



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

OPTIMIZACIÓN DE DIVERSAS VÍAS DE SÍNTESIS ACUOSA DE SCHWERTMANNITA ORIENTADA AL ESTUDIO DE POLÍMEROS INORGÁNICOS DE HIERRO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS (ESI-TOF/MS)

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

RODRIGO ANDRÉS MOLINAS PALMA

PROFESOR GUÍA

MANUEL CARABALLO MONGE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN

MERCEDES BECERRA-HERRERA
BRIAN TOWNLEY CALLEJAS

SANTIAGO DE CHILE
2017

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA
OPTAR ALTITULO DE: Geólogo
POR: Rodrigo Andrés Molinas Palma
FECHA: Diciembre del 2017
PROFESOR GUIA: Manuel Caraballo

OPTIMIZACIÓN DE DIVERSAS VÍAS DE SÍNTESIS ACUOSA DE SCHWERTMANNITA ORIENTADA AL ESTUDIO DE POLÍMEROS INORGÁNICOS DE HIERRO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS (ESI-TOF/MS)

La schwertmannita, de fórmula $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n(\text{H}_2\text{O})$; $1 < x < 1,75$, es comúnmente formada en sistemas de drenaje ácido de mina (AMD) como una fase mineral poco cristalina y de tamaño nanométrico. La oxidación de sulfuros en estos sistemas, especialmente la pirita, libera hierro ferroso, sulfato y acidez a las aguas y al entrar en contacto con la atmósfera, ocurre la oxidación del hierro ferroso a hierro férrico, dando pie a la precipitación de varios (oxi)hidróxidos de Fe^{3+} y (oxi)hidróxidos de sulfato. Siendo la schwertmannita el precipitado más común de los sistemas AMD en el rango de pH 2,5 – 5,5.

Mediante dos métodos de síntesis de schwertmannita, en este trabajo se busca optimizar el proceso de formación del mineral para su posterior estudio mediante espectrometría de masas. Para esto se busca realizar una síntesis en que se forme el mineral en un tiempo entre una y dos horas, de esta forma llevar un control tanto de los parámetros fisicoquímicos, la cantidad y tipo de hierro que se encuentra en solución y de los polímeros inorgánicos que hay a medida que se forma el mineral. Para encontrar el método más apto, se realizan dos series de ensayos, unos con una solución con sulfato de hierro ferroso al que se les aplica un agente oxidante a distintas concentraciones (peróxido de hidrógeno) y otra serie de experimentos con una solución de sulfato de hierro férrico a la que se le aplica calor (desde 30 a 70°C).

Los resultados obtenidos son una base de datos de polímeros inorgánicos de hierro y sulfato, información la cual no existe hoy en día, y contribuye a comprender procesos a escalas nanométrica en donde estos polímeros están involucrados. Por otra parte, este trabajo sirve para validar el uso de la técnica del estudio de polímeros inorgánicos mediante ESI-TOF/MS.

TABLA DE CONTENIDO

Introducción.....	1
1.1. Presentación del problema.....	1
1.2. Hipótesis de trabajo.....	5
1.3. Objetivos	5
1.3.1. Objetivo general.....	5
1.3.2. Objetivos específicos.....	6
Caso de estudio	7
2.1 Óxidos de hierro	7
2.2. Geoquímica.....	9
2.3. Génesis y mineralogía.....	11
Metodología y Análisis	13
3.3. Espectrometría de masas	13
3.3.1. Ionización por electrospray (ESI).....	13
3.3.2. Analizador de tiempo de vuelo.....	14
3.4. Determinación de especies de hierro.....	17
3.4.1. Materiales y reactivos	17
3.4.2. Preparación de disoluciones.....	17
3.4.3. Preparación de la recta de calibración.....	18
3.4.4. Análisis de muestras.....	18
3.5. Diseño de los experimentos	20
3.6. Preparación de soluciones	22
3.6.1. Soluciones con Temperatura.....	22

3.6.2. Soluciones con Peróxido de Hidrógeno.....	23
3.7. Base de datos	24
Resultados y Discusiones	25
4.1. Optimización Síntesis Schwertmannita con temperatura	25
4.1.1. Resumen	25
4.1.2. Evolución pH-Eh/tiempo	25
4.2. Optimización Síntesis Schwertmannita con H ₂ O ₂	29
4.2.1. Resumen	29
4.2.2. Evolución pH-Eh/tiempo	29
4.2.3. Espectrofotometría	31
4.3. Estudio polímeros inorgánicos de Fe mediante ESI-TOF	34
4.3.1. Experimento de síntesis a 40°C.....	34
4.3.2. Experimento de síntesis con 7,5% H ₂ O ₂	48
4.3.3. Comparación entre los polímeros identificados entre los 2 ensayos .	61
Conclusiones.....	65
Bibliografía.....	67

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1 Diferentes formas de cristalización mediante adición de partículas (DeYoreo et al.,2015)	4
Figura 2 Cambio concentración de Fe^{3+} , sulfato y pH durante la transformación de schwertmannita a goetita en agua a 25°C al transcurso de los días. (Bigham et al., 1996)	10
Figura 3 Imágenes TEM para schwertmannita a distintas escalas. Modificado de French et al., 2012	12
Figura 4 Esquema de ionización por electrospray. Modificado de https://www.thermofisher.com	14
Figura 5 Espectrometro de masas ESI-TOF-MS (imagen referencial)	15
Figura 6 Grafico evolución pH y Eh a distintas temperaturas.....	26
Figura 7 Comparación entre soluciones sin precipitado, al comienzo de la precipitación y con abundante precipitado	27
Figura 8 Hierro total a las distintas temperaturas.....	28
Figura 9 Evolución del pH y Eh a distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno, línea roja indica el momento que fue añadido.	30
Figura 10 Comparación entre soluciones a) antes de añadir peróxido de hidrogeno b) al añadirlo c) al comienzo de la precipitación d) con abundante precipitado.....	31
Figura 11 Hierro total a distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno, línea roja indica el momento que fue añadido.....	32
Figura 12 Hierro ferroso y hierro férrico a distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno, línea roja indica el momento que fue añadido.	33
Figura 13 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 0 minutos	34

Figura 14 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 5 minutos	35
Figura 15 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 10 minutos	35
Figura 16 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 20 minutos	35
Figura 17 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 30 minutos	36
Figura 18 Espectro en positivo a 45°C al tiempo de 5 minutos	36
Figura 19 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 60 minutos	36
Figura 20 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 75 minutos	37
Figura 21 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 90 minutos	37
Figura 22 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 120 minutos	37
Figura 23 Evolución de los polímeros catiónicos de Fe asignados en el experimento a 40°C.....	40
Figura 24 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 0 minutos.....	41
Figura 25 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 5 minutos.....	41
Figura 26 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 10 minutos.....	41
Figura 27 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 20 minutos.....	42
Figura 28 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 30 minutos.....	42
Figura 29 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 45 minutos.....	42
Figura 30 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 60 minutos.....	43
Figura 31 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 75 minutos.....	43
Figura 32 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 90 minutos.....	43
Figura 33 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 120 minutos.....	44
Figura 34 Evolución de los polímeros aniónicos asignados en el experimento a 40°C	46
Figura 35 Evolución de los polímeros aniónicos de Fe asignados en el experimento a 40°C.....	47

Figura 36 Espectro en positivo de sulfato de hierro (II)	48
Figura 37 Espectro en positivo con 7,5% de H ₂ O ₂ al tiempo de 0 minutos	48
Figura 38 Espectro en positivo con 7,5% de H ₂ O ₂ al tiempo de 5 minutos	49
Figura 39 Espectro en positivo con 7,5% de H ₂ O ₂ al tiempo de 10 minutos	49
Figura 40 Espectro en positivo con 7,5% de H ₂ O ₂ al tiempo de 20 minutos	49
Figura 41 Espectro en positivo con 7,5% de H ₂ O ₂ al tiempo de 30 minutos	50
Figura 42 Espectro en positivo con 7,5% de H ₂ O ₂ al tiempo de 45 minutos	50
Figura 43 Espectro en positivo con 7,5% de H ₂ O ₂ al tiempo de 60 minutos	50
Figura 44 Evolución polímeros catiónicos asignados en síntesis con H ₂ O ₂ al 7,5%	53
Figura 45 Espectro en negativo de sulfato de hierro (II).....	54
Figura 46 Espectro en negativo con 7,5% de H ₂ O ₂ al tiempo de 0 minutos.....	54
Figura 47 Espectro en negativo con 7,5% de H ₂ O ₂ al tiempo de 5 minutos.....	55
Figura 48 Espectro en negativo con 7,5% de H ₂ O ₂ al tiempo de 10 minutos.....	55
Figura 49 Espectro en negativo con 7,5% de H ₂ O ₂ al tiempo de 20 minutos.....	55
Figura 50 Espectro en negativo con 7,5% de H ₂ O ₂ al tiempo de 30 minutos.....	56
Figura 51 Espectro en negativo con 7,5% de H ₂ O ₂ al tiempo de 45 minutos.....	56
Figura 52 Espectro en negativo con 7,5% de H ₂ O ₂ al tiempo de 60 minutos.....	56
Figura 53 Evolución de los polímeros aniónicos asignados en el experimento con H ₂ O ₂ al 7,5%	59
Figura 54 Evolución de los polímeros aniónicos de Fe asignados en el experimento con H ₂ O ₂ al 7,5%.....	60
Figura 55 Tendencias en especies m/z (no asignadas) de ambas síntesis	62
Figura 56 Tendencias de polímeros aniónicos asignados de ambas síntesis.....	64

ÍNDICE TABLAS

Tabla 1 Óxidos de hierro. (Cornell & Schwertmann, 2003)	7
Tabla 2 Preparación de patrones de calibración.	18
Tabla 3 Preparación de las muestras.....	19
Tabla 4 Recopilacion bibliografica de síntesis de schwertmannita.....	21
Tabla 5 Valores m/z medidos en positivo en experimento a 40°C	38
Tabla 6 Polímeros asignados en positivo en experimento a 40°C	39
Tabla 7 Especies reconocidas en positivo experimento a 40°C.....	39
Tabla 8 Valores m/z medidos en negativo en experimento a 40°C.....	45
Tabla 9 Polímeros asignados en negativo en experimento a 40°C.....	45
Tabla 10 Especies reconocidas en negativo experimento a 40°C.....	46
Tabla 11 Valores m/z medidos en positivo en experimento con H ₂ O ₂ al 7,5%.....	51
Tabla 12 Polímeros asignados en positivo en experimento con H ₂ O ₂ al 7,5%.....	52
Tabla 13 Especies reconocidas en positivo experimento con H ₂ O ₂ al 7,5%	52
Tabla 14 Valores m/z medidos en positivo en experimento con H ₂ O ₂ al 7,5%.....	57
Tabla 15 Polímeros asignados en positivo en experimento con H ₂ O ₂ al 7,5%.....	58
Tabla 16 Especies reconocidas en negativo experimento con H ₂ O ₂ al 7,5%.....	58
Tabla 17 Especies m/z y polímeros identificadas en positivo en ambos ensayos. En rojo polimero de Fe ²⁺	61
Tabla 18 Especies m/z y polímeros identificadas en ambos ensayos.....	63

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Presentación del problema

De acuerdo a la definición de mineral propuesta por French et al. en 2012; *“Los minerales son comúnmente definidos como sustancias de ocurrencia natural, producidos por procesos (bio)geoquímicos, con una estructura atómica repetitiva y altamente ordenada (sustancia cristalina) cuya composición puede ser descrita con una fórmula química definida, pero con ciertas variables. Muestras del mismo mineral pueden tener distintas proporciones de elementos menores y/o trazas en su composición, en el caso de soluciones sólidas, los elementos mayoritarios pueden variar su concentración siempre que estas substituciones no cambien la estructura cristalina”*.

De esta definición, se puede ver que el concepto de cristalinidad es fundamental a la hora de definir a un mineral debido a que la periodicidad tridimensional que presentan permite que, por medio de métodos modernos de difracción, sea posible acceder a su estructura atómica y de esta forma poder describir y definir un mineral. Sin embargo, al observar los cristales a escala atómica hay que considerar que no son perfectos, presentando defectos estructurales tanto puntuales (vacantes o sustituciones atómicas), lineales (luxaciones) o planares. Por otra parte, las disposiciones de los átomos en las superficies y alrededor de éstas pueden diferir sustancialmente de sus posiciones de equilibrio en el resto del volumen cristalino (Waychunas & Zhang, 2008).

Otro punto a considerar en la estructura cristalina son los cambios que se producen en la interfaz agua-mineral (o bien aire-mineral), los que pueden estar vinculados al comportamiento químico del mineral. Está claro que el desorden estructural restringe la perfección de la estructura interna de los minerales, sin embargo, la mayoría de ellos caen dentro de la definición de mineral con estructura “altamente ordenada” o tener una “estructura repetitiva y conocida”.

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. Las nanopartículas minerales que son tan pequeñas como 1nm y tan grandes como varias decenas de nanómetros en al menos una dimensión. La limitación del 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 (oxi)hidróxidos de hierro y manganeso. Por otra parte, las nanopartículas minerales son minerales que también pueden existir en tamaños más grandes, incluyendo probablemente la mayoría de los minerales conocidos (Hochella et al., 2008).

Dentro de la mineralogía ambiental se estudia la detección, caracterización y comprensión de materiales poco cristalinos, parcialmente amorfos y/o de escala nanométrica que no cumplen alguno de los aspectos de la definición de mineral de origen natural (generalmente acerca de la cristalinidad y homogeneidad). El aumento del interés en el estudio de nanominerales y nanopartículas minerales no solo se debe a sus aplicaciones en nanotecnología, sino que también al hecho que nanominerales y nanopartículas minerales son usados como sustitutos naturales para evaluar el comportamiento y potenciales riesgos ambientales de sus homólogos antropogénicos. Muchos ejemplos del papel que desarrollan las nanopartículas minerales en el medio ambiente aparecen continuamente, (por ejemplo, Hochella et al., 2008;), al mismo tiempo que ciertos nanominerales están siendo objetos de estudios, tales como la imogolita (Yuan y Wada, 2012), ferrihidrita (Michel et al., 2007) y schwertmannita (French et al., 2012).

Generalmente, en sistemas AMD (drenaje ácido de mina), se pueden encontrar minerales pobremente cristalinos o amorfos que no han sido descritos anteriormente y suelen ser ignorados, pero pueden tener una gran importancia (bio)geoquímica en cómo funcionan estos sistemas, su evolucionan con el tiempo o su impacto en el ecosistema (Caraballo et al., 2013).

La schwertmannita es comúnmente formada en sistemas de AMD como una fase mineral poco cristalina y de tamaño nanométrico (Bigham et al., 1996). La oxidación de sulfuros en estos sistemas, especialmente la pirita, libera hierro ferroso, sulfato y acidez a las aguas. Al entrar en contacto con la atmósfera, ocurre la oxidación del hierro ferroso a hierro férrico, dando pie a la precipitación de varios (oxi)hidróxidos de Fe^{3+} y (oxi)hidróxidos de sulfato. La schwertmannita es el precipitado más común de los sistemas AMD en el rango de pH 2,5 – 5,5 y jarosita en pH menores a 2,5 (Bigham et al., 1996).

Tanto la schwertmannita natural como la artificial tienen cantidades variables de hierro, sulfato y agua en su estructura, por lo que su fórmula general es $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n(\text{H}_2\text{O})$; $1 < x < 1,75$ (Bigham et al., 1994). Por otra parte, el sulfato puede ser sustituido por ciertos aniones, los cuales suelen ser tóxicos, como el arsenato, selenato y cromato. Debido a esto y su alta reactividad, la schwertmannita presenta una alta capacidad de absorción de elementos traza y contaminantes disueltos. Por ejemplo, ha sido mostrado que es efectiva para remover: arsénico (e.g., Carlson et al., 2002; Fukushi et al., 2004), cromo (Regenspurg et al., 2005), selenio (Waychunas et al., 1995), cobre y zinc (Swedlund and Webster, 2001).

El acelerado avance en el desarrollo de técnicas analíticas está dando lugar a estudios antes inimaginables. Hoy en día se pueden 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 redefinición de la schwertmannita, un material natural clasificado como un mineral, 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 las nanopartículas de schwertmannita. Usando HR-TEM (microscopio electrónico de transmisión de alta resolución), 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. Como es 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 este nanomineral en la naturaleza (Caraballo et al., 2013)

Otro aspecto importante de este tipo de material es dilucidar un mecanismo para la formación de nanominerales polifásicos. A pesar de que este caso en particular no está claro, algunos otros casos similares sugieren nucleación no clásica en soluciones a base de agua (Gebauer y Cölfen, 2011) que deben ser cuidadosamente consideradas. Esto se presenta como una opción alternativa a la visión clásica 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 1). Esta construcción va efectivamente más allá, y se debe considerar, el CPA o crecimiento orientado por la adición de nanopartículas (Li et al., 2012, DeYoreo et al., 2015).

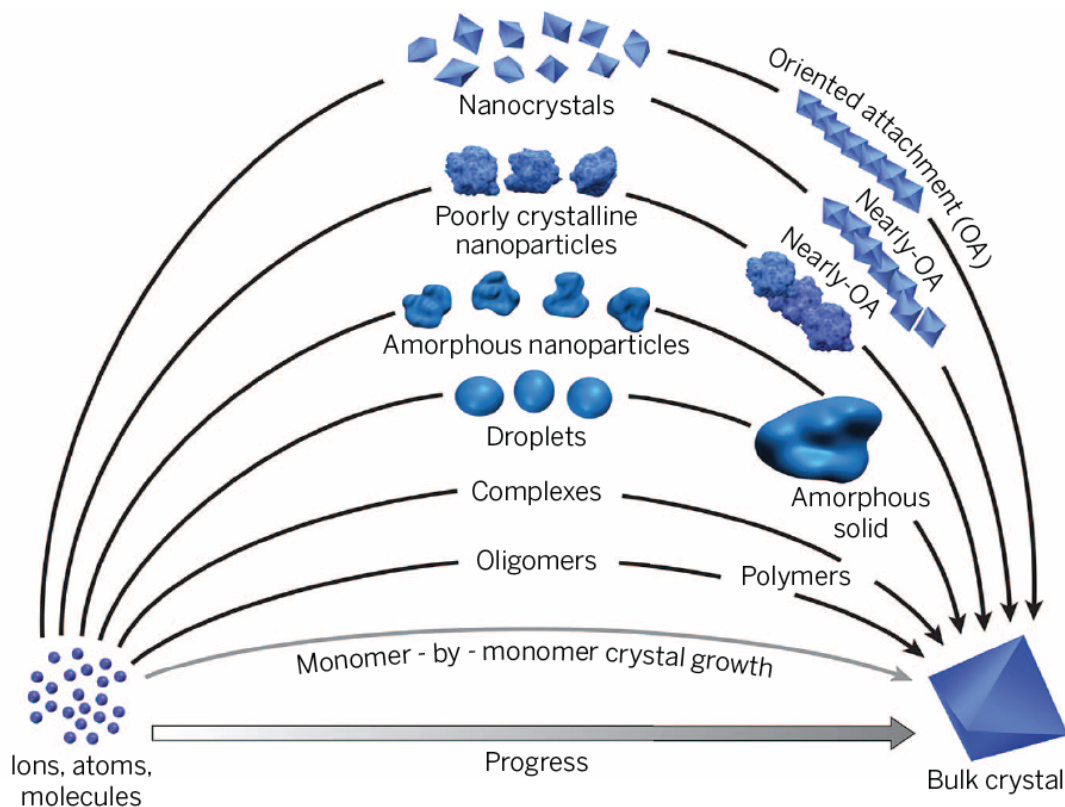


Figura 1 Diferentes formas de cristalización mediante adición de partículas (DeYoreo et al., 2015)

La espectrometría de masas de ionización por electro spray (ESI-MS) es una técnica analítica con un importante potencial para el estudio del rol 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 analito de interés se dispersa por electro spray 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 (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 tradicionalmente ha sido aplicada para determinar compuestos orgánicos obteniendo excelentes resultados, no se utiliza frecuentemente para caracterizar los precursores moleculares y poliméricos en los procesos de cristalización mineral. Algunos estudios pioneros han utilizado esta técnica analítica para caracterizar polímeros inorgánicos de aluminio en solución acuosa (Sarpola et al., 2007 b, Feng et al., 2012) y son usados para estudiar el rol de los polímeros durante la formación de nanominerales, pero actualmente no existen trabajos de este tipo sobre polímeros inorgánicos de hierro.

1.2. Hipótesis de trabajo

En base a una recopilación bibliográfica de síntesis de schwertmannita, se puede optimizar el proceso de formación del mineral, cambiando algunos parámetros geoquímicos, con el fin desacelerar el proceso de formación de este mineral artificialmente, pero acelerando su proceso de formación natural. Esto con el propósito de poder estudiar la formación e interacción de los polímeros de hierro precursores en la formación de la schwertmannita.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

El objetivo de esta memoria de título es optimizar la síntesis de schwertmannita mediante dos vías de síntesis acuosa, para su estudio mediante espectrometría de masas ESI-TOF/MS, considerando las limitaciones del equipo, con el fin de crear una base de datos de polímeros inorgánicos de hierro, la cual no existe en la actualidad.

1.3.2. Objetivos específicos

- En base a una recopilación bibliográfica de otros trabajos de síntesis de schwertmannita, optimizar el proceso para su estudio mediante ESI-TOF/MS en no más de dos horas.
- Comprobar que a través del aumento de temperatura se puede acelerar el proceso de formación de schwertmannita artificial.
- Verificar que mediante el uso de peróxido de hidrógeno a distintas concentraciones es posible formar una cantidad considerable de schwertmannita para un estudio posterior.
- Mediante espectrometría de masas, generar una base de datos de polímeros inorgánicos de hierro precursores en la formación del mineral.

CAPITULO 2

CASO DE ESTUDIO

2.1 Óxidos de hierro

Los óxidos de hierro son compuestos ampliamente distribuidos en la naturaleza, presentes en casi todos sistemas de la Tierra, tales como: atmósfera, pedósfera, biósfera, hidrósfera y litósfera. Debido a esto, son motivo de estudio en diversas disciplinas científicas, como la geología, geoquímica, biología, mineralogía, medicina, química ambiental e industria tecnológica.

Las formaciones de óxidos de Fe^{3+} están directamente asociadas a la erosión de rocas magmáticas, principalmente en la superficie de nuestro planeta, tanto en ambientes terrestres como marinos, donde a continuación siguen procesos de redistribución, tales como transporte mecánico por viento o agua, procesos de erosión en la pedósfera o más relevante aún, procesos de dilución en ambientes reductores, seguido de una migración de Fe^{2+} y reprecipitación a nuevos compuestos.

En total se han descubierto 16 óxidos de hierro (Tabla 1). Los cuales pueden ser separados en su clasificación como óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos. Los óxidos de hierro están compuestos por Fe (generalmente en forma de Fe^{2+}) junto a O y/o OH, en algunos casos pequeñas porciones de aniones (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) pueden participar en la estructura (Cornell & Schwertmann, 2003).

Tabla 1 Óxidos de hierro. (Cornell & Schwertmann, 2003)

Hidróxidos y oxihidróxidos	Óxidos
Goetita $\alpha\text{-FeOOH}$	Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Lepidocrita $\gamma\text{-FeOOH}$	Magnetita Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$)
Akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$	Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Schwertmannita $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n \text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\delta\text{-FeOOH}$	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Feroxihita $\delta'\text{-FeOOH}$	Wustita FeO
Alta presión FeOOH	
Ferrihidrita $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	
Bernalita $\text{Fe}(\text{OH})_3$	
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	
Green Rusts $\text{Fe}_x^{\text{III}}\text{Fe}_y^{\text{II}}(\text{OH})_{3x+2y-z}(\text{A}^-)_z$; $\text{A}^- = \text{Cl}^-$; $1/2 \text{SO}_4^{2-}$	

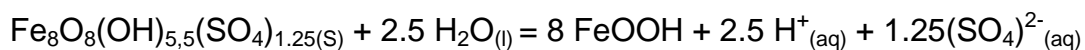
Los oxihidróxidos de hierro pueden ser deshidroxilado a su parte oxidada, proceso que ocurre al perder OH^- y reacomodo de cationes, lo que conlleva la transformación. Otra característica que presentan es la baja solubilidad de óxidos Fe^{3+} (o alta estabilidad), colores brillantes, reemplazo parcial en la estructura de Fe por otros cationes (en particular Al) y su actividad catalítica. Debido a la alta energía que requieren los procesos de cristalización, tienden a formarse en diminutos cristales, tanto en la naturaleza como de manera artificial, lo que los hace unos efectivos captadores de un gran rango de iones disueltos, moléculas y gases (Cornell & Schwertmann, 2003).

