

# Interacción entre Yeso y Soluciones Acuosas con Cr(VI): Influencia en la Cristalización y Procesos de Sorción

/ JUAN MORALES SÁNCHEZ-MIGALLÓN (1\*), LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ (1), JOSÉ MANUEL ASTILLEROS GARCÍA-MONGE (1), AMALIA JIMENEZ BAUTISTA (2)

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía; Fac. CC. Geológicas, Universidad Complutense de Madrid; José Antonio Nováis, 2. Ciudad Universitaria, 28040-Madrid

(2) Dpto. de Geología, Universidad de Oviedo, c/ Jesús Arias de Velasco s/n 33005-Oviedo

## INTRODUCCIÓN.

El Cromo es un metal de transición que se encuentra de forma natural en el medio ambiente. La concentración de este metal en aguas y suelos puede constituir un grave problema para la salud pública. La toxicidad del Cr depende de la especiación química por lo que los efectos sobre la salud están relacionados con la forma de exposición. El Cr se encuentra en varios estados de oxidación; en la naturaleza, los estados más comunes son Cr(VI) y Cr(III). Así, mientras pequeñas concentraciones de Cr(III) se consideran esenciales para el desarrollo normal de las funciones de los organismos vivos, en concentraciones moderadas resulta altamente tóxico. El Cr(VI) es tóxico incluso en concentraciones muy bajas y tiene efectos muy nocivos sobre la mayoría de los organismos. Es cancerígeno, mutágeno y teratógeno (Nriagu et al., 1988) entre otros. La mayor parte del Cr(VI) presente en el medio ambiente es de origen antropogénico, derivado de la oxidación industrial de este elemento.

En este trabajo se estudia el papel que juega el Cr(VI) en la cristalización del yeso en soluciones acuosas que contienen dicho elemento, a través de observaciones a distintas escalas. Además, se explora la capacidad de este mineral para incorporar Cr(VI) durante el crecimiento. Finalmente, se evalúa la capacidad de las superficies de yeso para eliminar Cr(VI) de medios acuosos.

## EXPERIMENTAL

Se han realizado experimentos tanto de crecimiento de yeso en presencia de Cr(VI), como de interacción de cristales de yeso con soluciones acuosas con distintas concentraciones de Cr(VI). En el

caso de los experimentos de crecimiento cristalino, se han llevado a cabo dos tipos de estudios: (1) cristalización de yeso en gel de sílice y (2) observaciones in situ a escala molecular del crecimiento de la superficie {010} del yeso en contacto con soluciones sobresaturadas con respecto a esta fase y con distintas concentraciones de Cr(VI).

El dispositivo experimental utilizado en los experimentos de crecimiento en gel ha consistido en un tubo en "U", cuya rama horizontal se rellenó con gel de sílice dopado con Cr(VI), con concentraciones que variaron entre 600 y 6000 ppm. La cristalización se produjo como consecuencia de la contradifusión desde las ramas verticales de las soluciones reactivas, 0,5M CaCl<sub>2</sub> y 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Los experimentos de interacción se llevaron a cabo haciendo reaccionar 1 g de fragmentos de yeso con un tamaño comprendido entre 1 y 1,6 mm con 50 cm<sup>3</sup> de soluciones acuosas (en permanente movimiento mediante agitación magnética y en reactores cerrados) de Cr(VI) con concentraciones iniciales que variaron entre 1 y 100mmol/L. Los tiempos de interacción estimados fueron: 1, 15, 30, 60, 180, 360, 720, 1440, 10200, 21600, 31440 minutos. Los cristales de yeso proceden de la localidad madrileña de Chinchón, los cuales, antes de su utilización, fueron machacados, tamizados, seleccionados ópticamente y lavados con Ethanol, para evitar la interacción de la parte más fina con la solución. A lo largo de los experimentos se han controlado la evolución del pH y la composición de la solución en los intervalos de tiempo definidos. Con estos datos y utilizando el programa de modelización geoquímica PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2000) se han

determinado los coeficientes de actividad de las distintas especies químicas y los índices de saturación de la solución acuosa con respecto a las fases sólidas que pudieran estar involucradas en el proceso de interacción.

