

Mecanismos de formación de carbonatos de magnesio: efecto de aditivos orgánicos de bajo peso molecular

Encarnacion Ruiz-Agudo (1*), Lisa Huber (2), Sarah Bonilla-Correa (1), Francesco Santoro De Vico (1), Cristina Ruiz-Agudo (2), and Carlos Rodriguez-Navarro (1)

(1) Departamento de Mineralogía and Petrología, Universidad de Granada, Avd. Fuentenueva s/n, 18002 Granada, España

(2) Departamento de Química, Universidad de Constanza, Universitätsstraße 10, 78457 Constanza, Alemania

* autor de correspondencia: encaruiz@ugr.es

Palabras Clave: carbonato de magnesio amorfo, citrato, acetato, titración. **Key Words:** amorphous magnesium carbonate, citrate, acetate, titration.

INTRODUCCIÓN

Los procesos que tienen lugar durante la formación de $MgCO_3$ tienen importantes implicaciones en sistemas naturales y tecnológicos. En la superficie terrestre, los procesos de carbonatación tienen lugar a partir de la meteorización química de silicatos primarios de Ca^{2+} , Mg^{2+} y/o Fe^{2+} , que libera cationes a los ecosistemas que reaccionan con el CO_2 disuelto en las aguas naturales. Este mecanismo reduce el CO_2 atmosférico y regula el clima de la Tierra en escalas de tiempo geológicas. Por ello, se han llevado a cabo numerosas investigaciones para imitar este proceso con vistas al almacenamiento de CO_2 a largo plazo. En otro contexto, la fase mineral, la morfología y la evolución microestructural de los carbonatos de magnesio formados tras la carbonatación de la cal dolomítica son parámetros clave que influyen en las propiedades físico-mecánicas y el rendimiento de morteros y revocos.

En estos y otros escenarios, los procesos que tienen lugar durante las etapas tempranas de la formación del $MgCO_3$ pueden afectar significativamente a la estabilidad, morfología y tamaño de la fase cristalina final (p. ej. Elsen et al. (2022)), por lo que es crucial obtener un conocimiento profundo de estos procesos para poder, en última instancia, controlar las reacciones de carbonatación. En comparación con el $CaCO_3$, las etapas tempranas de la formación de $MgCO_3$ han sido poco estudiadas, y sólo se han realizado unos pocos estudios dirigidos a dilucidar cómo estas etapas tempranas se ven impactadas por la presencia de aditivos. En este estudio, la síntesis de carbonato de magnesio se llevó a cabo a pH alcalino constante utilizando un sistema de valoración potenciométrica. Nuestro propósito era investigar la influencia del citrato y el acetato de sodio, aditivos de bajo peso molecular, sobre la nucleación, el crecimiento y la estabilidad de las fases de $MgCO_3$, con el objetivo último de conseguir controlar la formación para aplicaciones tanto medioambientales como de ingeniería.

METODOLOGÍA

Los experimentos de precipitación de $MgCO_3$ se llevaron a cabo a un pH fijo de 11, mantenido mediante adición de NaOH utilizando un Titrino 905 (Methrom). Se añadió continuamente una solución de $MgCl_2$ 100 mM a una velocidad de $0,12 \text{ mL min}^{-1}$ a una solución tampón de K_2CO_3 50 mM. Se añadió citrato trisódico dihidratado o acetato sódico (en concentraciones desde 0,04 a 5 mM), a la solución tampón de carbonato. El pH, la conductividad de la solución y la transmitancia se controlaron durante la duración de los experimentos. Una vez finalizado el experimento de precipitación, el medio de reacción se filtró utilizando membranas Nucleopore® (tamaño de poro 200 nm) para separar los sólidos, que posteriormente se analizaron por difracción de rayos X (XRD) utilizando un difractómetro de rayos X PANalytical X'Pert Pro (radiación $Cu K\alpha$, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, rango de 3 a $50^\circ 2\theta$, velocidad de barrido de $0,11^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$). Adicionalmente, se caracterizaron los sólidos mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con un espectrómetro ATRproONE-FTIR (Jasco, modelo 6600) (rango de frecuencias $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, resolución 2 cm^{-1} ; 100 acumulaciones), termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC) con un equipo TGA/DSC Mettler-Toledo ($25\text{-}950^\circ\text{C}$, velocidad de calentamiento 10 K/min , 120 mL/min de aire fluyente), microscopía electrónica de barrido de alta resolución (FESEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de XRD, FTIR y TEM confirmaron la formación de carbonato de magnesio y el carácter amorfo inicial de los precipitados, con y sin aditivos (Fig. 1). Asimismo, los experimentos de valoración revelaron la fuerte inhibición de la nucleación ejercida por el citrato (Santoro de Vico et al., 2024) (Fig. 1), un efecto muy similar al observado con el acetato. Antes de la precipitación, se observó una disminución continua de la conductividad de la solución, que puede estar relacionada con la formación de agregados o asociaciones de iones (es decir, cualquier especie en solución que contenga Mg^{2+} y CO_3^{2-}) (Santoro de Vico et al., 2024). Estudios previos mediante ultracentrifugación analítica (AUC) realizados por otros autores demostraron la presencia de agregados o asociaciones de iones durante las primeras etapas de la formación de $MgCO_3$ (es decir, agregados de pre-nucleación, *prenucleation clusters*, PNCs) (Verch et al. 2012). La formación y agregación de PNCs son procesos claves para la nucleación de carbonato de magnesio amorfo (AMC); ambos se ven dificultados por el acetato y, particularmente, por el citrato. Esto inhibe la nucleación de AMC y permite que el sistema cruce el límite espinodal y la formación de un precursor líquido denso previo a la formación de AMC (Santoro de Vico et al., 2024). Tras un período de una semana en la solución de formación, el AMC recrystalizó en nesquehonita ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) -en el caso de las series de control y los experimentos con acetato- y dypingita ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$) -en presencia de citrato-. Los aditivos también retrasan la transformación de AMC en la fase cristalina final. Las observaciones mediante microscopía electrónica de barrido sugieren que la formación de la fase cristalina ocurre a través de un mecanismo no clásico basado en el acoplamiento de las nanopartículas de AMC.