2.2. Geoquímica

Como es sugerido por Fernandez-Martinez et al. (2010), el análisis de la schwertmannita debe tener en consideración la existencia de múltiples fases y estructuras anómalas. Además de un amplio rango de variaciones químicas influenciadas por las condiciones en la que fue formada, lo que implica la existencia de un amplio rango de constantes de solubilidad calculadas (Bigham et al. 1996b; Kawano and Tomita 2001; Yu et al. 1999), lo que da como resultado una ventana de estabilidad del pH entre 2 a 3 o 2 a 7,5, dependiendo el producto de solubilidad utilizado (Majzlan et al. 2004a). Tres valores de log Ksp muy diferentes son comúnmente aceptados y usados indiscriminadamente para modelar la solubilidad de schwertmannita, a saber: 7.06 ± 0.09 (Kawano and Tomita, 2001), 10.05 ± 2.5 (Yu et al., 1999) y 18.0 ± 2.5 (Bigham et al., 1996).

Los modelos geoquímicos que predicen la estabilidad de la schwertmannita suelen sobreponerse con los de otros óxidos de hierro, como la jarosita o ferrihidrita. Las muestras de los estudios de Bigham et al. demostraron que en estos campos donde se sobreponen los campos de estabilidad, presentan una mezcla de schwertmannita, jarosita, ferrihidrita y/o goetita. Ellos además encontraron que la schwertmannita domina en muestras de aguas con un pH de 2,8 a 5,5 mientras que la ferrihidrita domina en pH superiores a 6,5. Es decir, la schwertmannita es metaestable a goetita y jarosita bajo condiciones de formaciones típicas de goetita y jarosita, pero la tasa de transformación puede variar de horas (Burton et al., 2008) a años (Bigham et al., 1996b, Jonsson et al., 2005; Regenspurg et al. 2004) dependiendo de las condiciones geoquímicas.

En la Figura 2 se presenta un gráfico de Bigham, de la transformación espontánea de schwertmannita a goetita a 25°C, en donde se puede observar que la concentración de hierro inicialmente se encuentra en aumento, pero empieza a caer una vez que se estabiliza el pH y se comienza a formar la goetita. A temperatura ambiente esta transformación toma alrededor de un año en completarse (Bigham et al., 1995). La reacción de esta transformación es la siguiente:



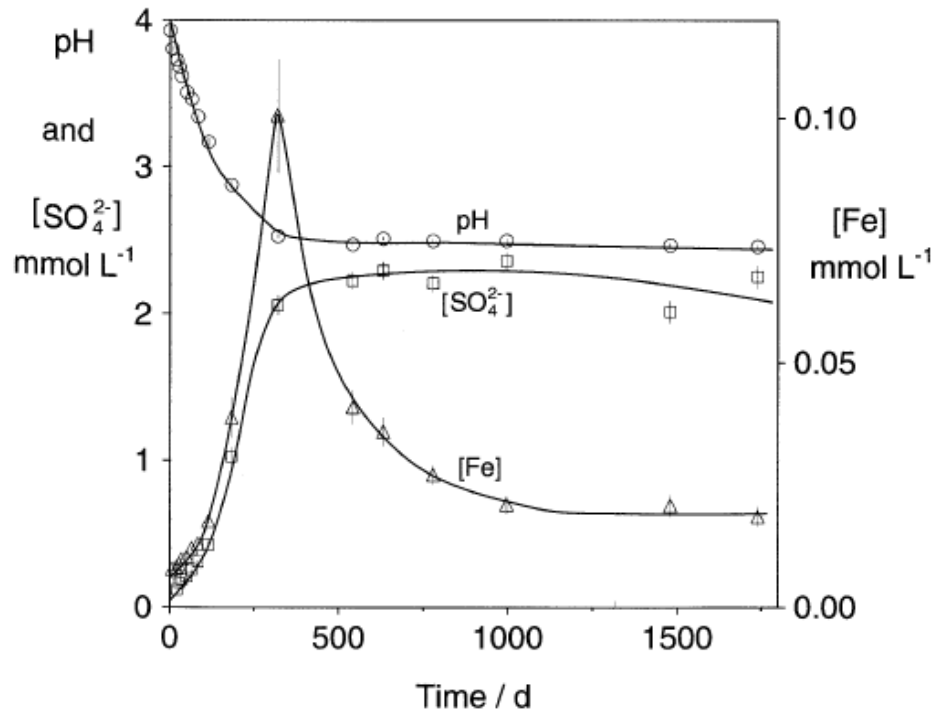


Figura 2 Cambio concentración de Fe^{3+} , sulfato y pH durante la transformación de schwertmannita a goetita en agua a $25^{\circ}C$ al transcurso de los días. (Bigham et al., 1996)

2.3. Génesis y mineralogía

Las aguas ácidas ricas en hierro y sulfato son una parte muy importante del ciclo del hierro bajo condiciones superficiales en la Tierra. Por su parte, el drenaje ácido de mina (AMD, Acid Mine Drainage) puede ser considerado el principal ejemplo de este tipo de aguas. Este tipo de contaminación acuática es el resultado de la interacción que se produce entre distintos tipos de sulfuros (principalmente pirita), agua y oxígeno.

La formación y transformación de schwertmannita es de gran importancia en la geoquímica del AMD (e.g. Blodau and Peiffer, 2003; Kuesel, 2003; Peine et al., 2000; Regenspurg et al., 2004). La schwertmannita es un oxihidroxisulfato de Fe^{3+} con la fórmula $(\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n(\text{H}_2\text{O}))$; $1 < x < 1,75$) que fue reconocido oficialmente como mineral en 1994 (Bigham et al. 1994).

La hidroquímica del AMD está altamente controlada por las solubilidades de jarosita, schwertmannita y ferrihidrita a valores de pH muy bajos (1.5-2.5), bajos (2.5-5.5) e intermedios (>5.5) respectivamente (Bigham et al., 1996). Sin embargo, no hay un consenso acerca de la extensión de los campos de solubilidad para cada una de estas tres fases minerales, lo cual ha llevado a proponer rangos de pH y productos de solubilidad bastante dispares para cada una de ellas (Cornell and Schwertmann, 2003; Majzlan et al., 2004).

La schwertmannita está ampliamente presente en aguas ácido sulfatadas y aguas ricas en hierro (Bigham and Nordstrom, 2000) y es un precursor metaestable en la formación de jarosita y goetita (Acero et al., 2006). Además de las localidades conocidas por sus distritos mineros asociados con AMD (lagos en rajos abiertos, galerías subterráneas y ríos), la schwertmannita ha sido reportada en una amplia variedad de ambientes, como suelos acidificados (Burton et al., 2008), depósitos de gossan en ambientes árticos, (West et al., 2009) y microambientes oxidantes bajo glaciares polares (Raiswell et al., 2009). La Schwertmannita también cumple un rol esencial en la remoción de metales tóxicos (principalmente arsénico) en sistemas de tratamiento pasivo AMD (Caraballo et al., 2011; Macías et al., 2012)

En cuanto a su estructura cristalina, en un comienzo se propuso que presenta una estructura similar a la akaganeita, donde los sulfatos ocupan los túneles formados por octaedros de FeO_6 , en lugar del Cl^- (Bigham et al., 1990), pero esta estructura aún se encuentra en debate y no ha sido clarificada aún (Majzlan and Myneni, 2005; Waychunas et al., 2001).

Análisis por HRTEM, realizados por French et al. (2012), muestran la estructura atómica de la schwertmannita (Figura 3), en la cual se puede observar una estructura de agregados esféricos (Figura 3.B), los cuales pueden medir hasta $2\mu\text{m}$ (Davidson et al., 2008). Al examinarla en mayor resolución se pueden distinguir un agregado de cristales aciculares radialmente orientados (Figura 3.A).

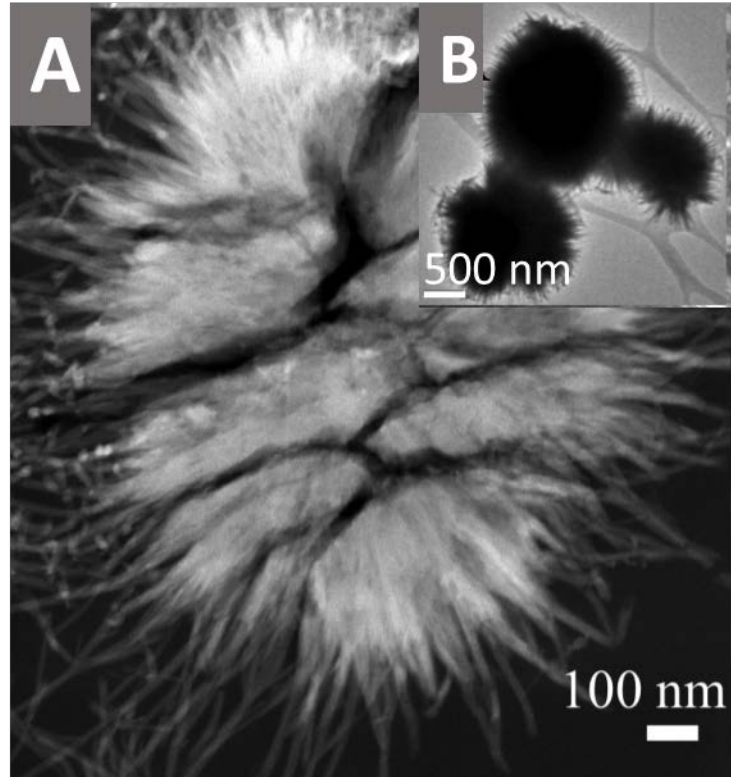


Figura 3 Imágenes TEM para schwertmannita a distintas escalas. Modificado de French et al., 2012

CAPITULO 3

METODOLOGÍA Y ANÁLISIS

3.1 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es una técnica analítica que permite determinar la distribución de moléculas de una solución en función de su masa. Con este método es posible analizar con gran precisión la composición de diferentes compuestos químicos e isótopos atómicos, separando los átomos en función de su relación masa/carga (m/z). Puede utilizarse para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, o para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto.

La espectrometría de masas, especialmente la espectrometría de masas de ionización por electro spray, ESI-MS, se encuentra bien posicionada como un método de análisis cuantitativo para sustancias orgánicas. 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 clústeres iónicos acuosos (Hao et. al., 2001 a, b, Easterly et. al., 2001 a, b).

3.1.1 Ionización por electro spray (ESI)

La ionización por electro spray (ESI) es una técnica utilizada en espectrometría de masas para producir iones a partir de una solución inicial. Los electro sprays transfieren de manera relativamente suave iones preexistentes desde la solución a una 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 electro spray es que el compuesto de interés debe ser ionizado en la solución (Sharp et. al., 1997).

Para ionización por electro spray estándar (Yamashita & Fenn, 1984) la muestra se disuelve en un disolvente polar, volátil y se bombea a través de un estrecho capilar de acero inoxidable (Figura 4). 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 gotas altamente cargadas. Debido a la evaporación del disolvente, el tamaño de la gota disminuye. En consecuencia, la densidad de cargas desbalanceadas en la superficie de las gotas aumenta. Las fuerzas de repulsión entre las cargas aumentan causando una serie de explosiones hasta que los analitos se evaporan de la gota.

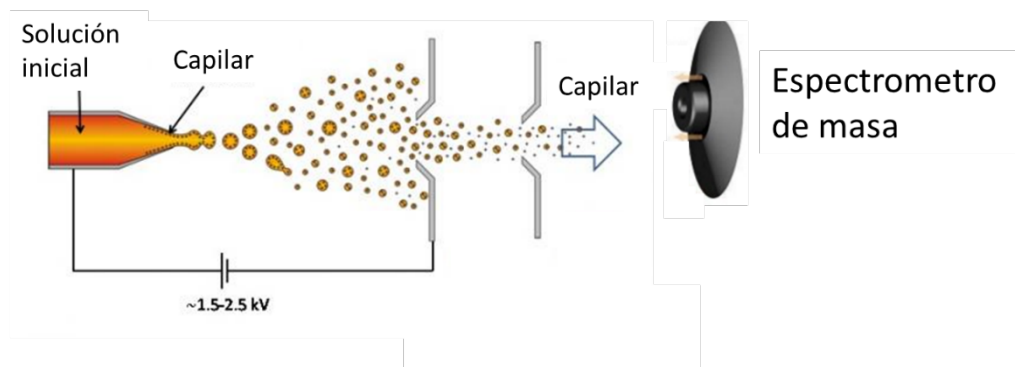


Figura 4 Esquema de ionización por electrospray. Modificado de <https://www.thermofisher.com>

3.1.2 Analizador de tiempo de vuelo

Los espectrómetros de masas de tiempo de vuelo (TOF) miden el tiempo que los iones toman en viajar una distancia fija (Wiley & McLaren, 1955). Para calcular la relación masa/carga de los iones, estos se introducen desde la fuente (ESI) del instrumento como un pulso, después de lo cual se extraen y se aceleran a una velocidad (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 del analizador son separados por sus masas (m) (los 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 mismo tiempo. Esto permite al instrumento registrar 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 t el tiempo que un ion necesita para atravesar la longitud del tubo de deriva, se tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{d}{t}\right)^2 = zeE$$

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 anterior y despejando el término m/z se llega a que:

$$m/z = eE\left(\frac{d}{t}\right)^2$$

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

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



Figura 5 Espectrometro de masas ESI-TOF-MS (imagen referencial)

Las condiciones operativas de la fuente ESI fueron las siguientes:

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

3.2 Determinación de especies de hierro

La metodología utilizada para el análisis de las especies de hierro es por espectrofotometría de absorción molecular. Para esto se utiliza 1,10-cloruro de fenantrolina monohidratado, el cual forma un complejo con el Fe^{2+} de color naranja que se absorbe a una longitud de onda de 510nm. Para que se forme el complejo es necesario tamponar la disolución a pH 4,5, por lo que se añade un tampón de ácido acético/acetato amónico.

3.2.1 Materiales y reactivos

- Solución estándar certificada de Fe^{3+} 1000mg/L
- Ácido acético glacial 100% cristalizable
- 1,10-Clorhidrato de fenantrolina
- Acetato amónico
- Clorhidrato de hidroxilamina
- Espectrofotómetro de mesón

3.2.2 Preparación de disoluciones

- *Solución tampón acético/acetato:* Se disuelven 40g de acetato amónico en 50 mL de ácido acético glacial y se afora hasta 100mL con agua destilada.
- *Solución de clorhidrato de fenantrolina:* 1,25g disueltos en 250mL de agua destilada.
- *Solución de clorhidrato de hidroxilamina:* 1g disuelto en 10mL de agua destilada.
- *Solución estándar de 20mg/L de Fe^{3+} :* 1mL de solución estándar certificada de Fe^{3+} 1000mg/L, 3,45mL de ácido nítrico y agua ultrapura hasta 50mL.

3.2.3 Preparación de la recta de calibración

Se prepararon 5 disoluciones patrones con diferentes cantidades de la solución estándar de Fe^{3+} y una disolución estándar o blanco como se muestra en la Tabla 2, se dejan reposar por 10 minutos para asegurar que todo el Fe^{3+} ha sido reducido. Pasado el tiempo se mide la absorbancia a una longitud de onda de 510nm mediante espectrofotometría y se puede crear la recta de calibración.

Tabla 2 Preparación de patrones de calibración.

Concentración (mg/L)	0	0,2	0,4	1	2	5
Fe^{3+} 20mg/L (mL)	0	0,25	0,5	1,25	2,5	6
HAc/AcNH ₄ (mL)	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Hidroxilamina (mL)	1	1	1	1	1	1
Fenantrolina (mL)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Agua destilada (mL)	20,25	20	19,75	19	17,75	14,25
Total (mL)	25	25	25	25	25	25

3.2.4 Análisis de muestras

Para determinar el contenido de Hierro total de las muestras se debe reducir todo el Fe que contiene la muestra a Fe^{2+} con clorhidrato de hidroxilamina (100 g/L) a un pH adecuado (a pH 4,5 con tampón acético/acetato). Al Fe^{2+} reducido se le añade la solución de clorhidrato de fenantrolina para que forme un complejo de color naranja rojizo. Los volúmenes añadidos de cada solución se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 Preparación de las muestras.

Reactivo	Volumen (mL)
HAc/AcNH ₄	1,25
Hidroxilamina	1
Fenantrolina	2,5
Muestra	Según dilución
Agua destilada	Aforar hasta 25mL

Para determinar el contenido de hierro ferroso en las muestras se debe realizar el mismo proceso anterior, pero sin añadir la solución de clorhidrato de hidroxilamina para evitar la reducción del hierro férrico a ferroso.

Las muestras preparadas se dejan en reposo durante 30 minutos para asegurar que todo el hierro presente esté en forma de hierro ferroso. Tener en consideración que el color de las muestras debe estar dentro del rango de coloración de las soluciones creadas para la recta de calibración. Transcurrido este tiempo se procede a medir la absorbancia a 510nm.

3.3 Diseño de los experimentos

En primer lugar, se desarrolló un estudio bibliográfico de síntesis de schwertmannita realizadas anteriormente, la recopilación de los experimentos ya realizados se muestra en la Tabla 5. Posteriormente se busca el/los experimentos en que sea posible reproducir la síntesis y que, además, cumplan las condiciones necesarias para su estudio mediante espectrometría por ESI-TOF/MS y por espectrofotometría, que son una síntesis lenta y chequeable, para poder controlar el cambio de sus parámetros, pero que dure máximo 2 horas, que es el tiempo disponible para utilizar el equipo.

Además, la concentración de hierro de las soluciones no debe ser muy alta, debido a que el método utilizado para medir las especies de hierro permite medir con precisión hasta 5ppm, por lo que mientras más alta sea la concentración, mayor será el error asociado a estas mediciones. Por lo que se determinó que todos los experimentos se realizarían con 200ppm de hierro, de esta forma no se realiza una dilución tan excesiva y además de que los resultados podrán ser comparables entre sí, pero se asegura que hay suficiente hierro en solución para que se forme el mineral.

Tabla 4 Recopilación bibliográfica de síntesis de schwertmannita

Autor	Año	Título de publicación	Revista	Descripción
Yu, J.Y.	2002	Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite	Geochemical Journal	Se sintetiza con: 1000ml Na ₂ SO ₄ + 1000ml (FeCl ₃ *6H ₂ O o Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O)
				Solución es hidrolizada por 12 min. A 60°C y luego puesta en baño de agua a 25°C
				Se realizan variación en las concentraciones de los componentes
Loan, M.	2004	Evidence on the structure of synthetic Schwertmannite	American Mineralogist	250ml de 0,7g/L de solución de Fe : 0,4 g Fe ₂ (SO ₃) ₃ + agua MiliQ; pH: 1,7
				pH: 1,7 Solución en botella roller a 85°C por 1 hora Se filtra a través de membrana de 0,45um Se lava dos veces con 100 ml de agua miliQ y se seca a 60°C por 24 hrs
Hockridge, J.	2009	An electron microscopy study of the crystal growth of schwertmannite needles through orientes aggregation of goethite nanocrystals	Journal of Crystal Growth	0,4 g de Fe ₂ (SO ₄) ₃ *xH ₂ O a 250ml de agua miliQ a T° ambiente en botella de polipropileno
				Botella se sella y se coloca en botella roller a 85°C
				Se toman muestras a 2,5,10,15,30 y 60 min.
Cornell, R.M.	2003	The Iron Oxides	Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA	Se añaden 10,8g de FeCl ₃ +6H ₂ O y 3 g de Na ₂ SO ₄ (1000 mg SO ₄ L ⁻¹) a 2 L de agua destilada a 60°C
				Se mantiene la solución a 60°C por 12 min. Se enfría a T° ambiente para filtrar y secar la muestra
Regenspurg, S.	2004	Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes	Geochemica et Cosmochimica Acta	10g de FeSO ₄ se disuelven en 1 L de agua destilada
				Se añaden 5ml de H ₂ O ₂ (32%)
				Luego de 24 hrs el pH se estabiliza (2,4) y se procede a filtrar el precipitado
French, R.A.	2014	The structure and transformation of the nanomineral schwertmannite: a synthetic analog representative of field samples	Phys Chem Minerals	5g de FeSO ₄ se disuelven en 500ml de agua nanopura
				Se añaden 5ml de H ₂ O ₂ (32%) para que la solución comience a reaccionar Se realizan dos síntesis, una a T° ambiente y la otra a 75°C

3.4 Preparación de soluciones

3.4.1 Soluciones con Temperatura

El proceso para la síntesis de schwertmannita fue desarrollado por Hockridge (2009), el cual se realizó a 85°C partir de una solución con 0,4g de sulfato de Fe^{3+} , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, para evitar las complicaciones causadas al usar otras soluciones con cloro o nitrato, las cuales favorecen la formación de akaganeita o fases de oxihidroxinitratos (Schwertmann et al. 1996; Schwertmann et al. 1999).

Considerando las limitaciones de tiempo que presenta el uso del ESI-TOF/MS, se desarrolló el experimento a las temperaturas de: 70°C, 60°C, 50°C, 40°C y 30°C, con el propósito de buscar una temperatura en la cual la transformación del mineral dure alrededor de dos horas.

Para el desarrollo de este trabajo fue seleccionada una concentración de 8,75mM de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, lo que corresponden a 200ppm de Fe, con el fin de tener una amplia gama de espectros que permitan observar mejor el proceso de formación de polímeros de hierro durante la precipitación de schwertmannita, trabajar con concentraciones más cercanas a las requeridas por la espectrofotometría y cuya concentración no afecte el funcionamiento del espectrómetro de masas.

3.4.1.1 Procedimiento

- i. Preparación de solución con 0,35g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en 500mL de agua destilada en vaso de teflón en agitación magnética a la temperatura deseada en el experimento
- ii. Medición del pH y Eh
- iii. Análisis de la muestra con espectrofotómetro y ESI-TOF/MS, salvado del espectro.
- iv. Se repiten pasos anteriores en los tiempos deseados para el experimento.
- v. Filtración con una máquina de vacío, el filtro utilizado es de celulosa, hidrófobo y tamaño de poro de 0,45 μm .
- vi. El sólido filtrado se deja secando a temperatura ambiente durante un día y luego es almacenado.

3.4.2 Soluciones con Peróxido de Hidrógeno

El proceso para la síntesis de schwertmannita con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) fue basado en el método desarrollado por Regenspurg et al. (2004) y posteriormente modificado por French (2014).

Para el desarrollo de este trabajo fue seleccionada una concentración de 3,64mM de FeSO_4 , lo que corresponden a 200ppm de Fe, con el fin de tener una amplia gama de espectros que permitan observar mejor el proceso de formación de polímeros de hierro durante la precipitación de schwertmannita, trabajar con concentraciones más cercanas a las requeridas por la espectrofotometría y cuya concentración no afecte el funcionamiento del espectrómetro de masas.

