

Estudio de los procesos de hidratación y disolución-recristalización de carbonatos y sulfatos de calcio y magnesio

Ana Pallarés Zazo (1,2*), Carlos Pimentel (3), Carlos M. Pina (1,4), Victoria Fernández (2)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

(2) Departamento de Sistemas y Recursos Naturales. Universidad Politécnica de Madrid, 28040, Madrid (España)

(3) Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, IFTTAR, ISTerre, F-38000, Grenoble (Francia)

(4) Instituto de Geociencias (IGEO). UCM – CSIC, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: apalla03@ucm.es

Palabras Clave: sales de magnesio, sales de calcio, humectabilidad, sorción dinámica de vapores (DVS), POE, POD.

Key Words: magnesium salts, calcium salts, wettability, Dynamic Vapor Sorption (DVS), POE, POD.

INTRODUCCIÓN

La hidratación y la disolución-recristalización de superficies minerales son procesos fundamentales que controlan la movilización y biodisponibilidad de elementos químicos en la corteza terrestre (e.g. Prieto, 2004).

La Adsorción Dinámica de Vapor (en adelante DVS del inglés Dynamic Vapor Sorption) es una técnica analítica de carácter gravimétrico capaz de medir la rapidez y cantidad de disolvente que una fase sólida es capaz de sorber, es decir, de la afinidad que presenta esa fase por el disolvente. Es, por tanto, una técnica útil para estudiar efectos de sorción, permeabilidad, hidratación y procesos de recristalización, entre otras aplicaciones.

En este estudio se muestra cómo a través de análisis DVS de ciclos consecutivos en varios carbonatos y sulfatos de calcio y magnesio anhidros e hidratados, en contacto con vapor de agua, se detectan cambios en los mecanismos de hidratación y disolución-recristalización, produciéndose en ocasiones ciclos de histéresis correspondientes a fisisorción o quimisorción. Además, al comparar sales con composiciones (sulfatos o carbonatos) y estructuras cristalinas similares, se ha podido estudiar el efecto que tiene el catión (Mg o Ca) en el desarrollo de estos mecanismos.

Este estudio tiene interés y aplicación no sólo en campos relacionados con la mineralogía sino también en química, medio ambiente, y sistemas y recursos naturales entre otros.

MATERIALES Y MÉTODOS

Mediante DVS se han estudiado muestras de carbonatos y sulfatos anhidros e hidratados de calcio y magnesio, realizando ciclos iterativos de sorción-deseccación a 20°C. Los ciclos DVS se llevaron a cabo entre 0-95% de humedad relativa (H.R.) con un gradiente de 0,1% de H.R. por minuto (en positivo en las etapas de hidratación y en negativo en las etapas de desecación), y con una etapa de secado entre ciclos para permitir que el sistema alcance el equilibrio. El estudio se realizó con muestras de CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgCO_3 , CaCO_3 .

En todos los casos, la temperatura se fijó en 20°C, correspondiente a la temperatura media de las zonas habitadas de la Tierra; y los ciclos de hidratación consecutivos realizados pretendieron aproximarse o representar los ciclos naturales día-noche o las estaciones seca-húmeda que se encuentran en nuestro planeta.

RESULTADOS

Se confirma que las muestras no higroscópicas (baja tendencia a sorber humedad del aire), como la magnesita (MgCO_3) y calcita (CaCO_3) responden a ciclos iterativos de sorción con perfiles constantes y equivalentes (Figura 1A). Estos perfiles son consistentes con una hidratación superficial no estructural (fisisorción), es decir con una humedad que se desprende con facilidad cuando la humedad relativa de la cámara de análisis DVS desciende.