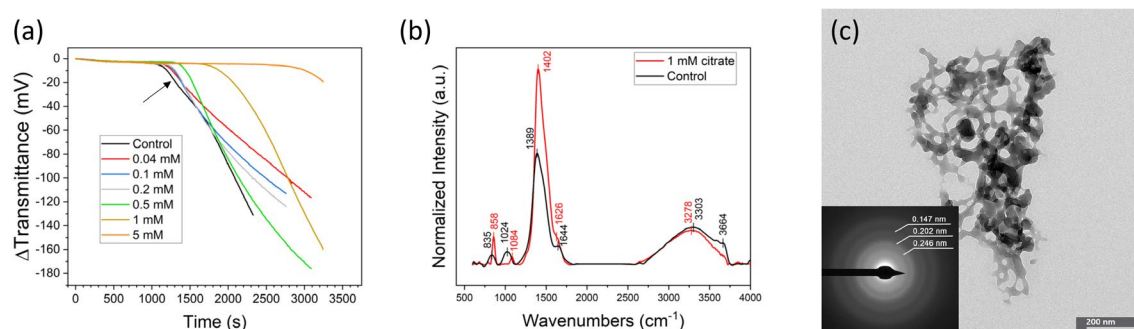


Fig 1. Modificada de Santoro De Vico et al. (2024). (a) Evolución de la transmitancia en presencia de citrato a pH 11. La flecha negra marca el punto en el que se tomó muestra para el análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) -Figura 1c-. (b) Espectro FTIR de los precipitados de AMC formados en las titulaciones de control (curva negra) y de citrato sódico (1 mM, curva roja). (c) Imagen de TEM y patrón SAED de una alícuota seca extraída de la solución inmediatamente antes del inicio de la nucleación en los experimentos con citrato sódico 1 mM.

CONCLUSIONES

El citrato y el acetato retrasan la nucleación del $MgCO_3$ (AMC) y afectan significativamente a su estabilidad, y su presencia en solución provoca su recrystalización en fases cristalinas de $MgCO_3$ menos hidratadas, lo que permite un control a medida de su formación tanto para aplicaciones medioambientales como de ingeniería.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por la UE (ACT_ERA NET no. 691712, PCI2019-111931-2 y H2020 ETN-ITN Sublime -convenio de subvención nº 955986-), el Gobierno de España (subvención PID2021-125305NB-I00) y la Universidad de Granada (Unidad Científica de Excelencia UCE-PP2016-05).

REFERENCIAS

- Elsen, J., Jackson, M.D., Ruiz-Agudo, E. (2022): Historic Concrete Science: Opus Caementicium to “Natural Cements”. *Elements* **18**, 301-307. DOI: 10.2138/gselements.18.5.301
- Santoro De Vico, F., Bonilla-Correa, D., Pelayo-Punzano, G., Elert, K., Rodríguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E. (2024): Additive impact on early-stage magnesium carbonate mineralisation. *Geochem. Persp. Let.* **32**, 1–6. DOI: 10.7185/geochemlet.2440
- Verch, A., Antonietti, M., Colfen, H. (2012): Mixed calcium-magnesium prenucleation clusters enrich calcium. *Zeitschrift Fur Kristallographie-Crystalline Materials* **227**, 718-722. DOI: 10.1524/zkri.2012.1529