Esta serie experimentos fueron realizados a temperatura ambiente y difieren en que se fue disminuyendo la concentración de H_2O_2 , utilizando los siguientes valores: 30%, 15%, 7,5% y 3%, para determinar una duración del experimento de alrededor de las dos horas, tiempo el que se dispone para analizar en el ESI-TOF/MS

3.4.2.1 Procedimiento

- i. Preparación de solución con 0,497g FeSO_4 en 500mL de agua destilada en vaso precipitado de vidrio en agitación magnética a temperatura ambiente
- ii. Medición del pH y Eh de la solución inicial hasta q se estabilice.
- iii. Análisis de la muestra con espectrofotómetro y ESI-TOF/MS, salvado del espectro generado.
- iv. Adición de 0,35 μL de H_2O_2 a la concentración deseada y control de pH y Eh.
- v. Análisis de la muestra con espectrofotómetro y ESI-TOF/MS secuencialmente hasta el tiempo que se haya diseñado el experimento, salvado de los espectros generados.
- vi. Filtración con una máquina de vacío, el filtro utilizado es de celulosa, hidrófobo y tamaño de poro de 0,45 μm .
- vii. El sólido filtrado se deja secando a temperatura ambiente durante un día y luego es almacenado.

3.5 Base de datos

Una vez realizados los análisis y obtenidos los resultados, se elabora 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 señal/ruido (S/N) y amplitud relativa sea mayor al 1%. Esto ya que bajo este valor se considera que las especies podrían corresponder a contaminantes o ser parte de la señal del ruido.

Para cada especie reconocida se buscará asignar una fórmula molecular correspondiente a algún polímero de hierro, lo cual se realizará contrastando los datos encontrados con especies ya reconocidas en trabajos anteriores de polímeros de aluminio (Zhao, 2008, Sarpola, 2007, Feng, 2012), ya que este elemento presenta el mismo estado de oxidación de una de las especies estudiadas de hierro, por lo que estos polímeros podrían coincidir con los estudiados en este trabajo.

Para los polímeros que no sea posible asignar con ayuda bibliográfica, se crea una base de datos de polímeros de hierro con sus valores de m/z teóricos, los cuales se calculan a partir de los valores de sus masas exactas del isotopo más abundante, luego se comparan los valores m/z obtenidos en el experimento con los calculados teóricamente y si su diferencia es menor a 0,1, pueden ser asignados.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Optimización Síntesis Schwertmannita con temperatura

4.1.1. Resumen

El proceso para la síntesis de schwertmannita fue desarrollado por Hockridge (2009), el cual fue realizado a partir de una solución de 1,6 g/L de sulfato de Fe^{3+} en agua MilliQ a 85°C de temperatura.

Para el desarrollo de estos experimentos se utilizaron soluciones de 3,64mM de sulfato de Fe^{3+} , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y fueron sometidas a distintas temperaturas (70°C, 60°C, 50°C, 40°C y 30°C) evaluando sus cambios de pH, potencial redox y de especies de hierro durante el transcurso del experimento.

4.1.2. Evolución pH-Eh/tiempo

En la Figura 6 se muestran la evolución del pH y del potencial de oxidación durante el desarrollo del ensayo, donde se pueden observar ciertas tendencias en común que presentan los ensayos. En las cinco temperaturas estudiadas se observa una caída en el pH en los minutos iniciales, estabilizándose en torno a un valor determinado una vez ya precipitado una abundante cantidad de mineral. Lo contrario ocurre al momento de observar el potencial de oxidación, el cual presenta un aumento a los comienzos del experimento, estabilizándose en torno al valor de 13,5.

Síntesis de schwertmannita a distintas temperaturas

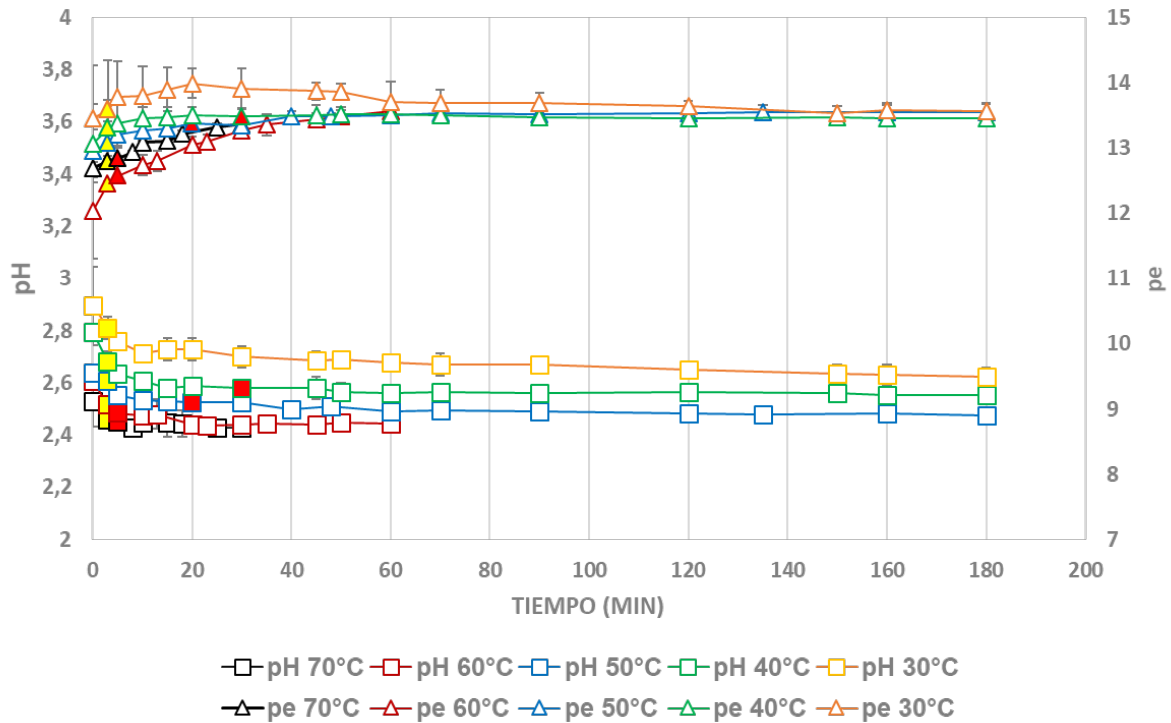


Figura 6 Grafico evolución pH y Eh a distintas temperaturas

En la Figura 7 se observa el paso de la solución sin precipitado a una solución en donde se comienza a formar precipitado (durante la precipitación) y otra donde éste ya se encuentra de manera abundante en la solución. El criterio para determinar estos parámetros fue de manera visual, observando la evolución del color y turbidez de la solución. En todos los experimentos se observó que comienzan a tener partículas en suspensión alrededor de los 3 minutos, pero a medida que la temperatura es mayor, aumenta la velocidad de la reacción, formándose una abundante cantidad de precipitado a los 5 minutos en las temperaturas más altas, a los 30 minutos a los 40°C y en el caso de los 30°C no se observa un notorio cambio del color y la turbidez como en los otros ensayos.

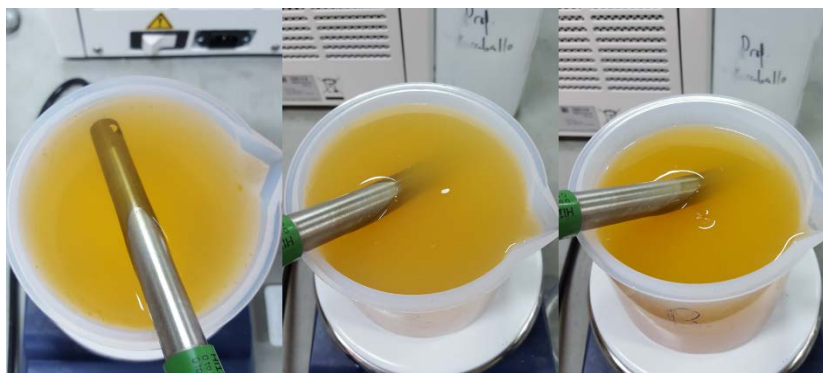


Figura 7 Comparación entre soluciones sin precipitado, al comienzo de la precipitación y con abundante precipitado

4.1.3. Espectrofotometría

Además, se estudió el comportamiento de las especies de hierro (Hierro ferroso Fe^{2+} , hierro férrico Fe^{3+} y hierro total), en donde se observó que en ninguno de los ensayos a las diferentes temperaturas se encontró Fe^{2+} , por lo que todo el hierro presente en las soluciones correspondería a Fe^{3+} .

Al comparar los resultados de hierro total (o Fe^{3+}) en los ensayos de la Figura 8, se observa en primer lugar, que ninguno alcanza las 200ppm de hierro total al inicio de los experimentos, el cual es el valor teórico de hierro en la solución, pudiéndose ver además que a medida que la temperatura es mayor, la cantidad de hierro total medido en solución es menor. Esto se debe a que mientras mayor sea la temperatura, la velocidad a la que se forma el mineral es mayor, habiendo así más hierro que va al precipitado y menos presente en solución. Por último, se observa una tendencia general en las soluciones, en que en los primeros minutos la cantidad de hierro presente va decayendo hasta llegar a un punto donde alcanza el equilibrio

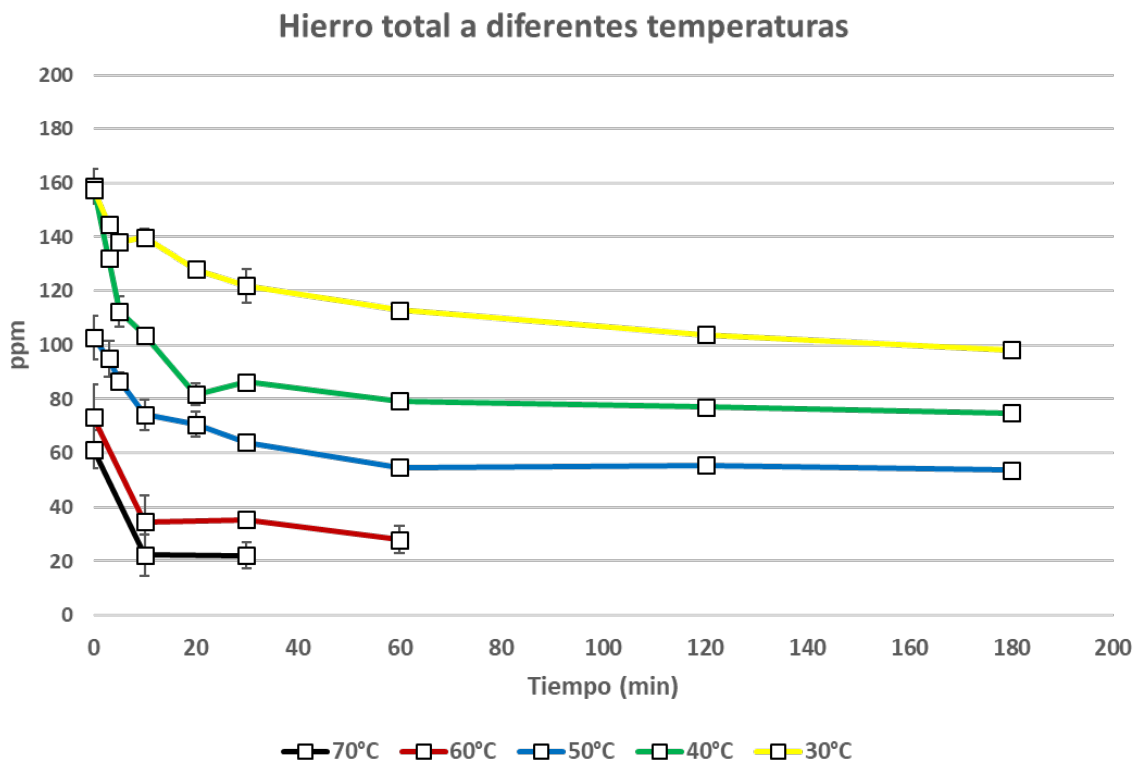


Figura 8 Hierro total a las distintas temperaturas

En base a estos resultados, y con el fin de poder realizar un estudio en detalle de la presencia y evolución de polímeros en el ESI-MS/TOF, se determina que el ensayo a 40°C es el más adecuado, puesto que dentro de los que se observa que se forma una cantidad considerable de mineral, es más lenta la realización de este proceso, permitiendo así un mejor estudio de sus cambios en el tiempo.

4.2. Optimización Síntesis Schwertmannita con H₂O₂

4.2.1. Resumen

En esta serie de experimentos se utilizan 3,64mM de FeSO₄ (200 ppm), utilizando 0,98 g/L de FeSO₄ y se buscará optimizar el proceso de formación de schwertmannita para un estudio en profundidad durante 1 o 2, horas variando la concentración de H₂O₂ añadidos (30%, 15%, 7,5% y 3%) evaluando sus cambios de pH, potencial rdox y de especies de hierro durante el transcurso del experimento.

4.2.2. Evolución pH-Eh/tiempo

En la Figura 9 se muestran la evolución del pH y pe durante el desarrollo de los ensayos, donde se pueden observar ciertas tendencias en común que presentan estos test. En las cuatro concentraciones estudiadas se observa una abrupta caída en el pH al añadirse el H₂O₂, estabilizándose en torno a un valor determinado una vez que ya ha precipitado una abundante cantidad de mineral. Tanto los ensayos de 30%, 15% como 7,5% se estabilizan alrededor del mismo valor de pH de 2,5. En cuanto al comportamiento del potencial redox, éste sufre un abrupto aumento al añadir el H₂O₂, estabilizándose en torno a un valor determinado luego que ya ha precipitado una abundante cantidad de mineral, dependiendo este valor del ensayo realizado y no observándose tendencia alguna.

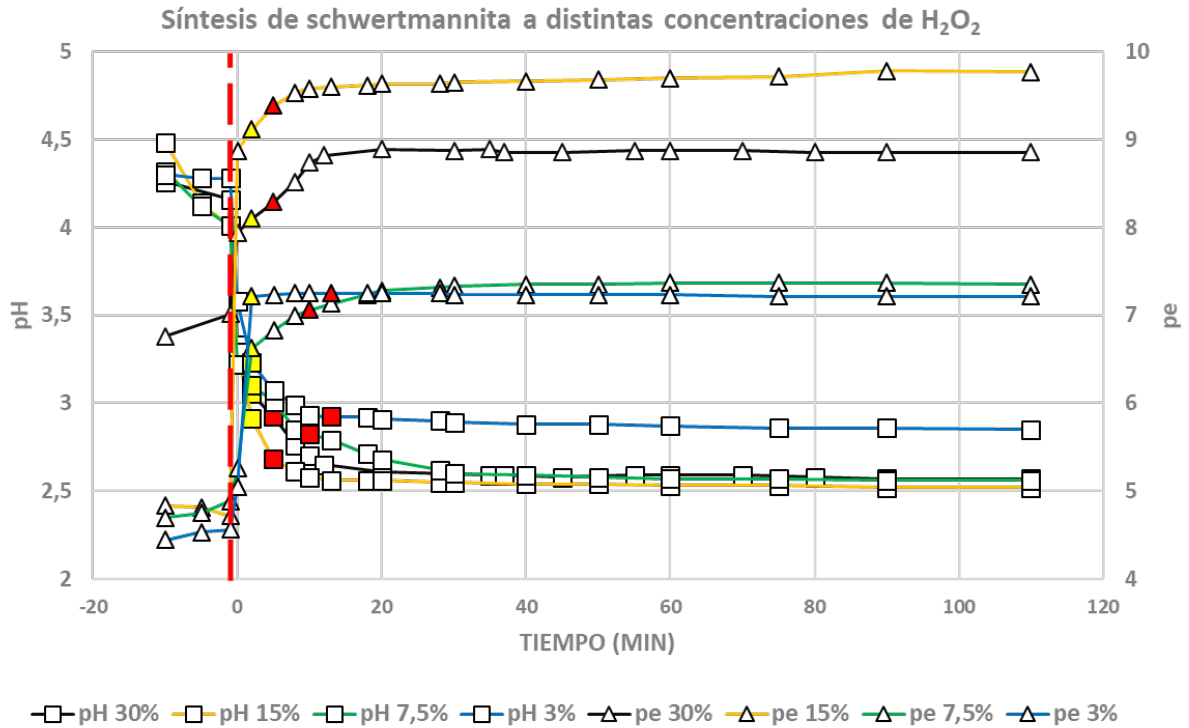


Figura 9 Evolución del pH y Eh a distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno, línea roja indica el momento que fue añadido.

En la Figura 10 se observa el paso de la solución inicial previo a que se añada el peróxido de hidrógeno, al momento en que se añade, cuando se comienza a formar el precipitado y otra donde éste ya se encuentra de manera abundante en la solución. El criterio para determinar estos parámetros fue de manera visual, observando la evolución del color y turbidez de la solución. En todos los experimentos se observó un cambio en el color al instante en que se añadió el H₂O₂ y que comienzan a tener partículas en suspensión alrededor de los 3 minutos, pero a medida que aumenta la concentración del peróxido de hidrógeno, más rápido ocurre la reacción y precipitación del mineral.

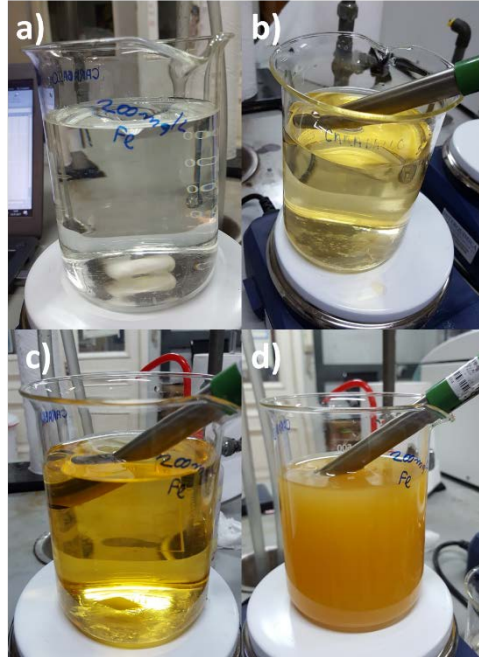


Figura 10 Comparación entre soluciones a) antes de añadir peróxido de hidrogeno b) al añadirlo c) al comienzo de la precipitación d) con abundante precipitado

4.2.3. Espectrofotometría

En la Figura 11 se observa la evolución del hierro total a las distintas concentraciones de H_2O_2 , en donde se observa que previo a la adición del reactivo, la cantidad de hierro total corresponde los 200ppm de hierro que se presentan según los cálculos teóricos, pero que posteriormente se observa una abrupta caída en la concentración de hierro total en solución, estabilizándose alrededor de los 95 ppm en los ensayos de 30%, 15% y 7,5%, y en el caso del ensayo al 3% presentando una caída más suave y aun no alcanzando el equilibrio durante el tiempo en el que fue estudiado.

Hierro total a diferentes concentraciones de H₂O₂

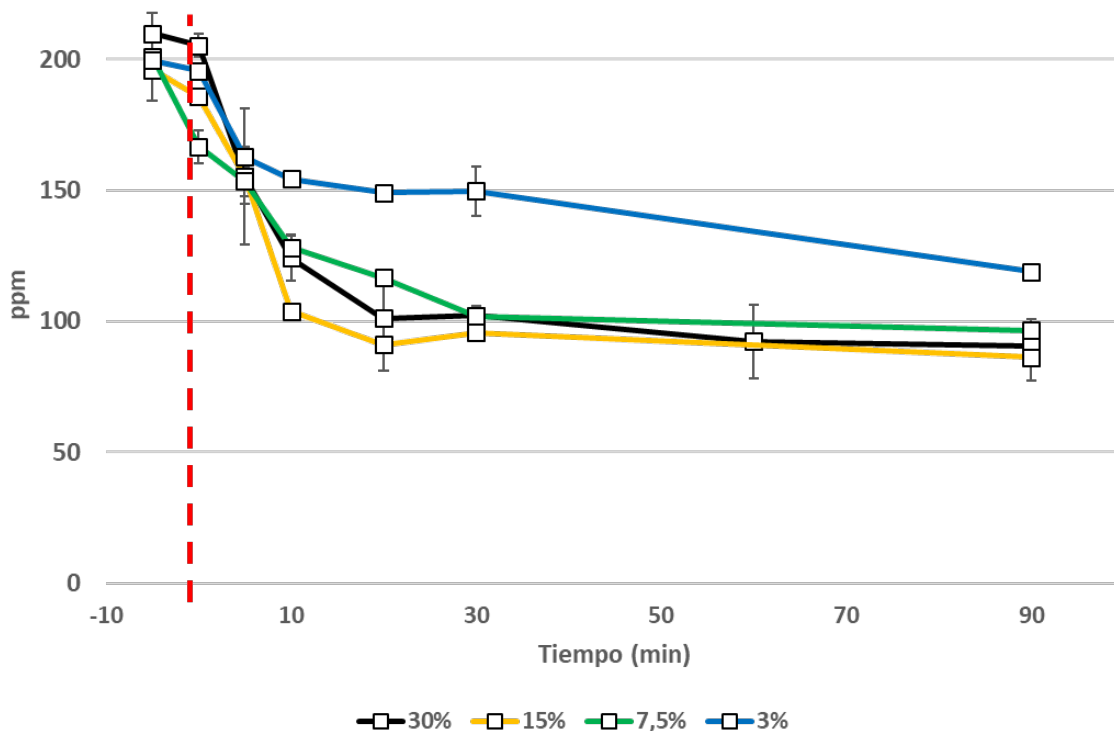


Figura 11 Hierro total a distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno, línea roja indica el momento que fue añadido.

Al observar la Figura 12, se puede observar que, a diferencia de los experimentos realizados con temperatura, y como era de esperarse debido a que el reactivo utilizado para realizar la solución era de hierro ferroso, en esta serie de experimentos se encontró tanto Fe²⁺ como Fe³⁺, por lo que se deben analizar y comparar la evolución de ambas especies. En cuanto al hierro Fe²⁺, éste predomina en la solución inicial, pero al añadirse el H₂O₂ éste se transforma por completo a Fe³⁺ en los casos de 30% y 15% al cabo de unos instantes, demorándose aproximadamente 10 minutos a la concentración de 7,5% y en el caso del 3% no se llega a transformar todo el Fe²⁺.

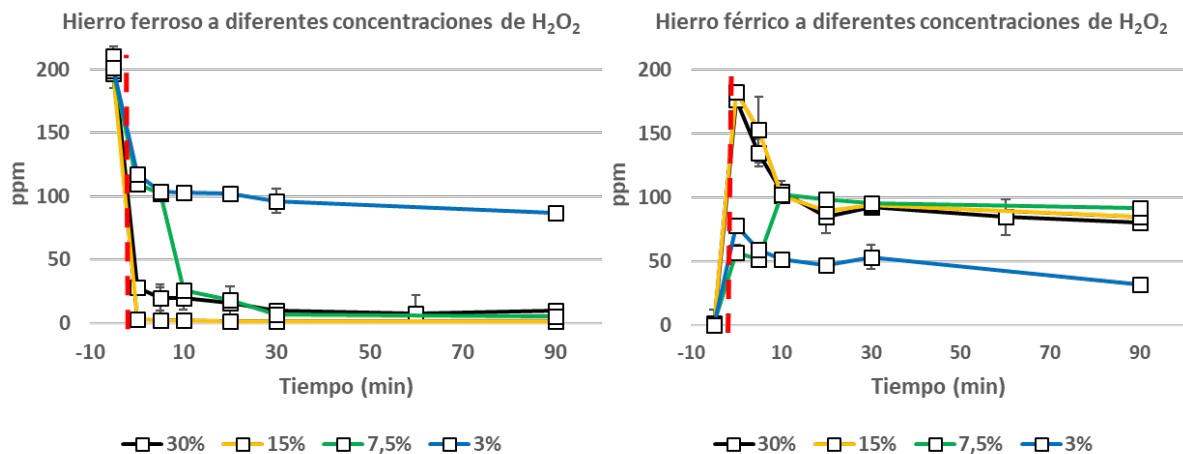


Figura 12 Hierro ferroso y hierro férrico a distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno, línea roja indica el momento que fue añadido.

