

# Cristalización de $\text{CaCO}_3$ en Presencia de $\text{Cr(VI)}$

/ JUNCAL A. CRUZ (1), NURIA SÁNCHEZ-PASTOR (2, \*), SOHYUN PARK (2), ALEXANDER M. GIGLER (2), LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ (1).

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

(2) Department für Geo und Umweltwissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität. 80333, Munich (Alemania)

## INTRODUCCIÓN.

La contaminación de las aguas superficiales por metales pesados es un grave problema, que está reduciendo la calidad de las mismas en países industrializados y en vías de desarrollo. La incorporación de metales contaminantes en la estructura de fases minerales poco solubles permite inmovilizarlos de manera efectiva.

El cromo es considerado uno de los metales con efectos más nocivos para el medio ambiente. La concentración de este metal en suelos y aguas ha ido aumentando durante las últimas décadas como consecuencia de que su uso se ha ido extendiendo a numerosas aplicaciones industriales (Katz & Salem, 1994). La toxicidad y movilidad del cromo dependen en gran medida de su valencia. Los estados de oxidación más estables en el medio ambiente son el hexavalente y el trivalente (Patterson et al., 1997). El Cr (VI) puede presentarse fundamentalmente como dos especies químicas:  $\text{HCrO}_4^-$  (bicromato) y como  $\text{CrO}_4^{2-}$  (cromato). Ambas especies pueden causar serios problemas para la salud. Además, la solubilidad de estas especies es alta, lo que puede contribuir a su acumulación en las aguas subterráneas, facilitando su movilidad y bioaccesibilidad (Scott, 1994). De hecho, los complejos de adsorción que forman las especies del Cr (VI) sobre las superficies minerales son muy débiles. Por ello, cuando el secuestro de Cr(VI) por las superficies minerales se produce predominantemente a través de la formación de complejos de adsorción, este metal se removiliza con facilidad en las aguas subterráneas y superficiales. El Cr (III) tiene un carácter mucho menos tóxico y distintos autores han explorado la reducción de Cr (VI) a Cr (III) como una vía para disminuir la solubilidad y la movilidad de este elemento (Fruchter, 2002; Blowes & Ptacek, 1997). Sin embargo, la reducción de Cr (VI) a Cr (III) no es siempre un proceso viable. La

coprecipitación de Cr (VI) i.e. incorporación del cromato en estructuras minerales, podría ser un mecanismo alternativo para conseguir disminuir la concentración de Cr (VI) en las aguas y, además, limitar su movilidad.

En este trabajo se estudia la cristalización de  $\text{CaCO}_3$  en presencia de Cr(VI) con la intención de evaluar su influencia sobre la formación de los distintos polimorfos (calcita, aragonito y vaterita), así como la capacidad de la fase estable calcita para incorporar este metal en su estructura. Esta información nos permitirá avanzar conclusiones sobre la viabilidad de los procesos de coprecipitación como un mecanismo para reducir de forma efectiva la movilidad del anión tóxico cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), su bio-accesibilidad y, en consecuencia, su toxicidad en medios naturales.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

La técnica de crecimiento en geles permite obtener cristales de los distintos polimorfos del carbonato del cálcico. El dispositivo experimental empleado en este trabajo ha consistido en un tubo en "U" cuya rama horizontal se ha rellenado con gel de sílice, mientras que las soluciones reactivas (0,5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y

0,5 M  $\text{CaCl}_2$ ) han ocupado las ramas verticales. Además, pequeñas concentraciones de Cr (VI) (entre 500 y 5000 ppm) se añadieron a la solución de silicato sódico durante la preparación del gel, para garantizar una concentración homogénea de este contaminante en toda la columna de gel. Todos los experimentos de cristalización se realizaron a 25 °C. La contradifusión de los reactivos conduce a la nucleación y crecimiento de los cristales. La evolución morfológica de los cristales dentro de la columna de gel fue monitorizada con un microscopio óptico. Una vez transcurrido un periodo de un mes desde la formación de los primeros núcleos, los cristales se recuperaron del gel para su caracterización. Su morfología fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y su contenido en Cr se analizó mediante microsonda electrónica. Además, se llevó a cabo una caracterización estructural de los cristales de calcita mediante difracción de rayos X de cristal único y espectroscopía Raman. Con el fin de establecer una correlación entre la morfología, la composición y las características estructurales de los cristales de calcitas, todas las técnicas de caracterización se aplicaron a ejemplares con distintos hábitos que fueron seleccionados manualmente.

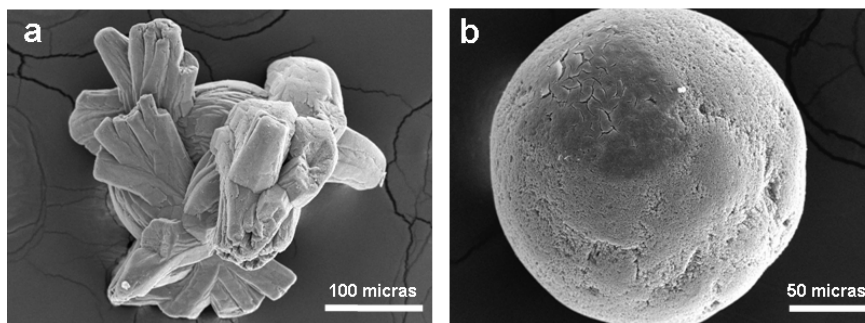


fig. 1. (a) Cristal de aragonito crecido en presencia de 100 ppm de Cr (VI). (b) Cristal de vaterita crecido en presencia de 100 ppm de Cr (VI).