Las superficies de los cristales de yeso recuperados se han observado mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) explorando la posible formación de nuevas fases sobre ellas mediante difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD). Las soluciones recogidas de los experimentos de interacción fueron filtradas y analizadas mediante ICP (Inductively Coupled Plasma). De la misma forma, los cristales obtenidos en los experimentos de crecimiento en gel se han estudiado mediante Difracción de Rayos X (XRD), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Microsonda Electrónica.

Las observaciones a escala molecular han sido realizadas utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM), modelo Digital Instruments Nanoscope IIIA, utilizando una celda de fluidos a través de la cual se mantuvo un flujo constante de soluciones con diversas concentraciones en Cr(VI).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados obtenidos en los experimentos de crecimiento en geles indican que la presencia de Cr(VI) en el medio de cristalización tiene escasa o nula influencia sobre la nucleación del yeso, dado que no se han observado modificaciones significativas en los tiempos de espera de formación de los primeros núcleos ni de la densidad de nucleación con respecto a lo observado en ausencia de Cr(VI) en el gel. Tampoco parece que el Cr(VI) ejerza una

**palabras clave:** AFM, Yeso, Cr(VI), Cromo

**key words:** AFM, Gypsum, Cr(VI), Chromium

influencia importante sobre el crecimiento de los cristales de yeso, que aparecen formando esferulitos fibroso-radiales, con individuos bien desarrollados. Sin embargo, el color amarillo que muestran estos esferulitos son indicativos de la incorporación de cromo durante el crecimiento. Este hecho queda confirmado con los resultados de los análisis de los cristales de yeso, realizados mediante microsonda electrónica, que muestran además, la existencia de una correlación positiva entre la concentración de Cr(VI) en el gel y la cantidad de cromo que se incorpora en la estructura del yeso (Fig. 1). Los análisis de DRX realizados según el método del polvo cristalino, indican la existencia de una única fase que corresponde al yeso. El refinamiento de los parámetros de red indicó cambios muy leves en la estructura.

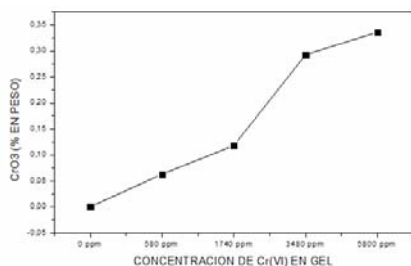


Fig. 1 Concentraciones medias de Cr(total) en los yesos cristalizados en gel de sílice.

Los resultados obtenidos en los experimentos de interacción indican un rápido descenso de la concentración de Cr(VI) en los primeros 200-300 minutos con una caída máxima que varía desde el 10 hasta el 16% del Cr inicial (1 y 100mmol/L iniciales, respectivamente). Posteriormente se observa un incremento paulatino de la concentración de este elemento en la solución que llega a alcanzar valores desde el 84% hasta el 93% del Cr inicial (fig. 2a). El descenso del Cr(VI) en la solución se relaciona con fenómenos de sorción (adsorción y precipitación en superficie), que implican una transferencia de Cr(VI) desde la solución a la fase mineral. La modelización geoquímica permitió determinar la evolución del índice de saturación (IS) del yeso en los experimentos (Fig. 2b).

Se puede observar un fuerte incremento inicial del IS con respecto al yeso, que se correlaciona con el incremento inicial de las concentraciones de Ca y S en la solución. Este incremento se estabiliza pasadas las primeras 12-24 horas, en el momento en el que la solución alcanza

el equilibrio con la superficie del yeso. Las observaciones con SEM de los cristales extraídos de las soluciones evidencian los procesos de disolución en las superficies cristalinas.