En base a los resultados presentados anteriormente, el ensayo más adecuado para su estudio de polímeros en el ESI-MS/TOF es el de 7,5%, puesto que dentro de los experimentos en donde se observa que hay una transformación total de la especie de hierro ferroso a hierro férrico, es el que el más tiempo le lleva al proceso y único que permite un análisis de las etapas intermedias de la reacción.

4.3. Estudio polímeros inorgánicos de Fe mediante ESI-TOF

En esta sección se presentará el estudio de polímeros realizados a los experimentos seleccionados para estudio mediante ESI-TOF. El cual consiste en la caracterización, identificación y estudio de tendencias de las distintas especies reconocidas

4.3.1. Experimento de síntesis a 40°C

4.3.1.1. Estudio de polímeros catiónicos

4.3.1.1.1. Espectros

En las Figura 13 a la 22 se presentan los espectros disponibles para este ensayo, correspondientes a los tiempos de 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90 y 120 minutos respectivamente. 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.

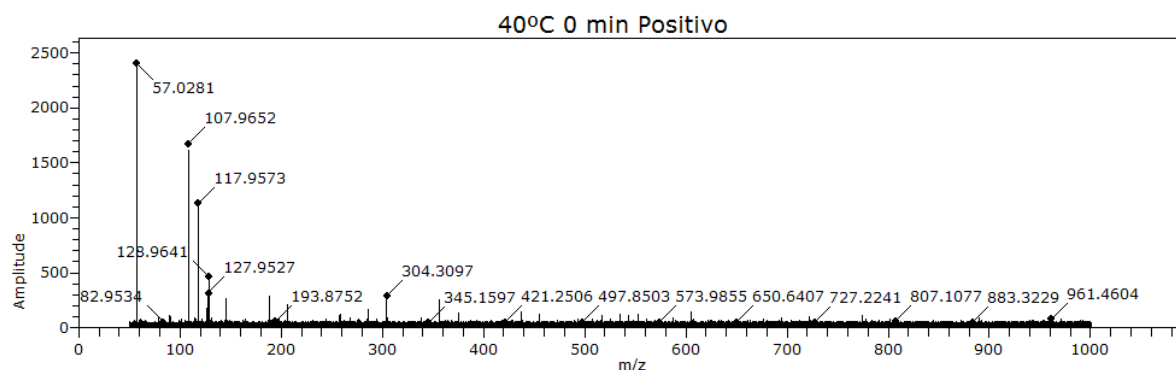


Figura 13 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 0 minutos

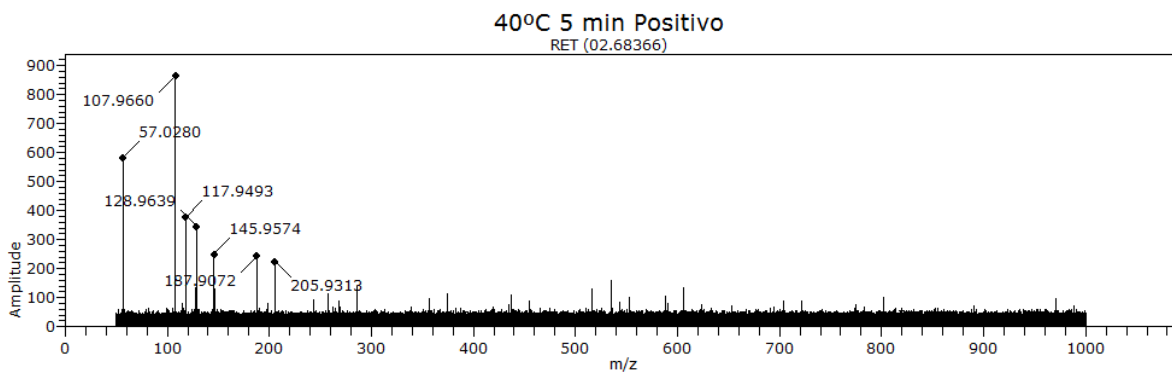


Figura 14 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 5 minutos

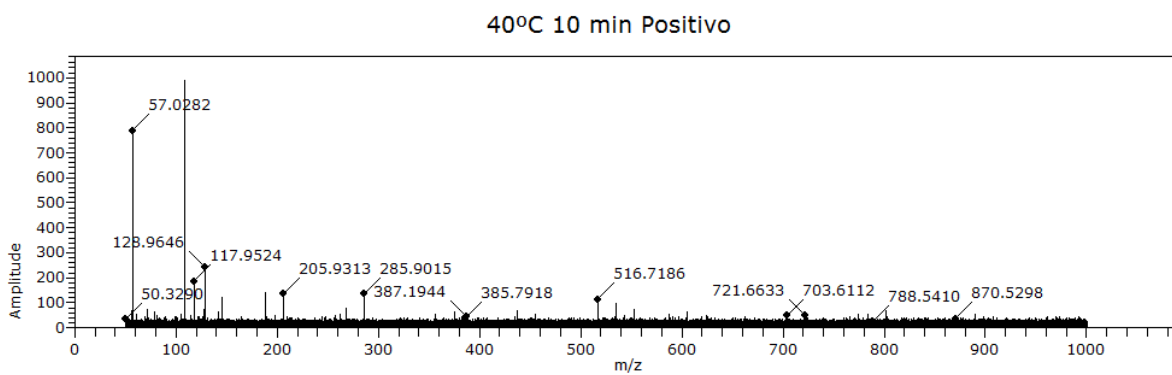


Figura 15 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 10 minutos

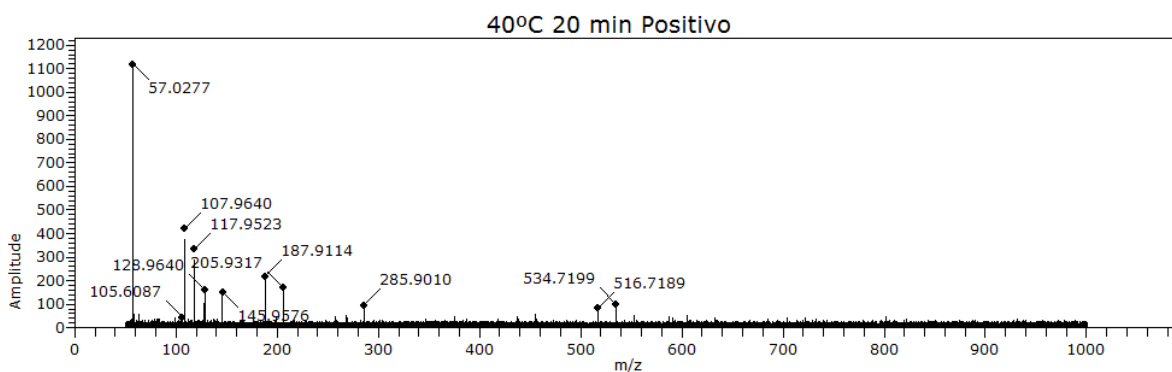


Figura 16 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 20 minutos

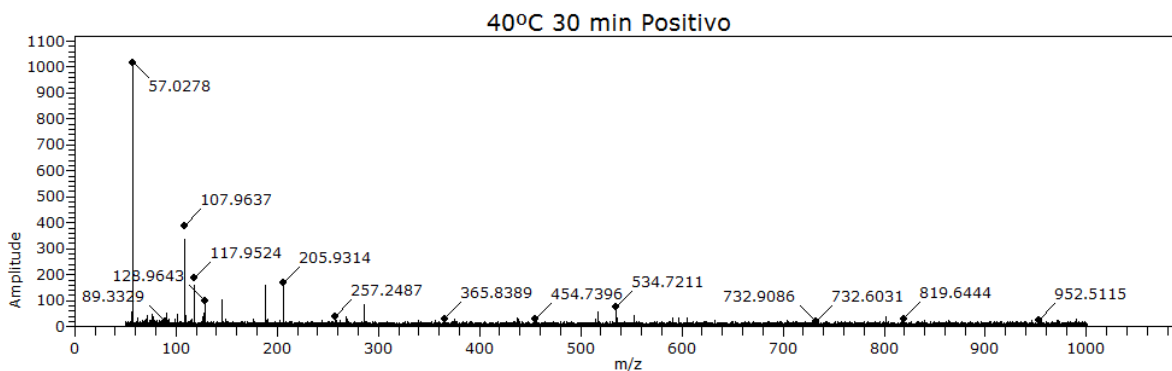


Figura 17 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 30 minutos

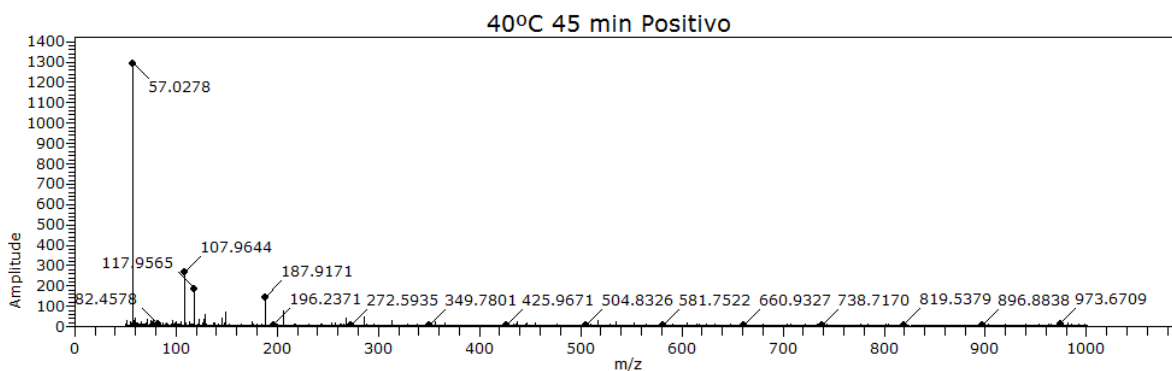


Figura 18 Espectro en positivo a 45°C al tiempo de 5 minutos

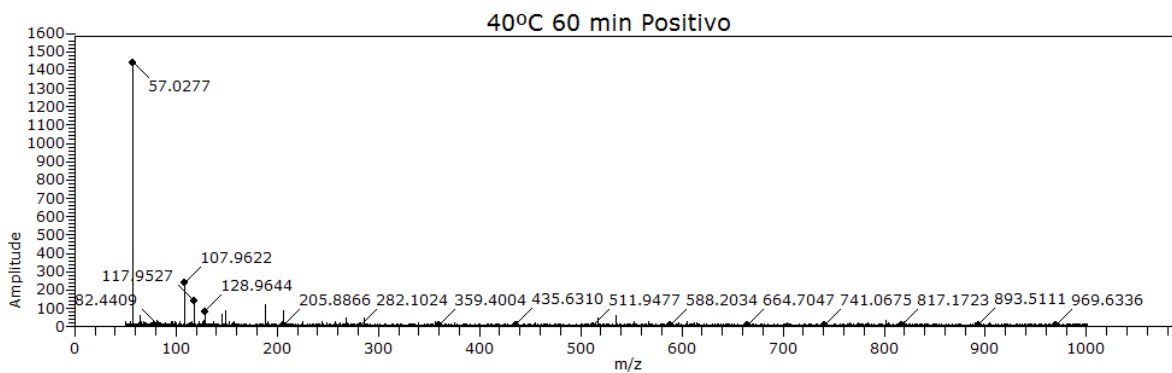


Figura 19 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 60 minutos

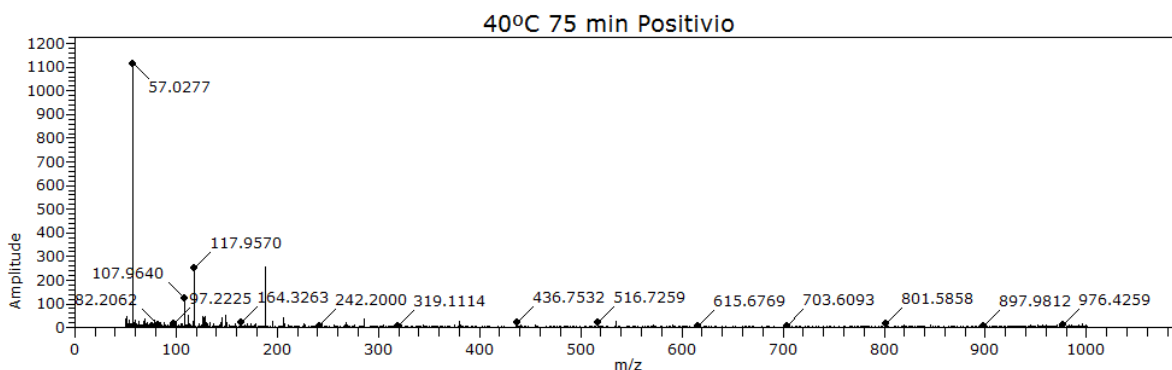


Figura 20 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 75 minutos

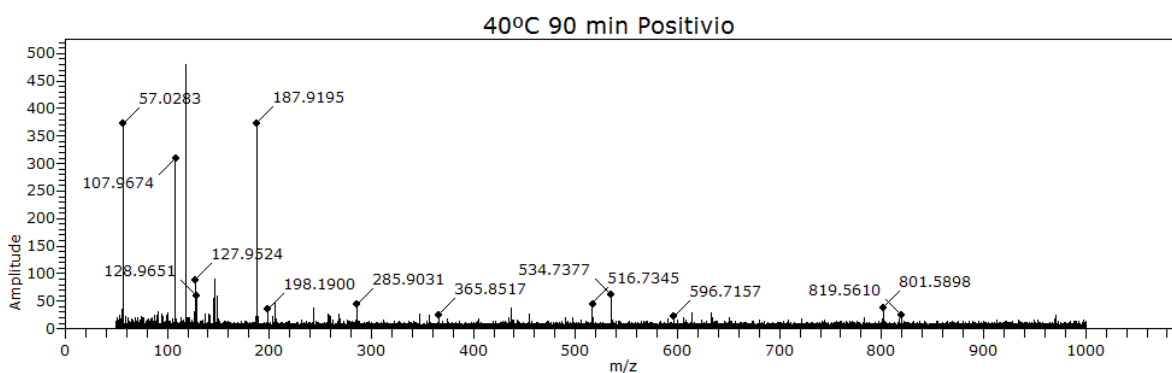


Figura 21 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 90 minutos

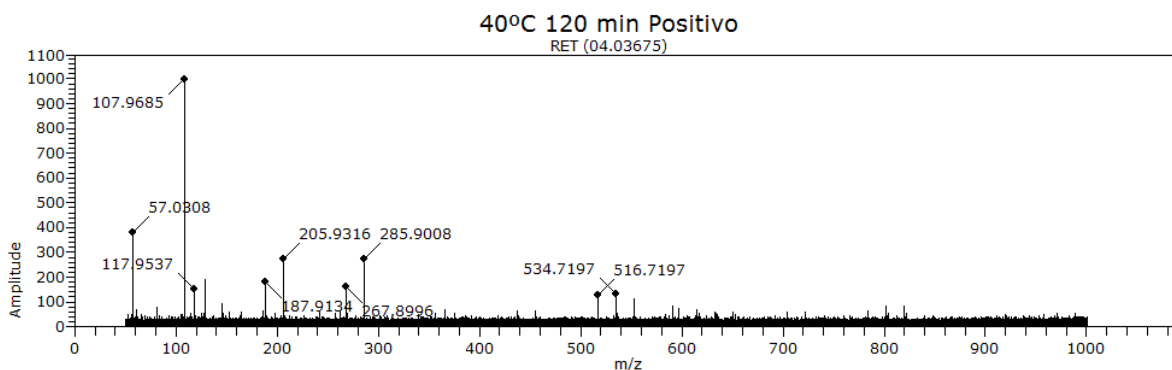


Figura 22 Espectro en positivo a 40°C al tiempo de 120 minutos

Los espectros generados en este ensayo muestran gran cantidad de valores m/z que cumplen los criterios utilizados para su selección (señal/ruido sobre 10 y amplitud relativa sobre el 1%) pero presentan una baja amplitud en general.

4.3.1.1.2. Principales especies reconocidas

Con la información entregada por los espectros, se puede estudiar con más detalle la relación masa/carga. En la Tabla 5 se presentan los valores m/z de los polímeros presentes en la solución a los distintos tiempos, en donde a partir de esta información se determina un valor de m/z que coincida en la mayor cantidad de decimales posibles entre las mediciones. Se presentan coloreados los valores m/z que pudieron ser asignados a un polímero, esta asignación se muestra en la Tabla 6, donde el valor de masa/carga teórica corresponde al utilizar los valores de las masas exactas del isótopo mayoritario para cada elemento (^{56}Fe , ^{32}S , ^{18}O , ^1H).

El método utilizado para la asignación de polímeros fue de prueba y error, en donde se creó una amplia base de datos de polímeros de hierro ferroso y hierro férrico, algunos polímeros ya conocidos previamente, con su respectivo valor de masa/carga. Luego de determinados los valores experimentales presentes en la solución, se buscó estos valores de m/z en la base de datos de m/z teóricos. En la Tabla 6 además se presenta la diferencia absoluta entre los valores m/z teóricos y medidos, donde en general esta diferencia es del orden de dos decimales, y mientras más bajo sea este valor, es mayor el grado de certeza del polímero asignado.

Tabla 5 Valores m/z medidos en positivo en experimento a 40°C

m/z coincidente	0 minutos	5 minutos	10 minutos	20 minutos	30 minutos	45 minutos	60 minutos	75 minutos	90 minutos	120 minutos
57,02	57,0281	57,028	57,0282	57,0277	57,0278	57,0278	57,0277	57,0277	57,0277	57,0308
101,1317					101,132					
107,96	107,965	107,966	107,967	107,964	107,964	107,964	107,962	107,964	107,964	107,969
117,95	117,957		117,952	117,952	117,952	117,957	117,953	117,957	117,957	
125,9728	125,973									
127,9	127,953					127,952		127,952	127,952	
128,964	128,964		128,965	128,964	128,964	128,964	128,964	128,964	128,964	
145,9	145,963			145,958	145,958	145,96	145,958	145,965	145,965	
149,03						149,036	149,036	149,033	149,033	
187,91	187,919		187,908	187,911	187,911	187,917	187,913	187,919	187,919	
205,93	205,932			205,932	205,931	205,932	205,931	205,933	205,933	205,932
267,8						267,878	267,88			
285,9	285,901		285,902		285,9	285,9	285,894	285,901	285,901	285,901
356,8182	356,818									
516,7						516,723	516,719	516,726	516,735	
534,7	534,728				534,721	534,73	534,721	534,732	534,738	
605,6469	605,647									

Tabla 6 Polímeros asignados en positivo en experimento a 40°C

Polímeros catiónicos de Fe ³⁺	m/z teórico	m/z medido	Diferencia
[FeO(H ₂ O) ₂] ⁺	107,9509	107,96	0,0091
[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁺	125,9615	125,9728	0,0113
[Fe(OH)(HSO ₄)(H ₂ O)] ⁺	187,9077	187,91	0,0023
[Fe(OH)(HSO ₄)(H ₂ O) ₂] ⁺	205,9182	205,93	0,0117
[Fe ₃ O(OH) ₆] ⁺	285,8160	285,9	0,0839
[Fe ₂ (OH) ₃ (HSO ₄) ₂] ⁺	356,7970	356,8182	0,0212
[Fe ₃ (OH) ₃ (HSO ₄) ₃ (SO ₄) ⁺	605,6431	605,6469	0,0038

Es posible asociar un polímero a valor m/z medido con una diferencia menor a 0,05.

Es posible asociar un polímero a valor m/z medido con una diferencia entre 0,05 y 0,08.

Es posible asociar un polímero a valor m/z medido con una diferencia entre 0,08 y 0,13.

En la Tabla 7 se presentan las especies reconocidas durante este ensayo en función de su amplitud, mientras que en la Figura 23 se muestra gráficamente esta información.

Tabla 7 Especies reconocidas en positivo experimento a 40°C

m/z	Amplitud									
	0 min	5 min	10 min	20 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min	120 min
57	2402,46	582,34	790,06	1120,02	1019,01	1295,14	1443	1117,07	1117,07	381,5
101,1317	0	0	0	0	45,08	0	0	0	0	0
[FeO(H ₂ O) ₂] ⁺	1675,94	865,7	992,84	420,14	389,57	268,96	237,13	125,03	125,03	1000,11
117,95	1133,19	377,79	186,77	332,96	187,7	187,98	140,85	251,48	251,48	150,54
[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁺	174,12	0	0	0	0	0	0	0	0	0
127,9	314,39	135,17	75,03	102,94	53,21	36,14	53,21	43,06	43,06	54,06
128,964	462,4	345,11	242,94	159,02	98,22	57,03	84,24	49	49	188
145,9	284,01	249,05	120,07	153,05	103,08	40,18	67,05	43,9	43,9	95,01
149,03	0	0	0	0	0	73,11	86,11	55,81	55,81	45,22
[Fe(OH)(HSO ₄)(H ₂ O)] ⁺	289,92	244,23	140,25	219,38	161,05	145,54	128,39	255,8	255,8	179,98
[Fe(OH)(HSO ₄)(H ₂ O) ₂] ⁺	207,43	224	137	170,02	168	77	90,03	43,03	43,03	274,09
267,8	0	0	0	0	0	43,86	49,45	0	0	0
[Fe ₃ O(OH) ₆] ⁺	167,57	139,49	135,56	96	83,15	46,05	46	38,01	38,01	273
[Fe ₂ (OH) ₃ (HSO ₄) ₂] ⁺	253,97	0	0	0	0	0	0	0	0	0
516,7	0	131,01	114	83,01	55	33,36	50	21,96	45,52	129,13
534,7	14,03	157	97,01	100,26	75,04	24,16	59,01	28,11	61,89	132,49
[Fe ₃ (OH) ₃ (HSO ₄) ₃ (SO ₄) ⁺	138,29	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Evolución polímeros catiónicos a 40°C

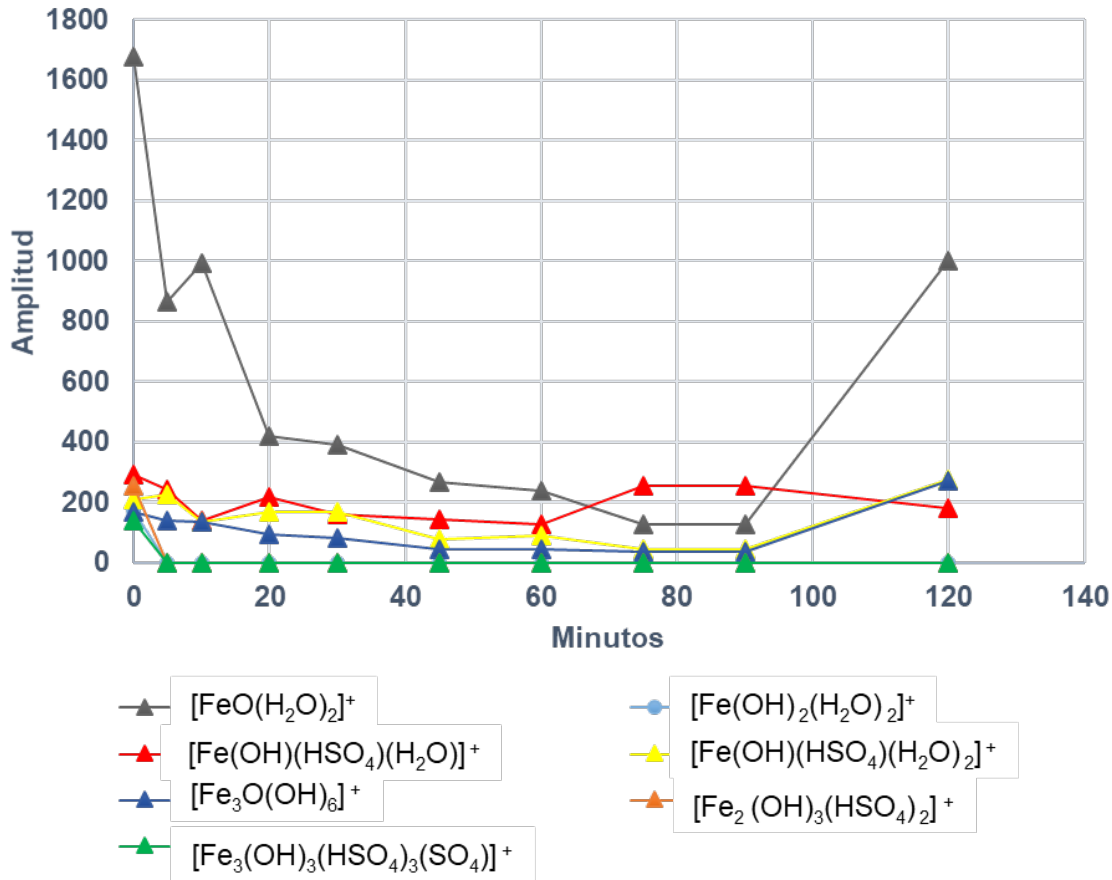


Figura 23 Evolución de los polímeros catiónicos de Fe asignados en el experimento a 40°C

4.3.1.2. Estudio de polímeros aniónicos

4.3.1.2.1. Espectros

En las Figuras 24 a la 33 se presentan los espectros disponibles para este ensayo, correspondientes a los tiempos de 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90 y 120 minutos respectivamente. 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.