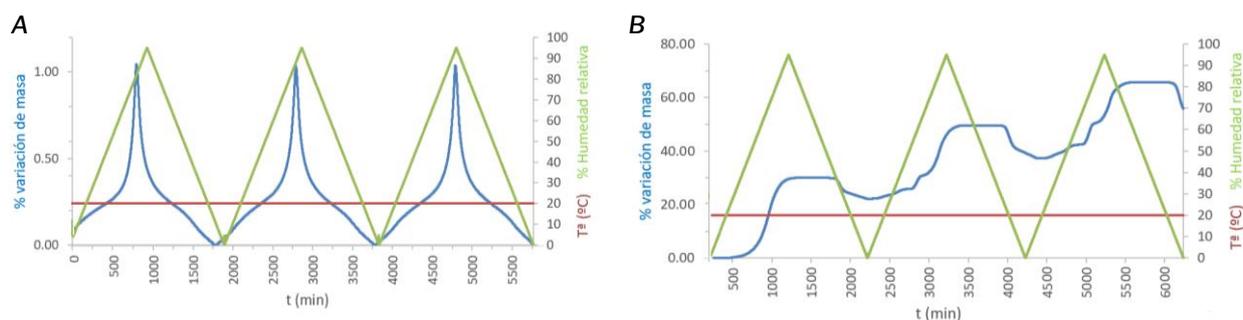


Fig 1. Datos experimentales obtenidos por DVS de la magnesita (A) y sulfato de magnesio anhidro (B) durante 3 ciclos consecutivos de sorción-desorción a 20°C.

Por otro lado, las muestras higroscópicas (alta tendencia a sorber humedad del aire) sí responden a los ciclos de sorción-desecación, presentando diferentes grados de incorporación estructural de moléculas de agua a las sales. Esta incorporación se produce a través de la disolución y posterior recristalización de las muestras en cada ciclo. Además, con los ciclos iterativos se produce un aumento de las moléculas de agua estructurales, que depende de la estabilidad termodinámica de cada estructura a 20°C. Así, por ejemplo, el sulfato de magnesio anhidro (MgSO_4) que es un compuesto muy higroscópico, presenta un perfil DVS correspondiente a hidrataciones estructurales consecutivas, formando el mono-, di-, y trihidrato ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), en el primer, segundo y tercer ciclo respectivamente (Figura 1B). Previsiblemente este incremento se repetiría hasta alcanzar el heptahidrato ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), conocido con el nombre de epsomita y que es la estructura termodinámica más estable a 20°C y humedad ambiente. Sería interesante repetir el experimento con una pendiente de humedad menos pronunciada, y así determinar si la cinética es muy lenta, ya que en dicho caso la muestra podría incorporar agua del aire, afectando a la fase final formada.

CONCLUSIONES

El análisis DVS de carbonatos y sulfatos de calcio y magnesio proporciona información de gran interés respecto a los mecanismos de interacción humedad-superficie mineral, relacionados con las estructuras cristalinas y la termodinámica de los procesos de hidratación bajo las condiciones experimentales fijadas.

La caracterización de dichos mecanismos ideales es necesaria para una mejor comprensión de los ciclos de hidratación de dichos compuestos, aunque hay que destacar que pueden ser sólo mecanismos simplificados de los que realmente ocurren en la naturaleza, donde pueden darse un gran número de interacciones adicionales de forma simultánea. Futuros estudios deberán centrarse en la comparación de resultados en función del tamaño de partícula y la composición química de los compuestos, en la temperatura de la cámara DVS, los tratamientos superficiales, etc.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio está financiado por el proyecto TED2021-130830B-C42, financiado por MCIN AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR.

CP agradece la financiación de la Unión Europea del contrato Marie Skłodowska-Curie No. 101021894 [CARS-CO2].

REFERENCIAS

Fernandez, V., Pimentel, C., Bahamonde H.A. (2020): Salt hydration and drop drying of two model calcium salts: Implications for foliar nutrient absorption and deposition. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **183**, 592–601. DOI: 10.1002/jpln.202000168.

Prieto, M. (2004) Océanos, continentes, atmósfera y biosfera: de los procesos a nano-escala a la geoquímica global. En: Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales. Aulas de Verano. Ministerio de Educación Cultura y Deporte, Subdirección General de Información y Publicaciones. ISBN: 84-369-3924-7.