

Caracterización de la Interacción de Soluciones Ricas en Cu²⁺ con Superficies de Calcita y Aragonito

/ CARLOS PÉREZ GARRIDO (1, *), JOSÉ MANUEL ASTILLEROS GARCÍA-MONGE (1), LURDES FERNÁNDEZ DÍAZ (1) Y MANUEL PRIETO RUBIO (2)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/ Jose Antonio Novais 2. 28040, Madrid (España)

(2) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco. 33005 Oviedo (España)

INTRODUCCIÓN.

La sorción de metales disueltos en agua sobre las superficies minerales tiene importantes implicaciones de carácter medioambiental, ya que la inmovilización parcial de estos elementos puede provocar una reducción inmediata de su concentración en el medio acuático, limitando, por tanto, su dispersión, acumulación y biodisponibilidad. Dentro de la gran variedad de minerales que forman las rocas sedimentarias, los polimorfos del carbonato cálcico (calcita y aragonito) presentan un alto potencial como inmovilizadores de numerosos metales contaminantes (Reeder, 1996; Astilleros et al., 2003; Pérez-Garrido et al., 2007). Este potencial deriva de dos hechos fundamentales: calcita y aragonito son extremadamente abundantes en la naturaleza y, además, sus superficies son muy reactivas. En este trabajo hemos estudiado los fenómenos que tienen lugar cuando las superficies de cristales de calcita y aragonito se ponen en contacto con soluciones ricas en Cu²⁺. Los procesos de interacción se han caracterizado a diferentes escalas, desde la nanoscópica a la macroscópica. Además, hemos evaluado cuantitativamente la efectividad de la sorción del Cu²⁺ sobre la superficie de cristales de calcita y aragonito, a la hora de eliminar este contaminante del medio acuoso. Finalmente, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de los procesos, haciendo reaccionar calcita y aragonito con soluciones acuosas preparadas usando distintas sales de cobre.

EXPERIMENTAL.

Para abordar el estudio de los distintos procesos de interacción y obtener una visión completa de su complejidad, se

han llevado a cabo experimentos que han aportado información desde la escala nanoscópica a la escala macroscópica. En concreto, se han realizado experimentos de interacción de cristales de calcita y aragonito en solución libre durante tiempos prolongados (1 a 12 días). En estos experimentos se ha monitorizado la evolución de la concentración de las diferentes especies químicas, analizando la composición de la solución mediante ICP masas, y del pH, según progresaba la interacción. Estos datos han servido de base para estimar el valor de los índices de saturación para las diferentes fases sólidas que se podrían formar en el sistema. Además, se han preparado "composites" constituidos por fragmentos de cristales de calcita o aragonito embebidos en una matriz de hidrogel (geles de sílice, TMS y gelatina), a través de los cuales se han hecho difundir los reactivos (ver tabla 1). En ambos tipos de experimentos se han empleado soluciones acuosas preparadas usando tres reactivos distintos (CuCl₂·2H₂O, Cu(NO₃)₂·2.5H₂O, CuSO₄·5H₂O) con el fin de evaluar la

influencia de la naturaleza del anión sobre el desarrollo de los procesos de sorción. Tanto los precipitados formados en los experimentos de interacción en solución libre como en los composites, se han caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Por último, el estudio de los fenómenos de interacción sobre superficies de calcita se ha completado realizando observaciones *in situ* con un microscopio de fuerza atómica (AFM). Las características de las soluciones empleadas en estos experimentos se muestran en la tabla 1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los experimentos de interacción en solución libre muestran que la concentración de cobre disminuye a lo largo del tiempo y que la velocidad a la cual se produce dicha disminución es mayor cuanto más concentrada en cobre es la solución de partida. El tipo de sustrato empleado condiciona el desarrollo de la interacción. Así, para idéntica concentración inicial de cobre

Tipo Exp.	Reactivo	Sustrato	Duración	Tipo de Gel	[Cu] (mM)
AFM	CuCl ₂ ·2H ₂ O	Calcita	< 3 horas		0.1 – 1.0
	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O	Calcita	< 3 horas		0.1 – 1.0
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Calcita	< 3 horas		0.1 – 1.0
Solución Libre	CuCl ₂ ·2H ₂ O	Calc/Arag	1 – 12 días		1.0 y 5.0
	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O	Calc/Arag	1 – 12 días		5.0
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Calc/Arag	1 – 12 días		5.0
Composites	CuCl ₂ ·2H ₂ O	Calc/Arag	28 días	GDS	500
	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O	Calc/Arag	28 días	GDS, TMS, GL	500
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Calc/Arag	28 días	TMS	500

Tabla 1. Resumen de los tipos de experimentos llevados a cabo en este estudio. GDS = Gel de Sílice, TMS = Gel de tetrametoxisilano al 10%, GL = Gel de gelatina al 10%.

palabras clave: Calcita, Aragonito, AFM, Cobre.

key words: Calcite, Aragonite, AFM, Cobre.

en la solución e igual tiempo de interacción, las superficies de los cristales de aragonito muestran un grado de recubrimiento por cristales de las fases neoformadas muy superior al que se observa sobre las superficies de la calcita.

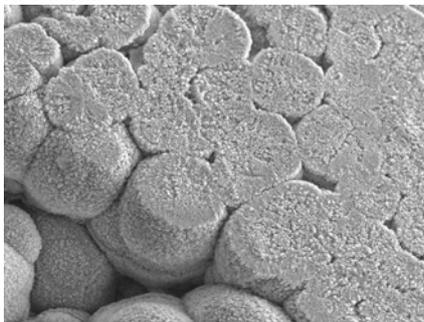


fig 1. Precipitados de atacamita, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, formados sobre una superficie de calcita crecidos en un medio de gel de sílice.