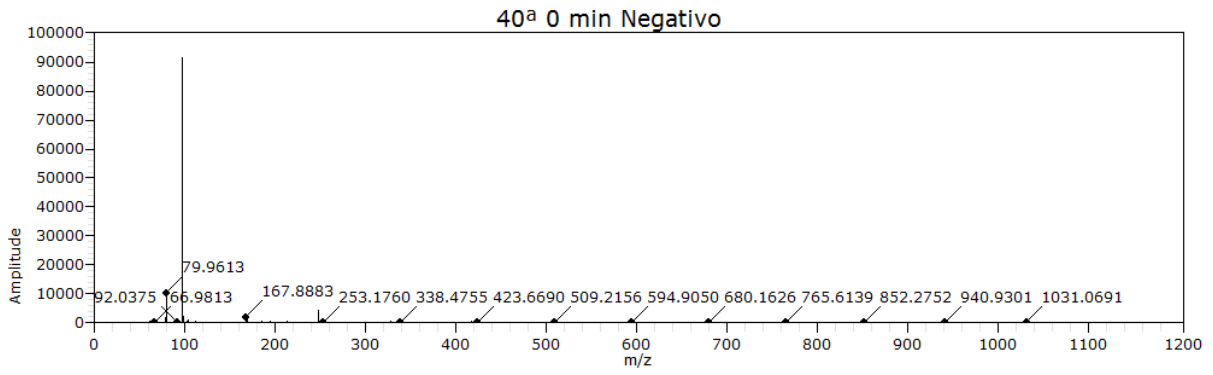


Figura 24 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 0 minutos

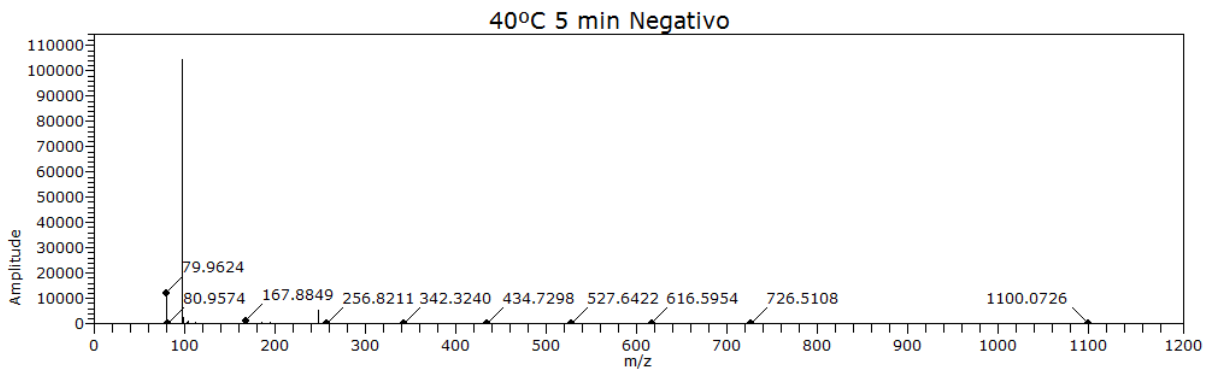


Figura 25 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 5 minutos

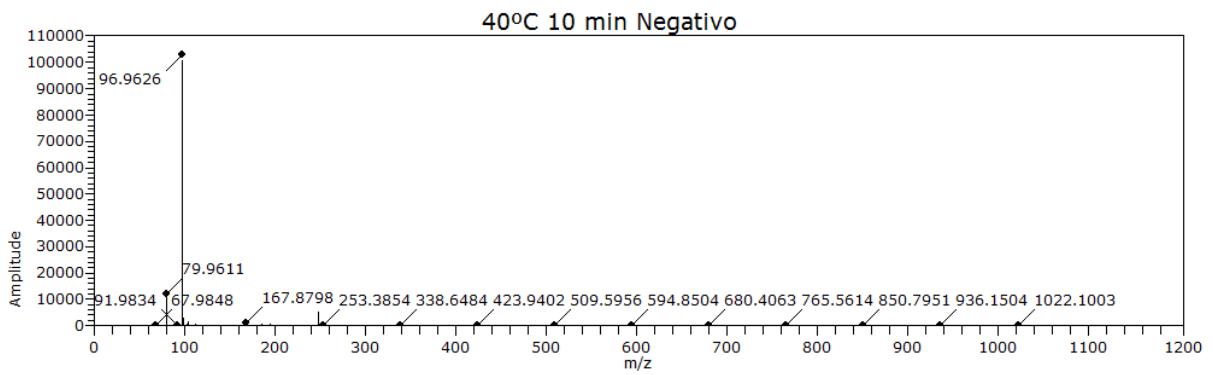


Figura 26 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 10 minutos

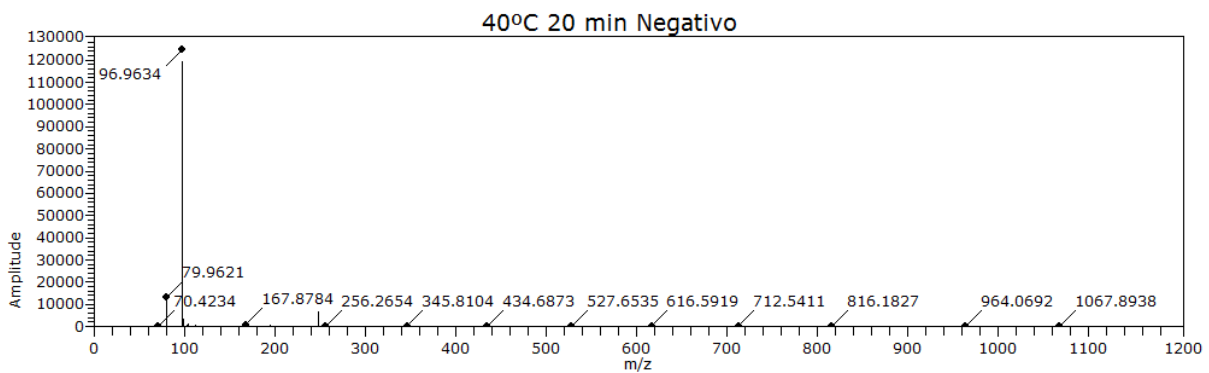


Figura 27 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 20 minutos

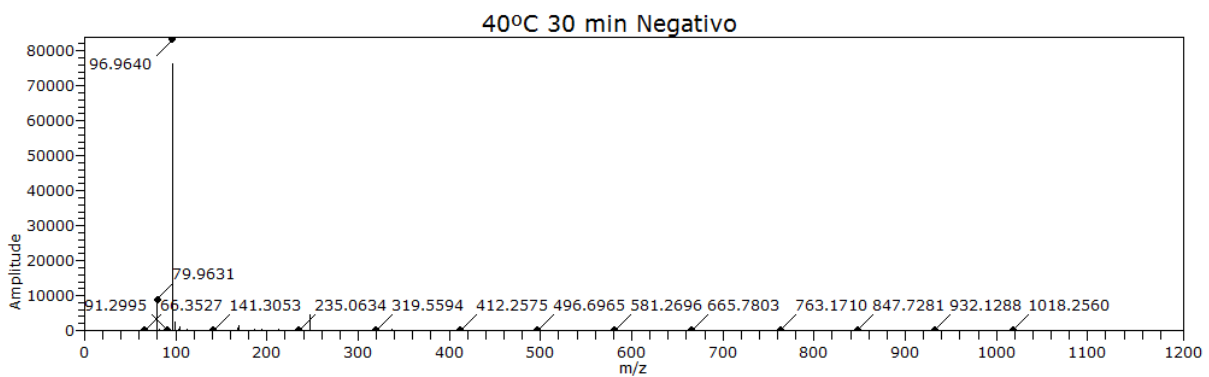


Figura 28 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 30 minutos

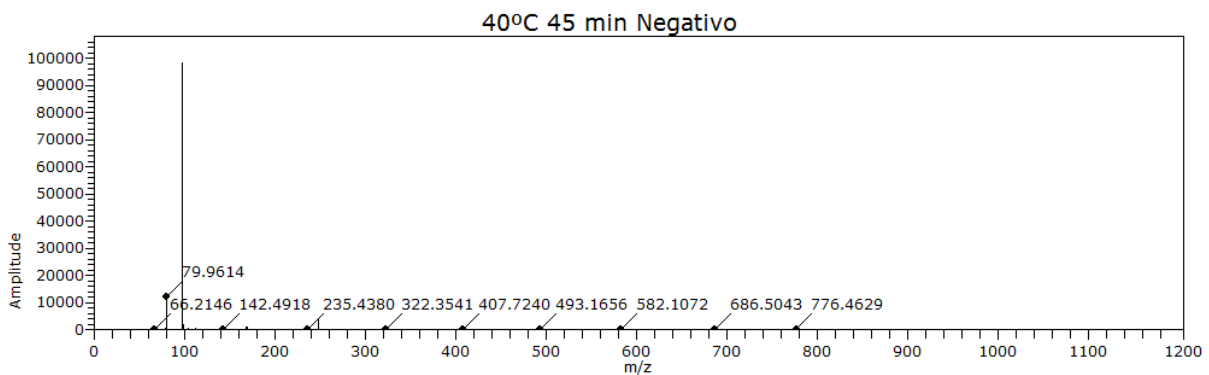


Figura 29 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 45 minutos

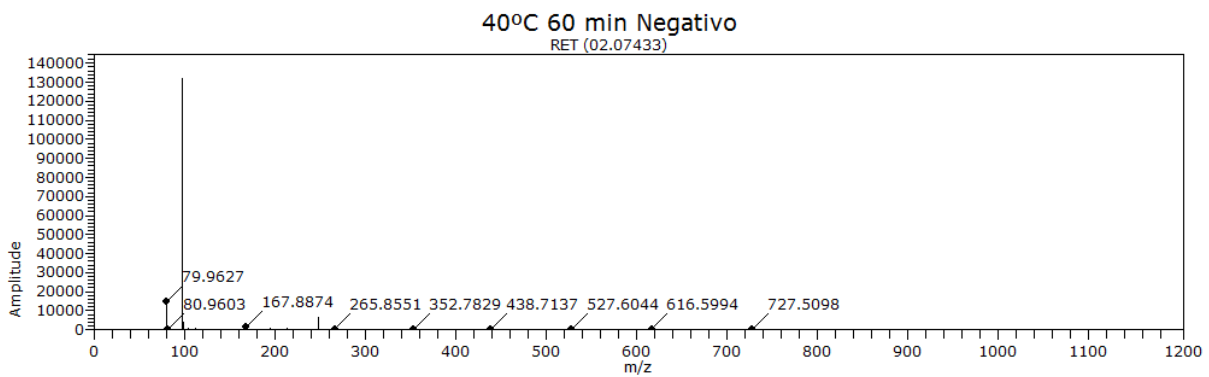


Figura 30 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 60 minutos

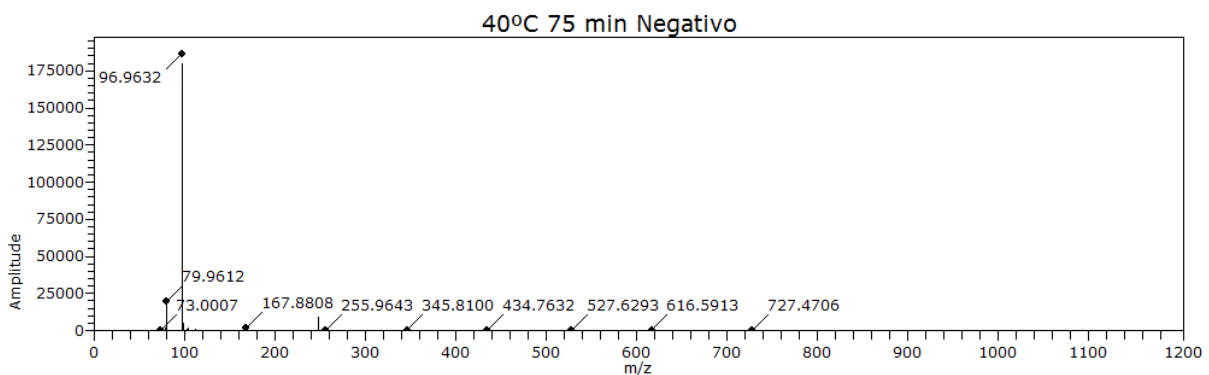


Figura 31 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 75 minutos

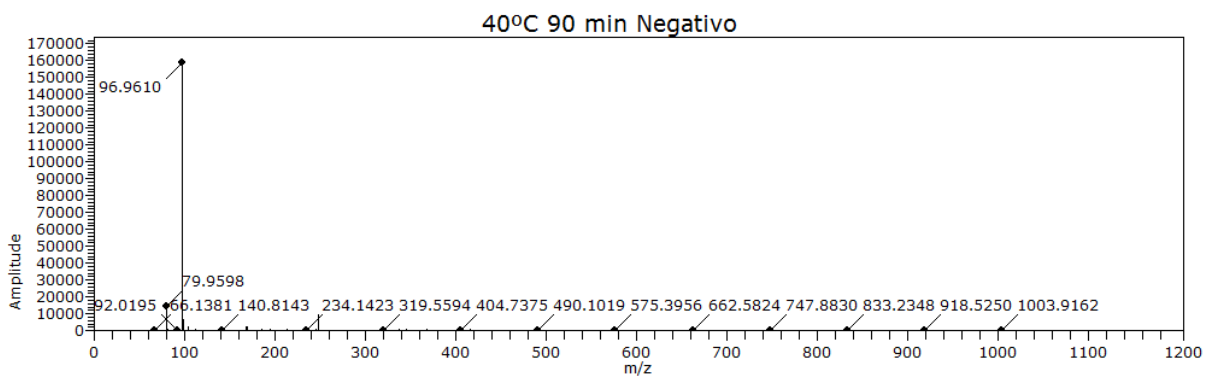


Figura 32 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 90 minutos

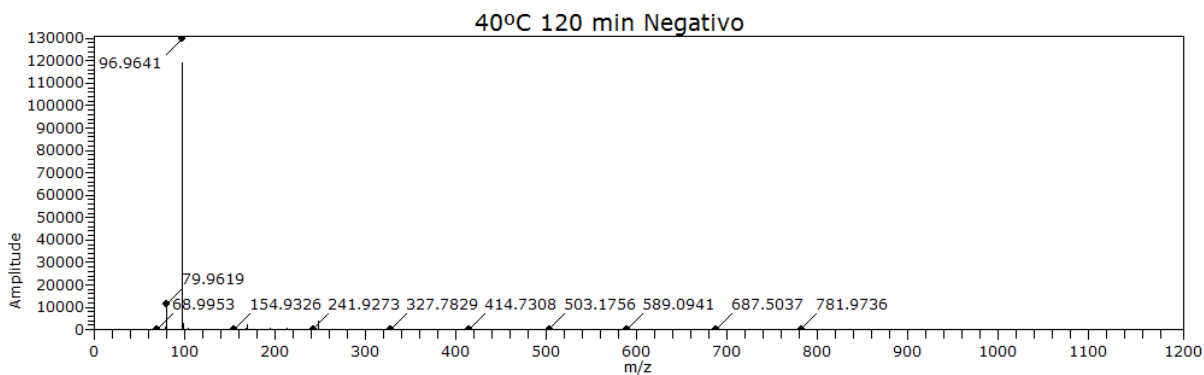


Figura 33 Espectro en negativo a 40°C al tiempo de 120 minutos

Los espectros generados muestran en todo el proceso una especie mayoritaria ($m/z=96,96$) de amplitud muy elevada en comparación a los espectros en positivo y el resto de las especies está bajo al 10% de amplitud relativa respecto a la especie mayoritaria.

4.3.1.2.2. Principales especies reconocidas

Con la información entregada por los espectros, se puede estudiar con más detalle la relación masa/carga. En la Tabla 8 se presentan los valores m/z de los polímeros presentes en la solución a los distintos tiempos, en donde a partir de esta información se determina un valor de m/z que coincida en la mayor cantidad de decimales posibles entre las mediciones. Se presentan coloreados los valores m/z que pudieron ser asignados a un polímero, esta asignación se muestra en la Tabla 9, donde el valor de masa/carga teórica corresponde al utilizar los valores de las masas exactas del isotopo mayoritario para cada elemento (^{56}Fe , ^{32}S , ^{18}O , ^1H).

El método utilizado para la asignación de polímeros fue de prueba y error, en donde se creó una amplia base de datos de polímeros de hierro ferroso y hierro férrico, con su respectivo valor de masa/carga. Luego de determinados los valores experimentales presentes en la solución estudiada se buscó estos valores m/z en la base de datos de m/z teóricos. En la Tabla 9 además se presenta la diferencia absoluta entre los valores m/z teóricos y medidos, donde en general esta diferencia es del orden de dos decimales, y mientras más bajo sea este valor, es mayor el grado de certeza del polímero asignado.

Tabla 8 Valores m/z medidos en negativo en experimento a 40°C.

m/z coincidente	0 minutos	5 minutos	10 minutos	20 minutos	30 minutos	45 minutos	60 minutos	75 minutos	90 minutos	120 minutos
79,96	79,9613	79,9624	79,9611	79,9621	79,9631	79,9614	79,9627	79,9612	79,9598	79,9619
96,96	96,9645	96,9645	96,9626	96,9634	96,964	96,9647	96,9649	96,9632	96,961	96,9641
98,9	98,9605	98,961	98,9594	98,9598	98,9602	98,9614	98,9618	98,96	98,9594	98,9609
103,92	103,925	103,922	103,919	103,919	103,919	103,924	103,924	103,921	103,919	103,923
127,9527	127,953									
128,9641	128,964									
145,9625	145,963									
167,88	167,888	167,885	167,88	167,878	167,881	167,888	167,887	167,881	167,875	167,885
168,99	168,998	168,994	168,991	168,992	168,993	168,996	168,996	168,992	168,992	168,995
187,919	187,919									
247,8	247,842	247,846	247,844	247,848	247,85	247,845	247,847	247,846	247,844	247,845
304,3097	304,31									
356,8182	356,818									

Tabla 9 Polímeros asignados en negativo en experimento a 40°C

Polimeros aniónicos de Fe ³⁺	m/z teórico	m/z medido	Diferencia
[Fe(SO ₄) ₂] ⁻	-247,838	-247,8	0,0382775
[FeO(SO ₄)] ⁻	-167,882	-167,88	0,0015075

Polimeros aniónicos de Fe ²⁺	m/z teórico	m/z medido	Diferencia
[Fe(OH)(H ₂ O) ₂] ²⁻	-79,9835	-79,97	0,01345
[Fe ₂ O(SO ₄) ₃] ⁴⁻	-103,93	-103,9	0,02994625

Polimeros aniónicos de sulfato	m/z teórico	m/z medido	Diferencia
HSO ₄ ⁻	-96,9595	-96,96	0,000505
H(³⁴ S)O ₄ ⁻	-98,9553	-98,9	0,055285

Es posible asociar un polímero a valor m/z medido. Pero con una diferencia menor a 0,05.

Es posible asociar un polímero a valor m/z medido. Pero con una diferencia entre 0,05 y 0,08.

Es posible asociar un polímero a valor m/z medido. Pero con una diferencia entre 0,08 y 0,13.

En la Tabla 10 se presentan las especies reconocidas durante este ensayo en función de su amplitud, mientras que en la Figura 34 se muestra gráficamente esta información de los polímeros que se logró asignar. La Figura 35 muestra un zoom del gráfico del comportamiento de los polímeros asignados en el tiempo, se excluyeron los datos de HSO₄⁻ para una mayor claridad en la información mostrada.

