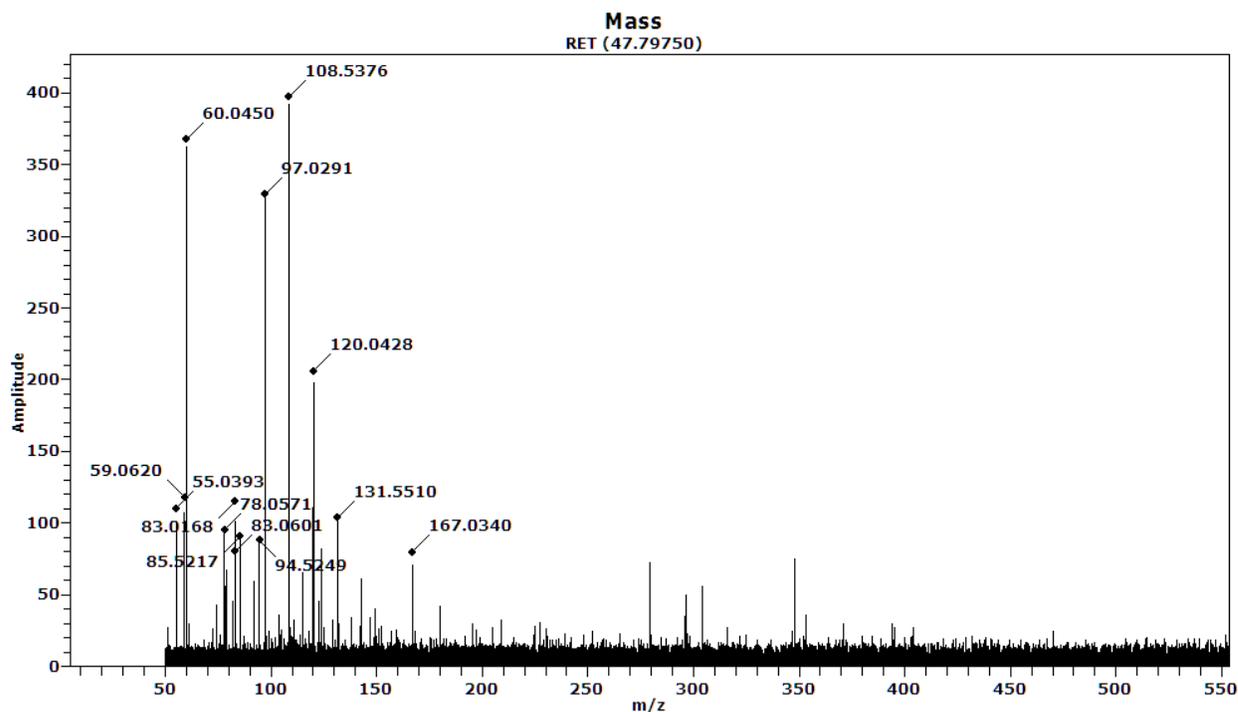


Ilustración 1: Espectro de limpieza generado después de la calibración.

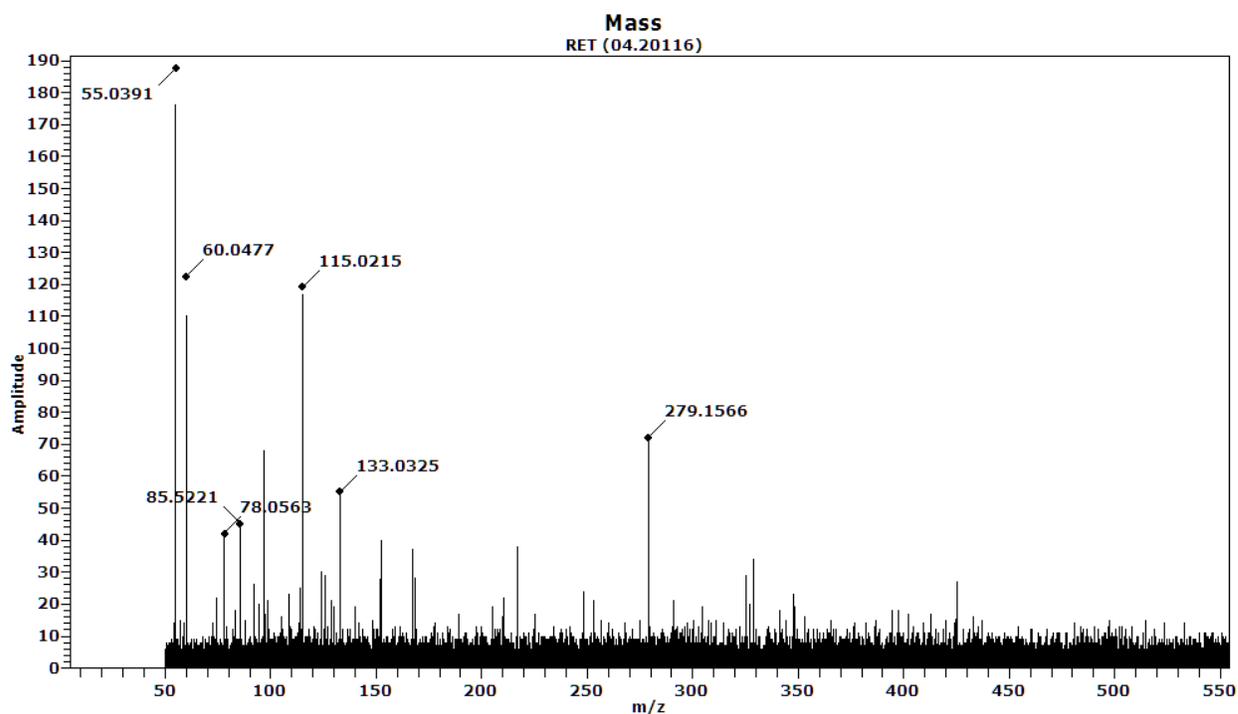


Ilustración 2: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.23.

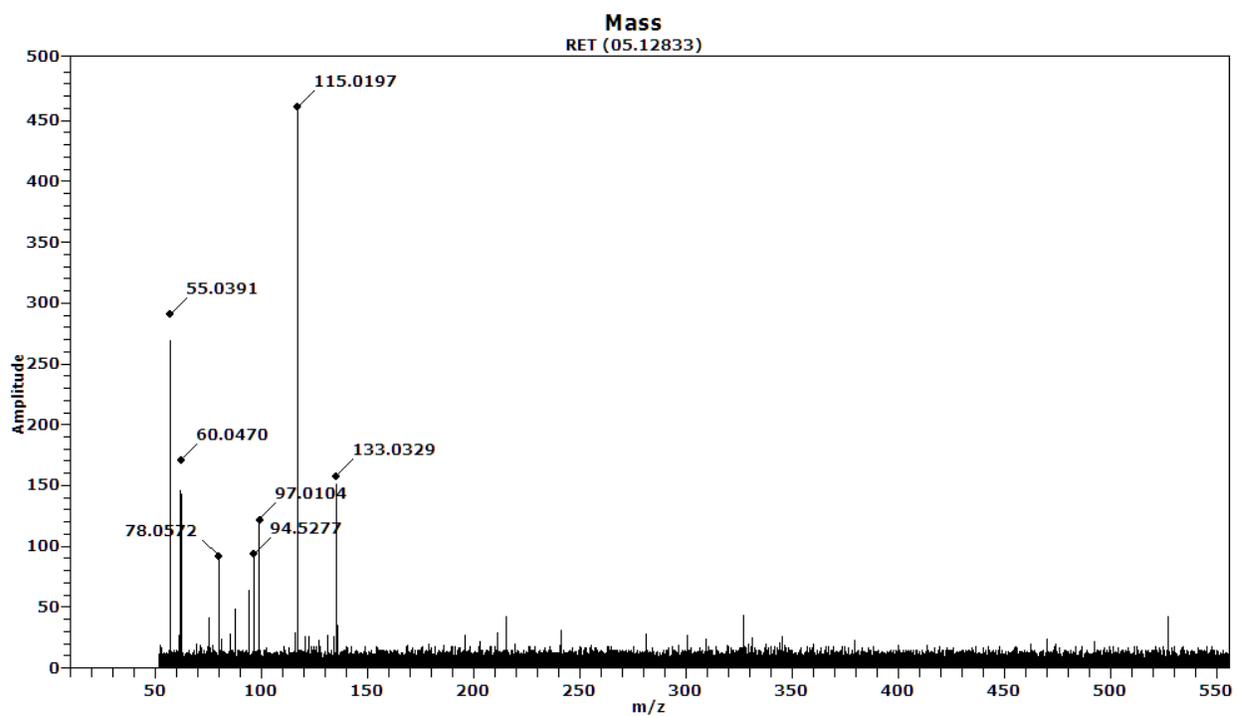


Ilustración 3: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.29.

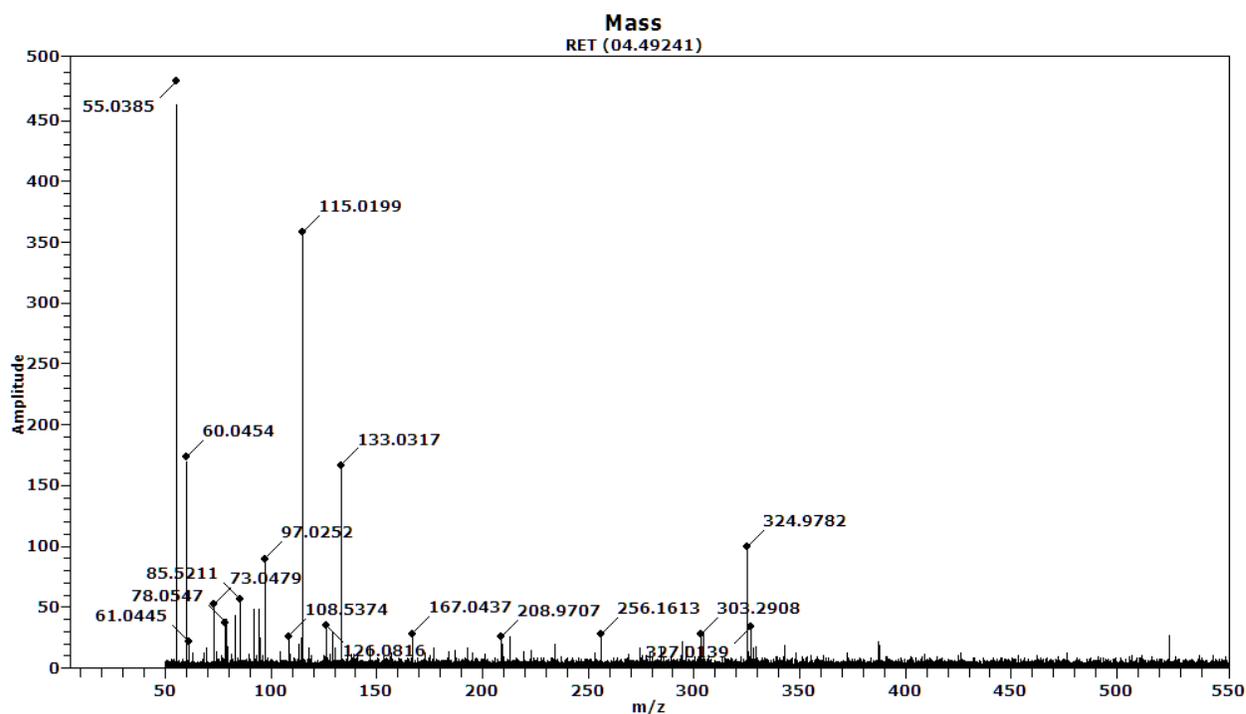


Ilustración 4: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.31.

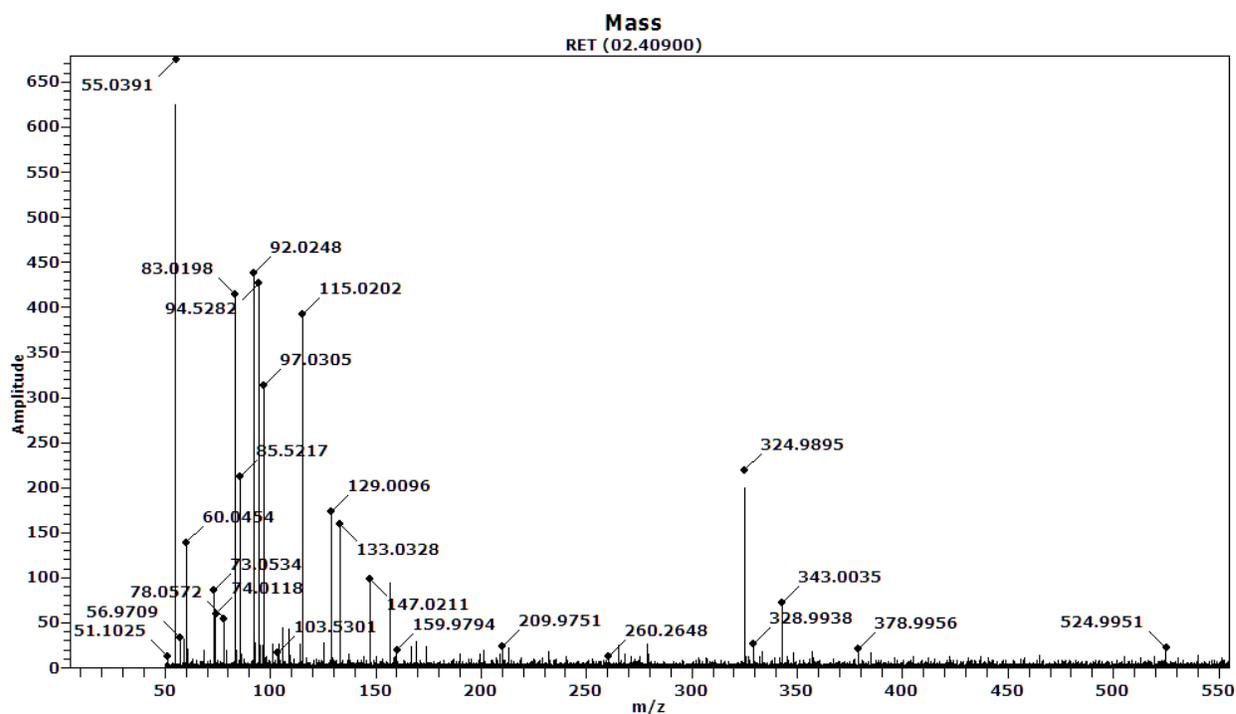


Ilustración 5: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.47.

