

Influencia de la humedad relativa en la cinética de cristalización del carbonato de calcio amorfo a calcita en un ambiente anóxico

Sarah Bonilla-Correa (1*), Maria P. Asta (1), Encarnación Ruiz-Agudo (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, 18002, Granada (España)

* corresponding author: sbonilla@ugr.es

Palabras Clave: Carbonato de calcio amorfo, Carbonato de calcio, Cinética de cristalización. **Key Words:** Amorphous Calcium Carbonate, Calcium Carbonate, Crystallization kinetics.

INTRODUCCIÓN

El estudio de la formación de carbonato de calcio (CaCO_3) ha demostrado que los procesos de nucleación y crecimiento no clásicos tienen un papel fundamental, y en particular el carbonato de calcio amorfo (ACC) es muy relevante al actuar como fase precursora de la fase cristalina final (Demény et al., 2016 (a-b), Giuffrè, et al., 2015). Esto se ha encontrado tanto en carbonato de calcio en biominerales, como en un número importante de sistemas naturales, por ejemplo, espeleotemas, travertinos, tobas, etc. (Demény et al., 2016a). Esto sugiere que la formación de ACC parece ser más común de lo esperado. No obstante, se necesitan más conocimientos sobre la cristalización de ACC en condiciones de baja temperatura (0-25 °C) y diferentes humedades relativas para simular no sólo entornos marinos, sino también ambientes de baja temperatura como lagos, ríos, cuevas y/o sistemas de biomineralización de baja cantidad de agua en compartimentos vesiculares. Xu et al. (2006) y Asta et al. (2020) analizaron los cambios en el proceso de cristalización en condiciones ambientales aerobias, mostrando que la cinética de la cristalización es más rápida a humedades altas (<75%) y está influenciada por la cantidad de agua que hay en el ambiente. En este estudio, se analiza el proceso de transformación de ACC a calcita en un ambiente anóxico controlado, y el papel de la humedad relativa como parámetro fisicoquímico que influye en la cinética de cristalización. Los ensayos se hicieron dentro de una caja anaeróbica a una temperatura controlada de 20°C, diferentes humedades relativas (33%-95%) y en ausencia de CO_2 . Los carbonatos fueron muestreados periódicamente y se caracterizaron mineralógicamente mediante una serie de técnicas entre las que incluyen microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos (DRX) y espectrometría de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Además, se realizaron experimentos de recristalización usando ciclos de microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) y experimentos *in situ* usando microscopía de fuerza atómica (AFM).

METODOLOGÍA

El carbonato de calcio amorfo se sintetizó siguiendo el protocolo de Wang et al. (2017), basado en la precipitación espontánea tras la mezcla rápida de dos soluciones de 100 ml cada una: 50 mM de CaCl_2 (Sigma Aldrich, Anhydrous powder 97%) y otra de 50 mM Na_2CO_3 (Sigma Aldrich, ReagentPlus $\geq 99.5\%$) a la que se le añaden 0.5 g NaOH (Fisher Scientific, pellet $\geq 97\%$). Para la mezcla, las soluciones fueron situadas en un bote de centrifuga separadas por una membrana de polipropileno, que se rompe por la fuerza centrífuga ejercida por una bola de acero de 5 g previamente puesta en la membrana. El bote se coloca en la centrifuga (Thermo Scientific Sorval ST 40) a 3500 rpm durante 3 minutos, para asegurar una mezcla rápida. El sólido obtenido se filtra con acetona (99%) a 4°C y se dejó secar durante 4-5 horas a temperatura ambiente en un desecador a vacío. Después se verificó por FTIR y DRX la naturaleza amorfa de los precipitados. El ensayo se realizó en una caja anaeróbica (Plas-Labs 855-AC, en atmosfera de nitrógeno) a 0.5 ppm de oxígeno y 0 ppm de CO_2 , donde las muestras se pusieron en desecadores con cinco soluciones salinas saturadas para controlar la humedad: MgCl_2 (33%), NaI (45%), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (60%), NaCl (75%), KNO_3 (95%), la cual se monitorizó con higrómetros con un error de precisión de $\pm 5\%$. Se muestrearon los sólidos a diferentes tiempos, y se analizaron con DRX, FTIR y SEM. Adicionalmente, se realizaron experimentos cíclicos de recristalización usando ESEM, a una temperatura de 2°C y variando la humedad relativa entre 70-100%, la muestra se dejó en contacto con agua durante 15 minutos y luego se bajó la humedad para ver los cambios

morfológicos. Además, se realizaron experimentos *in situ* en AFM, donde se observó la evolución de ACC tras añadir 40 µl de agua desionizada Milli-Q® siguiendo el proceso de cristalización a calcita a temperatura ambiente (24°C).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los primeros análisis mediante DRX y FTIR de las muestras tomadas a los 10 días de iniciar el experimento muestran que en la humedad relativa (HR) más baja (33 %) no ha habido recristalización del amorfo, a HR 45% el amorfo es la fase mayoritaria, pero se observan picos en el difractograma, que indican que ha comenzado la recristalización, lo cual se confirma con el espectro de FTIR, donde que se ve el pico del amorfo (861 cm⁻¹) tiene un pequeño pico de 872 cm⁻¹, que corresponde a la calcita. En ambas muestras aún hay presencia de agua. En el difractograma de DRX a una HR 60% hay picos de vaterita y calcita. En el caso de HR 75 y 90% tanto en DRX y FTIR hay picos característicos de la calcita y no se observa presencia de agua, la variación entre los espectros es la intensidad de los picos.

