

Interacción del Ion Co(II) sobre la Superficie de la Calcita

/ JORGE GONZÁLEZ-LÓPEZ (1), ÁNGELES FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ (1), AMALIA JIMÉNEZ (1)

(1) Departamento de Geología, Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco s/n 33005 Oviedo (Asturias).

INTRODUCCIÓN

Los procesos de interacción de superficies minerales con disoluciones acuosas ricas en metales juegan un papel decisivo en la calidad de suelos y aguas. Algunos metales son beneficiosos para los seres vivos en pequeñas concentraciones, pero se vuelven perjudiciales cuando alcanzan determinadas proporciones que varían de unos elementos a otros. Este sería el caso del cobalto, que es un elemento esencial para los mamíferos y en especial para los seres humanos ya que forma el principio activo del grupo de coenzimas a las que pertenece la vitamina B12. Sin embargo, concentraciones altas de cobalto resultan tóxicas para el medio ambiente. Durante las últimas décadas se han producido acumulaciones importantes de cobalto en el medio natural como consecuencia de acciones antrópicas tales como minería, fabricación y desecho de aleaciones especiales y uso de pigmentos, entre otras fuentes. En este contexto, la eliminación del exceso de cobalto de los medios naturales es un problema complejo que requiere un estudio en profundidad.

Es ampliamente conocida la eficiencia de algunos minerales para eliminar metales tóxicos del medio ambiente (Hochella et al., 2005). En diversos estudios se pone de manifiesto que los procesos de sorción controlan la inmovilización de los contaminantes y por tanto su dispersión o acumulación. Algunos de los minerales utilizados en remediación pertenecen a grupos mineralógicos muy diferentes, como las zeolitas, sulfatos y carbonatos. Entre todos ellos, destaca la calcita por su ubicuidad en la superficie terrestre. Sin embargo, cabe resaltar la escasez de investigaciones que abordan la interacción de la calcita con el ion

divalente cobalto. En trabajos previos, se ha puesto de manifiesto la discrepancia en cuanto a los procesos involucrados en la interacción de Co^{2+} y calcita, sugiriendo diferentes modelos de incorporación del cobalto a la superficie mineral. Los procesos de sorción involucrados varían desde la simple adsorción hasta la co-precipitación de una solución sólida $(\text{Ca},\text{Co})\text{CO}_3$ (Katsikospoulos et al 2008). Otros estudios realizados con espectroscopia XPS indican que la adsorción es el mecanismo principal de incorporación de cobalto en la superficie de calcita (González-López et al., 2017 y referencias incluidas). A pesar de las conclusiones obtenidas en estos trabajos aún no se conoce en detalle el la influencia del cobalto durante las etapas iniciales de interacción con calcita.

Este trabajo forma parte de un proyecto más amplio en el que se aborda el estudio de los mecanismos involucrados en la eliminación del metal de transición cobalto de las aguas naturales. El objetivo principal es el estudio de los procesos de interacción de calcita en presencia de bajas concentraciones cobalto durante periodos cortos de tiempo.

MÉTODOS

Se han seleccionado una serie de monocristales de calcita (espató de Islandia) recién exfoliados según las caras {10-14} de un tamaño aproximado de 0.5×0.5 cm de base por 0.1 cm de altura. Los cristales se han sumergido en una disolución con 100 ppm de Co^{2+} durante diferentes tiempos. Como método de control, se han hecho interaccionar monocristales con agua ultra pura (Milli-Q®) manteniendo los mismos tiempos de reacción. El ratio sólido líquido fue de aproximadamente S/L = 5 mg/ml. Una vez transcurrido el

tiempo de interacción, los cristales se han retirado y se ha filtrado la disolución por vacío con un filtro Millipore® de 0.45 μm de paso.

El pH de las disoluciones se ha determinado usando un valorador automático (848 Titrino plus). El análisis del calcio se ha realizado con un espectrofotómetro de luz visible Aquamate Vis (Thermo Scientific®) empleando $\lambda=550$ nm. La superficie de los monocristales de calcita se ha analizado con microespectroscopia vibracional raman con fuente de iluminación laser ($\lambda=532$ nm) que se enfoca mediante un objetivo de 20 x y que permite una resolución de 100 μm .