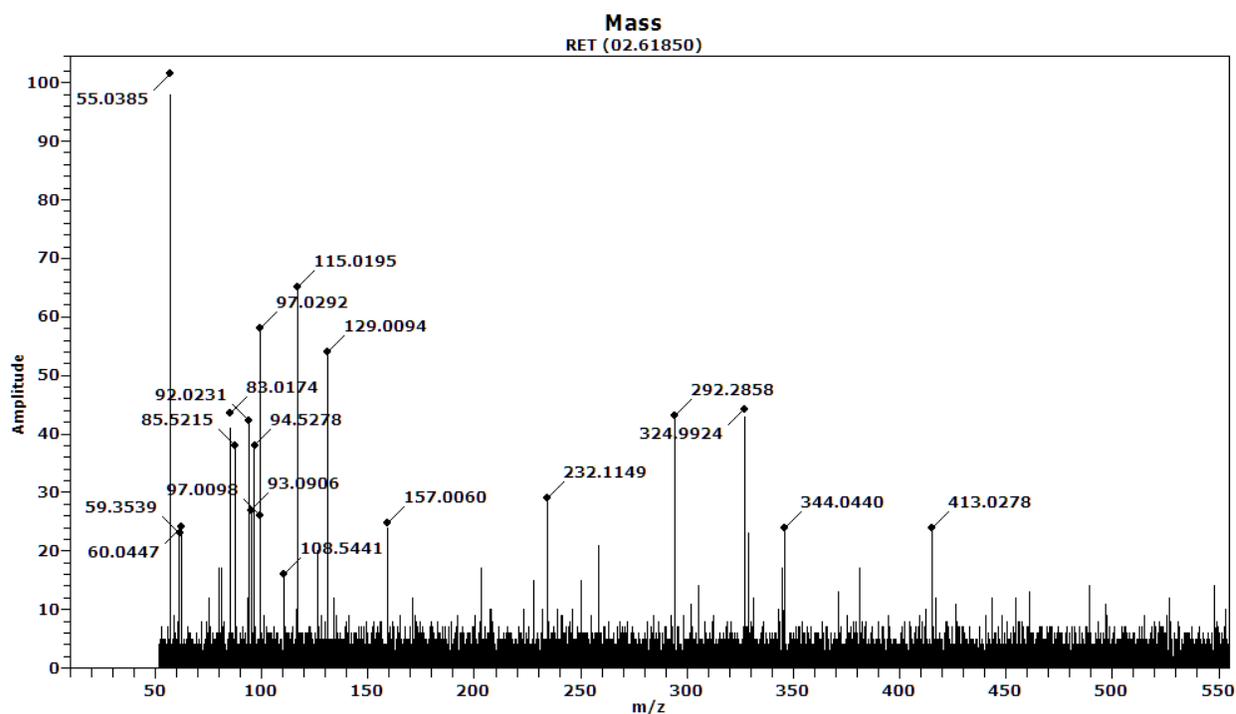


Ilustración 6: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 6.43.

B.2 Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,004M

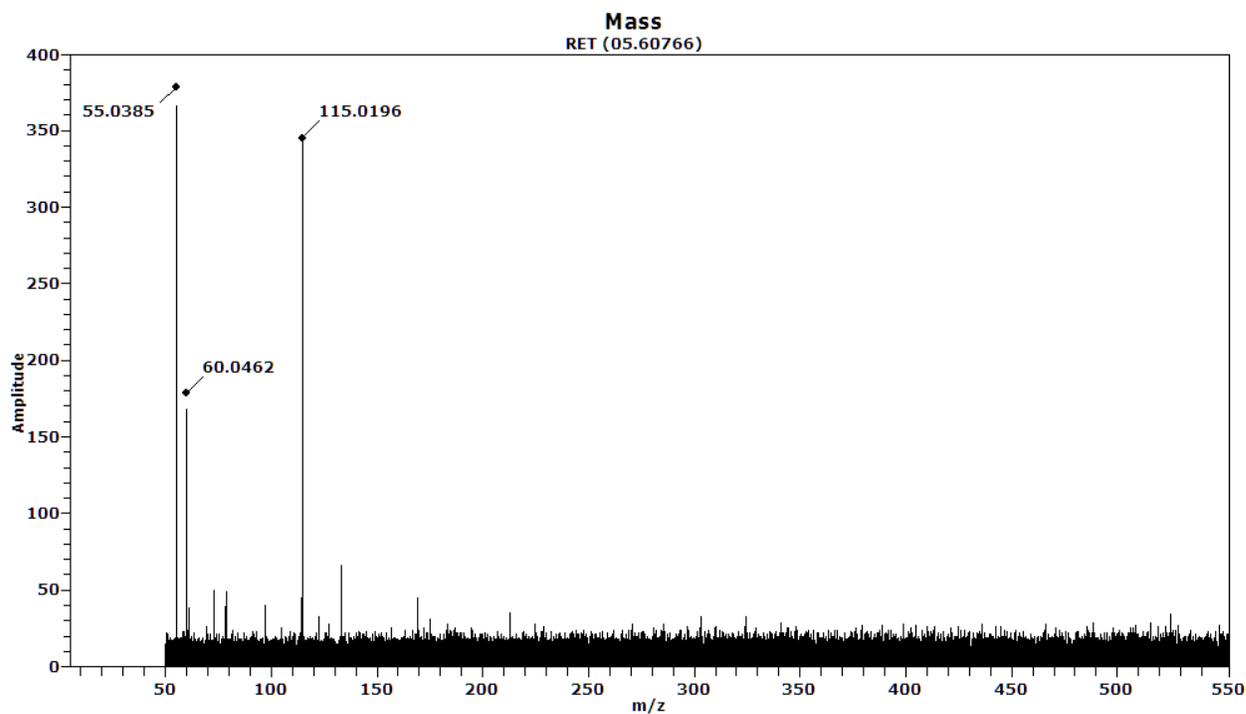


Ilustración 7: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 3.68.

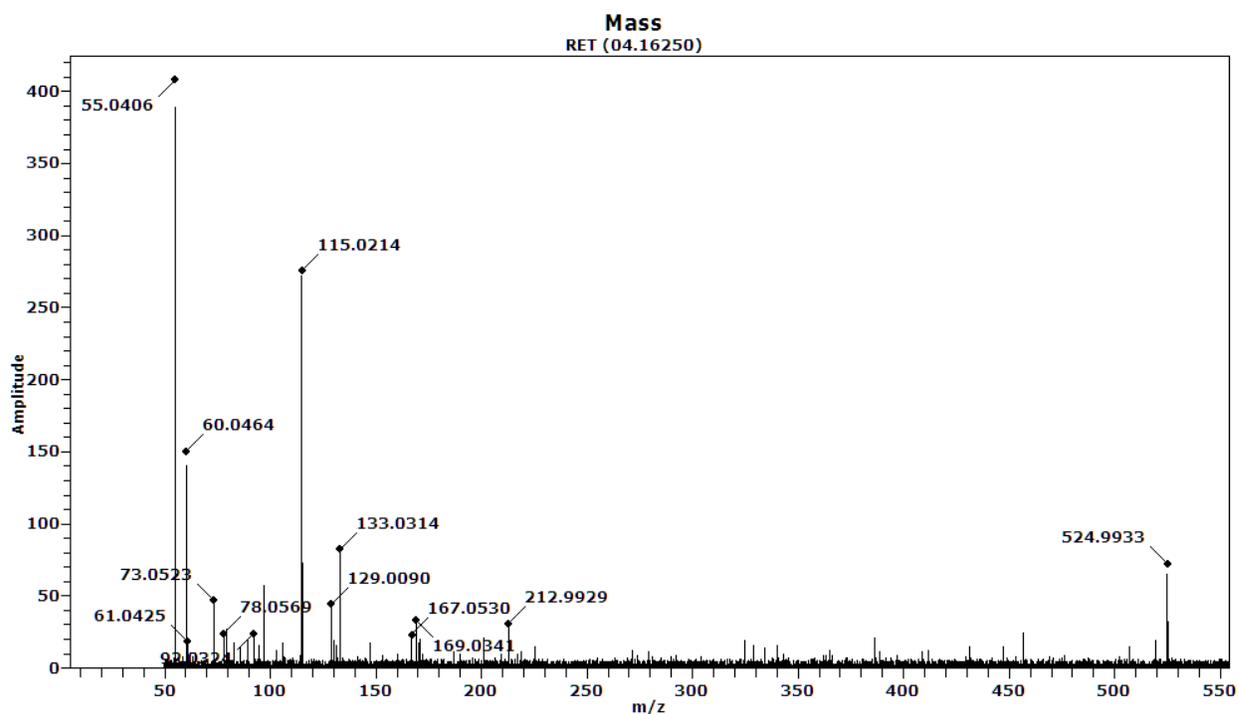


Ilustración 8: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.05.

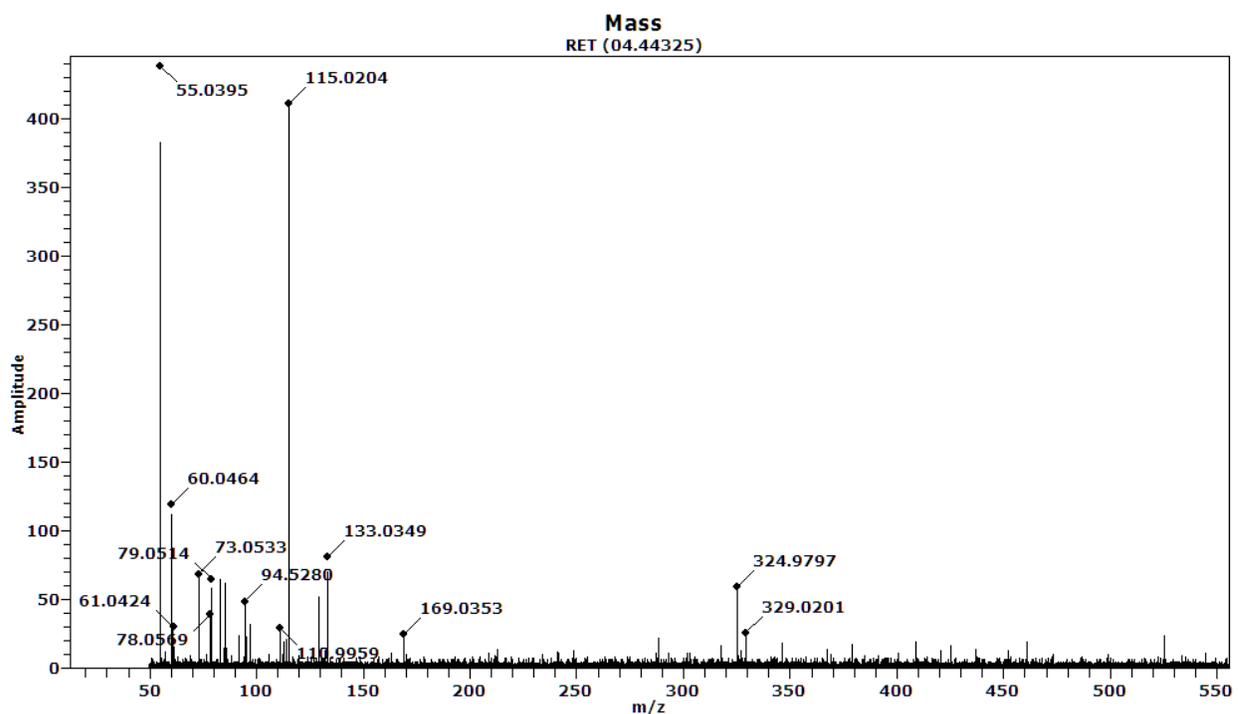


Ilustración 9: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.18.

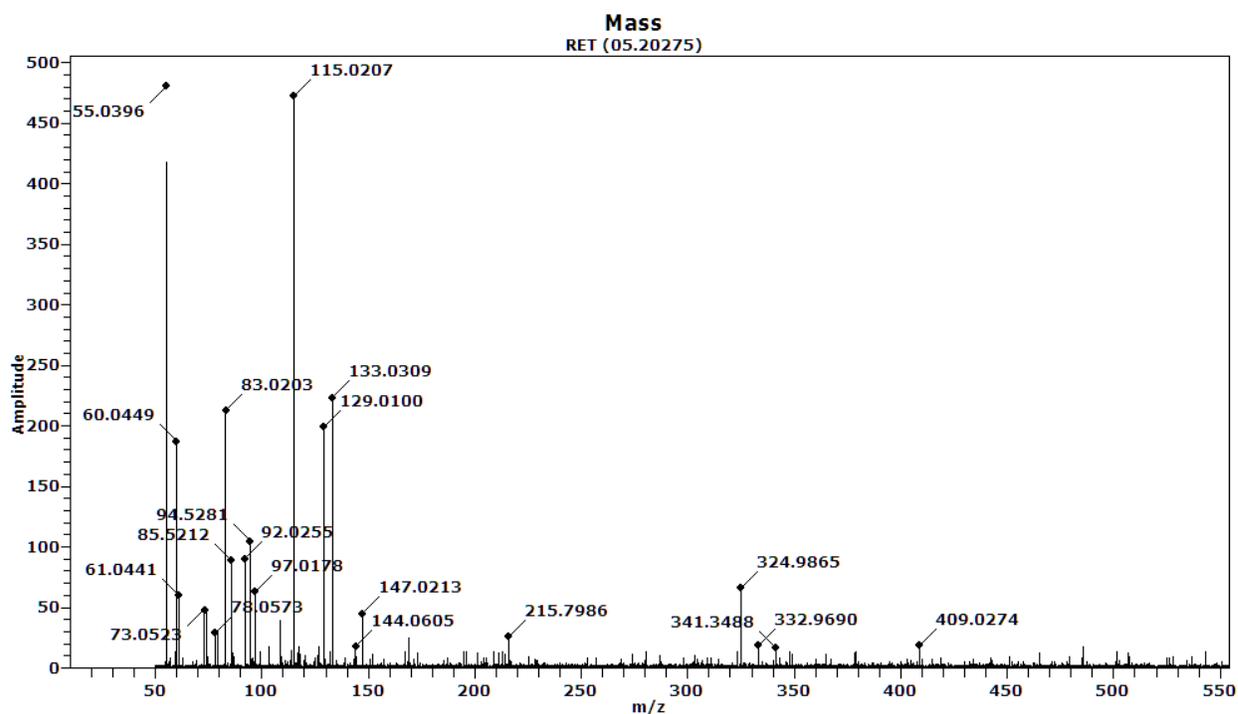


Ilustración 10: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.23.