Tabla 10 Especies reconocidas en negativo experimento a 40°C

m/z	Amplitud									
	0 min	5 min	10 min	20 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min	120 min
$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$	10319,6	12228,69	12111,1	13191,99	8894,54	12065,11	14902,76	19759,89	14302,87	11395,87
HSO_4^-	102359,0	2115601,49	103119,92	124782,2	83210,45	110841,48	150879,14	186766,9	158820,54	129759,81
$\text{H}(^{34}\text{S})\text{O}_4^-$	2038,13	2648,24	3000,42	3474,23	2344,78	1689,09	3801,76	5233,79	6292,26	2732,11
$[\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3]^{4-}$	899,77	1010,04	1319,86	1174,9	911,48	524,23	907,51	1368,11	2351,97	569,93
127,9527	25,71	0	0	0	0	0	0	0	0	0
128,9641	37,83	0	0	0	0	0	0	0	0	0
145,9625	24,02	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$[\text{FeO}(\text{SO}_4)]^-$	1963,35	1327,73	1033,53	964,47	588,83	941,56	1530,99	1621,59	2055,07	716,31
168,99	903,21	1132,21	1388,63	1340,17	1504,35	828,4	2369,66	973,79	2243,03	2194,55
187,919	20,55	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$	4386,71	5397,44	5461,98	6490,79	4614,45	3642,21	6685,83	9243,99	9453,34	4093,88
304,3097	17,16	0	0	0	0	0	0	0	0	0
356,8182	14,32	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Evolución polímeros aniónicos asignados en síntesis a 40°C

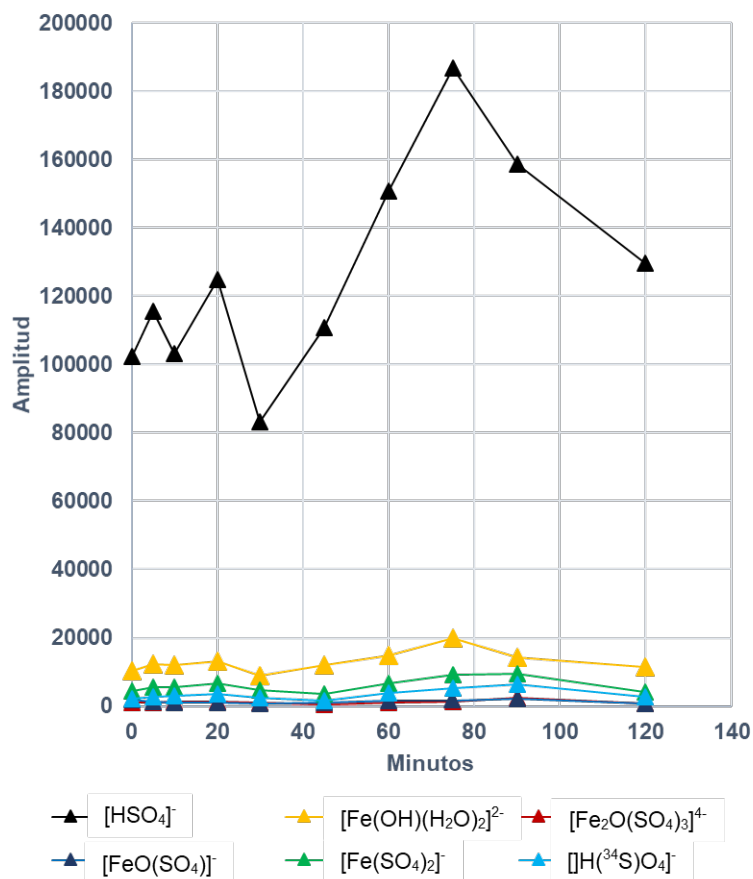


Figura 34 Evolución de los polímeros aniónicos asignados en el experimento a 40°C

Evolución polímeros aniónicos de Fe asignados en síntesis a 40°C

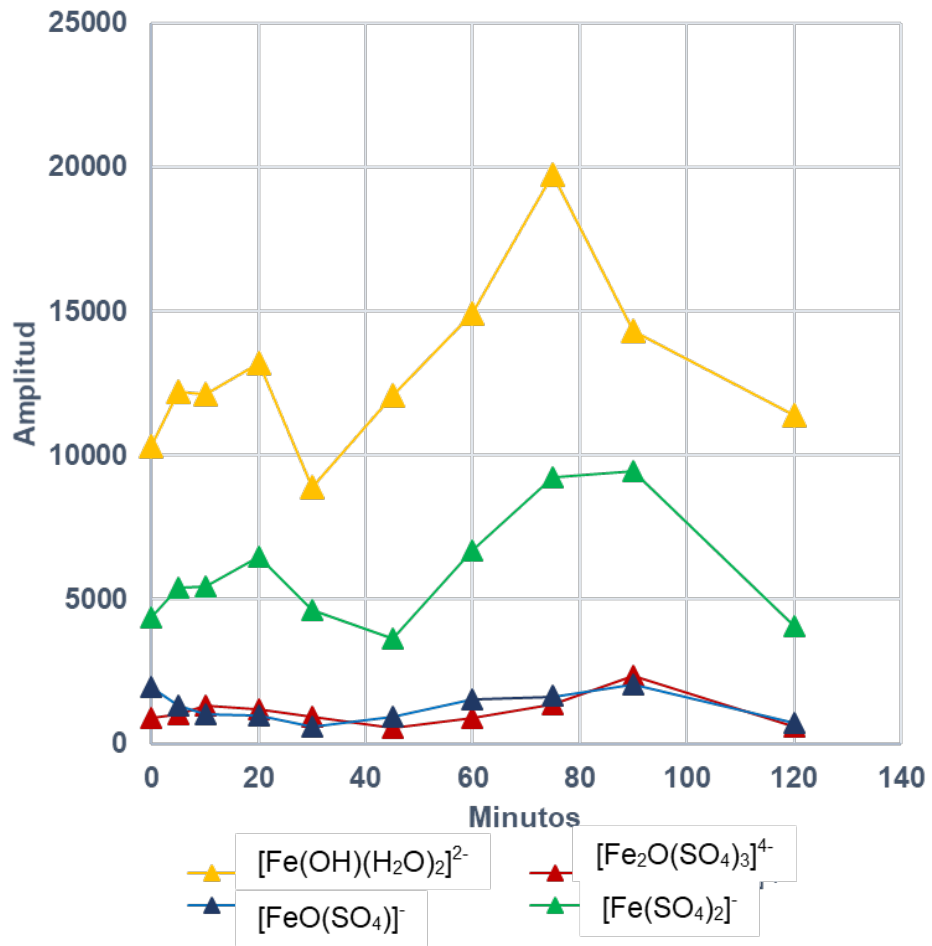


Figura 35 Evolución de los polímeros aniónicos de Fe asignados en el experimento a 40°C

4.3.2. Experimento de síntesis con 7,5% H₂O₂

4.3.2.1. Estudio de polímeros catiónicos

4.3.2.1.1. Espectros

En las Figuras 36 a la 43 se presentan los espectros disponibles para este ensayo, correspondientes a: sulfato de hierro(II), y los tiempos de 0, 5, 10, 20, 30, 45 y 60 minutos respectivamente. 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.

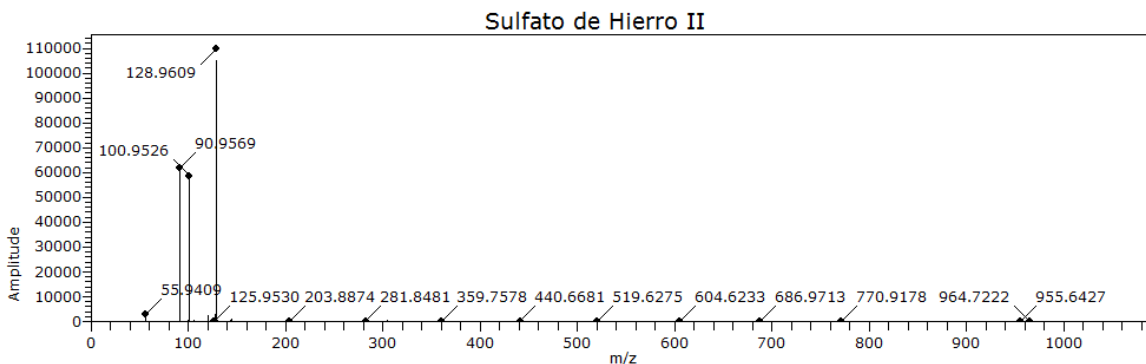


Figura 36 Espectro en positivo de sulfato de hierro (II)

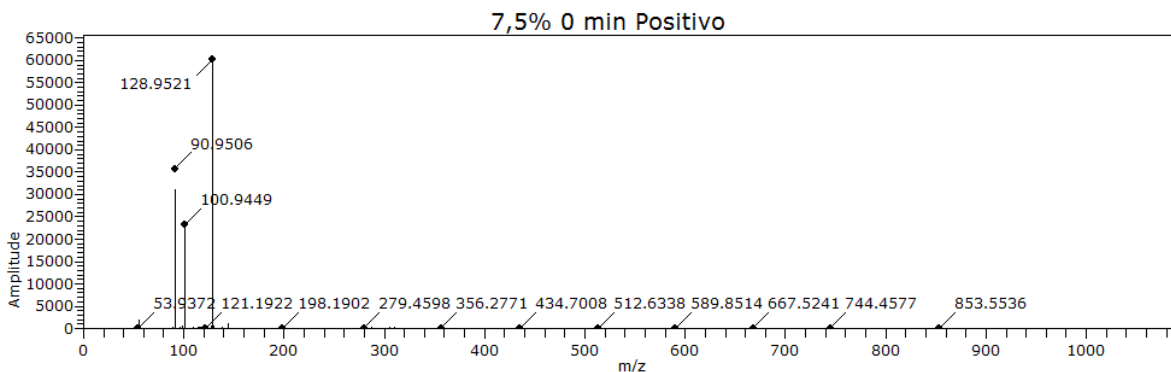


Figura 37 Espectro en positivo con 7,5% de H₂O₂ al tiempo de 0 minutos

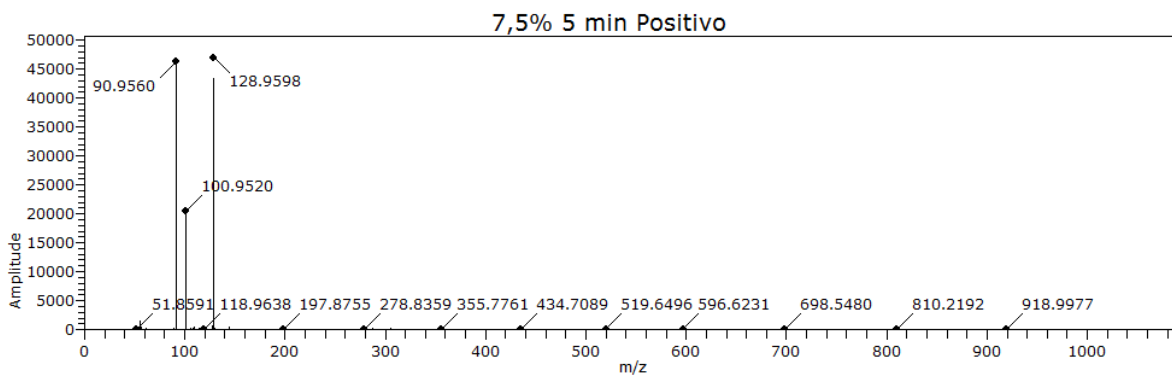


Figura 38 Espectro en positivo con 7,5% de H₂O₂ al tiempo de 5 minutos

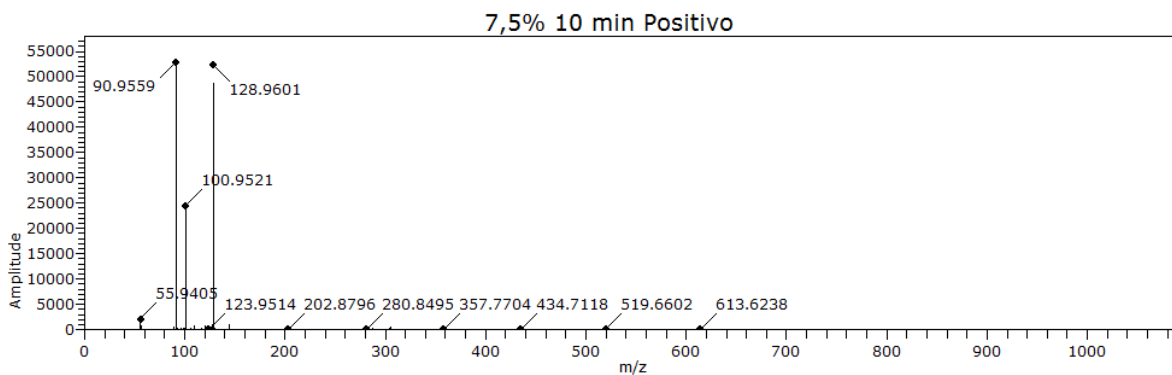


Figura 39 Espectro en positivo con 7,5% de H₂O₂ al tiempo de 10 minutos

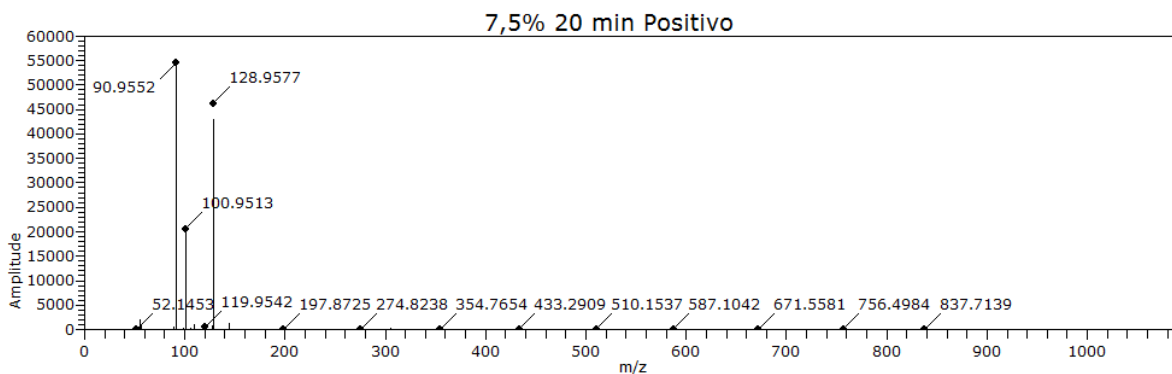


Figura 40 Espectro en positivo con 7,5% de H₂O₂ al tiempo de 20 minutos

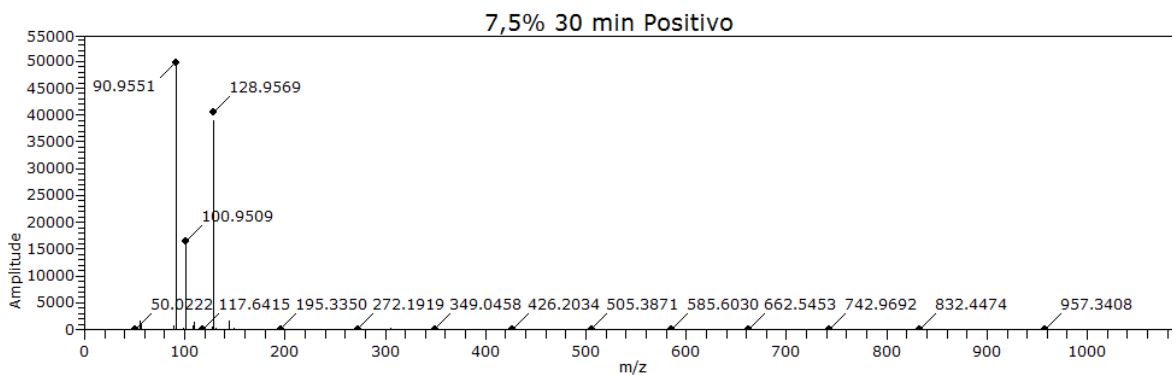


Figura 41 Espectro en positivo con 7,5% de H_2O_2 al tiempo de 30 minutos

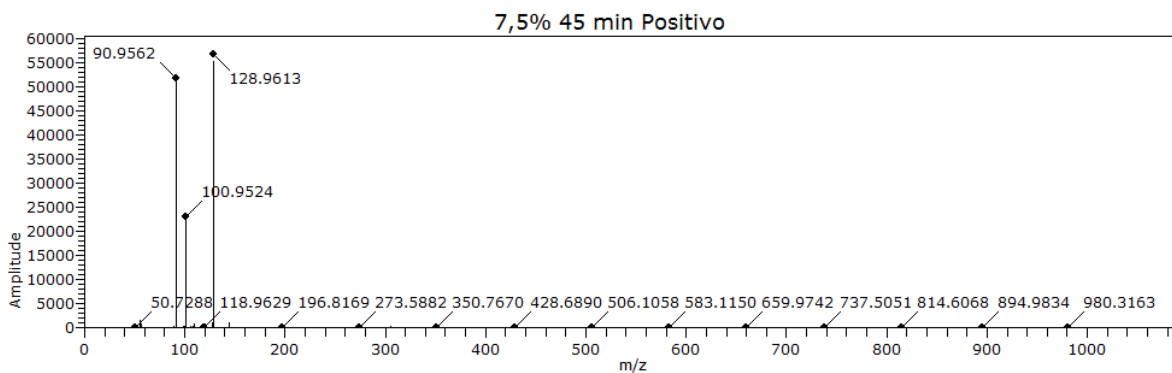


Figura 42 Espectro en positivo con 7,5% de H_2O_2 al tiempo de 45 minutos

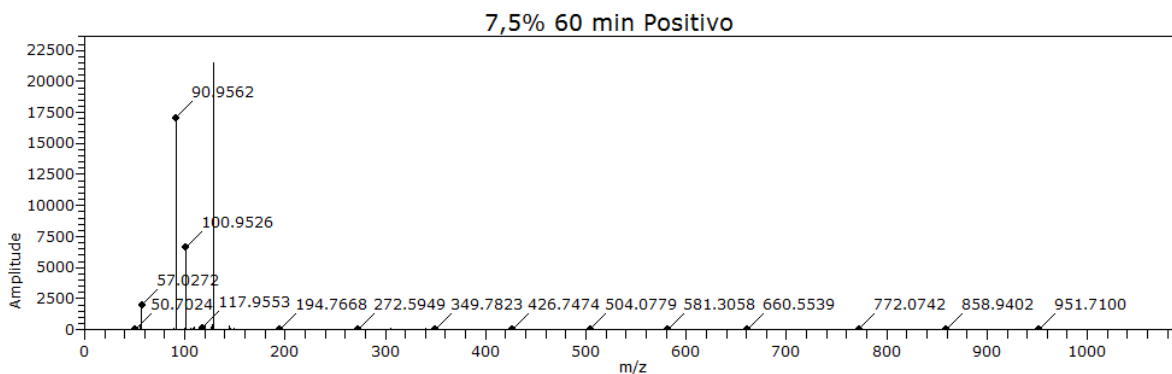


Figura 43 Espectro en positivo con 7,5% de H_2O_2 al tiempo de 60 minutos

Los espectros generados en positivo, a diferencia de los presentados en la síntesis con temperatura, mostrando un rango de amplitudes de aproximadamente 10 veces más alta.

4.3.2.1.2. Principales especies reconocidas

Con la información entregada por los espectros, se puede estudiar con más detalle la relación masa/carga. En la Tabla 11 se presentan los valores m/z de los polímeros presentes en la solución a los distintos tiempos, en donde a partir de esta información se determina un valor de m/z que coincida en la mayor cantidad de decimales posibles entre las mediciones. Se presentan coloreados los valores m/z que pudieron ser asignados a un polímero, esta asignación se muestra en la Tabla 12, donde el valor de masa/carga teórica corresponde al utilizar los valores de las masas exactas del isotopo mayoritario para cada elemento (^{56}Fe , ^{32}S , ^{18}O , ^1H).

El método utilizado para la asignación de polímeros fue de prueba y error, en donde se creó una amplia base de datos de polímeros de hierro ferroso y hierro férrico, algunos polímeros ya conocidos previamente, con su respectivo valor de masa/carga. Luego de determinados los valores experimentales presentes en la solución, se buscó estos valores de m/z en la base de datos de m/z teóricos. En la Tabla 12 además se presenta la diferencia absoluta entre los valores m/z teóricos y medidos, donde en general esta diferencia es del orden de dos decimales, y mientras más bajo sea este valor, es mayor el grado de certeza del polímero asignado.

Tabla 11 Valores m/z medidos en positivo en experimento con H_2O_2 al 7,5%

m/z coincidente	Sulfato de Fe^{2+}	0 minutos	5 minutos	10 minutos	20 minutos	30 minutos	45 minutos	60 minutos
55,94	55,9401	55,9399	55,9404	55,9405	55,9402	55,9402	55,9403	55,9404
57,02	57,0272	57,0215	57,0271	57,0271	57,027	57,0271	57,0272	57,0272
88,96	88,96	88,9552	88,9606	88,9602	88,9599	88,9601	88,9605	88,9603
90,4952	90,4952							
90,95	90,955	90,9506	90,956	90,9559	90,9552	90,9551	90,9562	90,9562
99,9	99,954	99,9512	99,9612	99,961	99,9578	99,9549	99,9641	99,9606
100,95	100,9504	100,9449	100,952	100,9521	100,9513	100,9509	100,9524	100,9526
104,9641	104,9641							
105,9422	105,9422	105,9425	105,9468	105,9474	105,9466	105,9457	105,9478	105,9479
108,96	108,9655	108,961	108,9678	108,9662	108,9658	108,9657	108,9662	108,9663
112,46	112,459	112,4555	112,4633	112,4635	112,4618	112,4583	112,4638	112,464
113,97	113,9704	113,964	113,9732	113,967	113,9719	113,9615		
119,95	119,9532	119,9496	119,9547	119,9546	119,9542	119,9543	119,955	119,9549
126,96	126,9632	126,9591	126,9661	126,9664	126,9657	126,9656	126,9668	126,9669
127,9	127,9602	127,9433	127,9503	127,9509	127,9465	127,9454	127,9473	127,9505
128,9	128,9557	128,9521	128,9598	128,9601	128,9577	128,9569	128,9613	128,9625
137,9	137,9566	137,9491	137,9629					
143,94	143,9444	143,9394	143,9469	143,9456	143,9448	143,9446	143,9456	143,9463

Tabla 12 Polímeros asignados en positivo en experimento con H₂O₂ al 7,5%

Polímeros catiónicos de Fe ³⁺	m/z teórico	m/z medido	Diferencia
[Fe ₃ O(H ₂ O) ₇] ³⁺	113,954454	113,9704	0,01594583

Polímeros catiónicos de Fe ²⁺	m/z teórico	m/z medido	Diferencia
[FeOH(H ₂ O)] ⁺	90,9482125	90,9564	0,0081875

Es posible asociar un polímero a valor m/z medido. Pero con una diferencia menor a 0,05.

En la Tabla 13 se presentan las especies reconocidas durante este ensayo en función de su amplitud, mientras que en la Figura 44 se muestra gráficamente esta información. En donde se puede observar que la amplitud del polímero [FeOH(H₂O)]⁺ es considerablemente mayor, además de ser la mayoritaria entre todos los valores m/z encontrados.

Tabla 13 Especies reconocidas en positivo experimento con H₂O₂ al 7,5%

m/z	Amplitud							
	Sulfato de Fe ²⁺	0 minutos	5 minutos	10 minutos	20 minutos	30 minutos	45 minutos	60 minutos
55,94	7566,13	1948,45	1415,68	2067,75	1931,01	1602	1644,7	338,04
57,02	265,58	635,49	338	779,21	892,19	1163,08	799	1948,05
88,96	226,03	269,35	164,14	414,05	528,07	756,02	350,24	129,03
90,4952	745,92	0	0	0	0	0	0	0
[FeOH(H ₂ O)] ⁺	22723,12	35798,48	46271,91	52913,57	54635,75	49865,7	51781,1	17088,63
99,9	5106,87	109,28	111,45	163,63	110,59	81,02	183,77	86,03
100,95	7585,32	23183,25	20551,34	24539,17	20645,26	16475,98	23105,12	6657,53
104,9641	712,01	0	0	0	0	0	0	0
105,9422	283,05	146,59	202,77	320,16	193,24	136,73	318,01	141
108,96	344,15	440,71	406,77	794,06	1141	1312,02	749,81	205,42
112,46	333,96	80,77	45	65,07	26,05	22,11	50,02	26
[Fe ₃ O(H ₂ O) ₇] ³⁺	5671,73	380,27	151,04	49,34	51,2	31,33	0	0
119,95	212,72	331,29	445,15	814,74	560,39	477,94	837,01	284,01
126,96	170,26	457,45	642,13	1086,29	682,57	453,19	1114,04	366
127,9	5994,98	483,46	93,05	168,94	76,01	78,5	67,25	106,8
128,9	27139,49	60196,79	47042,64	52223,5	46302,38	40566,35	56836,85	21793,75
137,9	22276,18	358,38	11,93	0	0	0	0	0
143,94	6381,38	1225,45	484,22	1069,73	1275,02	1588,11	916,61	266,47

Evolución polímeros catiónicos asignados en síntesis con H₂O₂ al 7,5%

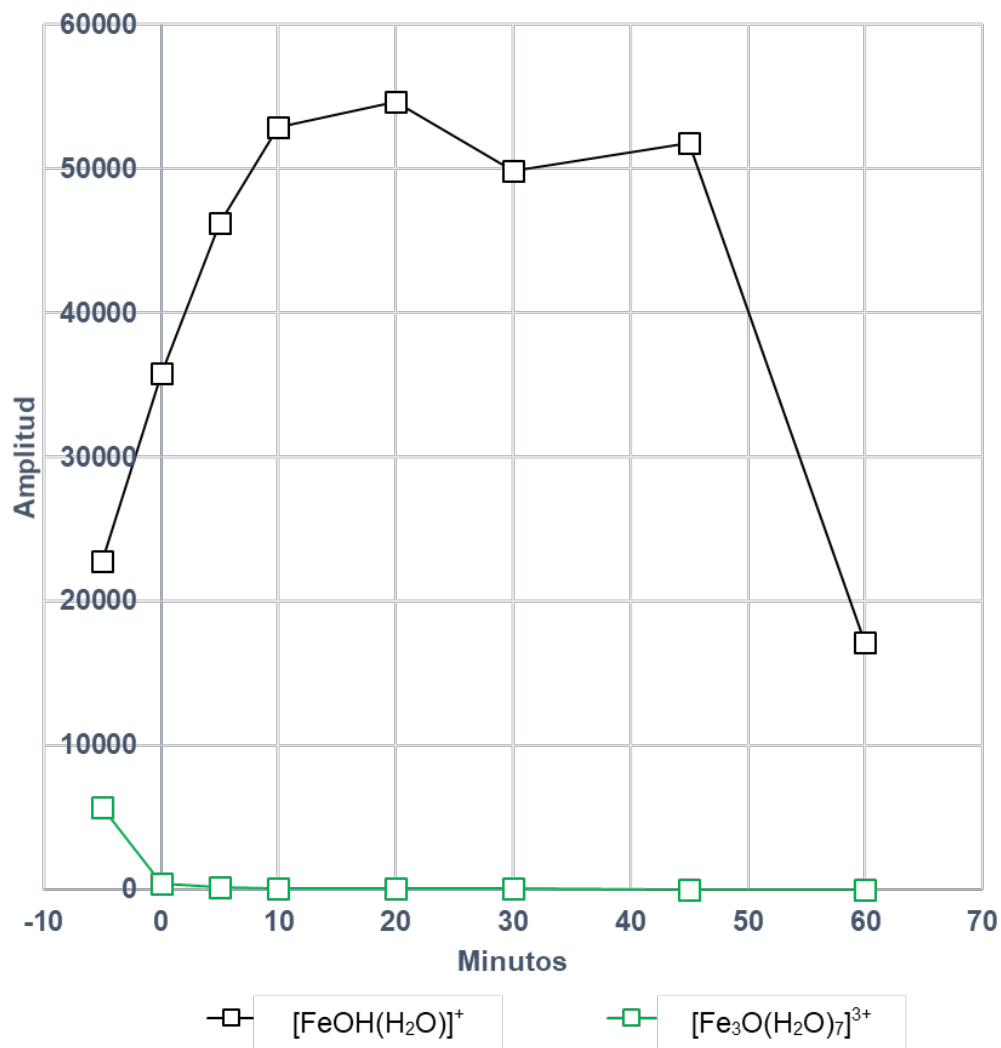


Figura 44 Evolución polímeros catiónicos asignados en síntesis con H₂O₂ al 7,5%

4.3.2.2. Estudio de polímeros aniónicos

4.3.2.2.1. Espectros

En las Figuras 45 a la 52 se presentan los espectros disponibles para este ensayo, correspondientes a: sulfato de hierro (II) y los tiempos de 0, 5, 10, 20, 30, 45 y 60 minutos respectivamente. 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.