RESULTADOS

En este estudio se han comparado las disoluciones de los monocristales en presencia y ausencia de Co^{2+} . En la Fig. 1 se muestra la liberación de calcio en función del tiempo de interacción en las disoluciones de control y Co^{2+} .

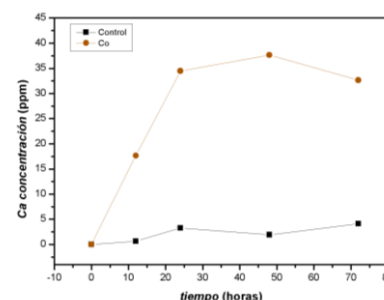


fig 1. Calcio liberado en los experimentos de control y en presencia de cobalto.

Los resultados del calcio disuelto en los experimentos de control indican que el equilibrio con calcita se alcanza tras 24 horas de reacción y posteriormente el sistema se mantiene constante, pero con pequeñas oscilaciones. En los experimentos en presencia de cobalto, la concentración de calcio sigue la

misma tendencia, pero alcanza valores que superan ampliamente las condiciones de equilibrio de calcita. Por tanto, la evolución del calcio indica que la disolución de calcita en presencia de cobalto supera en un orden de magnitud a la disolución en agua ultrapura. Los resultados concuerdan con trabajos previos en los que se concluye que la presencia del cobalto condiciona la disolución de calcita en mayor medida que el área superficial de la misma (González-López et al. 2017). Por otro lado, se ha monitorizado el pH inicial de las disoluciones de partida y su evolución con el tiempo en ambos tipos de experimentos (control y Co^{2+}). La Fig. 2 muestra que en los experimentos de control el pH inicial está en torno a 7 (agua ultrapura) y posteriormente aumenta con el tiempo de interacción, lo cual sería debido a la disolución de la calcita.

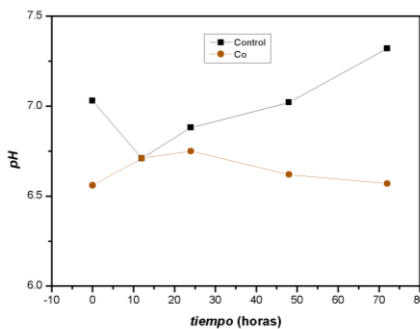


fig 2. Medidas de pH para los experimentos de control y los inmersos en la disolución con Co^{2+} .

En cambio, para los experimentos en

presencia de Co^{2+} , el pH inicial es ligeramente inferior (~6.5) y la evolución muestra un ligero ascenso inicial para volver a pH 6.5 al final de la interacción.

En la Fig. 3 se muestra una imagen de la superficie de calcita en uno de los experimentos de control. La disolución de la superficie de calcita es evidente en el aspecto redondeado de los escalones y en la presencia de los pocillos de disolución que se observan en los cristales. Las bandas del espectro raman obtenido para el experimento de control (Fig. 3a) son características de la calcita. Los monocristales expuestos al ion Co^{2+} presentan los mismos signos de disolución descritos anteriormente. Si bien, el espectro raman de la muestra obtenida tras 24 horas de reacción no presenta nuevas bandas que evidencien la sorción de cobalto. La presencia de bandas asignadas a complejos hidratados (Fig. 3b) se detecta en experimentos de larga duración (4 días). Estos resultados indican que la disolución de calcita controla el proceso en los estadios primeros de la interacción mientras que el proceso de sorción del cobalto en la superficie de calcita ocurriría una vez que se ha estabilizado la concentración de calcio y por tanto, la disolución de calcita. Estos resultados en parte concuerdan con los obtenidos por González-López et al (2017) quienes estiman que la absorción del cobalto en la superficie de calcita alcanza una profundidad de aproximadamente 270 nm tras 24

horas de reacción y que dicho proceso está acoplado a la disolución de calcita. Estos autores estudian la interacción de calcita con concentraciones de cobalto superiores (1000 ppm) a las empleadas en el presente estudio (100 ppm). Por tanto, la diferencia de concentración de Co^{2+} puede controlar la secuencia de los procesos que tienen lugar en el sistema calcita-cobalto