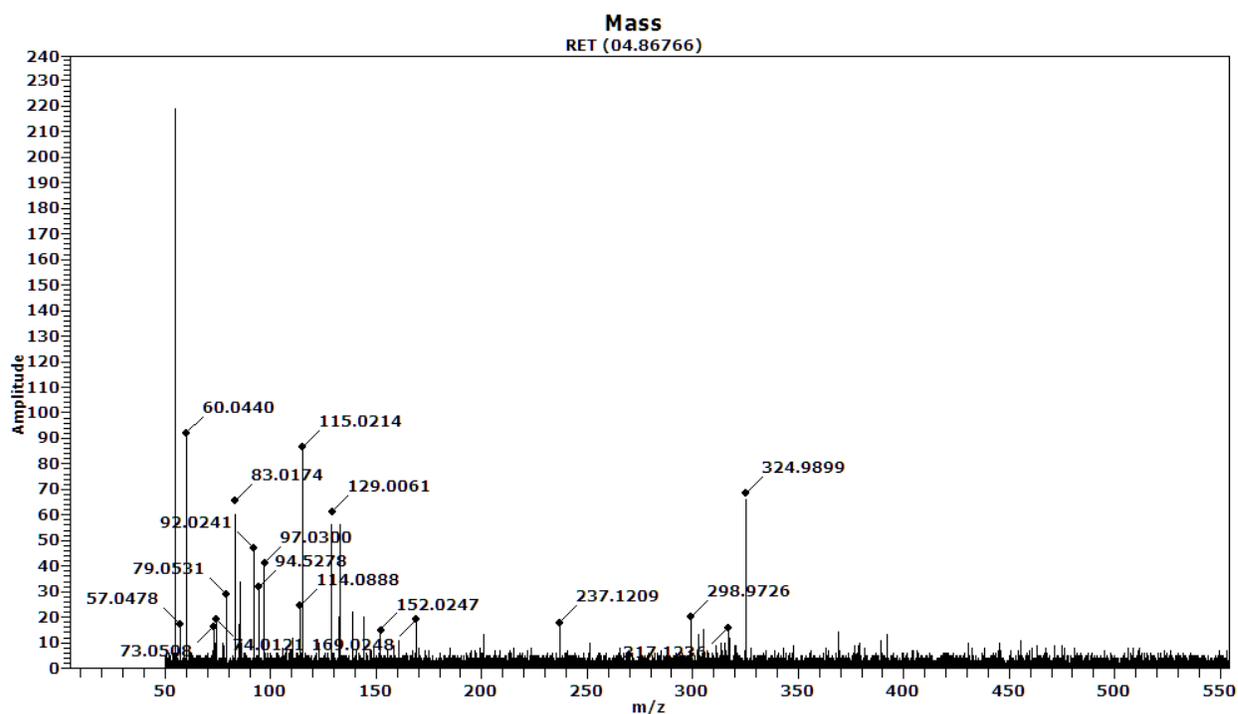


Ilustración 11: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.38.

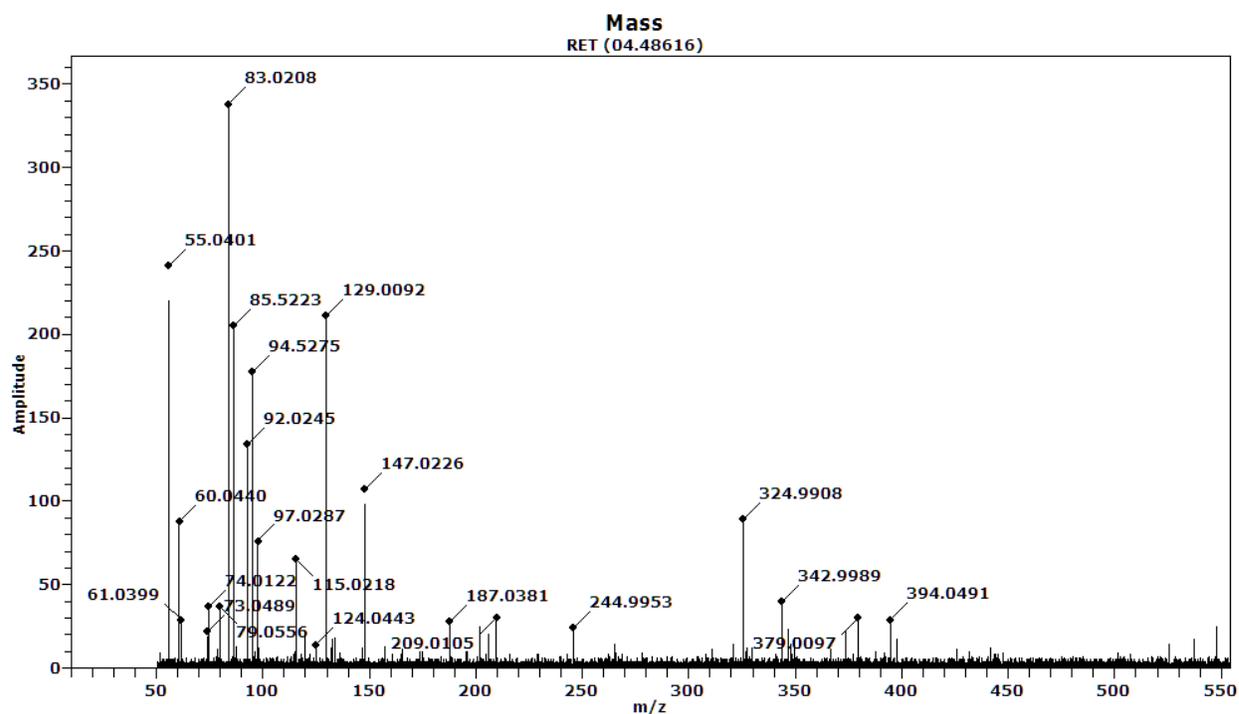


Ilustración 12: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 6.15.

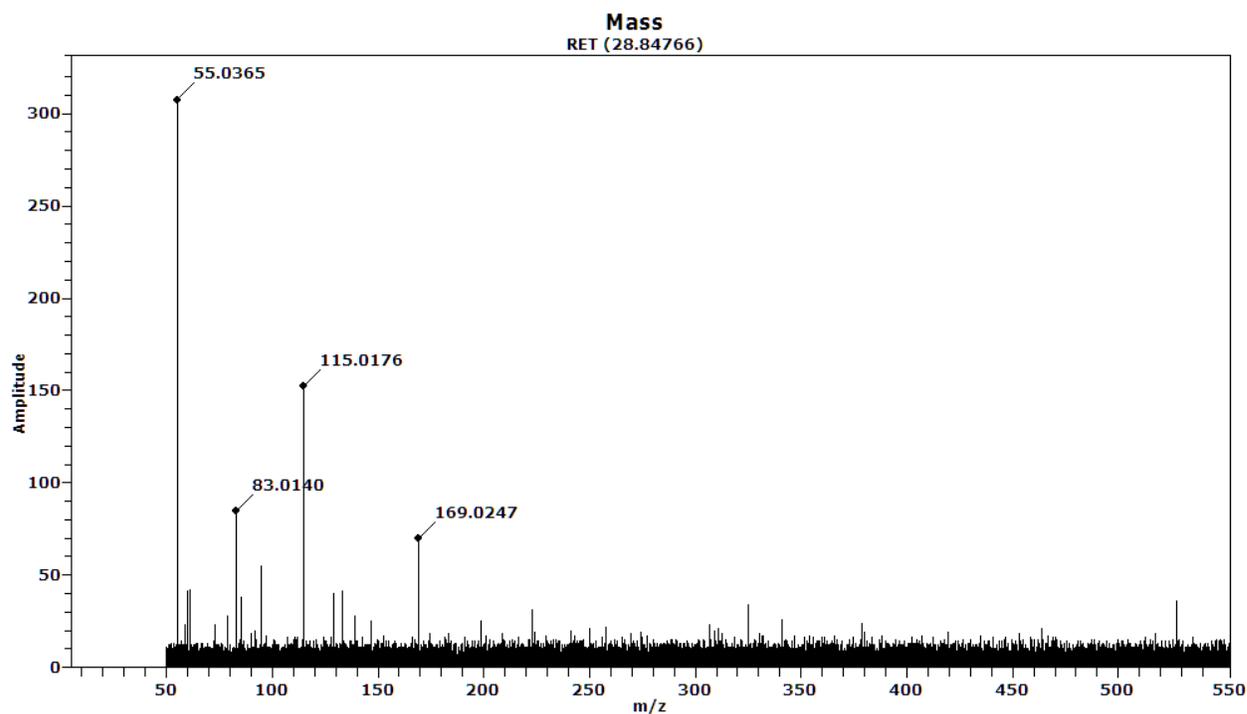


Ilustración 13: Espectro de limpieza generado después de la muestra segunda de pH 3.68.

B.3 Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,008M

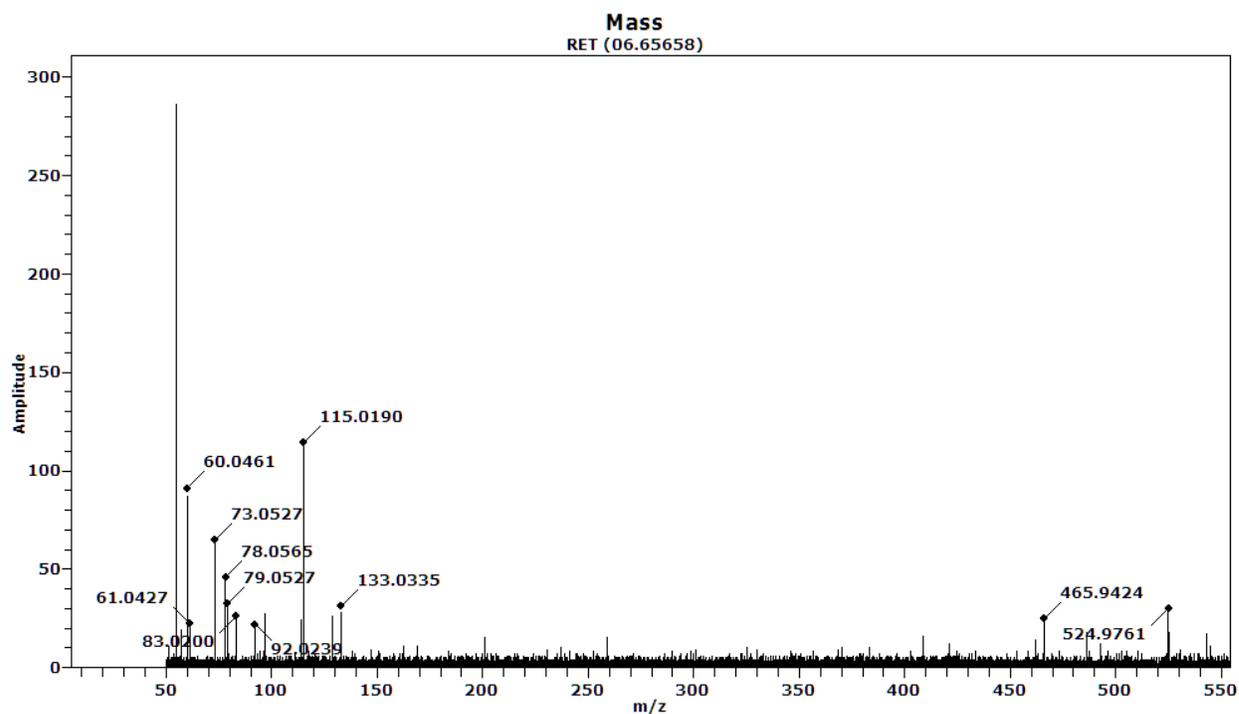


Ilustración 14: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 3.54.

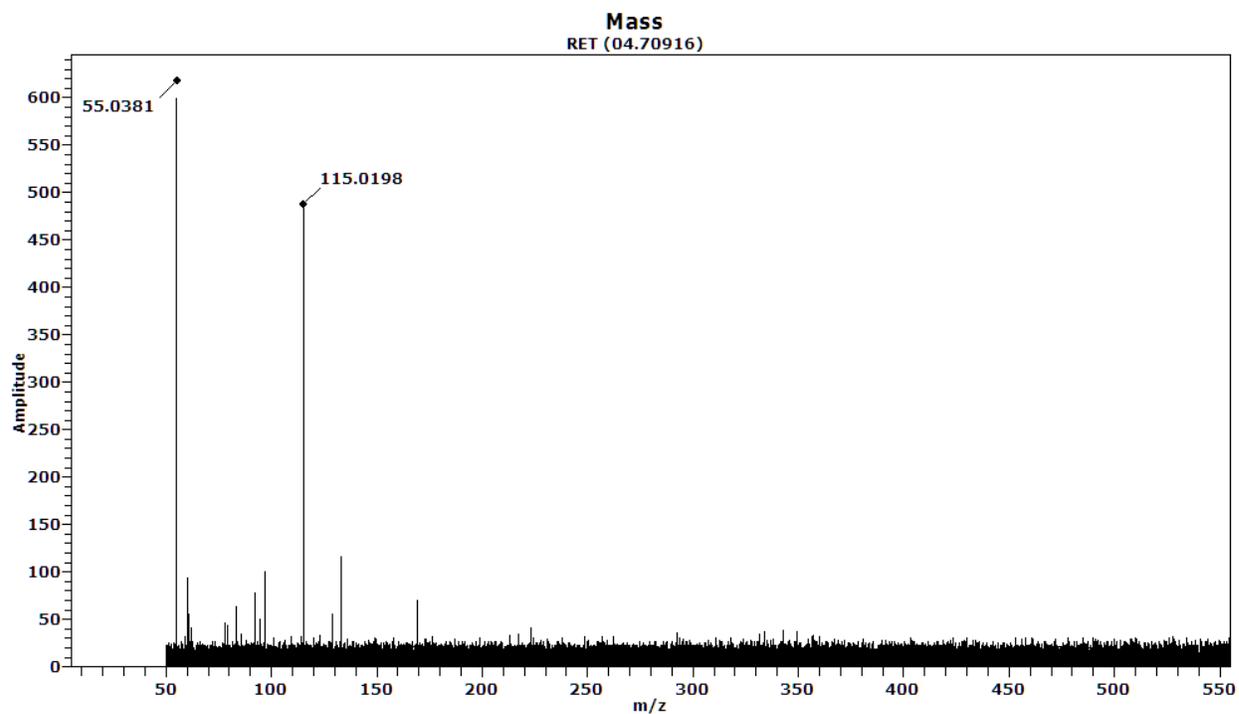


Ilustración 15: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 3.92.

