

Estudio experimental de la carbonatación de wollastonita

/ ENCARNACIÓN RUIZ-AGUDO*

Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Fuentenueva s/n 18071 Granada (España)

INTRODUCCIÓN

Durante los procesos naturales de erosión química que tienen lugar en la superficie terrestre, la interacción entre el dióxido de carbono atmosférico (CO₂) y las rocas silicatadas da lugar a la precipitación de fases carbonatadas, las cuales representan un almacén relativamente estable y seguro para este CO₂ (Oelkers et al. 2008 y referencias allí citadas). Las reacciones industriales de carbonatación basadas en estos procesos naturales se consideran en la actualidad una estrategia potencialmente viable para mitigar los niveles cada vez más altos del CO₂ atmosférico de origen antropogénico.

Sin embargo, antes que estos procesos puedan ser implantados industrialmente con éxito, hay aspectos que requieren un mayor estudio y conocimiento para su adecuado control, como son por ejemplo las condiciones de reacción que dan lugar a la pasivación de la superficie del mineral sin reaccionar y, por tanto, al bloqueo de la reacción. Para obtener mayor información sobre este aspecto, en este trabajo se plantea un estudio preliminar de la reacción de carbonatación de wollastonita (CaSiO₃), en fase acuosa y soluciones ligeramente alcalinas. Este sistema se considera un modelo adecuado de las reacciones de carbonatación de silicatos debido a que la velocidad de disolución de wollastonita es relativamente rápida, su comportamiento en disolución ha sido investigado ampliamente durante más de 20 años, y su composición química es sencilla.

METODOLOGÍA

Se realizaron experimentos de carbonatación en fase acuosa (temperatura= 90 °C; duración = 14 días) en reactores de Teflon® cerrados utilizando wollastonita natural de alta pureza procedente de Barberton District (Provincia de Mpumalanga, Sudáfrica). 30 mg de wollastonita se pusieron en contacto con 1 mL de una solución de

NaHCO₃ 1M y al pH natural de la solución (7.70 a temperatura ambiente y 7.06 a 90 °C según los cálculos realizados con PHREEQC). Las muestras parcialmente reaccionadas fueron analizadas mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido con microanálisis EDX (FESEM-EDX). Asimismo, secciones de dichas muestras fueron estudiadas mediante difracción de electrones retrodispersados (EBSD) y espectrometría Raman acoplada al SEM.

La evolución de la composición del fluido y la sobresaturación con respecto a las distintas fases presentes en el sistema fue simulada utilizando el software PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2013). Las simulaciones realizadas consideran que el proceso de carbonatación tiene lugar en una serie de pequeños pasos de reacción. En cada uno de estos pasos, una monocapa de wollastonita ($2 \cdot 10^{-10}$ moles) se disuelve en una capa fina de fluido de espesor fijo (100 nm a 1 mm) y se alcanza un equilibrio local con respecto a el/los producto/s de reacción. A continuación, la solución interfacial resultante se mezcla con el resto de la solución y un nuevo paso comienza, con la composición de la solución en la interfase ligeramente modificada como consecuencia del paso previo de reacción y la mezcla con el resto de la solución. En cada uno de estos pasos, se puede estimar de la cantidad de wollastonita disuelta así como las cantidades de calcita y/o sílice amorfa precipitadas durante la reacción de carbonatación de wollastonita.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estimación de los cambios de volumen durante la reacción

Los cálculos de PHREEQC mostraron cómo la solución alcanza la sobresaturación con respecto a calcita inicialmente y, a continuación, con respecto a sílice amorfa. Se asume que ambas fases precipitan en cuanto se

alcanzan condiciones de sobresaturación. Aunque en el caso de la sílice amorfa esto es muy probable,, en el caso de la calcita es posible que se requiera un cierto grado de sobresaturación para su precipitación. Sin embargo, en nuestro caso se considera como válida esta hipótesis puesto que, según los resultados de EBSD (ver abajo) esta fase cristaliza de forma epitaxial sobre la wollastonita, lo que podría promover su formación a baja sobresaturación. Estos resultados estarían de acuerdo con las observaciones de las secciones de los cristales parcialmente reaccionados (ver abajo), en las que sólo se detecta la presencia de sílice amorfa en capas más internas del halo de reacción.