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que la disolución de calcita es el único proceso que tiene lugar en la etapa inicial de la interacción en las condiciones experimentales utilizadas. La disolución de calcita en presencia de cobalto es mucho más rápida y mayor que en los experimentos en ausencia de cobalto. Esto se atribuye al menor pH de partida en las disoluciones con cobalto, en la que la presencia de cobalto genera nuevas especies en disolución con un aumento de iones H^+ , que favorecen la disolución de la calcita. Además, la sorción de complejos hidratados de cobalto en la superficie de calcita tiene lugar a tiempos de interacción largos. Futuros trabajos abordarán la interacción de calcita con diferentes concentraciones de cobalto y durante periodos de inmersión más largos que permitan determinar los mecanismos y la secuencia de los procesos de disolución y sorción que controlan la eliminación del cobalto.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos MINECO (CGL2013 -47988-C2-2-P y CGL2016-77138-C2-2-P).

REFERENCIAS

- Hochella, M. F., Moore, J. N., Putnis, C. V., Putnis, A., Kasama, T., y Eberl, D. (2005). Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex: Implications for metal transport and bioavailability. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 1651-1663.
- Katsikopoulos, D., Fernández-González, Á., Prieto, A. C., y Prieto, M., 2008. Co-crystallization of Co (II) with calcite: Implications for the mobility of cobalt in aqueous environments. *Chem. Geol.* **254**, 87-100.
- González-López, J.; Fernández-González, Á.; Jiménez, A.; Godelitsas, A.; Ladas, S.; Provatas, G.; Lagogiannis, A.; Pasiás, I.N.; Thomaidis, N.S.; Prieto, M. Dissolution and Sorption Processes on the Surface of Calcite in the Presence of High Co^{2+} Concentration. *Minerals* 2017, **7**, 23.

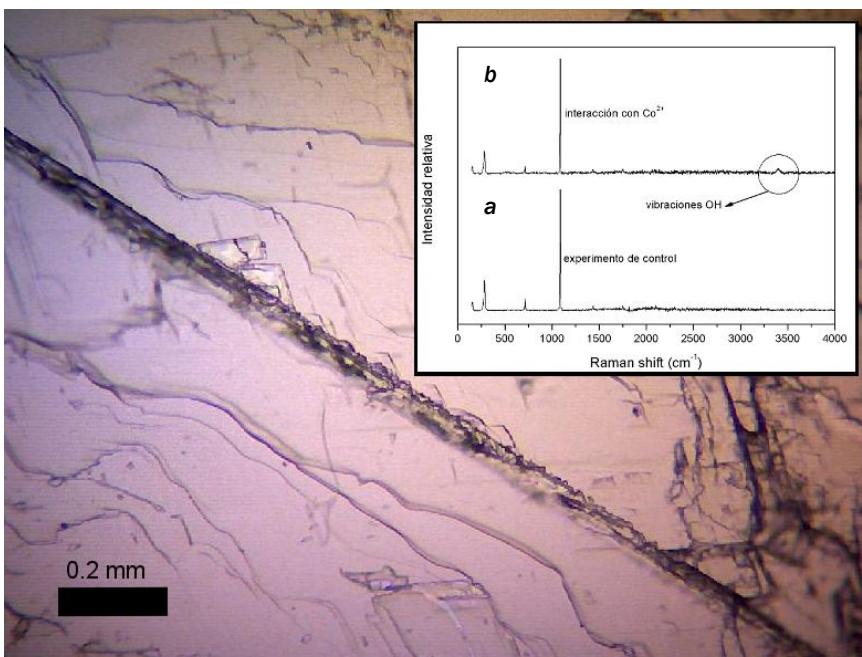


fig 3. Imagen de la superficie de calcita en ausencia de cobalto (experimento control). a) espectro raman de la superficie del mismo experimento. b) espectro raman obtenido en la superficie de calcita tras la interacción con cobalto.