

Crecimiento de Yeso en Presencia de Cr(VI)

/ JUAN MORALES (1, 2), JOSÉ-MANUEL ASTILLEROS-GARCÍA-MONGE (1, 2), BILIANA GASHAROVA (3), LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ (1*, 2)

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

(2) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC). C/ José Antonio Novais, 2, 28040 Madrid (España)

(3) Institute for Synchrotron Radiation (ANKA). Karlsruher Institut für Technologie. 76021 Karlsruhe (Alemania)

INTRODUCCIÓN

El estudio de la incorporación de elementos contaminantes en la estructura de distintos minerales presentes en niveles superficiales de la corteza terrestre puede aportar información relevante sobre los factores que controlan la movilidad de estos contaminantes y su mayor o menor dispersión en medios naturales. Además, este tipo de estudio puede ayudar al desarrollo de estrategias de inmovilización de contaminantes o de recuperación de áreas contaminadas.

El yeso es la fase mineral del sulfato cálcico más abundante en la naturaleza. Además, es un subproducto frecuente en procesos industriales como la desulfuración de los gases generados en centrales térmicas (Álvarez-Ayuso and Querol, 2007), desalinización y descontaminación de aguas, etc.

Se ha comprobado que distintos sulfatos minerales tienen la capacidad de inmovilizar elementos contaminantes como As (Fernández-Martínez et al., 2008) y Se (Fernández-González et al., 2006). Esta capacidad de inmovilización se asocia a la viabilidad de la sustitución del grupo aniónico sulfato por otros grupos tetraédricos como arseniato (AsO_4^{3-}) o seleniato (SeO_4^{2-}). Entre los distintos estados de valencia del Cr, el Cr(VI) se coordina con cuatro oxígenos y forma un grupo aniónico (CrO_4^{2-}) tetraédrico con características similares a las de sulfato, arseniato y seleniato. Esta similitud plantea la posibilidad de que el cromato sustituya al sulfato en la estructura del yeso. Precisamente, el Cr(VI) es muy tóxico, con propiedades cancerígenas, mutágenas y teratógenas incluso cuando se presenta en bajas concentraciones (Nriagu and Nieboer, 1988). Dicha incorporación podría jugar un papel relevante en el control de la dispersión de este elemento.

El objetivo de este trabajo es evaluar si los cristales de yeso que crecen en presencia de Cr(VI) incorporan este metal y, en caso de que así sea, si existe relación entre la concentración en el medio de crecimiento y en el cristal. Para ello se han llevado a cabo experimentos de crecimiento de cristales de yeso en el seno de geles de sílice preparados con distintas concentraciones de Cr(VI).

EXPERIMENTAL

Los cristales de yeso se obtuvieron mediante contradifusión de dos reactivos a través gel de sílice. En esta técnica se utilizó un dispositivo experimental consistente en un tubo de vidrio en "U", donde las dos columnas verticales actúan como depósito para los reactivos, y la rama horizontal que las separa se encuentra ocupada por gel de sílice. En el caso que nos ocupa, la columna de difusión tuvo una longitud de 14 cm y se preparó con distintas concentraciones de Na_2CrO_4 (0; 0,01; 0,03; 0,06 y 0,1 M), garantizando una distribución homogénea de Cr(VI) en el medio de cristalización. Los depósitos verticales se rellenaron con 10 mL de CaCl_2 y Na_2SO_4 , con concentraciones de 0,5 M en ambos casos. Todos los experimentos se realizaron por duplicado y a 25°C.

Tras un periodo de un mes desde la aparición de los primeros cristales, éstos fueron recuperados del gel, lavados y caracterizados mediante diversas técnicas. Los cristales fueron confirmados como yeso mediante difracción de rayos X (Panalytical X^{pert} PRO MRD). Su morfología se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB, JEOL-JSM 6400) y su contenido en cromo se analizó mediante microsonda de electrones (JEOL-JXA 8900). La caracterización de los cristales se completó mediante

análisis de espectroscopía Raman (WITec alpha 300) estudiando la región espectral comprendida entre 570 y 1570 rel.cm^{-1} , en la que aparecen las bandas correspondientes a los modos vibracionales de tensión simétrica (symmetric stretching; ν_1) y antisimétrica (antisymmetric stretching; ν_3) y de flexión antisimétrica (antisymmetric bending; ν_4) del ion sulfato (Krishnamurthy and Soots, 1971).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En todos los casos, la nucleación de los primeros cristales de yeso tuvo lugar ~16 días después de iniciarse el experimento. Las observaciones de parámetros como la localización del primer núcleo, densidad, morfología y tamaño de los cristales no mostraron diferencias significativas que se pudieran relacionar con la concentración de Cr(VI) presente en el medio de cristalización.