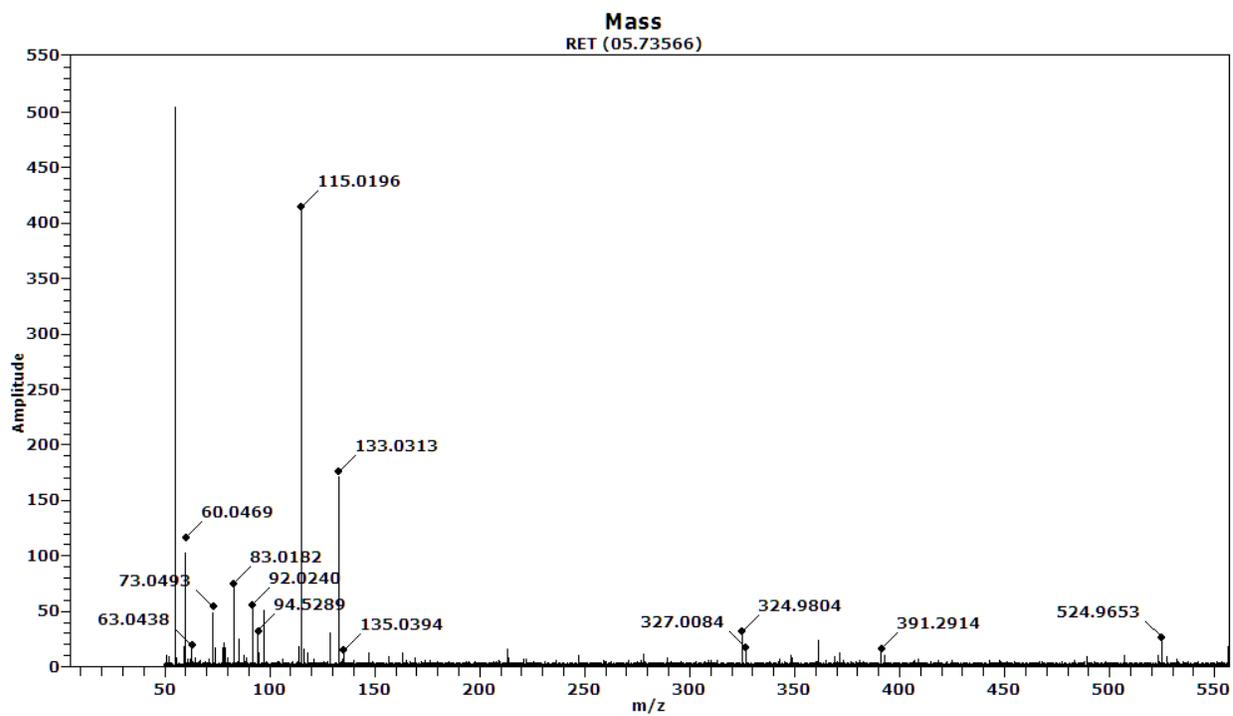


Ilustración 16: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.04.

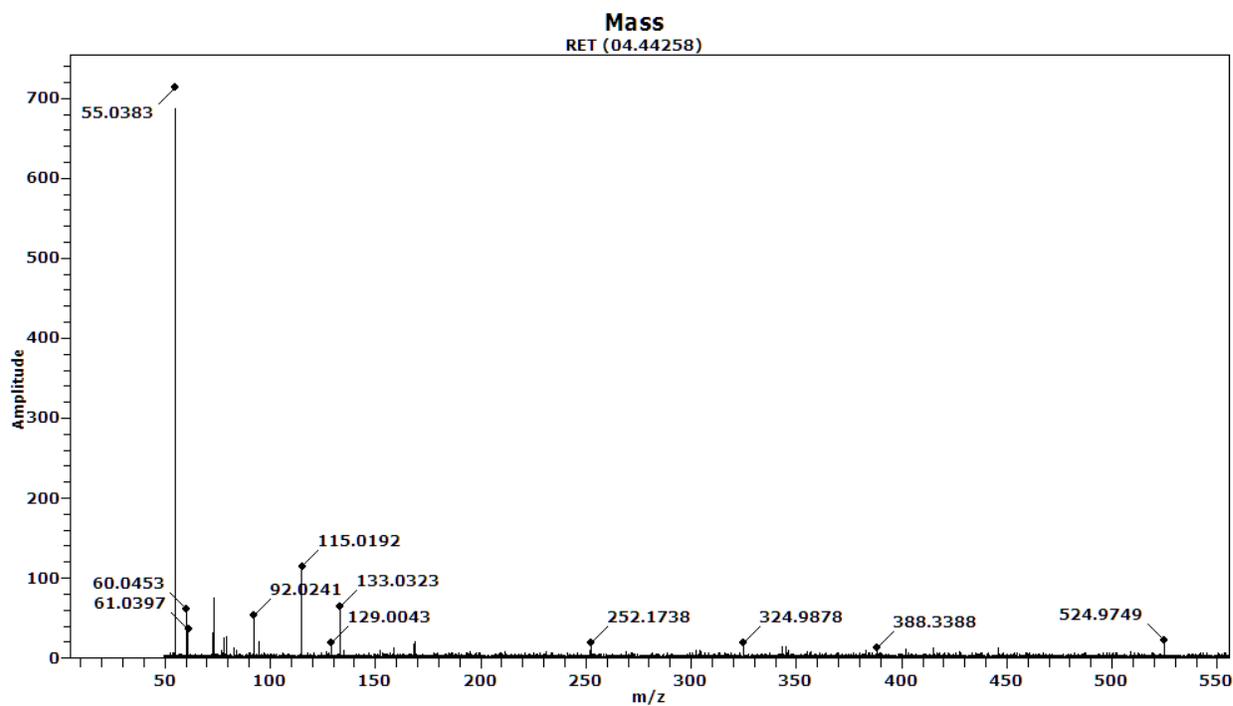


Ilustración 17: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.10.

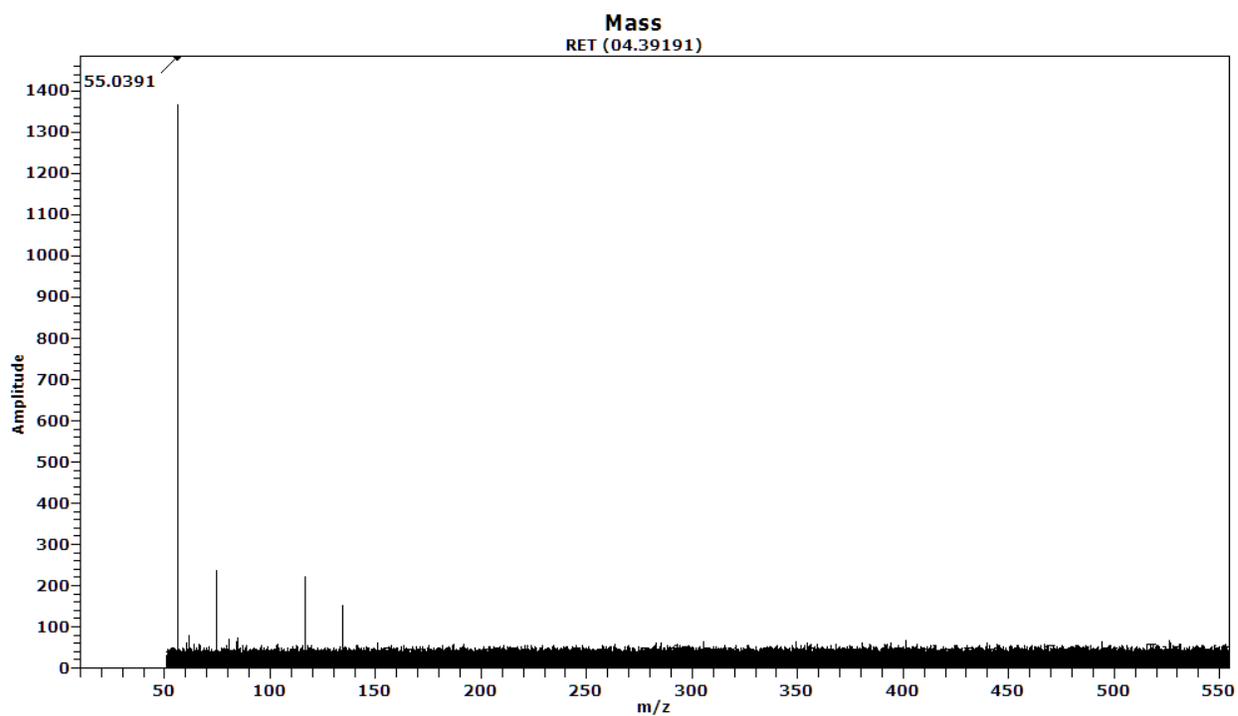


Ilustración 18: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.15.

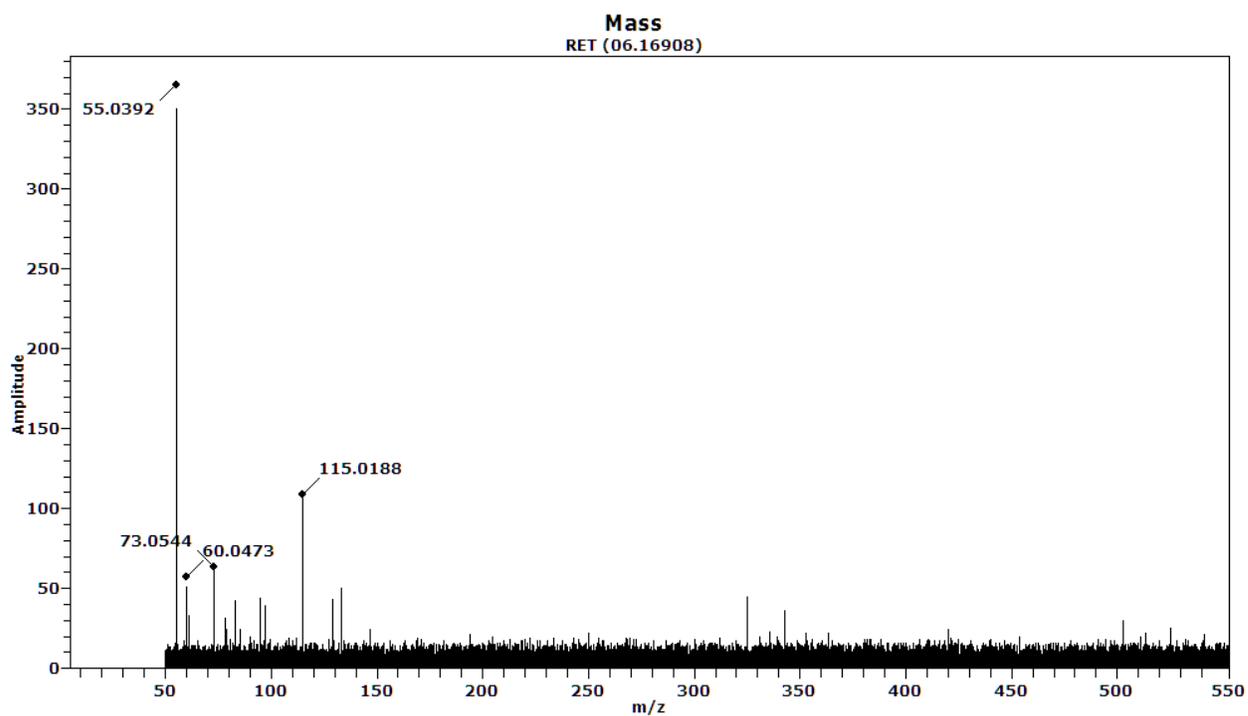


Ilustración 19: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.28.

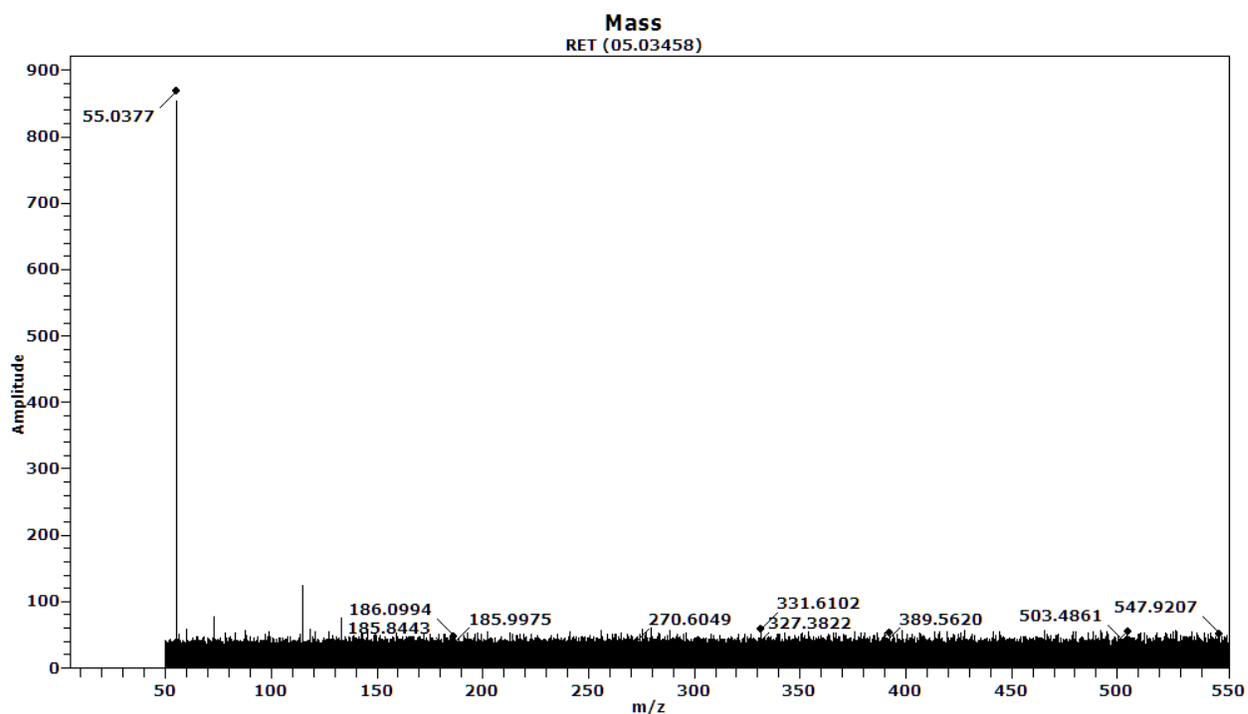


Ilustración 20: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.71.