A partir de los datos obtenidos en las simulaciones realizadas usando PHREEQC, se puede calcular el cambio relativo de volumen asociado a la reacción ($\Delta V_{reacción}$) para cada uno de los pasos elementales descritos anteriormente, para distintos espesores de la capa de fluido (Pollok et al. 2011):

$$\Delta V_{reacción} = 100 \cdot \left(\frac{n_d}{n_p} \cdot \frac{V_{M,Prod}}{V_{M,Wol}} - 1 \right) \quad (1)$$

donde n_d son los moles de wollastonita disueltos, n_p son los moles de calcita o sílice amorfa precipitados, $V_{M,Wol}$ es el volumen molar de calcita y $V_{M,Prod}$ es el volumen molar de calcita o sílice amorfa.

Las simulaciones realizadas sugieren que en las etapas iniciales del proceso, en las que únicamente precipita calcita, $\Delta V_{reacción} < 0$ y por tanto la reacción podría progresar. Sin embargo, cuando tiene lugar la precipitación simultánea de calcita y sílice amorfa, $\Delta V_{reacción} > 0$, lo que puede dar lugar a la pasivación de la superficie y el bloqueo de la reacción.

Análisis de las microestructuras generadas durante la reacción de carbonatación

El estudio de las secciones de las muestras tras 14 días de reacción

palabras clave: wollastonita, carbonatación

key words: wollastonite, carbonation

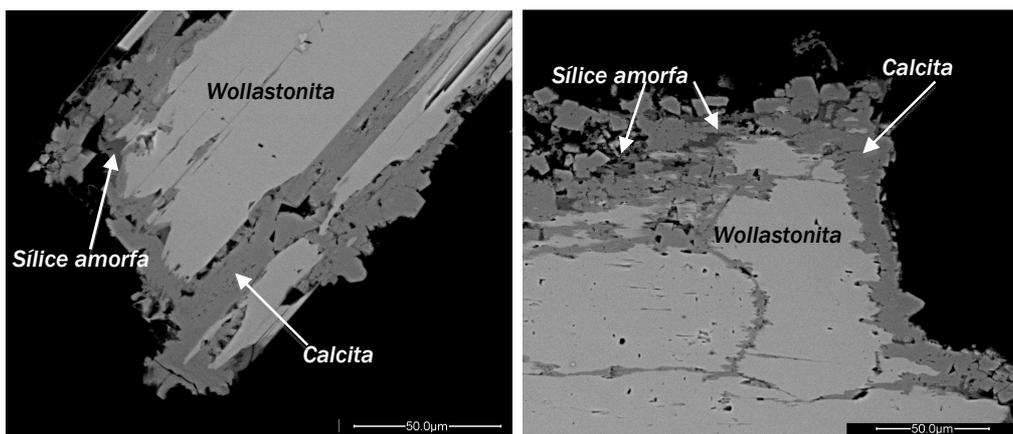


fig 1. Secciones de muestras de wollastonita parcialmente reemplazadas por calcita y sílice amorfa.