Además, el estudio de los precipitados formados sobre las superficies tanto en los experimentos en solución libre como cuando se han usado composites de hidrogel-mineral (calcita o aragonito), ha indicado que la naturaleza de la solución reactiva condiciona la naturaleza del precipitado que se forma sobre la superficie de los fragmentos minerales (fig. 1). Así, se han distinguido precipitados de atacamita, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, posnjakita, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y rouaita, $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$, dependiendo de que la solución reactiva contuviera cloro, sulfato o nitrato respectivamente. Todas las fases minerales neoformadas que se han detectado incluyen en su estructura grupos OH. En ninguno de los casos estudiados se ha detectado la presencia de carbonatos de cobre (malaquita, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ o azurita, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) a pesar de la bajísima solubilidad de estas fases, que debería favorecer su formación. Esto podría explicarse teniendo en cuenta que en la interfase entre los fragmentos de calcita o aragonito y la solución con la que interaccionan, la concentración de CO_3^{2-} , que procederá exclusivamente de la disolución de estos fragmentos, debe ser muy baja en comparación con las elevadas concentraciones de otros aniones (Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^-). Además, como consecuencia de esta disolución se produce un incremento importante del pH, propiciando una alta concentración de iones OH en la superficie. Este incremento de iones hidroxilo llevaría a la formación de atacamita, posnjakita o rouaita, dependiendo de la solución inicial. De esta manera, como consecuencia de

esta precipitación, se produce una nueva caída en el pH en la solución, retroalimentándose así este proceso.

Las observaciones in situ mediante AFM de la interacción de soluciones con cobre y la superficie de exfoliación de cristales de calcita muestran que dicha interacción es intensa, incluso cuando la concentración de cobre es baja (< 1.0 mM). Esto queda evidenciado por dos procesos fundamentales:

1) La alta velocidad de disolución de la superficie de calcita en comparación con su velocidad de disolución en agua pura. Además, la morfología de los pozos de disolución y las características de los escalones sobre la superficie de calcita se modifican sensiblemente.

2) Rápida formación de islas tridimensionales de una nueva fase. Estas islas aparecen orientadas, evidenciando una relación epitaxial con el sustrato (fig. 2).

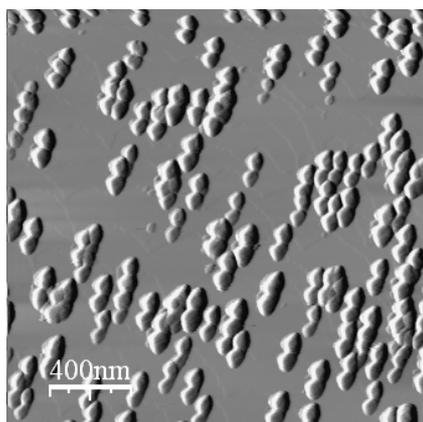


fig 2. Imagen AFM de deflexión lateral donde se observan precipitados dispuestos de forma epitaxial sobre la superficie de la calcita. La concentración inicial de cobre utilizada fue, $[\text{CuCl}_2]$ 0,1 mM.

No se han podido detectar diferencias significativas en la velocidad de disolución de la superficie de exfoliación de calcita ni en la velocidad de formación de islas tridimensionales como consecuencia de cambios en la concentración de cobre en la solución empleada en los experimentos.

A partir de los datos obtenidos en los distintos experimentos, se puede concluir que la interacción entre soluciones acuosas que contienen cobre y las superficies de calcita y aragonito se caracteriza por el desarrollo de una secuencia de procesos, que es independiente del anión presente en la solución. Los cálculos termodinámicos

indican que cuando la concentración de cobre en la solución es baja, la probabilidad de que se formen carbonatos de cobre es alta, independientemente de la sal de cobre usada en la preparación de la solución reactiva. Esto es probablemente lo que ocurre en el ejemplo que se muestra en la figura 2, donde los precipitados se disponen orientados sobre la superficie. Sin embargo, cuando la concentración de cobre supera un cierto valor, la tendencia se invierte, y el anión presente domina sobre el ión CO_3^{2-} . Como consecuencia, el sistema alcanza mayores sobresaturaciones para las fases no carbonatadas. Este comportamiento fue explicado por Garrels y Stine (1948), quienes relacionaron la formación de atacamita sobre calcita con una alta concentración de iones hidroxilo en la interfase debido a la rápida disolución de esta fase en contacto con soluciones muy concentradas en cobre.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2007-65523-C02-01 (MECI) y CAM2006-91048 (CAM-UCM). Carlos Pérez Garrido agradece el disfrute de una beca FPI (MECI). La caracterización de los precipitados y los experimentos de AFM se han llevado a cabo en los CAIs de Difracción y de Microscopía de la UCM. Los análisis químicos se han realizado en la Universidad de Oviedo.

REFERENCIAS.

- Astilleros, J.M., Pina, C.M., Fernández-Díaz, L., Putnis, A. (2003): Nanoscale growth of solids crystallising from multicomponent aqueous solutions. *Surf. Sci.*, **545**, L767-L773.
- Garrels, R.M., Stine, L.O. (1948): Replacement of calcite by atacamite in copper chloride solutions. *Economic Geology* **43**, 21-30.
- Pérez-Garrido, C., Fernández-Díaz, L., Pina, C.M., Prieto, M. (2007): In situ AFM observations of the interaction between calcite ($10 \bar{1} 4$) and Cd - bearing aqueous solutions. *Surf. Sci.* **601**, 5499-5509.
- Reeder, R. J. (1996): Interactions of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1543-1552.