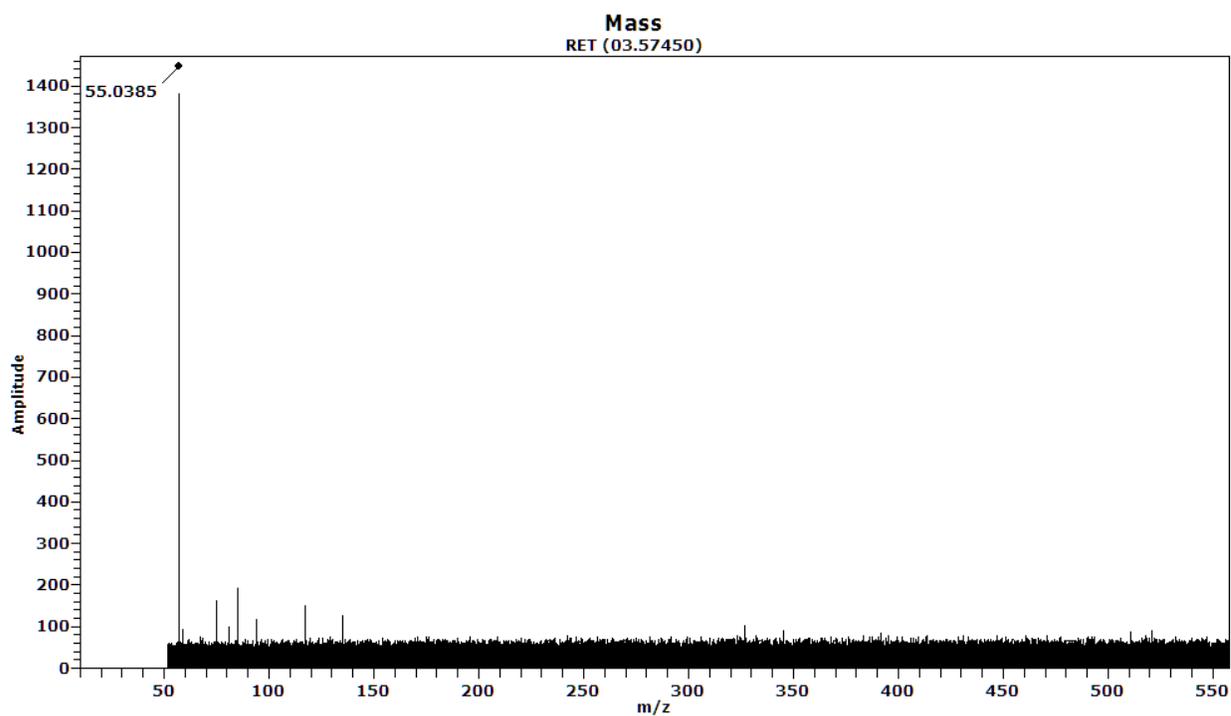


Ilustración 21: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 6.53.

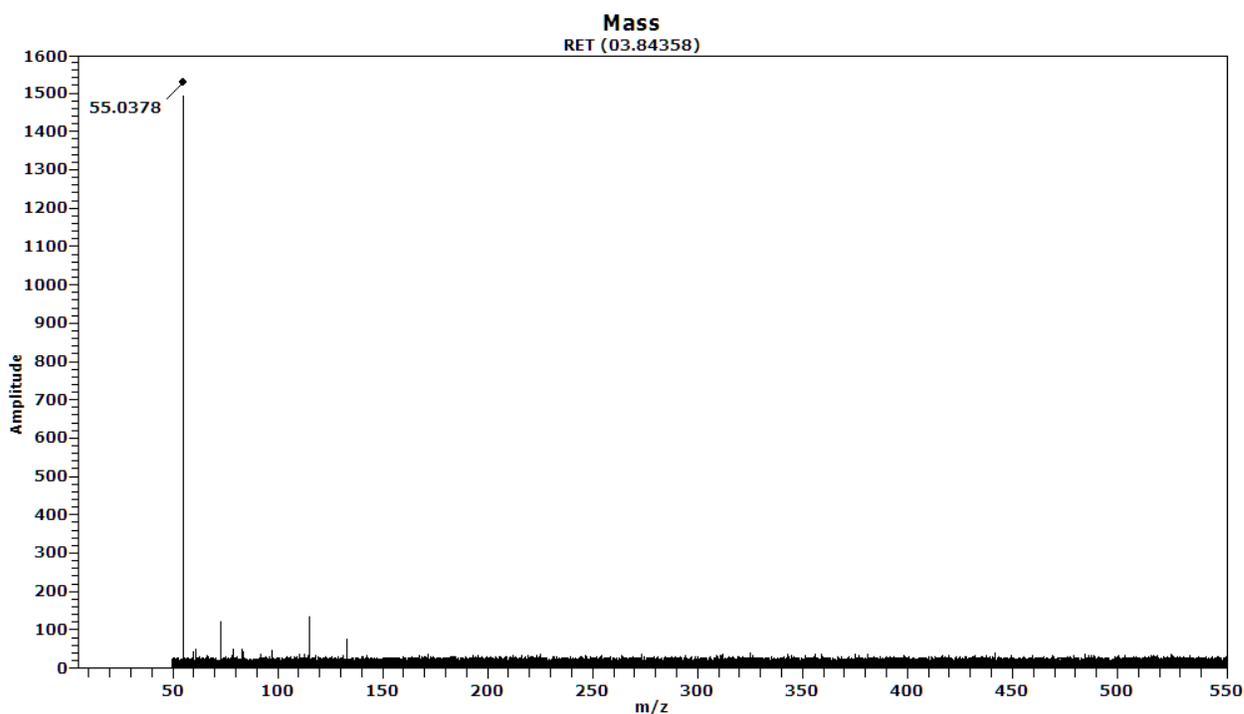


Ilustración 22: Espectro de limpieza generado después de la segunda muestra de pH 3.54.

B.4 Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,02M

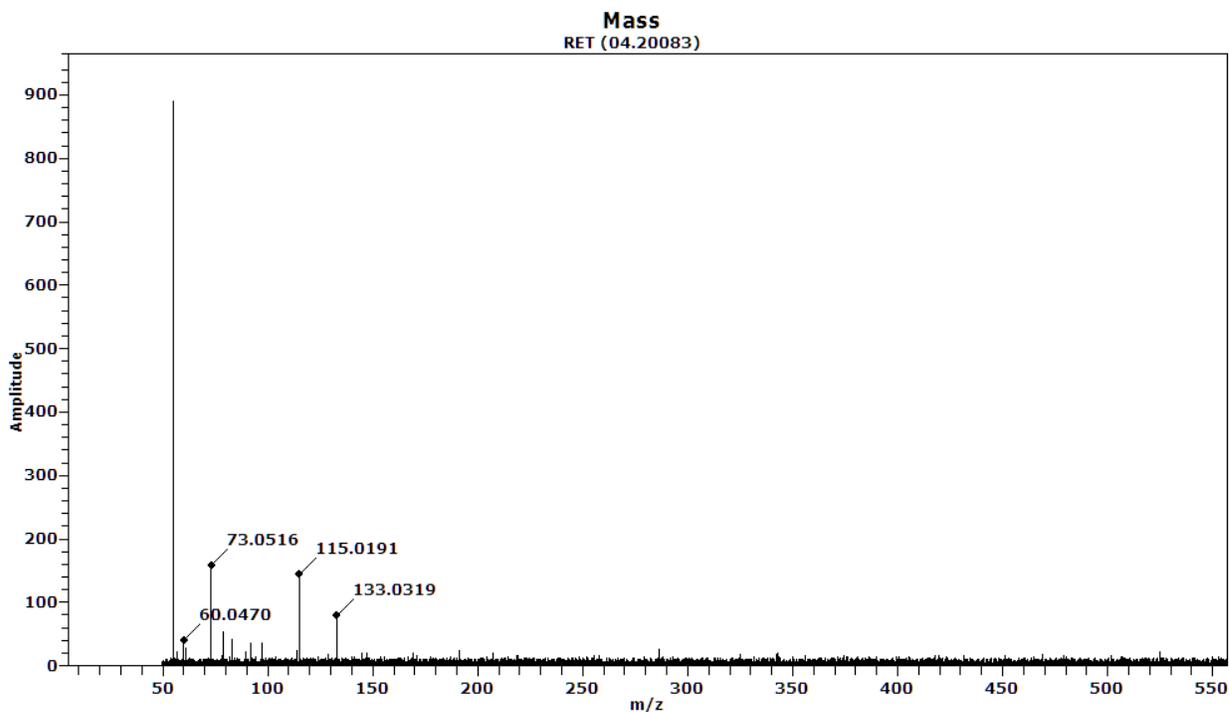


Ilustración 23: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 3.30.

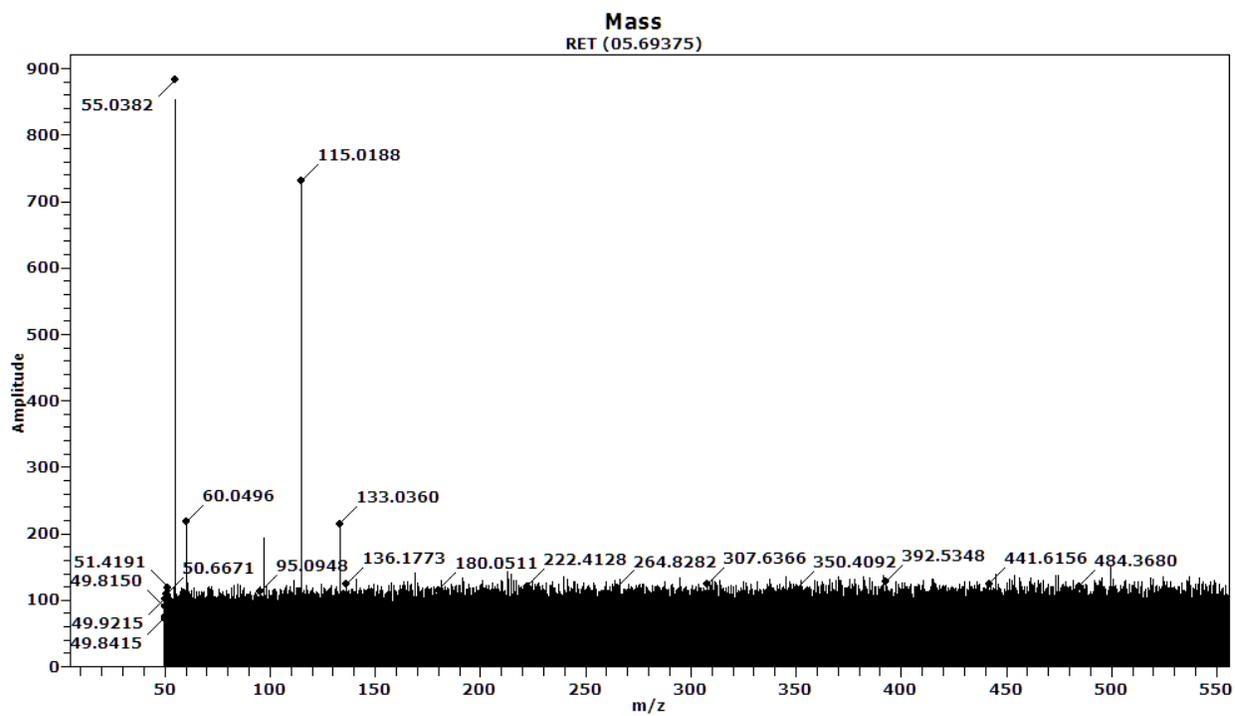


Ilustración 24: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 3.74.