En el ensayo en ESEM se observó como el amorfo comienza a mostrar bordes rectos en los bordes y como va cambiando en cada ciclo la morfología (Fig.1). En cada ciclo, cuando se baja la humedad a 70%, se observa cómo se van formando huecos en varias zonas y cómo crecen los cristales al pasar el tiempo. En el experimento en AFM después de estar en contacto la superficie con el agua desionizada al tiempo de reacción, las nanopartículas desarrollan facetas rectas y adquieren características romboédricas consistentes con la estructura cristalina de calcita. También, se encontraron diferencias en la adhesión entre la parte exterior y el centro de las nanopartículas.

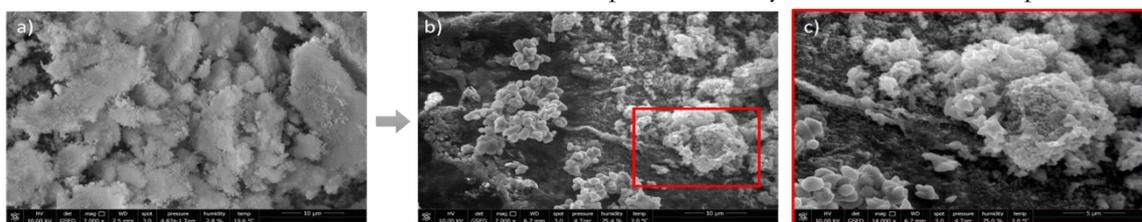


Fig 1. Imágenes de ESEM: a) carbonato de calcio amorfo inicial, b) misma zona tras un ciclo de saturación de agua, c) zona recuadrada en b), mostrando un detalle de las morfologías formadas en el primer ciclo.

CONCLUSIONES

Los resultados preliminares de los ensayos en un ambiente anóxico y quitando la variable CO₂, el cual influye en el proceso de cristalización, demuestran que la humedad relativa afecta directamente el tiempo de transformación del carbonato amorfo a calcita, confirmando otros trabajos que mostraban como a mayor humedad el proceso es más rápido. Los resultados de ESEM y AFM muestran como los agregados de nanopartículas esféricas de ACC desarrollan inicialmente caras rectas en los bordes y con el tiempo de la reacción se forma el cristal de calcita.

REFERENCIAS

- Asta, M. P., Fernandez-Martinez, A., Alonso, J., Charlet, L., Findling, N., Magnin, V., Ruta B., Sprung M., Westermeier, F., (2020): Nanoscale Ion Dynamics Control on Amorphous Calcium Carbonate Crystallization: Precise Control of Calcite Crystal Sizes. *J. Phys. Chem. C.*, **124**, 25645–25656.
- Demény, A., Németh, P., Czuppon, G., Leél-Óssy, S., Szabó, M., Judik, K., T., Stieber, J. (2016a): Formation of amorphous calcium carbonate in caves and its implications for speleothem research. *Science rep.*, **6(1)**, 1-10.
- Demény A., Czuppon G., Kern Z., Leél-Óssy S., Németh A., Szabó M., Tóth M., Wu C-C., Shen C-C., Molnár M., Németh T., Németh P., Óvári M. (2016b): Recrystallization-induced oxygen isotope changes in inclusion-hosted water of speleothems—Paleoclimatological implications. *Qua. Inter.*, **415**, 25-32.
- Giuffrè, A. J., Gagnon, A. C., De Yoreo, J. J., Dove, P. M. (2015): Isotopic tracer evidence for the amorphous calcium carbonate to calcite transformation by dissolution–reprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **165**, 407-417.
- Wang, H. W.; Daemen, L. L.; Cheshire, M. C.; Kidder, M. K.; Stack, A. G.; Allard, L. F.; Neufeind, J.; Olds, D.; Liu, J.; Page, K. (2017): Synthesis and Structure of Synthetically Pure and Deuterated Amorphous (Basic) Calcium Carbonates. *Chem. Commun.*, **53** (20), 2942–2945.
- Xu, X., Han, J. T., Kim, D. H., Cho, K. (2006): Two modes of transformation of amorphous calcium carbonate films in air. *J. Phys. Chem. C.*, **110(6)**, 2764-2770.