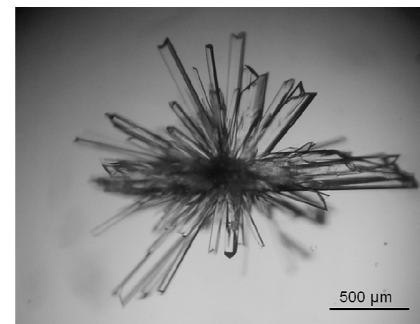


fig 1. Imagen típica de agregado esférico de yeso crecido mediante la técnica de contradifusión en gel de sílice.

En todos los casos, los cristales crecieron formando esférulitos. Uno de estos esférulitos se muestra en la Fig. 1. La identificación de fases mediante los datos de DRX reveló que, en todos los casos, la única fase presente era yeso. Los cristales obtenidos en el experimento "blanco", es decir, en

palabras clave: Crecimiento cristalino, Cr(VI), Yeso, Espectroscopía Raman

key words: Crystal growth, Cr(VI), Gypsum, Raman Spectroscopy

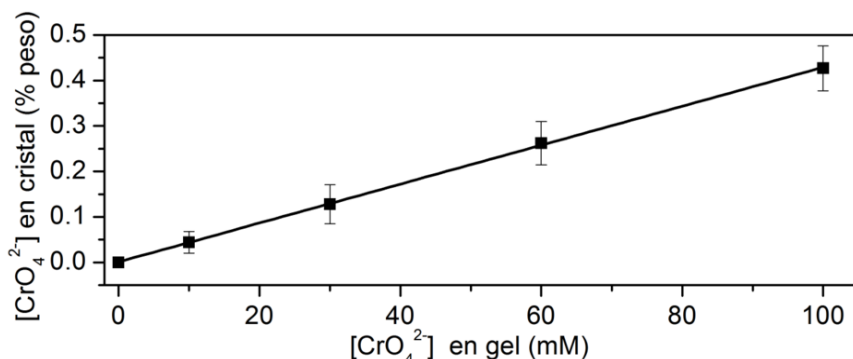


fig 2. Resultados de los análisis de microsonda electrónica.

ausencia de Cr(VI), fueron todos incoloros. Sin embargo, los cristales crecidos en presencia de Cr(VI) presentaron todos un color amarillo característico, cuya intensidad se correlacionaba de forma directa con la concentración de Cr(VI) en el medio de crecimiento. Los análisis de microsonda electrónica de los cristales mostraron que todos, con la excepción de los correspondientes al experimento "blanco", contenían cromo. Además, como se muestra en la Fig. 2, dichos análisis evidencian una relación lineal directamente proporcional entre la concentración de Cr(VI) en el medio de crecimiento y el contenido en cromo de los cristales. Tanto los resultados de la microsonda electrónica como las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica de barrido utilizando el modo de electrones retrodispersados indicaron que el cromo se encontraba distribuido de forma homogénea en el volumen de los cristales de yeso, sin mostrar signos de zonado.

La incorporación de cromo en la estructura del yeso se confirmó además mediante espectroscopía Raman. La

Fig. 3 muestra espectros de micro-Raman correspondientes a cristales de yeso crecidos en gel de sílice con distintas concentraciones de Cr(VI). Como se puede observar, todos los espectros muestran los modos vibracionales principales característicos del grupo sulfato en la estructura del yeso, anteriormente mencionados. Para poder comparar los espectros, se normalizaron las intensidades de la vibración de tensión simétrica del ion sulfato ($\nu_1 \sim 1015 \text{ cm}^{-1}$). En el caso de los espectros obtenidos a partir de cristales de yeso crecidos en presencia de Cr(VI), además de las bandas del sulfato se observaron 5 bandas adicionales, situadas en 863, 890, 925, 937 y 961 cm^{-1} . Dada la existencia de una relación directa entre la concentración de Cr(VI) en el medio y la intensidad relativa de estas bandas (Fig. 3), parece razonable asumir que correspondan al ion cromato. La banda más intensa ($\sim 890 \text{ cm}^{-1}$) se puede asignar al modo vibracional de tensión simétrica (ν_4) del ion cromato, ya que se sitúa en una posición próxima a la de este modo en la cromatita. Además, distintos minerales que contienen cromato muestran esta vibración en