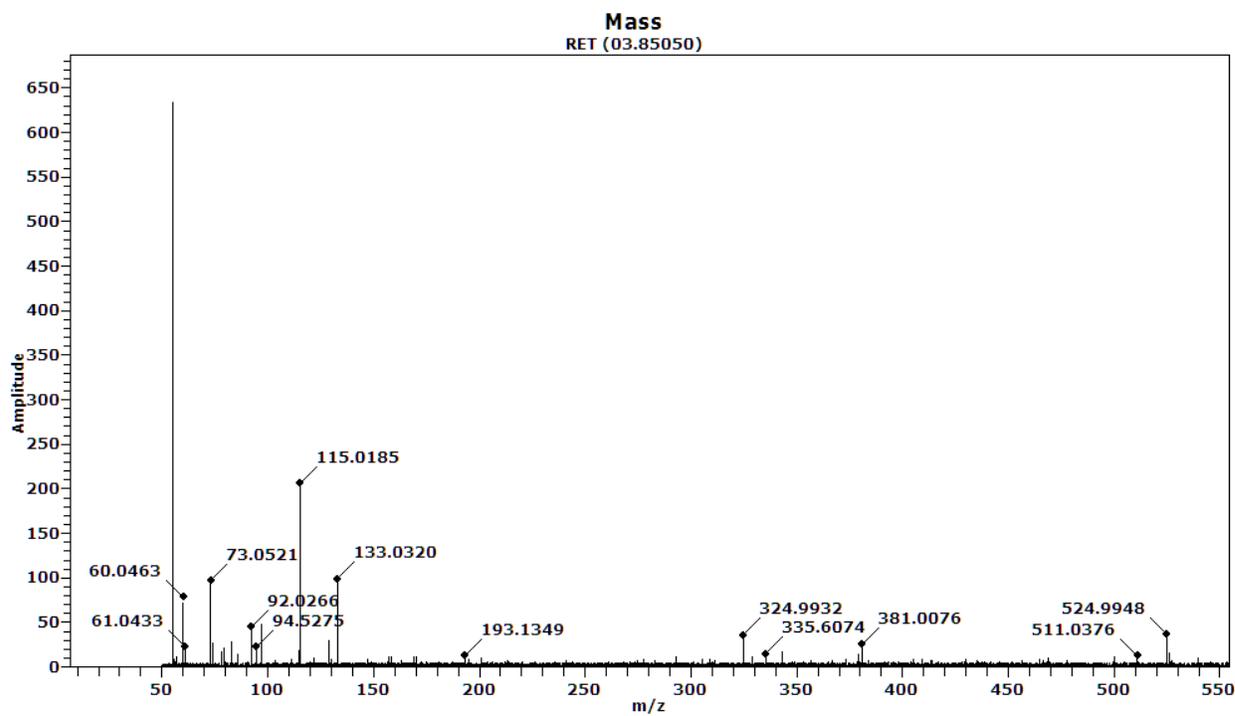


Ilustración 25: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 3.87.

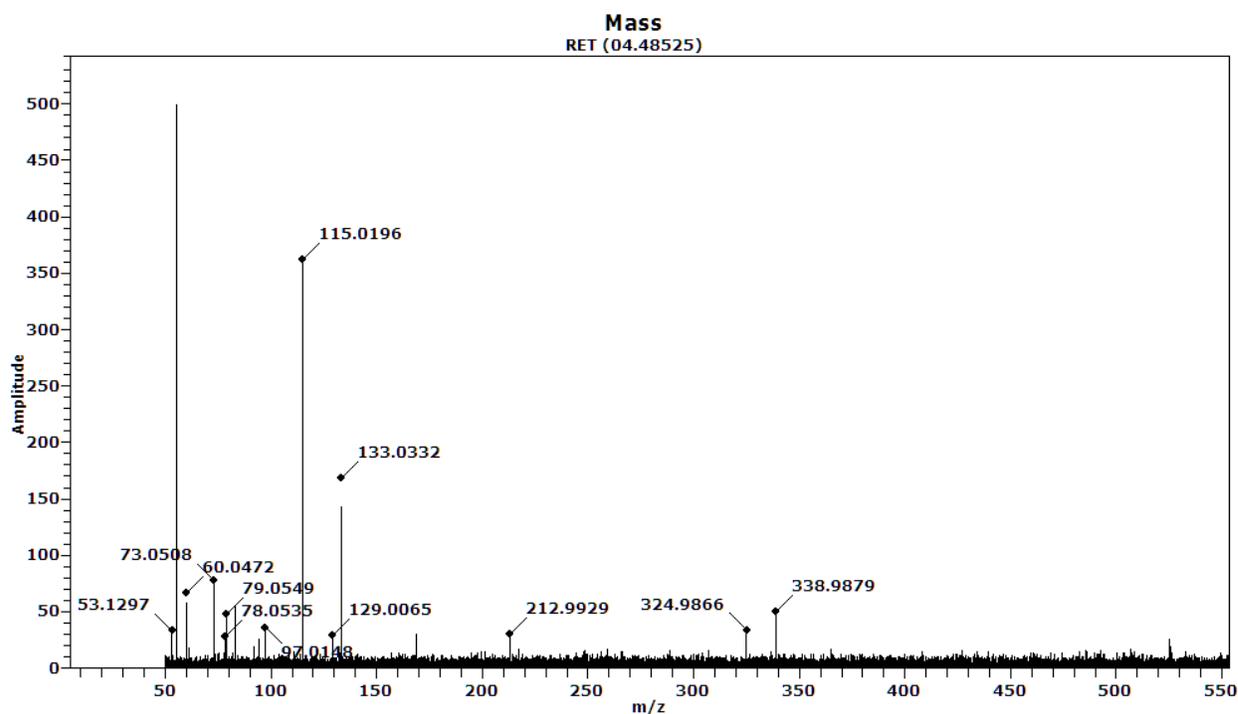


Ilustración 26: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 3.94.

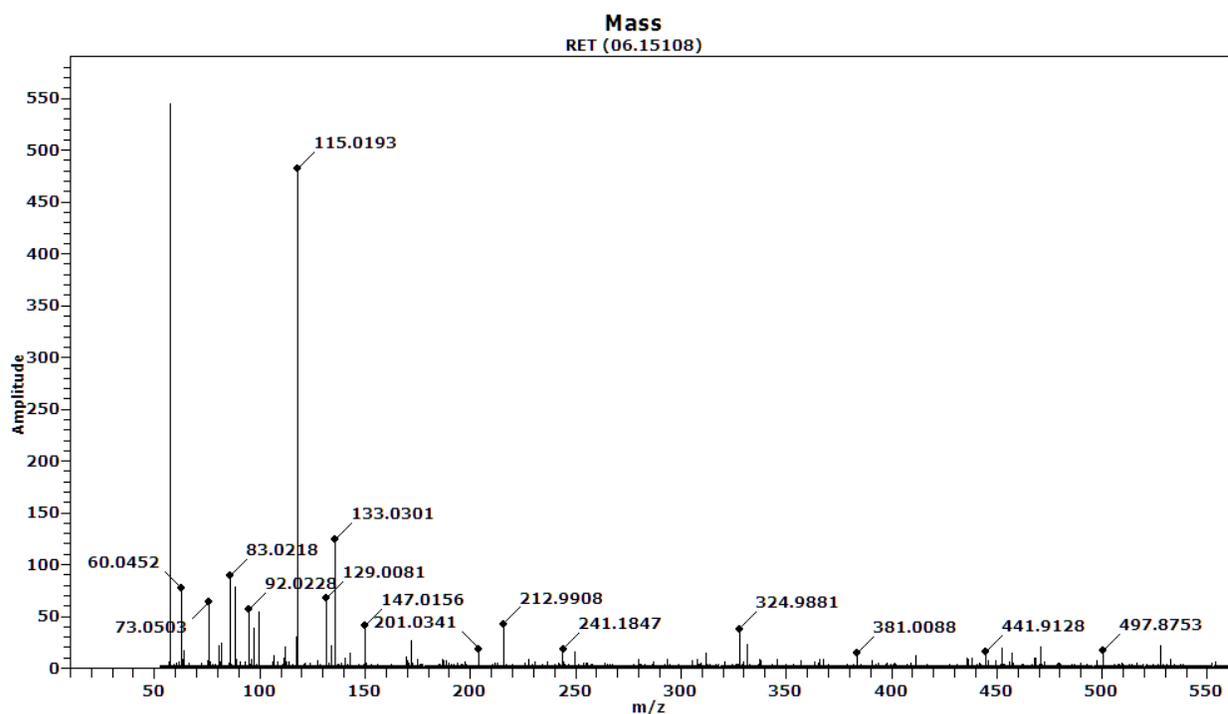


Ilustración 27: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 3.98.

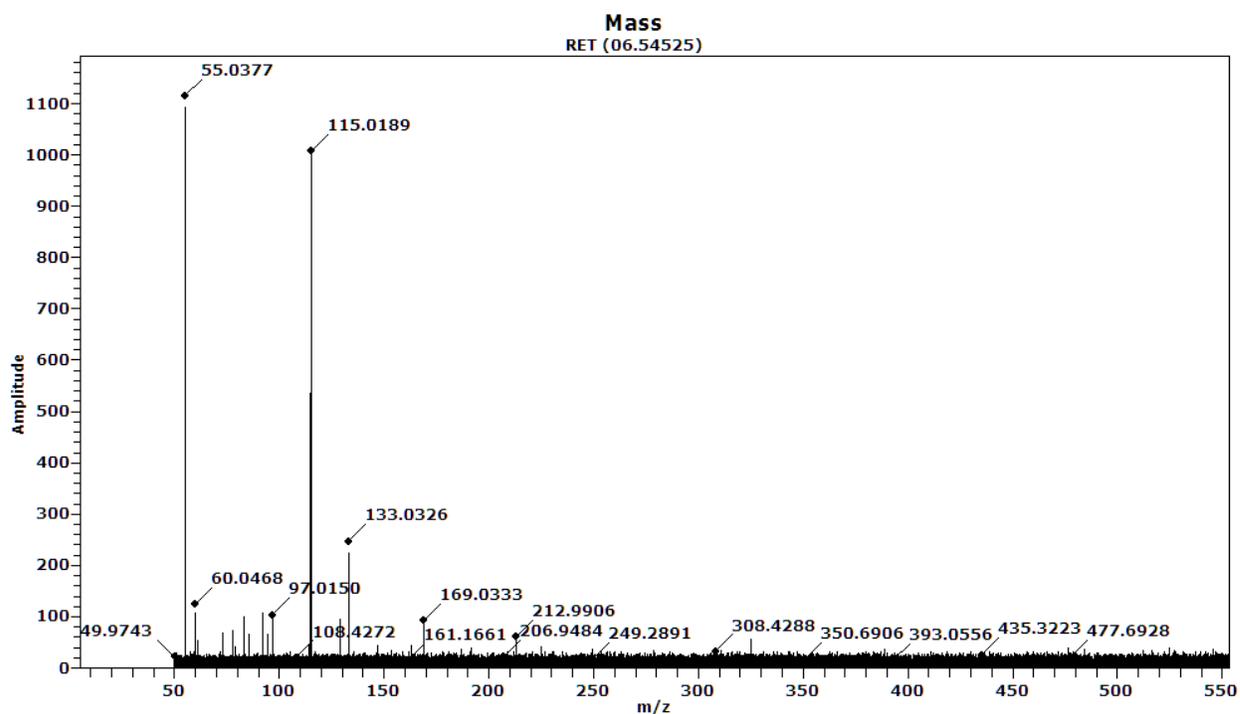


Ilustración 28: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.07.

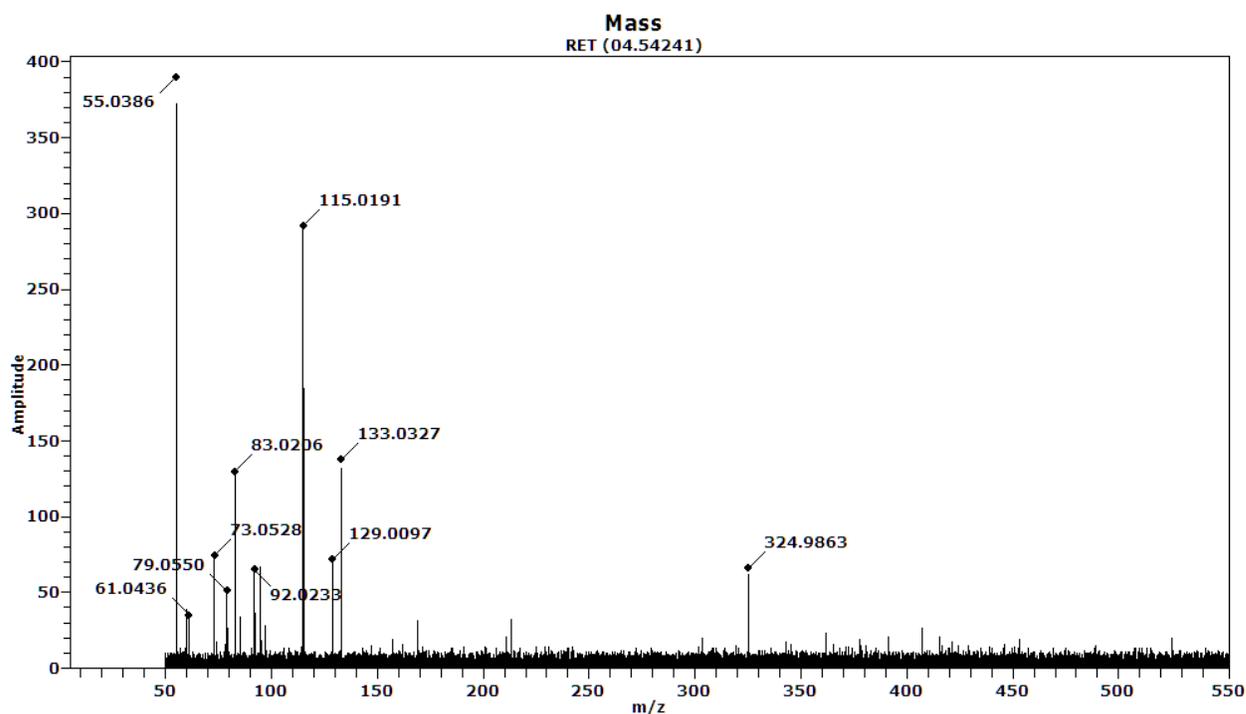


Ilustración 29: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.18.

