

Estudio experimental de precipitación de calcita en presencia de Sr, Cs y Li

Pedro Marín Troya (*), Carlos Espinosa Enríquez de Luna, Pedro Álvarez-Lloret, Luis Monasterio-Guillot

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

* corresponding author: pedromtroya11@gmail.es

Palabras Clave: Calcita, Carbonatación, Estroncio, Cesio, Litio. **Key Words:** Calcite, Carbonation, Strontium, Cesium, Lithium.

INTRODUCCIÓN

Los polimorfos del carbonato cálcico (i.e., vaterita, aragonito y calcita) han sido extensamente estudiados debido a su papel fundamental en el ciclo del carbono y, por tanto, por su relación en determinados procesos asociados con el calentamiento global (Falkowski et al., 2000). Además, los carbonatos de calcio, principalmente en la forma de calcita, constituyen un componente esencial durante la biomineralización de estructuras, como es el caso de la formación de conchas de moluscos o cáscaras de huevo (Meldrum, 2003).

La incorporación de diferentes elementos durante algunos procesos de mineralización natural, la producción de cementos industriales y las estrategias de captura y almacenamiento de carbono, entre otros, pueden afectar a las propiedades cinéticas y termodinámicas de estos productos, llegando a modificar las características morfológicas y estructurales de estas fases minerales (Wada et al., 1995; Ruiz-Agudo & Putnis, 2012; Chang et al., 2017).

Aunque existen numerosos estudios sobre los diversos mecanismos de precipitación de carbonato cálcico, se conoce poco acerca de cómo afecta a su precipitación la presencia de distintos iones, presentes en la composición de salmueras o en el propio océano. En este trabajo se ha realizado un estudio experimental de precipitación de carbonato cálcico en presencia de sales o carbonatos de Sr, Li y Cs, con el propósito de (a) conocer cómo afectan estos electrolitos a la precipitación y a la estructura de los polimorfos de carbonato de calcio resultantes, así como (b) analizar si existen variaciones dependiendo de su adición en forma de cloruro o de carbonato.

MATERIALES Y MÉTODOS

La precipitación de carbonato cálcico en presencia de diferentes electrolitos se ha realizado mediante dos procedimientos diferenciados con objeto de distinguir el efecto del catión y del anión asociados en las sales empleadas: (i) adición de CaCl_2 (25mM, Panreac) a una solución (25mM) de Li_2CO_3 ($\geq 99\%$), SrCO_3 (Sigma Aldrich, $\geq 98\%$) o Cs_2CO_3 (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) y (ii) adición de CaCl_2 (25mM) + Na_2CO_3 (25mM) junto con $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACROS, $\geq 99\%$), LiCl (Scharlau, $\geq 99\%$) o CsCl (Sigma Aldrich $\geq 99\%$) en concentración 25mM. A modo de control se usó la reacción $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Estas disoluciones se mantuvieron en agitación continua, con tiempos de reacción de 24 h, 48 h, 7 días y 30 días. Finalizada la experimentación, tanto sólido como líquido se separaron usando una bomba de vacío y filtros de 0,22 μm . Los sólidos se secaron en estufa a 60 °C durante 24 h y las disoluciones se mantuvieron a 4 °C hasta su análisis. Los productos sólidos se analizaron mediante difracción de rayos X usando el difractómetro Panalytical X'Pert PRO (UGR) con las siguientes condiciones de trabajo: radiación Cu-K α ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$), corriente de 40 mA y tensión de 45 kV, rango de barrido de 3-70 °2 θ , distancia de paso de 0,04 °2 θ , y 4 s por paso. A continuación, a partir de los difractogramas, se interpretaron las fases presentes y se realizó un análisis cuantitativo Rietveld mediante el software "HighScore Plus 2.2.4.". La identificación mineral se realizó mediante la comparación con las fases presentes en la base de datos de la Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-2, mientras que las estructuras cristalinas se tomaron de la American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD). Las concentraciones de los elementos Ca, Sr, Li y Cs en las disoluciones se analizaron mediante ICP-OES, Perkin-Elmer, Optima 8300. Por último, las muestras se caracterizaron mediante diferentes técnicas analíticas, entre ellas HRTEM, SEM-EDX y μ -Raman.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del catión en la forma carbonatada en la precipitación de CaCO_3