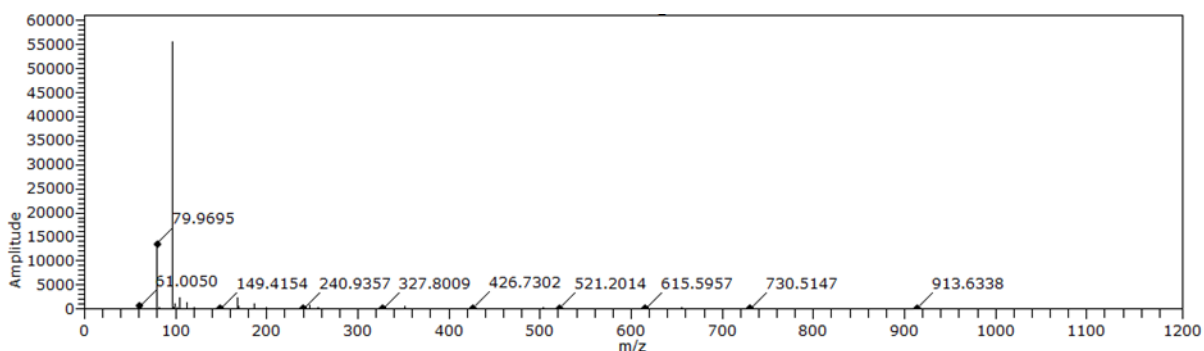


Figura 45 Espectro en negativo de sulfato de hierro (II)

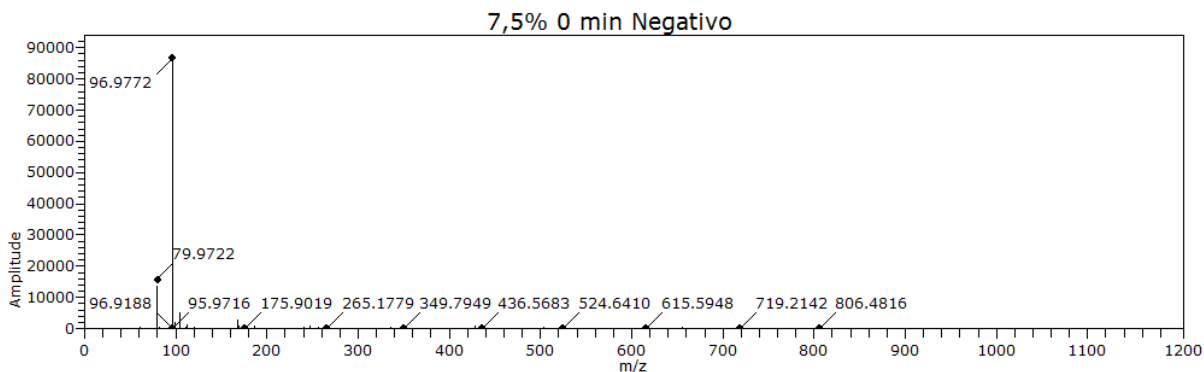


Figura 46 Espectro en negativo con 7,5% de H₂O₂ al tiempo de 0 minutos

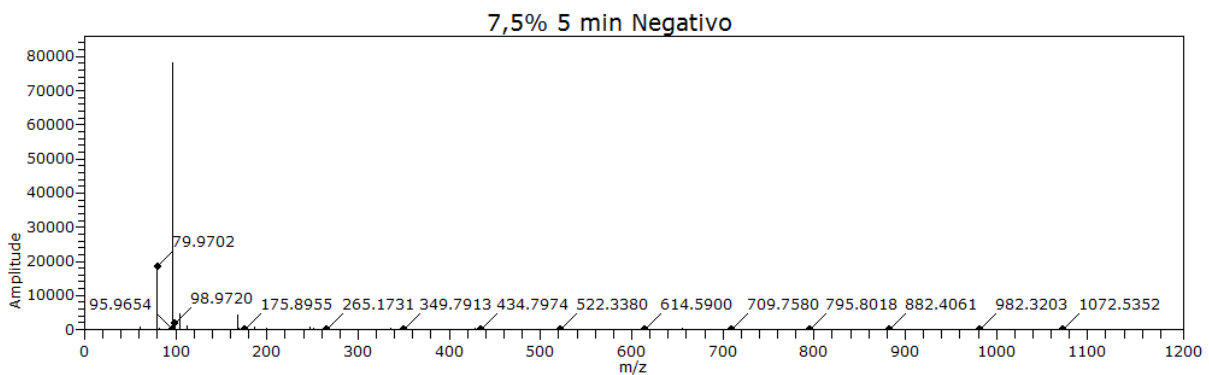


Figura 47 Espectro en negativo con 7,5% de H₂O₂ al tiempo de 5 minutos

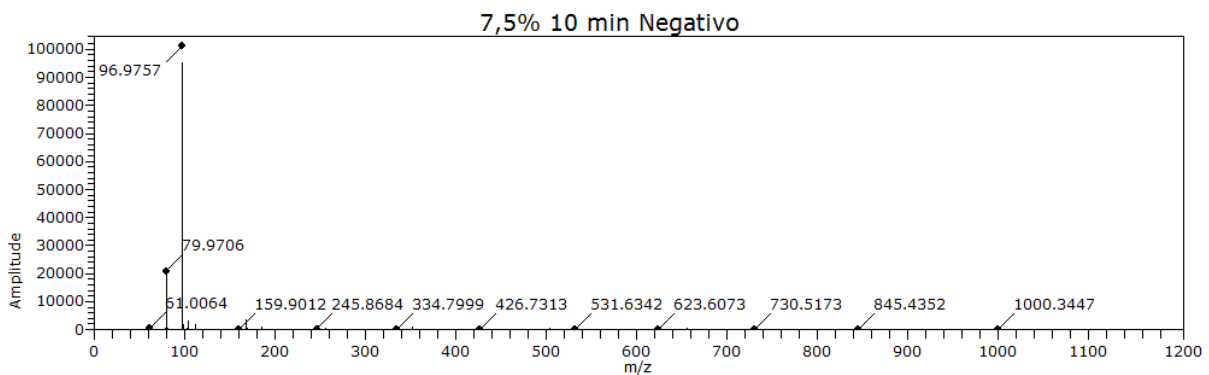


Figura 48 Espectro en negativo con 7,5% de H₂O₂ al tiempo de 10 minutos

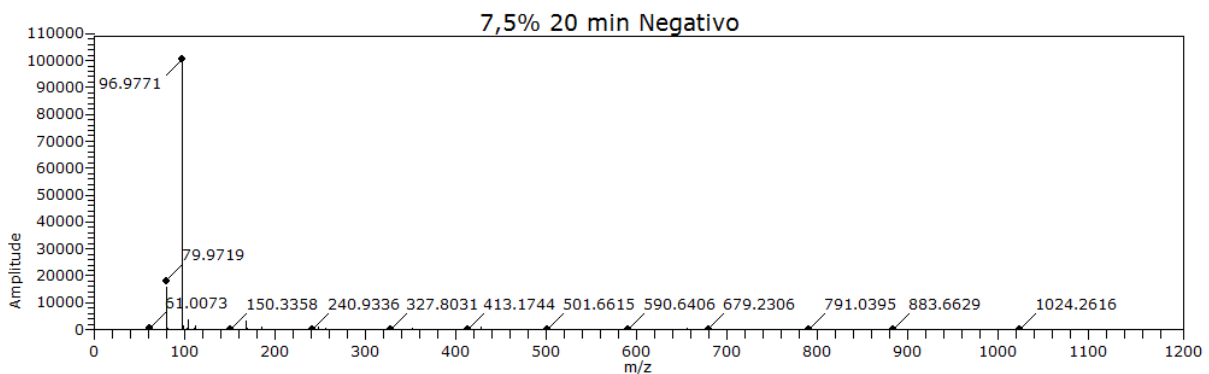


Figura 49 Espectro en negativo con 7,5% de H₂O₂ al tiempo de 20 minutos

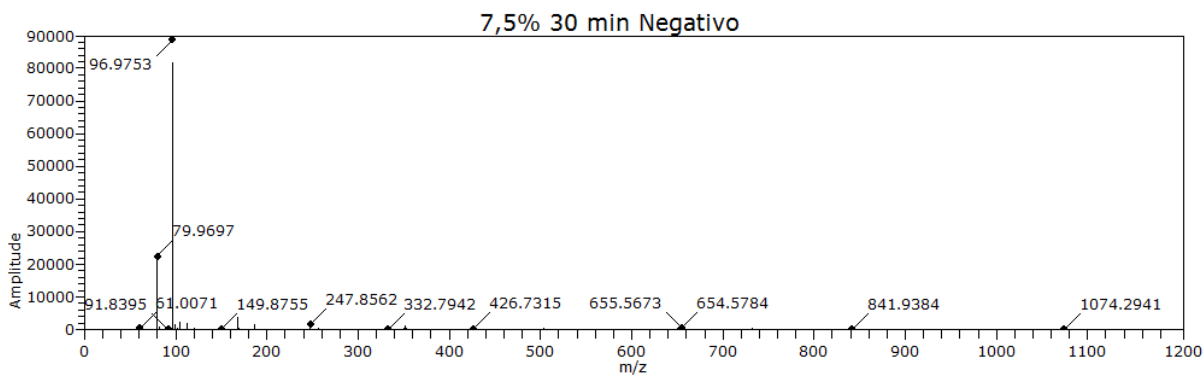


Figura 50 Espectro en negativo con 7,5% de H₂O₂ al tiempo de 30 minutos

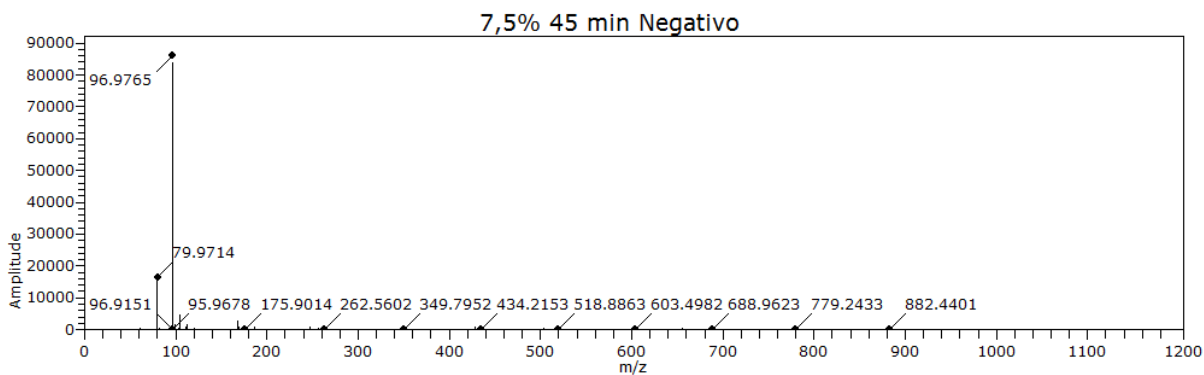


Figura 51 Espectro en negativo con 7,5% de H₂O₂ al tiempo de 45 minutos

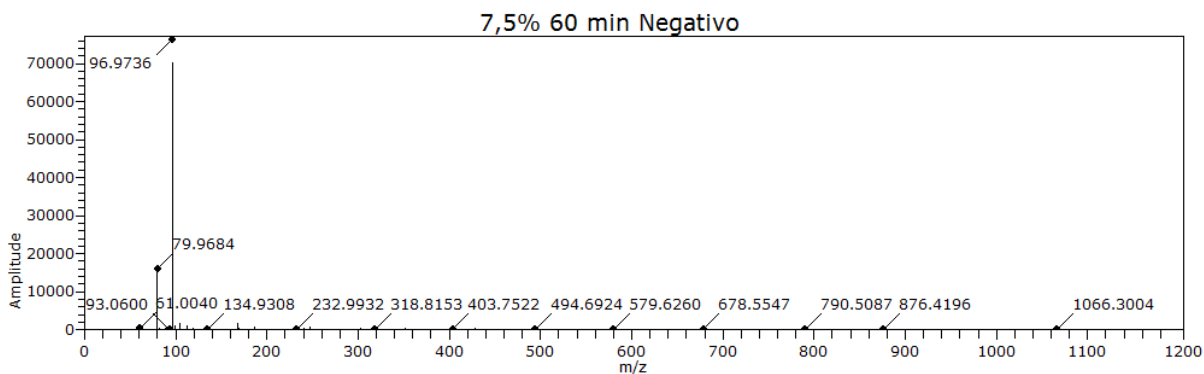


Figura 52 Espectro en negativo con 7,5% de H₂O₂ al tiempo de 60 minutos

Los espectros generados muestran en todo el proceso una especie mayoritaria (m/z= 96,96) de amplitud muy elevada en comparación a los espectros en positivo y el resto de las especies está bajo al 10% de amplitud relativa respecto a la especie mayoritaria.

4.3.2.2. Principales especies reconocidas

Con la información entregada por los espectros, se puede estudiar con más detalle la relación masa/carga. En la Tabla 8 se presentan los valores m/z de los polímeros presentes en la solución a los distintos tiempos, en donde a partir de esta información se determina un valor de m/z que coincida en la mayor cantidad de decimales posibles entre las mediciones. Se presentan coloreados los valores m/z que pudieron ser asignados a un polímero, esta asignación se muestra en la Tabla 15, donde el valor de masa/carga teórica corresponde al utilizar los valores de las masas exactas del isotopo mayoritario para cada elemento (^{56}Fe , ^{34}S , ^{18}O , ^1H).

El método utilizado para la asignación de polímeros fue de prueba y error, en donde se creó una amplia base de datos de polímeros de hierro ferroso y hierro férrico, con su respectivo valor de masa/carga. Luego de determinados los valores experimentales presentes en la solución estudiada se buscó estos valores m/z en la base de datos de m/z teóricos. En la Tabla 14 además se presenta la diferencia absoluta entre los valores m/z teóricos y medidos, donde en general esta diferencia es del orden de dos decimales, y mientras más bajo sea este valor, es mayor el grado de certeza del polímero asignado.

Tabla 14 Valores m/z medidos en positivo en experimento con H_2O_2 al 7,5%

m/z coincidente	Sulfato de Fe^{2+}	0 minutos	5 minutos	10 minutos	20 minutos	30 minutos	45 minutos	60 minutos
79,97	79,9717	79,9722	79,9702	79,9706	79,9719	79,9697	79,9714	79,9684
96,97	96,9769	96,9772	96,9745	96,9757	96,9771	96,9753	96,9765	96,9736
98,97	98,9729	98,9754	98,972	98,9705	98,9732	98,9683	98,9743	98,9681
103,93	103,9369	103,9372	103,9355	103,9355	103,9372	103,9343	103,9369	103,934
111,96	111,9625	111,9629	111,9625	111,9622	111,9629	111,9612	111,9625	111,9605
167,9	167,9065	167,9056	167,9008	167,9047	167,9066	167,9065	167,9047	167,9023
169,01	169,0086	169,014	169,0102	169,0066	169,0095	169,002	169,0113	169,0041
185,91	185,9128	185,9163	185,9138	185,9119	185,9131	185,9104	185,9139	185,9099
247,86	247,8633	247,8674	247,8643	247,86	247,8644	247,8562	247,8659	247,8544
351,78	351,7844	351,7872	351,782	351,7797	351,7834	351,7776	351,7857	351,7769

Tabla 15 Polímeros asignados en positivo en experimento con H₂O₂ al 7,5%

Polímeros aniónicos de Fe ³⁺	m/z teórico	m/z medido	Diferencia
[Fe(SO ₄) ₂] ⁻	-247,838278	-247,8	0,0382775
[Fe ₃ O ₆ (H ₂ O) ₄] ³⁻	-111,938804	-111,96	0,02119583
[FeO(SO ₄)] ⁻	-167,881508	-167,88	0,0015075
[FeO(H ₂ O)(SO ₄)] ⁻	-185,892058	-185,91	0,0179425

Polímeros aniónicos de Fe ²⁺	m/z teórico	m/z medido	Diferencia
[Fe(OH)(H ₂ O) ₂] ²⁻	-79,98345	-79,97	0,01345
[Fe ₂ O(SO ₄) ₃] ⁴⁻	-103,929946	-103,9	0,02994625

Polímeros aniónicos de sulfato	m/z teórico	m/z medido	Diferencia
HSO ₄ ⁻	-96,959495	-96,96	0,000505
H(³⁴ S)O ₄ ⁻	-98,955285	-98,9	0,055285

Es posible asociar un polímero a valor m/z medido con una diferencia menor a 0,05.

Es posible asociar un polímero a valor m/z medido con una diferencia entre 0,05 y 0,08.

Es posible asociar un polímero a valor m/z medido con una diferencia entre 0,08 y 0,13.

En la Tabla 10 se presentan las especies reconocidas durante este ensayo en función de su amplitud, mientras que en la Figura 34 se muestra gráficamente esta información de los polímeros que se logró asignar. La Figura 35 muestra un zoom del gráfico del comportamiento de los polímeros asignados en el tiempo, se excluyeron los datos de HSO₄ para una mayor claridad en la información mostrada. En el cual se puede distinguir un comportamiento similar en los valores m/z asignados, con amplitudes relativamente bajas y constantes y no habiendo grandes variaciones al añadirle el H₂O₂.

Tabla 16 Especies reconocidas en negativo experimento con H₂O₂ al 7,5%

m/z	Amplitud							
	Sulfato de Fe ²⁺	0 minutos	5 minutos	10 minutos	20 minutos	30 minutos	45 minutos	60 minutos
[Fe(OH)(H ₂ O) ₂] ²⁻	20096,44	15818,26	18588,86	21021,37	18337,48	22485,46	16478,58	15988,3
HSO ₄ ⁻	98349,82	86625,07	90528,63	101212,28	100416,24	88656,42	86210,27	76409,87
H(³⁴ S)O ₄ ⁻	1807,81	1958,2	1801,09	2000,79	1607,98	1466,79	1831,27	1085,28
[Fe ₂ O(SO ₄) ₃] ⁴⁻	4873,07	5103,78	4687,01	3010,39	3522,73	2436,52	4698,16	1675,71
[Fe ₃ O ₆ (H ₂ O) ₄] ³⁻	1901,27	1325,77	1112,23	1662,72	1509,04	2047,93	1441,52	1094
[FeO(SO ₄)] ⁻	3976,79	2980,1	4858,03	3606,7	2970,81	3698,78	3083,88	1706,98
169,01	573,2	922,02	619,75	476,84	415,17	359,15	847,29	232,04
[FeO(H ₂ O)(SO ₄)] ⁻	1373,92	857,89	698,9	945,05	979,27	1401,38	960,35	657,43
[Fe(SO ₄) ₂] ⁻	1430,97	934,5	933,82	1245,04	1087,4	1547,15	959,87	728,21
351,78	974,72	715,53	610,07	732,28	696,37	981,82	746,01	387,21

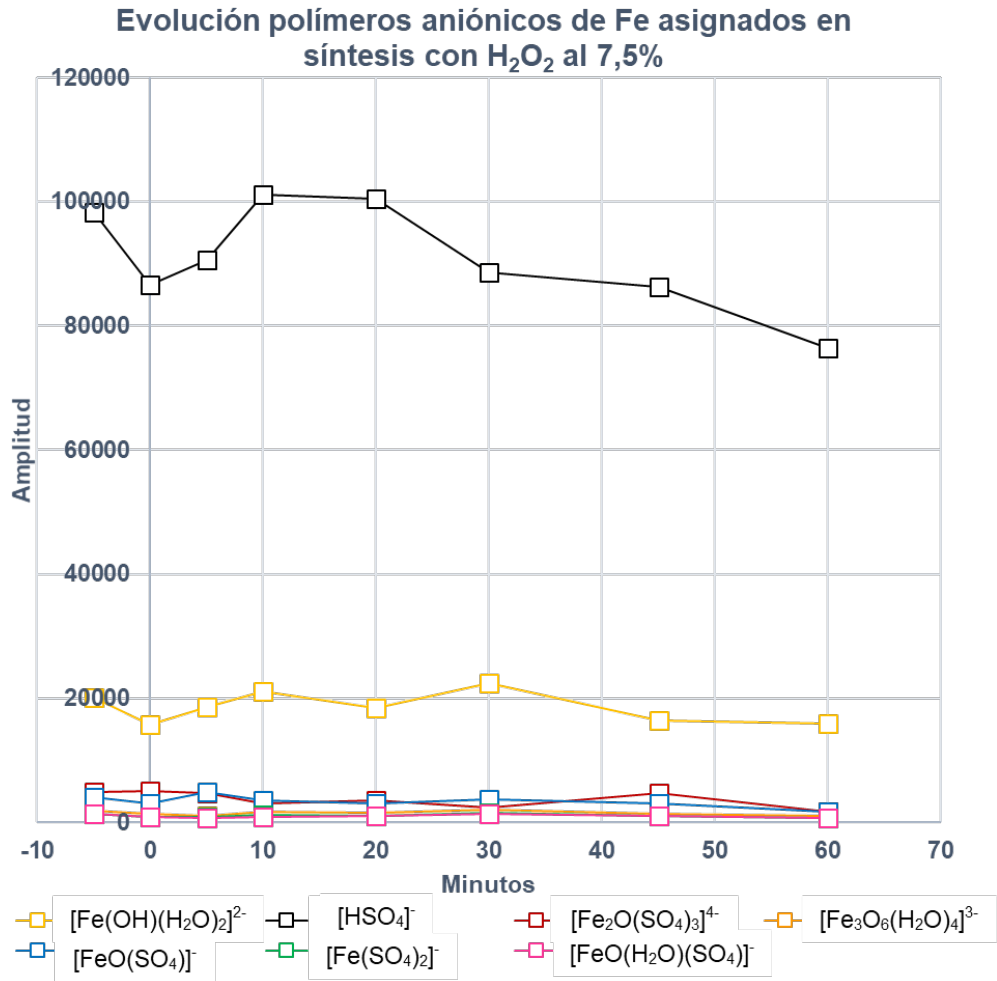


Figura 53 Evolución de los polímeros aniónicos asignados en el experimento con H₂O₂ al 7,5%

