

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