- Litio: la reacción $\text{CaCl}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ provoca la precipitación del polimorfo menos estable del carbonato cálcico, vaterita, siendo la fase más abundante inicialmente. Progresivamente, la vaterita se transforma en calcita hasta alcanzar 48 % en peso tras una semana de reacción. Transcurridos veinte días de experimentación, la transformación a calcita se hace completa. El Li se mantiene mayormente en solución durante todo el proceso, aunque disminuye conforme el tiempo de reacción avanza, por lo que se sugiere una incorporación de este metaloide a alguna fase precipitada.
- Cesio: la reacción $\text{CaCl}_2 + \text{Cs}_2\text{CO}_3$ provoca la precipitación de calcita, única fase identificada para todos los tiempos. La solución contiene niveles de Cs por debajo de los límites de detección ($<0,06\text{mg/L}$), por lo que este elemento presumiblemente se incorpora en la estructura de la calcita.
- Estroncio: la reacción $\text{CaCl}_2 + \text{SrCO}_3$ produjo la precipitación estroncianita (SrCO_3) y calcita. Transcurridos 30 días de reacción, la calcita sólo representa un 8 % en peso del producto resultante. Dada la baja constante de solubilidad de la estroncianita, en comparación con los carbonatos de calcio, la transformación a calcita es muy lenta. El Sr no se observa en solución por lo que se asume que el 100 % ha sido incorporado en fases precipitadas.

Efecto del catión en forma de cloruro en la precipitación de CaCO_3

- Litio: La reacción $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{LiCl}$ causa la precipitación de vaterita al iniciar la reacción. Progresivamente, este polimorfo metaestable se transforma en calcita, llegando a alcanzar valores de 68 % en peso tras 168 horas de experimento. La transformación total a calcita se da tras 280 horas. La transformación es más rápida que en el experimento realizado con Li_2CO_3 . No se han identificado otras fases cristalinas secundarias a la carbonatación.
- Cesio: La reacción $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CsCl}$ provoca la precipitación temprana de calcita desde las 24 horas de experimentación. En solución únicamente se detectó la presencia de Na, evidenciando la escasa incorporación de este elemento a las fases precipitadas. El resultado es similar al realizado en forma de carbonato.
- Estroncio: La reacción $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SrCl}_2$ provoca la precipitación de estroncianita al igual que en el experimento homólogo en forma de carbonato. Transcurridos 30 días se cuantificó un 3 % en peso de calcita, y un 97 % de estroncianita. En cuanto la solución, se han detectado concentraciones significativas de Sr y Ca.

En resumen, se observó que el litio favorece inicialmente la estabilización de la vaterita, siendo más acusada en los experimentos con Li_2CO_3 , sugiriendo la importancia no solo del catión si no del anión en este proceso. Respecto al cesio, no se observaron cambios significativos respecto a las muestras control. Sin embargo, se sigue estudiando la incorporación de este elemento en la red cristalina del CaCO_3 . Por último, los experimentos con estroncio ponen en evidencia el hándicap que este elemento supone para la carbonatación efectiva en forma de CaCO_3 , siendo menor en el caso de adición en forma de cloruro, posiblemente debido al potencial eléctrico negativo que provoca el cloro en solución (i.e., potencial zeta).

REFERENCIAS

- Chang R., Kim S., Lee S., Choi S., Kim M., Park Y. (2017): Calcium Carbonate Precipitation for CO_2 Storage and Utilization: A Review of the Carbonate Crystallization and Polymorphism. *Front. Energy Res.*, **5**, 17, 12 p.
- Meldrum, F. C. (2003): Calcium carbonate in biomineralisation and biomimetic chemistry. *Int. Mater. Rev.*, **48**, 187–224.
- Falkowski, P., Scholes, R. J., Boyle, E.E.A., Canadell, J., Canfield, D., Elser, J., y 11 autores más (2000): The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System. *Science*, **290**, 291–296.
- Ruiz-Agudo, E. & Putnis, C.V. (2012): Direct observations of mineral fluid reactions using atomic force microscopy: the specific example of calcite. *Mineral. Mag.*, **76**, 227–253.
- Wada, N., Yamashita, K., Umegaki, T. (1995): Effects of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion. *J. Cryst. Growth*, **148**, 297–304.