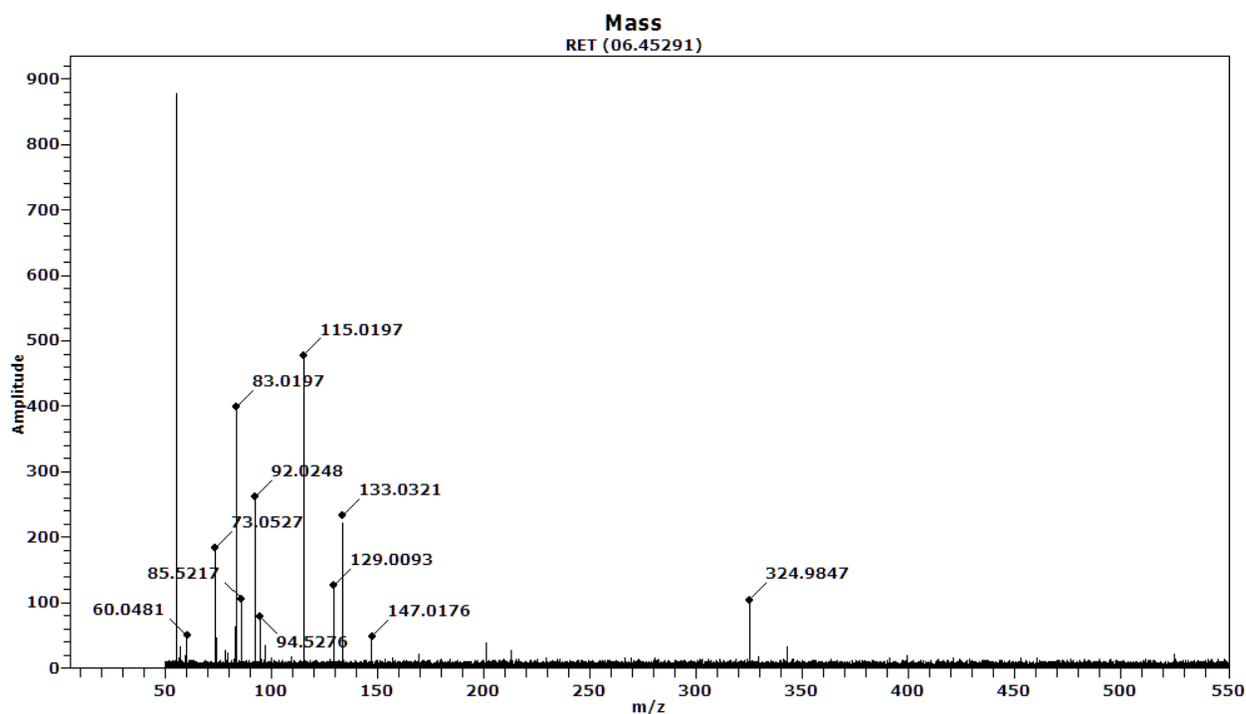


Ilustración 30: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.34.

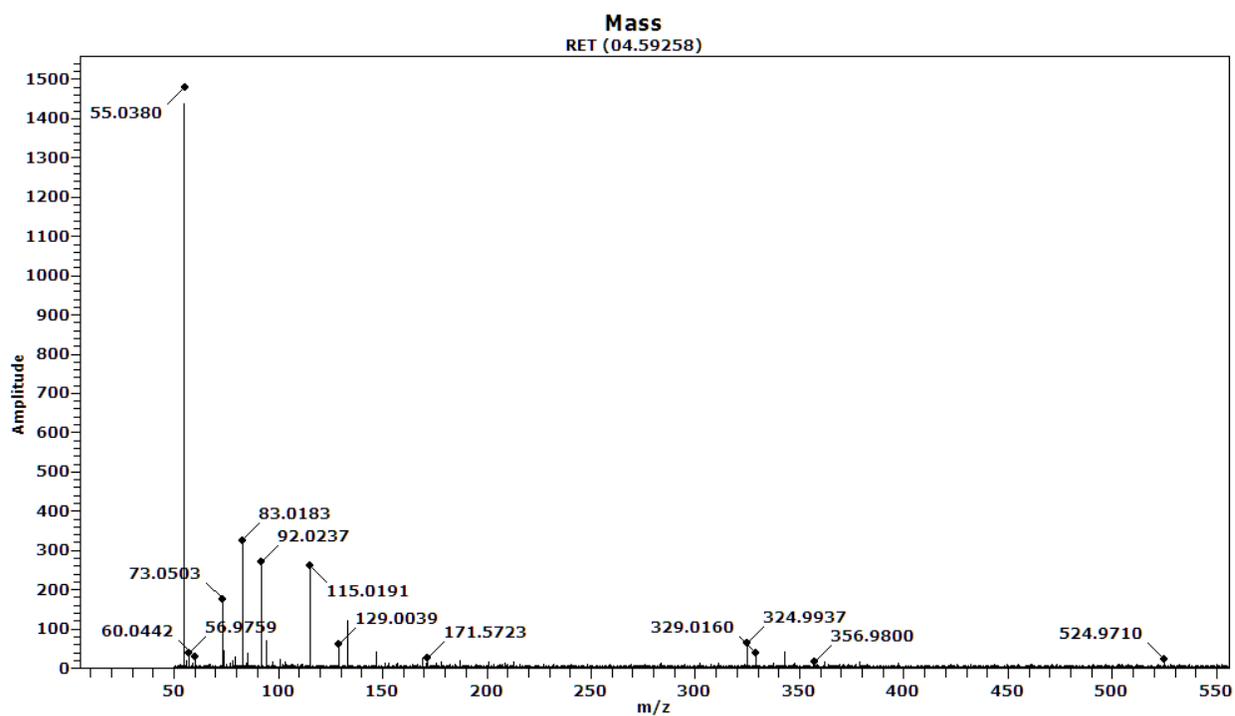


Ilustración 31: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 4.57.

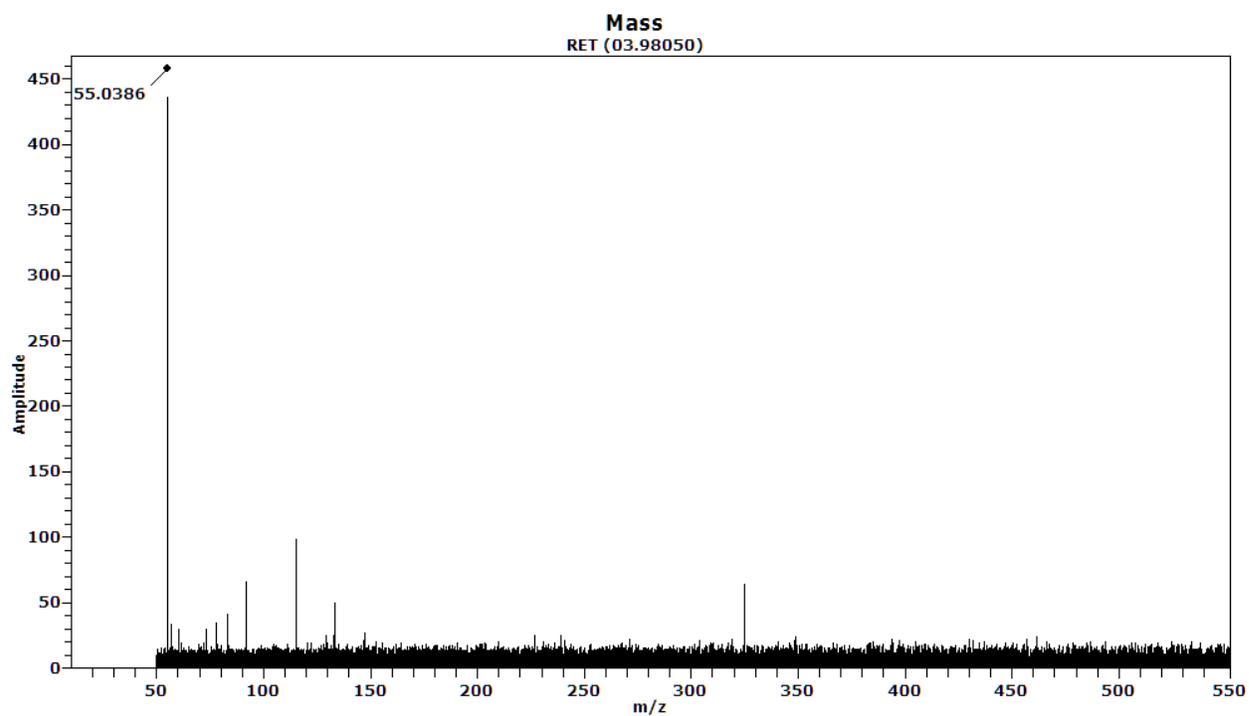


Ilustración 32: Espectro de limpieza generado después de la muestra de pH 6.03.

Anexo C: Fotografías

A continuación, se presenta la secuencia fotográfica de cada ensayo, cada imagen se encuentra registrada en las tablas de resumen de las secciones 4.x.1, igualmente es posible apreciar en cada una el pH al cual fue tomada y de manera adicional la temperatura, la cual simplemente corresponde a la temperatura ambiente del laboratorio, establecida en torno a los 21,5 °C.

A partir de estas fotografías se determinó el momento en el cual comenzaba a apreciarse la presencia de material precipitado al interior de las soluciones.

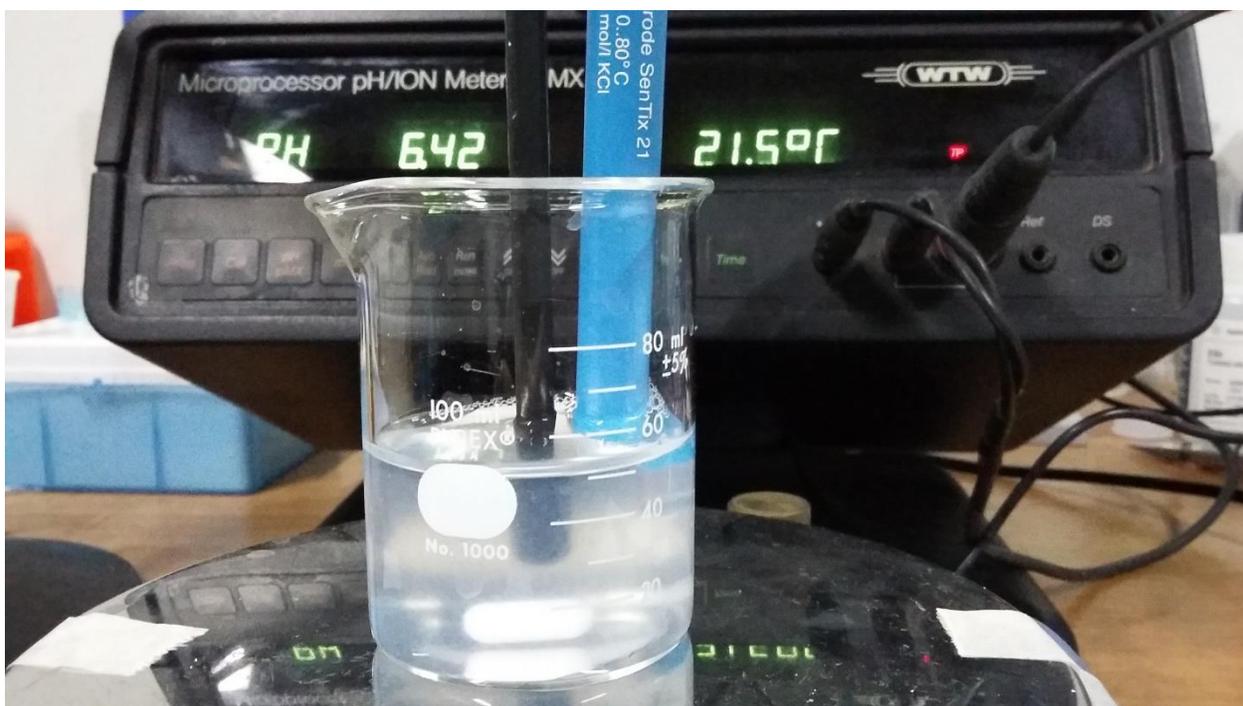
También es posible realizar una comparación visual de la cantidad de material precipitado durante cada ensayo contrastando el color y la turbidez de la solución resultante de cada experimento.