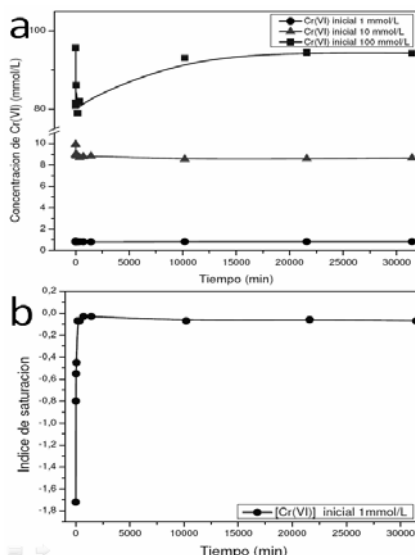


Fig. 2. a) Evolución de la concentración de Cr(VI) en las diferentes soluciones. b) Evolución del Índice de Saturación de yeso en el experimento de interacción con una concentración inicial en Cr(VI) de 1 mmol/L.

Además se observaron precipitados con formas de agregados, cuyos análisis mediante EDAX indican la presencia Cr(VI) (Fig. 3). Estos agregados se encontraron tanto en las superficies de los cristales como en los filtros Millipore utilizados para filtrar las soluciones antes de ser analizadas mediante ICP.

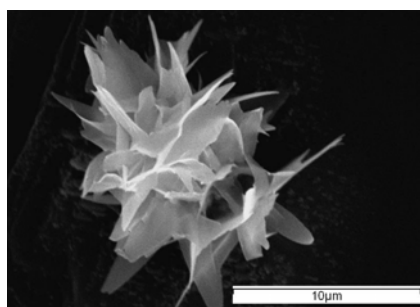


Fig. 3. Imagen de SEM de un agregado sobre la superficie de yeso. Tiempo de interacción 21600 minutos en solución con concentración inicial de 100 mmol/L.

Los análisis GIXDR en monocristales de yeso interaccionados con soluciones que contenían Cr(VI), han mostrado resultados muy complejos, mostrando en todos los casos la presencia de yeso como única fase cristalina común en todos los difractogramas.

Los experimentos de AFM han mostrado que para sobresaturaciones constantes, un incremento del Cr(VI) en la solución

acuosa produce un descenso en la velocidad de crecimiento de los escalones monomoleculares. Ese descenso es más acusado en aquellos escalones paralelos a la dirección [001].

## CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo se ha podido observar que, en condiciones ambientales, la presencia de Cr(VI) no afecta de manera alguna los procesos de nucleación y crecimiento de los cristales de yeso.

Los procesos de interacción entre cristales de yeso y soluciones acuosas que contenían Cr(VI) provocan una captura inicial del contaminante debido a procesos de sorción y que paulatinamente se van reincorporando a la solución de partida.

La capacidad del yeso para acomodar Cr(VI) en su estructura es muy limitada, por lo que el método para la eliminación del elemento tóxico, no resulta eficaz. El crecimiento sobre la superficie (010) del yeso en contacto con soluciones acuosas ricas en Cr(VI) se caracteriza por la estabilización de escalones paralelos a la dirección [001]. Además, los escalones inicialmente rectos pasan a ser lobulados en contacto con estas soluciones, volviendo a ser rectos una vez inyectada la solución inicial sin Cr(VI).

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2007-65523-C02-01 (MECI) y CAM2006-91048 (CAM-UCM). Juan Morales agradece el disfrute de una beca FPI (MECI). La caracterización de los cristales crecidos en geles y los experimentos de AFM se han llevado a cabo en los Centros de Apoyo a la Investigación de la UCM (Centros de Difracción y de Microscopía Electrónica y Citometría). Los análisis químicos se han realizado en el laboratorio del Grupo de Crecimiento de Cristales y Geoquímica de Aguas de la Universidad de Oviedo.

## REFERENCIAS.

- Nriagu Jerome O., Evert Nieboer. *Chromium in the Natural and Human Environments*. Wiley-Interscience, 1988, 571 p.
- Parkhurst D.L. y Appelo C.A.J. (2000). *User's guide to PHREEQC (version 2)*. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p.