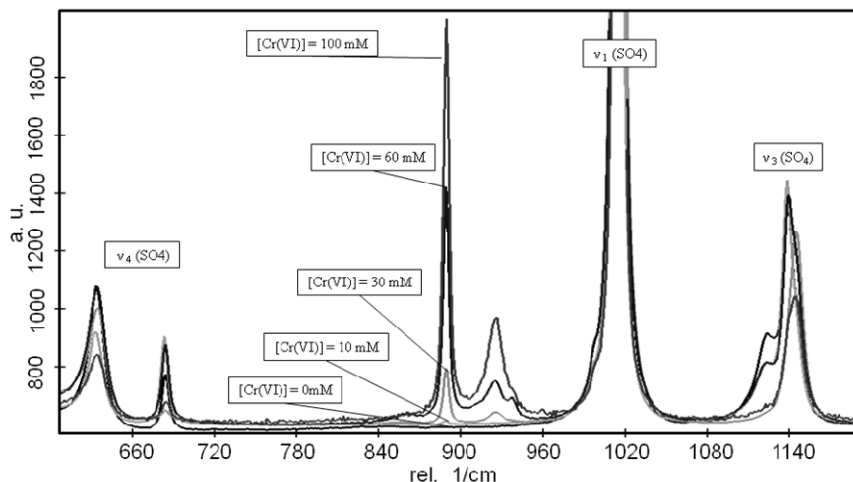


fig 3. Espectros obtenidos a partir de los diferentes cristales de yeso crecidos en presencia de diferentes concentraciones de Cr(VI).

longitudes de onda de 825 a 972 cm^{-1} (Frost and Weier, 2004). Las otras cuatro bandas se pueden interpretar como asociadas a las vibraciones de tensión antisimétrica (ν_3) del grupo cromato y a la distorsión de este grupo (Frost and Weier, 2004) al incorporarse en la estructura del yeso.

CONCLUSIONES

Los cristales de yeso que crecen en un medio que contiene Cr(VI) incorporan este contaminante en su estructura. Esta incorporación es proporcional a la concentración del elemento en el medio y se refleja en el cambio de coloración de los cristales. La interacción entre yeso y aguas contaminadas con Cr(VI) puede jugar un papel fundamental en el control de la dispersión de este contaminante en medios naturales.

AGRADECIMIENTOS

Los análisis de espectroscopía Raman se realizaron en el Institute for Synchrotron Radiation (ANKA) de Karlsruhe, Alemania. Agradecemos a los miembros de los Centros de Difracción de Rayos X y de Microscopía Electrónica y Citometría (Centros de Apoyo a la Investigación de la UCM) por su asistencia técnica. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2010-20134-C02-01 (MICINN). Juan Morales agradece el disfrute de una beca FPI (MICINN).

REFERENCIAS

- Álvarez-Ayuso, E. and Querol, X. (2007): Stabilization of FGD gypsum for its disposal in landfills using amorphous aluminium oxide as a fluoride retention additive. *Chemosphere* **69**, 295-302.
- Fernández-González, A., Andara, A., Alía, J.M. and Prieto, M. (2006): Miscibility in the $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ system: Implications for the crystallisation and dehydration behaviour. *Chem. Geol.* **225**: 256-265.
- Fernández-Martínez, A., Cuello, G.J., Johnson, R.; Bardelli, F., Roman-Ross, G., Charlet, L. and Turrillas, X. (2008): Arsenate incorporation in gypsum probed by neutron, X-ray scattering and density functional theory modeling. *J Phys Chem A* **112**, 5159-5166.
- Frost, R. L., Weier, M. (2004) *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* **12**, 575-594.
- Krishnamurthy, N. and Soots, V. (1971): Raman Spectrum of Gypsum. *Can. J. Phys* **49**, 885-896.
- Nriagu J.O., and Nieboer, E. (1988): *Chromium in the Natural and Human Environments.* John Wiley & Sons, New York. 571p.