

Interacción de Calcita con disoluciones de Zn a Temperatura Ambiente: Influencia del Tamaño de Grano de Calcita

/ ISABEL VIDAL-PUYAL (1), AMALIA JIMÉNEZ (1*), ANGELES FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ (1), JORGE GONZÁLEZ-LÓPEZ

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

INTRODUCCIÓN

El zinc es un elemento químico de abundancia limitada en la corteza terrestre, que en disolución acuosa, se presenta con un solo estado de oxidación (+2) y del que se conocen cinco isótopos naturales. En la naturaleza, el zinc puede aparecer tanto en su estado nativo, como asociado en forma de óxidos, sulfuros, carbonatos y fosfatos. Entre los minerales de zinc más importantes están la esfalerita (ZnS), zincita (ZnO), smithsonita (ZnCO₃) y willemita (Zn₂SiO₄). Durante las últimas décadas, se ha incrementado la extracción de minerales que contienen zinc, debido al aumento de las aplicaciones industriales.

El zinc es un elemento esencial para el organismo humano además de ser un micronutriente para muchos seres vivos. Tanto la carencia como el exceso de este elemento pueden suponer un problema para la salud. El zinc se encuentra en aguas saladas, subterráneas y en aguas superficiales, donde se debe mantener un rango de concentraciones concretas ya que desde cualquiera de estos medios naturales se incorpora a la cadena trófica. La Organización Mundial de la Salud ha establecido que el límite legal de Zn en el agua es de 5 mg/L. Niveles más altos de los permitidos son perjudiciales para el medioambiente y el desarrollo de los seres vivos, lo cual hace necesario eliminar el exceso de zinc de las aguas naturales. En este sentido, numerosos trabajos de investigación se han centrado en el estudio de la eliminación del Zn²⁺ de disoluciones acuosas mediante el uso de sorbentes de distinta naturaleza (Bhattacharya et al., 2006 y referencias incluidas). A partir de estos estudios se han desarrollado diversas tecnologías basadas en precipitación, extracción mediante solvente, intercambio iónico o absorción para el tratamiento de aguas

contaminadas por metales pesados. La mayor parte de estos trabajos se centran en la eliminación de altas concentraciones de zinc en suelos y aguas contaminados por actividades antrópicas (lodos de depuradoras, compost, agroquímicos y residuos mineros). Sin embargo, son muy pocos los trabajos que han abordado el comportamiento geoquímico del Zn en medios naturales donde los minerales y rocas pueden ejercer un control fundamental en la concentración de este elemento al igual que ocurre con otros metales contaminantes.

El objetivo de este trabajo es estudiar la interacción de calcita con una disolución de ZnSO₄ y determinar el efecto de la superficie específica de la calcita en los procesos de cristalización a temperatura ambiente. Asimismo, se propone evaluar la capacidad de la calcita en el control del contenido en Zn en el agua.

EXPERIMENTAL

Se han diseñado dos tipos de experimentos en los que cristales de calcita de distintos tamaños de grano se hacen reaccionar en una disolución preparada con ZnSO₄·H₂O(s) durante 24, 48 y 72 horas. En la tabla 1 se incluyen los detalles de cada uno de los experimentos. Se han preparado dos disoluciones de ZnSO₄·H₂O (0,76 y 7,64 mM) que permiten obtener concentraciones de Zn²⁺ de 50 y 500 ppm respectivamente. La primera serie de experimentos se han denominado de

	Zn ²⁺ (ppm)	CaCO ₃ (g)	pH Inicial
R50	50	0,2	3,82
R500	500	0,2	4,60
I50	50	0,2	3,82
I500	500	0,2	4,60

Tabla 1. Datos experimentales donde R50 y R500 son los experimentos de reacción y donde I50 e I500 son los experimentos de interacción.

reacción (R) y se han utilizado cristales de calcita de un tamaño inferior a 50 µm. La segunda serie de experimentos se ha denominado de interacción (I) y se ha utilizado un monocristal de calcita. En ambos casos, se ha mantenido una relación sólido/líquido de 2g/l de agua.