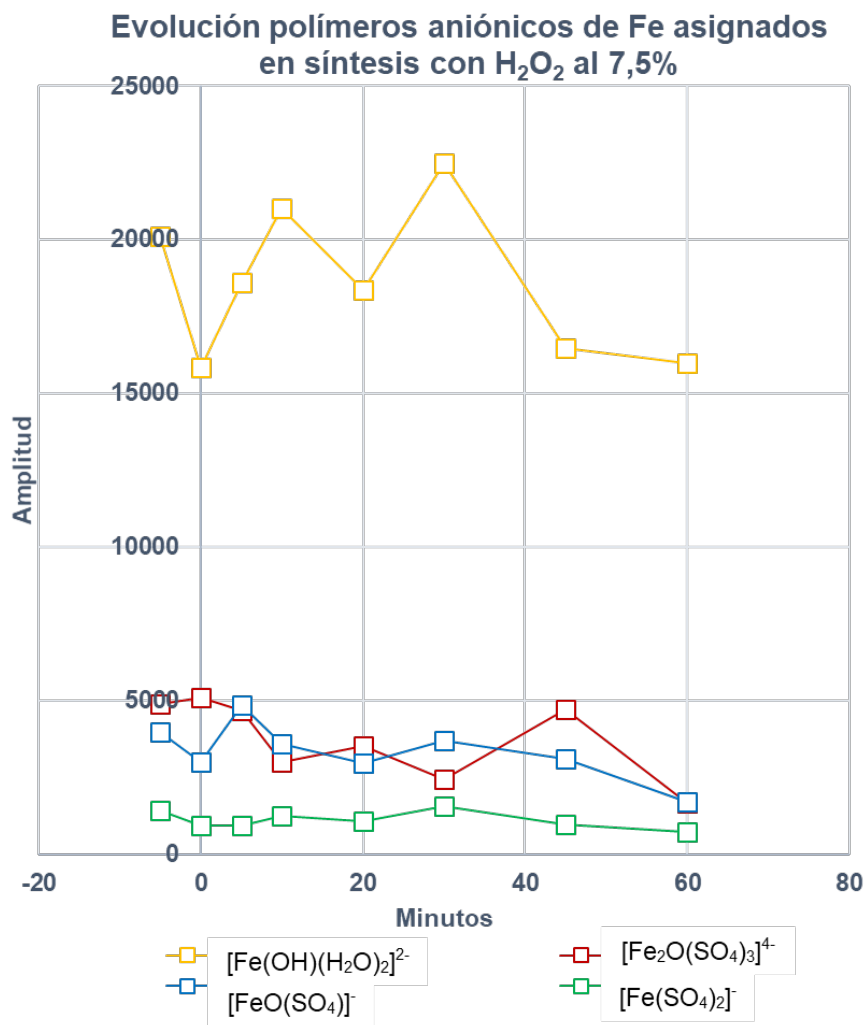


Figura 54 Evolución de los polímeros aniónicos de Fe asignados en el experimento con H₂O₂ al 7,5%

4.3.3. Comparación entre los polímeros identificados entre los 2 ensayos

4.3.3.1. Polímeros catiónicos

En la Tabla 17 se presenta una comparación entre las especies obtenidas en los dos ensayos seleccionados, en la cual se puede observar que ninguna de las especies m/z identificadas que fue posible asignar a un polímero está en los dos experimentos, solo hay 3 valores m/z que se pueden encontrar en ambos ensayos, que son el 57,0, 127,9 y 128,9. Los valores m/z de 57,0 y 127,9 presentan amplitudes muy similares en ambos casos, pero el valor 128,9 presenta una amplitud muchísimo mayor en el caso de la síntesis con H₂O₂ que con temperatura.

Tabla 17 Especies m/z y polímeros identificadas en positivo en ambos ensayos. En rojo polímero de Fe²⁺

m/z	Ensayo a 40°C	Ensayo a 7,5%
55,94		X
57	X	X
88,96		X
90,4952		X
[FeOH(H ₂ O)] ⁺		X
99,9		X
100,95		X
104,9641		X
105,9422		X
[FeO(H ₂ O) ₂] ⁺	X	
108,96		X
112,46		X
[Fe ₃ O(H ₂ O) ₇] ³⁺		X
117,95	X	
119,95		X
[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁺	X	
126,96		X
127,9	X	X
128,9	X	X
137,9		X
143,94		X
145,9	X	
[Fe(OH)(HSO ₄)(H ₂ O)] ⁺	X	
[Fe(OH)(HSO ₄)(H ₂ O) ₂] ⁺	X	
[Fe ₃ O(OH) ₆] ⁺	X	
[Fe ₂ (OH) ₃ (HSO ₄) ₂] ⁺	X	
516,7	X	
534,7	X	
[Fe ₃ (OH) ₃ (HSO ₄) ₃ (SO ₄)] ⁺	X	

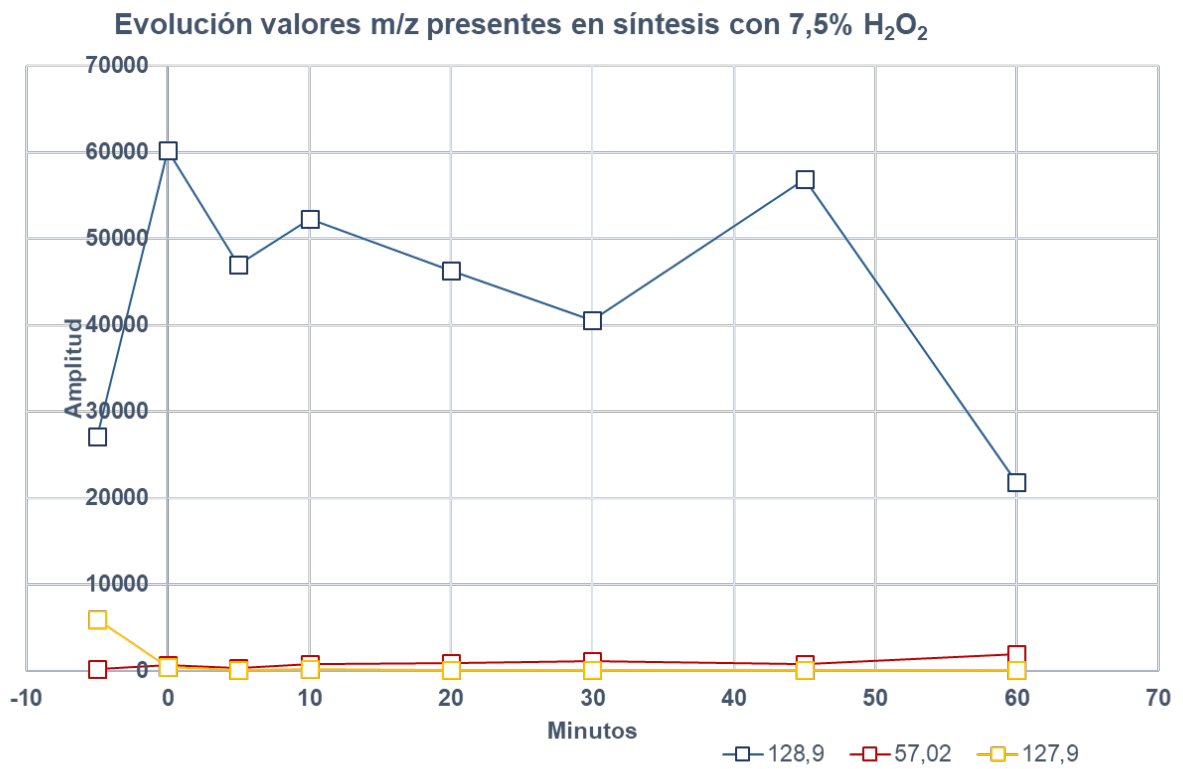
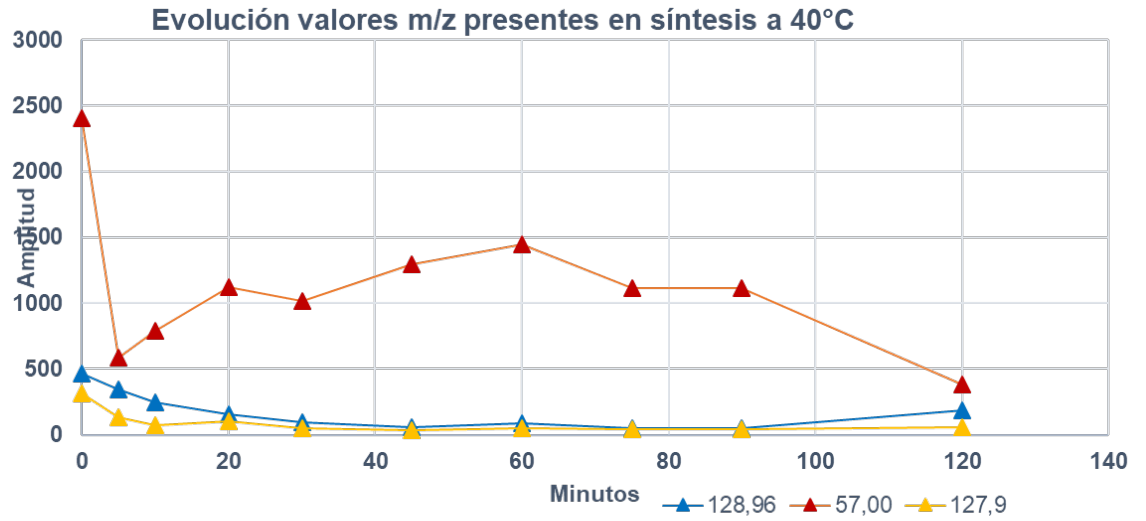


Figura 55 Tendencias en especies m/z (no asignadas) de ambas síntesis

4.3.3.2. Polímeros aniónicos

En la Tabla 18 se presenta una comparación entre las especies obtenidas en los dos ensayos seleccionados, en la cual se puede observar que gran parte de los polímeros que fueron asignados se encuentran en ambos experimentos, con la excepción de $[\text{Fe}_3\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{3-}$ y $[\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)]^-$ que solo se encontraron en el ensayo con peróxido de hidrógeno. En la Figura 56 se puede observar la tendencia de las amplitudes de los polímeros de hierro que fueron hallados en ambos ensayos, en donde se puede observar que en ambos ensayos el más abundante el $[\text{Fe}^{2+}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ durante todo el proceso, presentando un comportamiento similar en los dos ensayos y además es el único que no presenta sulfato dentro de su estructura.

Como se vio anteriormente, ambos ensayos la especie reconocida que presento la abundancia relativa máxima fue el HSO_4^- , y al estar en una amplitud considerablemente más alta, fue posible detectar este mismo polímero, pero con el isotopo de azufre ^{34}S , que es el que le sigue en abundancia al ^{32}S .

Tabla 18 Especies m/z y polímeros identificadas en ambos ensayos

m/z	Ensayo a 40°C	Ensayo a 7,5%
$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$	x	x
HSO_4^-	x	x
$\text{H}(^{34}\text{S})\text{O}_4^-$	x	x
$[\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3]^{4-}$	x	x
$[\text{Fe}_3\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{3-}$		x
127,9527	x	
128,9641	x	
145,9625	x	
$[\text{FeO}(\text{SO}_4)]^-$	x	x
169	x	x
$[\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)]^-$		x
187,919	x	
$[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$	x	x
304,3097	x	
351,78		x
356,8182	x	

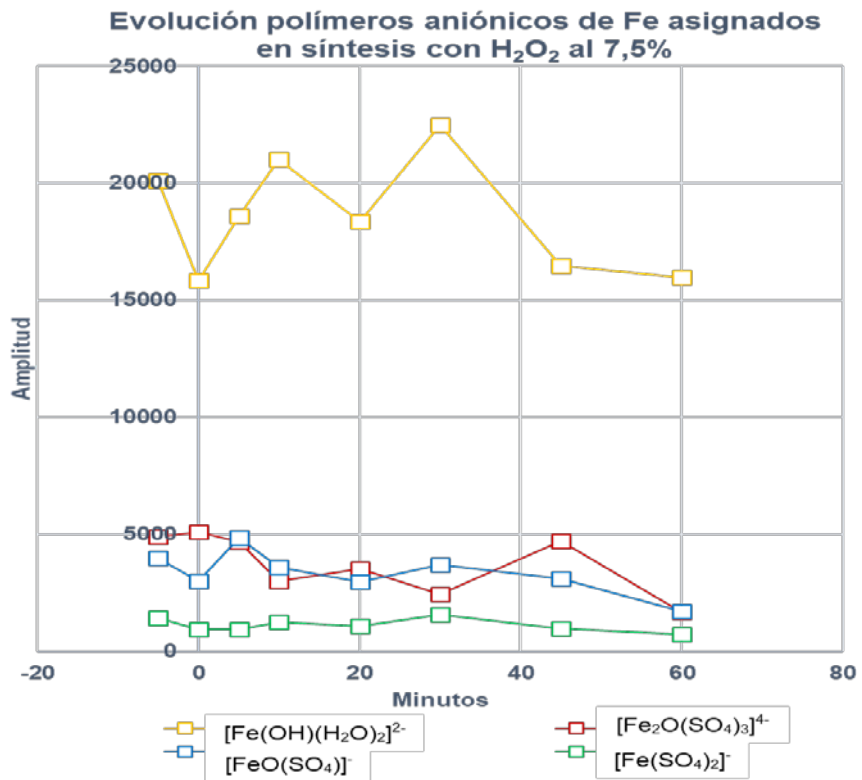
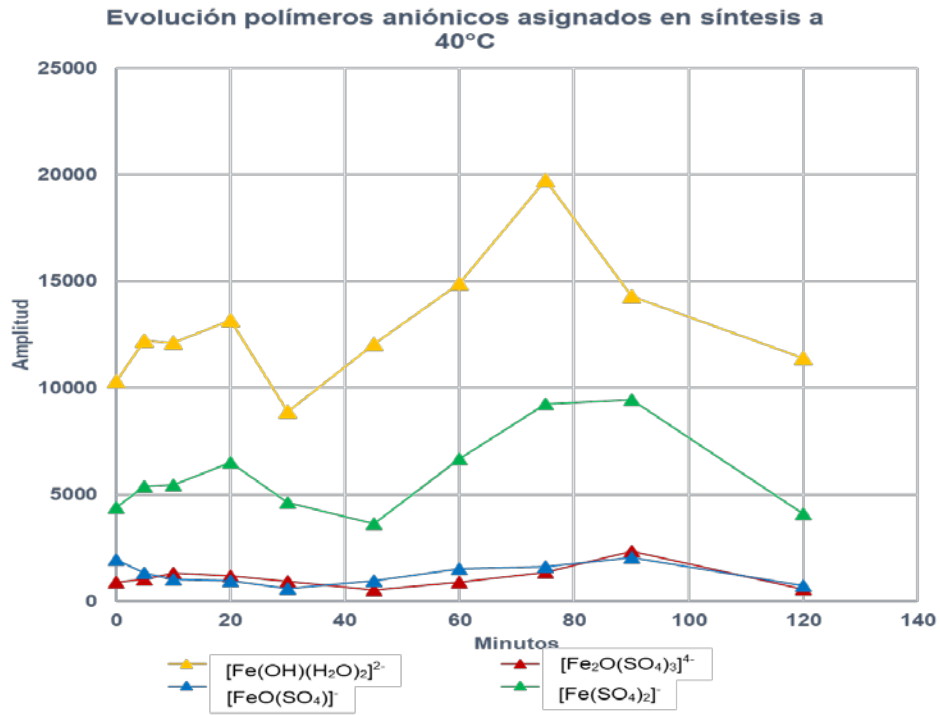


Figura 56 Tendencias de polímeros aniónicos asignados de ambas síntesis

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

A partir del trabajo realizado se concluye lo siguiente:

- En los ensayos realizados en presencia de calor se observa una caída del pH inicialmente, pero una vez que se ha formado el precipitado este valor se estabiliza.
- En estas mismas experiencias, se aprecia que el Eh presenta un aumento en su valor antes de estabilizarse.
- Por otra parte, se ve que a medida que sea mayor la temperatura aplicada al experimento, el precipitado se forma más rápidamente.
- El ensayo más adecuado para su estudio mediante espectrofotometría y por ESI-TOF/MS es el realizado a 40°C, por cuanto la formación de precipitado es más paulatina y permite un mejor análisis.
- En el ensayo realizado a 30°C se nota un cambio de color mínimo y una muy baja turbidez de la solución, lo que indicaría que la formación de precipitados es mínima.
- En los ensayos realizados a temperaturas mayores o iguales a 50°C, la generación de precipitados era tan rápida que no permite un buen estudio de ellos mediante las técnicas indicadas anteriormente.
- De los ensayos realizados con H₂O₂ se observa que a medida que mayor sea la concentración de H₂O₂ más rápidamente comienza a formarse precipitado.
- El comportamiento del pH en las pruebas con H₂O₂ muestra que éste baja inicialmente, tendiéndose a estabilizar una vez que se ha formado el precipitado.
- El Eh tiende a aumentar a medida que se agrega H₂O₂ estabilizándose una vez que se forman los precipitados.
- El ensayo más adecuado para su estudio mediante espectrofotometría y por ESI-TOF/MS es el realizado con una concentración de H₂O₂ del 7,5%, ya que forman una cantidad considerable de precipitado para su posterior análisis en un tiempo cercano a la hora.
- A mayor concentración de peróxido de hidrógeno, más rápida ocurre la reacción y precipitación del mineral, haciendo más difícil el estudio posterior mediante espectrofotometría y por ESI-TOF/MS.
- A una concentración de 3,5 % de H₂O₂, no se produce toda la transformación de ferroso a férrico, tal vez no completándose todo el proceso de formación de Schwertmannita.

- Las diferencias entre los valores de m/z medido por el ESI-TOF/MS y los valores teóricos de los polímeros asignados es menor al 0,01, lo que indicaría un gran grado de certeza de los polímeros asignados.
- La asignación de estos polímeros contribuye a mejorar la información que existe sobre polímeros de hierro en soluciones acuosas durante la síntesis de nanominerales pobremente cristalinos. Permitiendo comprender mejor los procesos nanotecnológicos en los que estos polímeros pueden estar involucrados, como por ejemplo para remover contaminantes de las aguas.
- Se muestra que utilizando la técnica de espectrometría de masas por ESI-TOF/MS es posible estudiar la polimerización de soluciones acuosas.

CAPITULO 6

BIBLIOGRAFIA

Acero, P., Ayora, C., Torrento, C., and Nieto, J.M. (2006) The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4130–4139.

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.

Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L., Murad, E., 1990. A poorly crystallized oxohydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acidic mine waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2743–2758.

Bigham, J.M., Carlson, L., and Murad, E. (1994) Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine*, 58(393), 641–648.

Bigham, J.M., Schwertmann, U., and Pfab, G. (1996a) Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 11, 845–849.

Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., and Wolf, M. (1996b) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 2111–2121.

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.

Blodau, C., Peiffer, S., 2003. Thermodynamics and organic matter: constraints on neutralization processes in sediments of highly acidic waters. *Appl. Geochem.* 18, 25–36.

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

Burton, E.D., Bush, R.T., Sullivan, L.A., and Mitchell, D.R.G. (2008) Schwertmannite transformation to goethite via the Fe(II) pathway: Reaction rates and implications for iron-sulfide formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 4551–4564.

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. 101

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.

Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. WILEY-VCH, Weinheim.

Davidson, L.; Shaw, S.; Beanning, L.G. (2008) The kinetics and mechanisms of schwertmannite transformation to goethite and hematite under alkaline conditions. *American Mineralogist*, 93, 1326–1337

De Yoreo J.J, Gilbert P.U.P.A, Sommerdijk N.A.J.M, Penn R.L., Whitlam 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.

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

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

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.

Fernández-Martínez, A., Timon, V., Román-Ross, G., Cuello, G.J., Daniels, J.E., Ayora, C., 2010. The structure of schwertmannite, a nanocrystalline iron oxyhydroxysulfate. *Am. Mineral.* 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.

Gebauer, D., and Cölfen, H. (2011) Prenucleation clusters and non-classical nucleation. *Nano Today*, 6, 564-584. 102

Gebauer, D., Völkel, A., and Cölfen, H. (2008) Stable prenucleation calcium carbonate clusters. *Science*, 322, 1819-1822.

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.

Jonsson, J., Persson, P., Sjöberg, S., and Lovgren, L. (2005) Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties. *Applied Geochemistry*, 20, 179–191.

Kawano, M., Tomita, K., 2001. Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water. *Am. Mineral.* 86, 1156–1165.

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

Knorr, K.H., Blodau, C., 2006. Experimentally altered groundwater inflow remobilizes acidity from sediments of an iron rich and acidic lake. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2944–2950.

Kuesel, K., 2003. Microbial cycling of iron and sulfur in acidic coal mining lake sediments. *Water Air Soil Pollut.: Focus* 3, 67–90.

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.

Loan, M., Cowley, J.M., Hart, R. and Parkinson, G.M. (2004) Evidence on the structure of synthetic schwertmannite. *American Mineralogist*, Volume 89, pages 1735–1742, 2004

Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., Rötting, T.S., Ayora, C., 2012. Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *J. Environ. Manag.* 104, 93–100.

Majzlan, J., Navrotsky, A., Schwertmann, U., 2004. Thermodynamics of iron oxides: part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ($\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$), schwertmannite ($\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$), and $\text{ve-Fe}_2\text{O}_3$. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1049–1059.

Majzlan, J., Myneni, S.C.B., 2005. Speciation of iron and sulfate in acid waters: aqueous clusters to mineral precipitates. *Environ. Sci. Technol.* 39, 188–194.

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.

Perry, C.C. (2003) Silicification: The processes by which organisms capture and mineralize silica. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 54, 291–327.

Regenspurg, S., Brand, A., and Peiffer, S. (2004) Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 1185–1197.

Raiswell, R., Benning, L.G., Davidson, L., Tranter, M., Tulaczyk, S., 2009. Schwertmannite in wet, acid, and oxic microenvironments beneath polar and polythermal glaciers. *Geology* 37, 431–434.

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.

Schwertmann, U. and Cornell, R.M. (2000) *Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterisation*, 137 p. VCH, Weinheim.

Schwertmann, U., Bigham, J.M., and Murad, E. (1995) The 1st occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. *European Journal of Mineralogy*, 3, 547–552.

Schwertmann, U., Friedl, J., and Pfab, G. (1996) A new iron(III) oxyhydroxynitrate. *Journal of Solid State Chemistry*, 126, 336.

Schwertmann, U., Friedl, J., and Stanjek, H. (1999) From Fe(III) ions to ferrihydrite and then to hematite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 209, 215–223.

Waychunas, G.A., Myneni, S.C.B., Traina, S.J., Bigham, J.M., Fuller, C.C., Davis, J.A., 2001. Reanalysis of the schwertmannite structure and the incorporation of SO₂ groups: an IR, XAS, WAXY and simulation study. Conference-Abstract: Abstracts 11th annual V.M. Goldschmidt Conf. 2001

Waychunas, G. A., and Zhang, H. Z. (2008). Structure, chemistry, and properties of mineral nanoparticles. *Elements*, 4, 381–387.

West, L., McGown, D.J., Onstott, T.C., Morris, R.V., Suchecki, P., Pratt, L.M., 2009. High Lake gossan deposit: an Arctic analogue for ancient Martian surficial processes? *Planet.Space Sci.* 57, 1302–1311.

Wiley W.C. & McLaren I.H. (1955) Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Review of Scientific Instruments* 26: 1150–1157.

Yamashita M. & Fenn J.B. (1984) Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. *Journal of Physical Chemistry* 88: 4451-4459.

Yu, J.Y., Heo, B., Choi, I.K., Cho, J.P., Chang, H.W., 1999. Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural streamwaters polluted by mine drainage. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3407–3416.

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.

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.