mostró como la wollastonita aparece parcialmente reemplazada por carbonato de calcio y, en menor medida, sílice amorfa, de acuerdo con los resultados de las simulaciones realizadas con PHREEQC (Fig.1). Estas fases aparecen tanto en la superficie de la muestra, reemplazando a la wollastonita original y como sobrecrecimientos, como dentro de las numerosas fracturas observadas. Se detectó mediante espectrometría Raman acoplada al SEM la presencia tanto de calcita como aragonito (esta última fase en menor proporción) en los sobrecrecimientos. Sin embargo, los análisis de difracción de rayos X no muestran la presencia de aragonito, debido a que aparece de forma muy minoritaria, y exclusivamente en forma de sobrecrecimiento. La presencia de aragonito se debe muy posiblemente al efecto del silicio en solución, ya que se ha demostrado que su presencia influye en la estabilidad relativa de los distintos polimorfos de CaCO_3 , incrementando la estabilidad del aragonito relativo a la calcita y favoreciendo por tanto su formación (Kellermeier et al. 2013). Sin embargo, en el interior de las fracturas, se detectó sólo la presencia de calcita y, en menor proporción en las zonas internas del halo de reacción, sílice amorfa. Esta fase aparece con frecuencia intercrecida con la calcita como inclusiones a veces redondeadas dentro de cristales de calcita lo que sugieren una precipitación prácticamente simultánea de ambas fases. La combinación calcita+sílice amorfa parece pasivar la superficie de la wollastonita, lo que hace que no se observen frentes de reacción de un espesor de más de 20 micras. Esto estaría de acuerdo con los cálculos realizados con PHREEQC, que indican un $\Delta V > 0$ en el momento en que la solución está sobresaturada simultáneamente con respecto a calcita y a sílice amorfa

(y, por tanto, es posible la precipitación de ambas fases).

Las fracturas observadas se inician aparentemente en pozos de disolución en la superficie de la wollastonita, y se propagan muy posiblemente como consecuencia de los procesos de disolución y/o de precipitación de calcita en su interior. La aparición de estas grietas es clave para el desarrollo de la reacción, ya que facilitan que el fluido avance distancias relativamente largas en el interior del cristal sin desarrollar amplios frentes de reacción a lo largo de su camino. Frecuentemente se observó la formación de pozos de disolución alineados de forma más o menos perpendicular a las grietas y venas de calcita que penetran en los granos de wollastonita.

La calcita que tapiza y rellena el interior de las fracturas presenta una clara orientación preferencial con respecto a la wollastonita, como mostraron los análisis mediante EBSD realizados en las muestras parcialmente reemplazadas. Es decir, la calcita crece epitaxialmente sobre la wollastonita. Esto mismo se observó frecuentemente en la calcita formada en superficie.

CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio preliminar muestran como la precipitación simultánea de calcita y sílice amorfa como consecuencia de la disolución de wollastonita en una solución carbonatada ligeramente alcalina puede pasivar la superficie de la misma, lo que supondría el bloqueo de la reacción de carbonatación.

Sin embargo, se pone de manifiesto cómo la formación de grietas inducidas por la disolución del sustrato original y

su posterior propagación como consecuencia de la disolución y/o el crecimiento de nuevas fases dentro de dichas grietas supone una importante ruta para la circulación de fluidos y, por tanto, para el avance de la reacción, incluso en aquellos casos en los que la superficie mineral pudiese quedar pasivada como consecuencia de la reacción reemplamamiento.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Comisión Europea (contrato MRTN-CT-2006-34588), el gobierno de España (Ministerio de Economía y Competitividad, proyecto MAT2012-37584, co-financiado con fondos FEDER) y la Junta de Andalucía (grupo de investigación RNM-179 y proyecto P11-RNM-7550). E. Ruiz-Agudo agradece la concesión de un contrato Ramón y Cajal (Ministerio de Economía y Competitividad).

REFERENCIAS

- Kellermeier, M., Klein, R., Kunz, W., Melero-García, E., Glaab, F., García-Ruiz, J.M. (2013): The effect of silica on polymorphic precipitation of calcium carbonate: an on-line energy-dispersive X-ray diffraction (EDXRD) study. *Nanoscale* **5**, 7054-7065.
- Oelkers, E.H., Gislason, S.R., Matter, J. (2008): Mineral carbonation of CO_2 . *Elements* **4**, 333-337.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (2013): Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43*, 497 p.
- Pollak, K., Putnis, C.V., Putnis, A. (2011): Mineral replacement reactions in solid solution-aqueous solution model salt systems. *Am. J. Sci.* **311**, 211-236.