Los sólidos obtenidos se han caracterizado por diferentes técnicas, tales como Difracción de Rayos X (DRX) por el método de polvo y Microscopía electrónica de Barrido (MEB). En cuanto a la caracterización de los líquidos se utilizó pH-metría, alcalimetría para determinar las especies carbonáticas. El análisis de Ca²⁺ se realizó en un espectrometro Aquamate Vis - Thermo Scientific y para el análisis del Zn²⁺ se empleó un fotómetro Spectroquant® NOVA 30 - Merck.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 2 muestra los resultados de la caracterización de la disolución acuosa. En los experimentos de interacción, el pH aumenta desde el valor inicial (Tabla 1) hasta alcanzar valores próximos a 5.

	t (h)	pH Inicial	Zn ²⁺ (ppm)	HCO ₃ ⁻ (ppm)
R50	24	6,39	28,71	45,74
	48	6,48	20,80	56,22
	72	6,78	43,89	80,19
R500	12	6,57	401,66	469,20
	48	6,90	322,24	174,25
	72	6,67	252,27	158,79
I50	24	3,99	34,57	9,17
	48	3,71	28,32	24,43
	72	3,98	30,94	18,33
I500	24	5,09	323,50	15,28
	48	4,77	300,23	9,15
	72	4,90	318,73	23,79

Tabla 2. Datos obtenidos de la caracterización acuosa para los experimentos de reacción e interacción.

palabras clave: Zinc, Hydrozincita, Brianyoungita

key words: Zinc, Hydrozincite, Brianyoungite

Sin embargo en los experimentos de reacción, el valor del pH se incrementa hasta llegar a valores próximos a 7. La concentración de Zn^{2+} en la disolución acuosa disminuye durante el proceso de envejecimiento. En el experimento de reacción de baja concentración (R50) se observa que tras una importante disminución en los periodos intermedios, al final del tiempo de reacción, la concentración de zinc aumenta considerablemente.

Los análisis de los sólidos indican que en todos los experimentos, la interacción entre calcita y disoluciones ricas en Zn da lugar a la formación de fases cristalinas de distinta naturaleza sobre el sustrato de calcita.

La figura 1 muestra los diagramas de DRX obtenidos para los experimentos R500 en los que se observa que la fase mayoritaria es calcita. Un estudio detallado indica la presencia de reflexiones características de otras fases minoritarias. Para mayor claridad, se ha ampliado la región del diagrama de rayos X (entre 10° y 20° 2θ) obtenido a 24 horas (Figura 1b). La primera de estas fases que aparece es la hidrozincita $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, que es un mineral identificado a partir de la ficha 19-1458® de la base de datos (JCPDS). Esta fase coincide con la que fue identificada por Freij et al., (2005) en experimentos similares. En el diagrama de polvo no se ha identificado ninguna reflexión correspondiente a vaterita ($CaCO_3$), smithsonita ($ZnCO_3$) o cualquier otro carbonato anhidro o sulfato de Zn.

En la figura 2 se muestra el diagrama de DRX obtenido para el experimento I50, donde se diferencian reflexiones que se ajustan a las de un hidróxido carbonato sulfato de zinc, la brianyungita ($Zn_{12}((CO_3)(SO_4))(OH)_{16}$), que fue identificado a partir de la ficha 46-1431® (2000 JCPDS). Livingstone y Champnes (1993) relacionaron su estructura cristalina y morfología con la de hidrozincita. Este mineral secundario se forma en zonas de oxidación asociadas a yacimientos de Zn y Pb en las que aparecen calizas y yesos.

Los diagramas de DRX obtenidos para los precipitados I500 se presentan en la figura 3. En ambos diagramas aparecen reflexiones que corresponden a un hidroxisulfato de zinc, ($Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$) y que se ajustan a las publicadas en la ficha 44-673® (JCPDS, 2000). En el caso del precipitado obtenido a 24 horas, el diagrama de DRX muestra