**palabras clave:** Cromato, Carbonato Cálcico, Coprecipitación, Rayos X, Espectroscopía Raman.

**key words:** Chromate, Calcium Carbonate, Coprecipitation, X-ray Diffraction, Raman Spectroscopy.

resumen SEM 2009

\* corresponding author: nsanchez@lrz.uni-muenchen.de

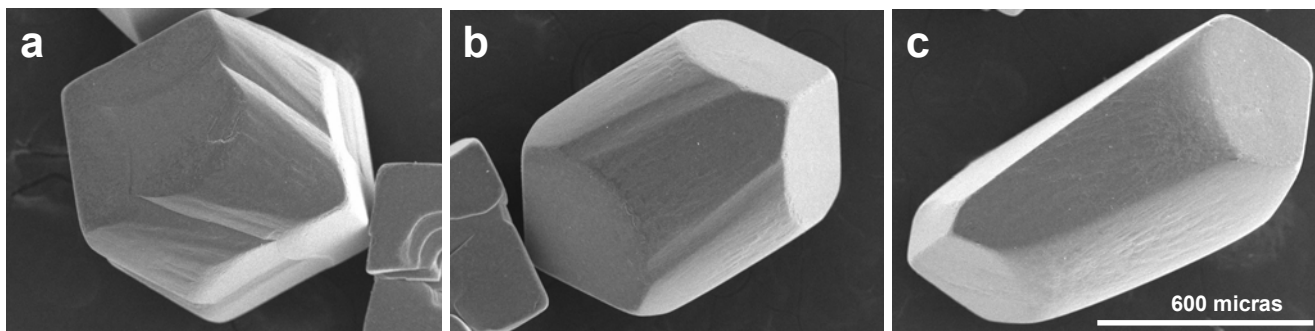


fig. 2. Cristales de calcita crecidos en presencia de Cr(VI). El contenido en cromo aumenta de a a c.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En todos los experimentos realizados se ha observado la formación de los tres polimorfos del carbonato cálcico, calcita, aragonito y vaterita. La proporción en la que se han presentado cada una de estas fases se puede relacionar con la concentración de Cr (VI) en la columna de difusión. Así, mientras que en los experimentos en los que la concentración inicial de Cr (VI) en el gel fue de 500 ppm, prácticamente todos los cristales observados correspondían a calcita, cuando se usó una concentración de 5000 ppm Cr (VI), se observó la formación de numerosos agregados esferulíticos, que se han identificado como correspondientes a aragonito y a vaterita (Fig. 1). Por otro lado, los cristales de calcita obtenidos en presencia de Cr (VI) muestran una morfología que difiere de forma marcada del característico romboedro  $\{10\bar{1}14\}$ . Estos cristales se caracterizan por una marcada elongación a lo largo del eje c. Además, su hábito está definido por las caras de  $\{10\bar{1}14\}$  y por otras caras de romboedro más inclinado (Fig. 2). La región correspondiente al prisma muestra superficies rugosas y aristas mal definidas. Los cristales que muestran esta modificación morfológica tienen un evidente color amarillo. Los análisis de microsonda de estos cristales de calcita indican que han incorporado cromo durante su crecimiento. La distribución de cromo dentro de los cristales es aproximadamente homogénea, no pudiendo distinguirse ningún patrón de zonado.

Además, se puede establecer una correlación entre la morfología de los cristales, la intensidad de su color amarillo y su contenido en cromo. Así, cuanto más alargados son los cristales de calcita, más intenso es su color amarillo y mayor es la concentración de cromo que se detecta en los análisis de microsonda.

El estudio mediante difracción de rayos X de los cristales de calcita ha mostrado que sus parámetros de red, obtenidos mediante un refinamiento siguiendo el método Rietveld, se relacionan con la concentración de Cr determinada mediante microsonda electrónica. Por último, los cristales de calcita fueron analizados mediante espectroscopía Raman. Los espectros obtenidos muestran las bandas características de del grupo carbonato en la estructura de la calcita, además de bandas adicionales que se pueden interpretar como correspondientes al grupo cromato.

## CONCLUSIONES.

Nuestras observaciones muestran que la presencia de Cr (VI) en el medio de crecimiento: (1) tiene un efecto inhibitor de la nucleación, (2) promueve la formación de polimorfos del  $\text{CaCO}_3$  distintos de la calcita, aumentando la proporción de cristales de aragonito y de vaterita que se forman en la columna de gel al aumentar la concentración de Cr (VI) en la misma, (3) afecta de manera muy marcada a la morfología de los cristales de calcita (Fig. 2, que se hacen más alargados y presentan superficies más rugosas cuanto mayor es su

contenido en Cr, (4) el grupo cromato se incorpora en la estructura de la calcita y esta incorporación parece tener un carácter isomórfico, es decir, se produce sustituyendo al grupo carbonato en su posición.

## AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto CGL2007-65523-C02-01) y la Comunidad de Madrid (proyecto CAM2006-91048). El estudio mediante SEM y microsonda electrónica se ha llevado a cabo en el Centro de Microscopía "Luis Bru" de la UCM. La caracterización de los cristales mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman se ha realizado en el departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente de la Universidad Ludwig Maximilians de Munich.

## REFERENCIAS.

- Blowes, D.W. & Ptacek, C.J. (1997): *In situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies. Environmental Science & Technology*, **31**, 3348-3357.
- Fruchter, J. (2002): *In-situ treatment of chromium-contaminated groundwater. Environmental Science & Technology*, **36**, 464A-472A.
- Katz, S.A., & Salem, H. (1994): *The biological and environmental chemistry of chromium* New York: VCH.
- Patterson, R.R., Fendorf, S., Fendorf, M. (1997): *Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide. Environmental Science & Technology*, **31**, 2039-2044.
- Scott, E.F. (1994): *Surface reaction of chromium in soils and waters. Geoderma*, **67**, 55-71.