C.1 Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,002M



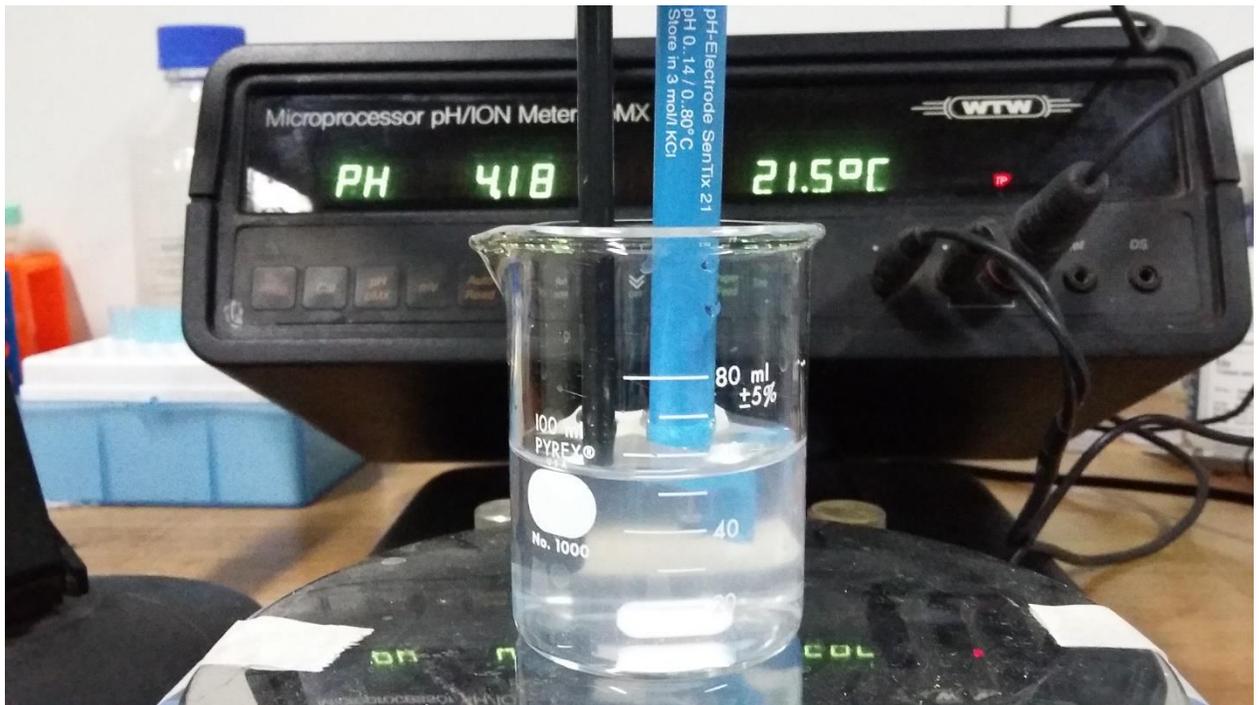






C.2 Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,004M







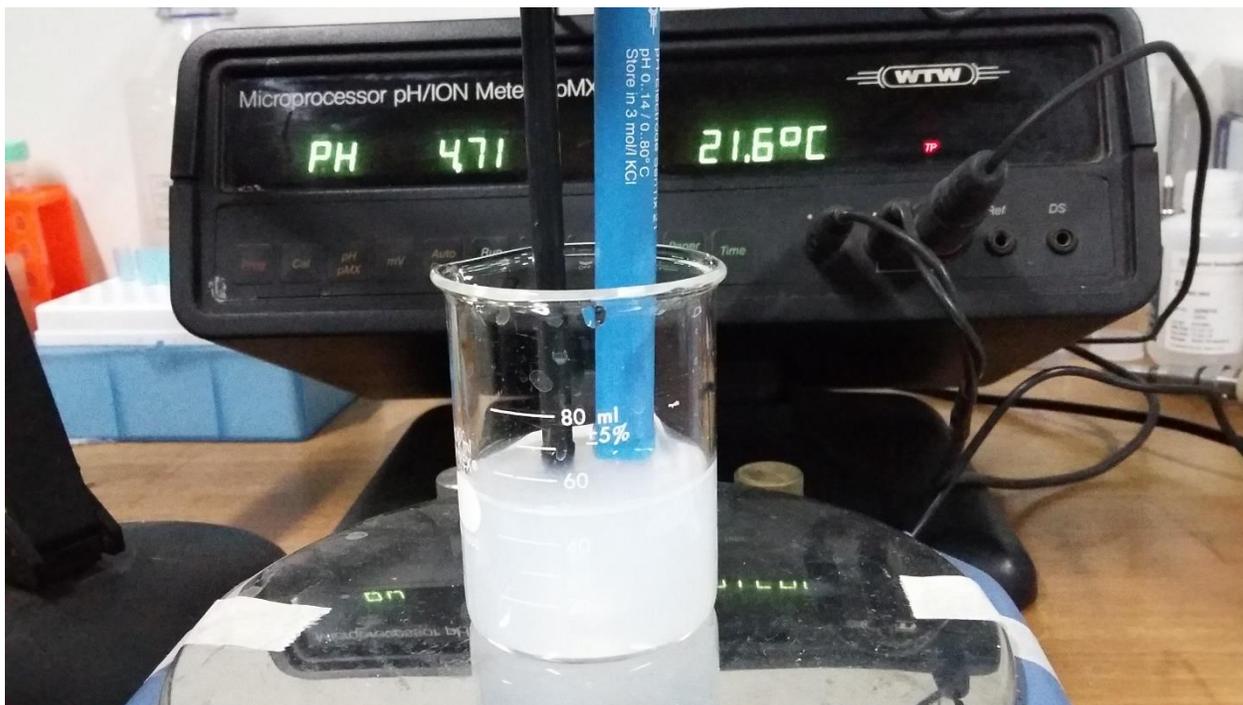


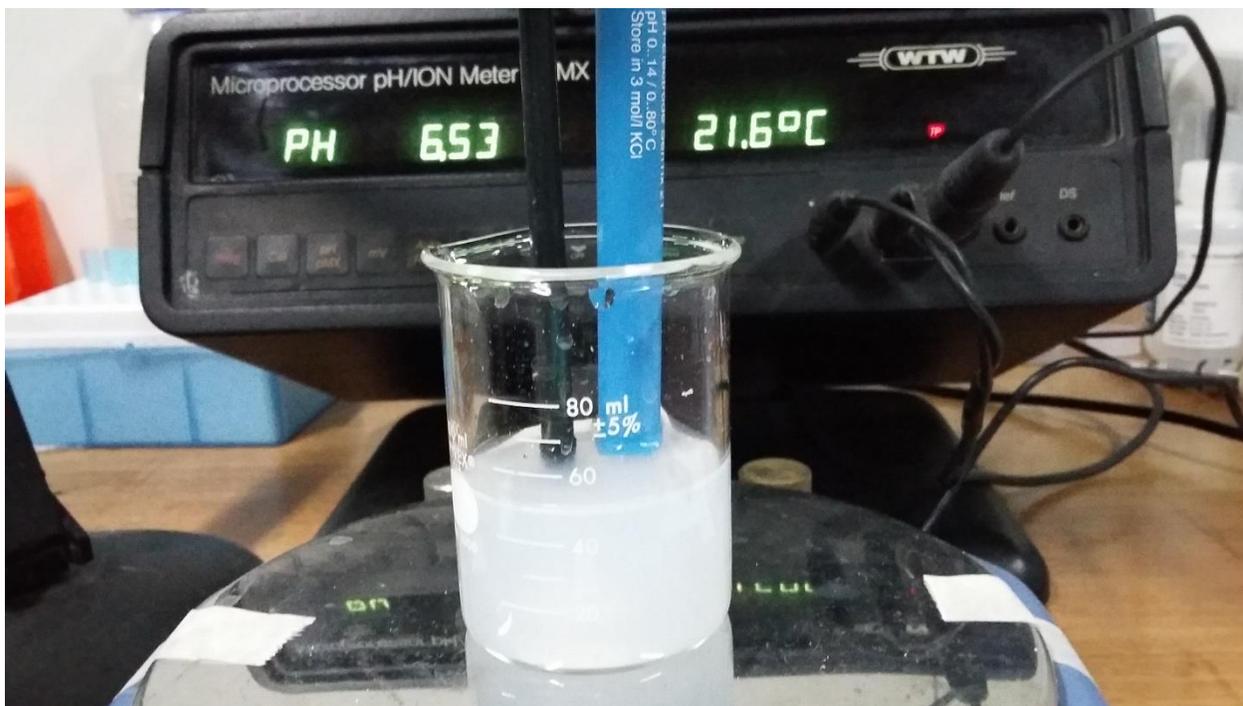
C.3 *Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,008M*











C.4 *Ensayo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0,02M*













Anexo D: Experimentos previos

Previo a la realización de los ensayos analizados durante este trabajo, se desarrollaron una serie de experimentos previos, los cuales sirvieron como modo de prueba para testear el comportamiento del espectrómetro de masas frente a muestras inorgánicas así como para calibrar y probar distintos ajustes del equipo.

Cada uno de los ensayos se encuentra rotulado por la fecha en que fue realizado y se detallan las principales acciones realizadas, materiales ocupados, espectros generados y parámetros utilizados, entre otros.

Todos estos datos se extrajeron de la bitácora de trabajo de Dra. Mercedes Becerra-Herrera quien realizó todos estos experimentos en dependencias de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile.

D.1 Ensayo 21.07.2015

Inicio de análisis con muestras de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{III})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

El trabajo se realiza en modo Positivo con el tuning 10kV Pos Pulse M&M 21-07-15. Las pruebas son realizadas con la sonda por el lado derecho de la fuente ESI.

Se obtienen un total de 15 espectros, los cuales abarcan calibración, muestras de interés y limpiezas del equipo.

- **Espectro 1:** Se observan los calibrantes disueltos en Acetonitrilo y se procede con la calibración el equipo. La cual resulta con errores en el tercer decimal (0.003 aprox.).
- **Espectro 2:** Se realiza limpieza con agua Mili-Q. Solo se observa ruido por lo que la sonda no lleva ningún contaminante que pueda interferir en la medida.
- **Espectro 3:** Muestra de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ analizada en las mismas condiciones anteriores. La disolución ha sido preparada disolviendo 0.1527 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de agua Mili-Q.
La muestra es inyectada a través de una jeringa Hamilton de 500 μL a un flujo de 30 $\mu\text{L}/\text{min}$.
- **Espectro 4:** Muestra $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, para esta muestra cambió la T^a del Drying Gas Heater de 350 °C a 300 °C. Como puede observarse, la amplitud de las masas es similar.

Se realizaron cambios bajando la temperatura cada 50 °C hasta llegar a 50 °C, sin embargo, la amplitud bajó considerablemente. Así pues, la primera conclusión es que el trabajo se realizará a 350°C.

- **Espectro 5:** Muestra de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ analizada a 375°C.

Los resultados a esta temperatura y a 400 °C siguen siendo similares así que se mantiene la decisión de trabajar a 350°C para así no trabajar a valores extremos.

- **Espectro 6:** Muestra de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ con los siguientes cambios de parámetros:
Optics/Flight tube: Lens 2 a 10, lens 1 Trap a 10, reflector a 2100 y detector a 3600.
- **Espectro 7:** Muestra de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ con los siguientes cambios de parámetros:
Ion Source: cylinder a -4500, endplate a -3500 y capillary entrance a -4000.
- **Espectro 8:** Muestra de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ con *Drying gas flow a 7.*
- **Espectro 9:** Limpieza con agua Mili-Q.

En esta parte se analizaron dos muestras de $\text{Fe}(\text{II})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

- **Espectro 10:** Muestra de $\text{Fe}(\text{II})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ analizado en las mismas condiciones que optimizadas para $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. La disolución fue preparada disolviendo 0.1494 g de $\text{Fe}(\text{II})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de agua Mili-Q.
- **Espectro 11:** Limpieza con agua Mili-Q.
- **Espectro 12:** Muestra de $\text{Fe}(\text{III})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ analizado en las mismas condiciones anteriores. La disolución fue preparada disolviendo 0.1499 g de $\text{Fe}(\text{III})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de agua Mili-Q.

A continuación, se probó si se encontraban las mismas masas y la sensibilidad al utilizar la sonda por el lado izquierdo de la fuente:

- **Espectro 13:** Muestra de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ en las mismas condiciones. Aparecen las mismas masas pero la sensibilidad es mucho menor. Las amplitudes disminuyeron 10 veces. Posteriormente se realizó una limpieza con agua Mili-Q cuyo espectro no fue registrado.
- **Espectro 14:** Muestra de $\text{Fe}(\text{II})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en las mismas condiciones. Aparecen menos masas y la sensibilidad también es menor. Posteriormente se realizó una limpieza con agua Mili-Q cuyo espectro no fue registrado.
- **Espectro 15:** Muestra de $\text{Fe}(\text{III})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en las mismas condiciones. No se observan las masas que vistas anteriormente a no ser que se presione la jeringa provocando un flujo mucho mayor.

D.2 Ensayo 28.07.2015

Inicio de análisis con muestras de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

El trabajo se realiza en modo Positivo con el tuning 10kV Pos Pulse M&M 21-07-15. Las pruebas son realizadas con la sonda por el lado derecho de la fuente ESI.

- **Espectro 1:** Se observan los calibrantes disueltos en Acetonitrilo y se procede con la calibración el equipo. La cual resulta con errores en el tercer decimal (0.003 aprox.).
- **Espectro 2:** Se realiza limpieza con agua Mili-Q. Solo se observa ruido por lo que la sonda no lleva ningún contaminante que pueda interferir en la medida.
- **Espectro 3:** Muestra de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ preparada en el ensayo anterior.
- **Espectro 4:** Muestra de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ esta vez analizada en *modo Trap*, utilizando D7:12 y D8:24.
- **Espectro 5:** Muestra de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ preparada el mismo día y analizada igualmente en modo *Trap*. El pH inicial fue de 3.63.

Se aumentó el pH con acetato de amonio adicionando una gota con una pipeta Pasteur en cada una de las medidas. Así se obtuvo 4 espectros diferentes más.

- **Espectro 6:** Muestra de 500 μL de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 1 gota (50 μL de acetato de amonio $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$). pH: 4.11.
- **Espectro 7:** Muestra de 500 μL de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 2 gotas (100 μL de acetato de amonio $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$). pH: 4.29.
- **Espectro 8:** Muestra de 500 μL de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 3 gotas (150 μL de acetato de amonio $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$). pH 4.47.
- **Espectro 9:** muestra de 500 μL de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 4 gotas (200 μL de acetato de amonio $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$). pH: 4.57.
- **Espectro 10:** Muestra de 500 μL de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 5 gotas (250 μL de acetato de amonio $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$).

D.3 Ensayo 30.07.2015

Durante este ensayo se realizaron pruebas con la fuente DSA

- **Espectro 1:** Muestra de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ analizada en DSA Positivo.
- **Espectro 2:** Limpieza con agua Mili-Q analizada en DSA Positivo.
- **Espectro 3:** Se observan los calibrantes disueltos en Acetonitrilo y se procede con la calibración el equipo.
- **Espectro 4:** Muestra de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ analizada en DSA Positivo en las mismas condiciones.

Con los resultados obtenidos se observa que siempre me aparece el valor $m/z = 411$, el cual corresponde a un contaminante, junto con los calibrantes. Sin embargo, no aparece ningún m/z que corresponda a nuestra muestra y sobresalga en el espectro. De esta forma, se desecha el uso de esta fuente hasta que se tenga plena confiabilidad de los datos que entrega.

D.4 Ensayo 17.08.2015

Análisis con la fuente ESI y luego con la fuente APCI.

El trabajo se realiza en modo Positivo con el tuning 10kV Pos Pulse M&M 21-07-15. Las pruebas son realizadas con la sonda por el lado derecho de la fuente ESI.

Se observan los calibrantes disueltos en Acetonitrilo y se procede con la calibración el equipo. La cual resulta con errores en el tercer decimal (0.004 aprox.).

- **Espectro 1:** Limpieza de la fuente con agua Mili-Q.
- **Espectro 2:** Muestra de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ preparada el día 21/07/2015. Se observa que las abundancias de las masas del espectro han caído a una cuarta parte aproximadamente, pero cabe la posibilidad que se deba a una baja en la sensibilidad del equipo en vez de una degradación de la solución preparada.
- **Espectro 3:** Muestra de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ preparada el mismo día en las mismas condiciones y a concentración 0.08M (disolución de 150 mg de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ en 50

mL de H₂O). En este caso, la abundancia de los compuestos es aún menor que en el caso anterior, por lo que se asume que la sensibilidad del equipo se encuentra disminuida e incluso se podría afirmar que la muestra preparada el día 21/07/2015 se ha concentrado con el paso del tiempo. Las masas que aparecen siguen siendo las mismas.

- **Espectro 4:** Muestra de Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O preparada en el mismo día en las mismas condiciones y a concentración 0.05M (disolución de 7.35 g de Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O en 400 mL de H₂O).

Todo el trabajo previo anterior fue realizado en *modo Trap* utilizando los valores *D7:12* y *D8:24*.

- **Espectro 5:** En este espectro se trabajó en el *modo Pulse* y los valores *m/z* se siguen manteniendo constantes y con abundancias similares, a excepción del valor *m/z* = 212 que aumentó 3 veces su amplitud.