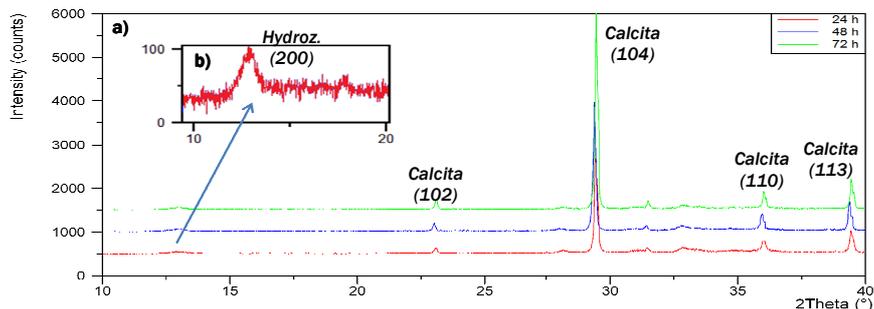


fig 1. a) DRX de R500 para los diferentes tiempos de envejecimiento; b) Detalle del diagrama obtenido a 48 h de la región de 2θ entre 10° y 20° .

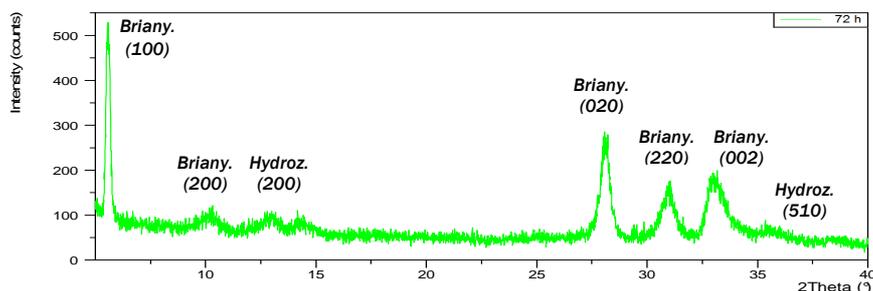


fig 2. DRX de I50 al final del proceso de envejecimiento.

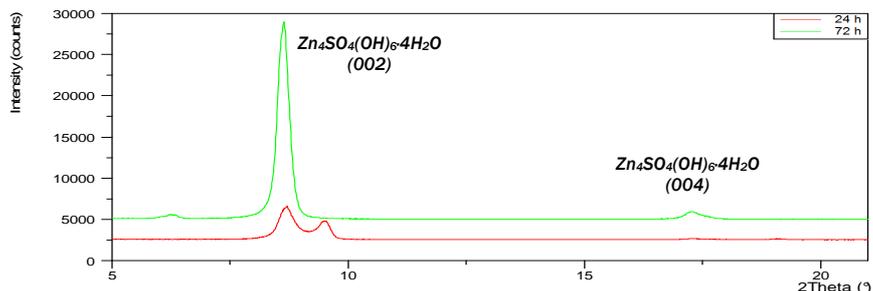


fig 3. DRX de I500 al inicio y final del envejecimiento.

reflexiones de poca intensidad. Sin embargo, los sólidos recuperados después de 72 horas de envejecimiento muestran un diagrama de DRX con reflexiones de mayor intensidad que se ajustan a las del hidroxisulfato ($Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$). Estos resultados indican que hay una evolución de la cristalinidad con el tiempo de envejecimiento de la sustancia que precipita sobre el cristal de calcita.

CONCLUSIONES

La interacción de cristales de calcita con Zn da lugar a la precipitación de fases cristalinas diferentes dependiendo del de las condiciones iniciales. El tamaño de grano de calcita modifica la cinética del proceso y se traduce en la precipitación de distintas fases cristalinas. A partir de DRX se han podido identificar tres fases: hidrozincita, brianyungita e hidroxisulfato sobre el sustrato de

calcita. El proceso de interacción se traduce en una disminución de la concentración de Zn^{2+} en la disolución con el tiempo de envejecimiento.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2010-20134-C02-02

REFERENCIAS

Bhattacharya, A.K.; Mandal, S.N. and Das, S.K. (2006): Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal*. Volume **123**, 43-51.
 Freij S.J. Godolitsas, A. and Putnis, A. (2004): Crystal growth and dissolution processes at the calcite-water interface in the presence of zinc ions. *Journal of Crystal Growth*.
 Livingstone, A. y Champness, P. E. (1993): Brianyungite, a new mineral related to hydrozincite, from the north of England orefield. *Mineralogical Magazine*, Vol. **57**, pp. 665-670.