

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CALCIO: CONTROL DE TAMAÑO Y FASE CRISTALINA

Yina Ruiz, Walter Torres*

yina.ruiz@correounivalle.edu.co

Palabras clave: Nanopartículas, carbonato de calcio, precipitación controlada, microemulsión, polimorfismo.

RESUMEN: Se desarrolló la síntesis de nanopartículas de carbonato de calcio por el método de precipitación y el método de microemulsión de agua en aceite. Se obtuvieron nanopartículas de calcita, aragonita y vaterita en un amplio rango de tamaños entre 50 y 700 nm. Se analizó el efecto de algunas variables experimentales de síntesis, como la velocidad de homogenización, la concentración de iones calcio y carbonato, el tiempo de homogenización y la temperatura sobre la morfología, la forma cristalina y la distribución del tamaño de partícula. Las nanopartículas sintetizadas se caracterizaron mediante microscopía electrónica, analizador de tamaños de partícula, difracción de rayos x y otros métodos espectroscópicos. La calcita es el polimorfo principal obtenido según lo revelado por análisis de difracción de rayos X.

INTRODUCCIÓN

El carbonato de calcio es un mineral abundante en la corteza terrestre. Generalmente extraído de las rocas calizas, en la naturaleza, CaCO_3 tiene tres polimorfos diferentes, calcita, aragonita y vaterita siendo calcita la más estable en condiciones de temperatura y presión ambiental.¹ Su sistema cristalino es trigonal, y aparece en una gama de morfologías, entre las cuales romboédrica y escalenoédrica son las formas más comunes. CaCO_3 en forma cúbica es deseable en la industria de pintura y papel, como material de refuerzo o relleno; las partículas de calcita cúbica pueden conferir alta suavidad y brillo al material, ya que están alineados de manera regular.² La aragonita es un polimorfo meta-estable, a temperatura y presión estándar y se convierte en calcita a lo largo de varios millones de años. El sistema cristalino de la aragonita es ortorrómbico y, en forma común, los cristales tienen forma de aguja (aciculares) o de flor. A veces, los cristales de aragonita tienen forma de coliflor o escamas. Por último, vaterita, el polimorfo menos estable de CaCO_3 , tiene un sistema cristalino hexagonal y morfología esférica. Para aplicaciones biomédicas la morfología de la vaterita es una buena opción debido a sus características de gran área superficial, alta solubilidad, alta dispersión, y baja densidad. Las microesferas biocompuestas de vaterita se usan en modelos *in vivo* para acelerar el proceso de formación ósea en injertos que han sido generados mediante la siembra de células estromales provenientes de médula ósea humana. Partículas porosas de vaterita

son especialmente útiles como sistema de administración de fármacos.³

El crecimiento de partículas de CaCO_3 de tamaño micrométrico, puede explicarse mediante el modelo clásico de nucleación y crecimiento.⁴ De acuerdo con la teoría clásica, la sobresaturación, la relación de concentraciones $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$, el control de la temperatura y del pH del medio son claves para controlar la morfología, la forma cristalina y la distribución del tamaño de partícula de los precipitados.^{5,6} Sin embargo, el crecimiento de nanopartículas, tanto amorfas como cristalinas no necesariamente se comporta de acuerdo con la teoría clásica. Esta discusión puede verse, en revisiones relativamente recientes.^{7,8} Alrededor de la escala micro, se presentan aún propiedades físicas de sistemas macroscópicos, mientras en la escala nano se generan propiedades distintas gracias a fenómenos cuánticos y de superficie, generándose modificaciones en propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, entre otras. Los efectos en cada una de estas propiedades, generan aplicaciones diferentes de las convencionales a macroescala del material. Gracias al descubrimiento de estas nuevas propiedades, se desarrolla la nanotecnología, que se refiere a la producción de nuevos materiales, dispositivos y sistemas a través del control de la materia a escala nanométrica, en la cual el número de átomos y moléculas es relativamente pequeño.⁹ Así, una nanopartícula es una partícula cristalina o amorfa con dimensiones aproximadas entre 0.1 a 100 nm. Las partículas más pequeñas, típicamente de unos pocos

nanómetros, exhiben efectos cuánticos y son conocidas como puntos cuánticos (*quantum dots*). La producción de partículas y estructuras en la escala nanométrica está basada en dos métodos generales, (a) métodos de arriba hacia abajo (*top-down*) y (b) de abajo hacia arriba (*bottom up*). Los métodos *top down* implican la disminución de las dimensiones de partículas macroscópicas mientras que los métodos *bottom up* son métodos químicos de síntesis, los cuales parten de moléculas que son ensambladas por métodos químicos, utilizando el concepto de autoensamble (*self-assembly*) o coensamblaje (*co-assembly*) hasta obtener partículas del tamaño deseado. Muchos métodos se han utilizado para la síntesis de nanopartículas, entre ellos, la precipitación de una solución homogénea, el proceso sol-gel, el secado por congelación, la electrólisis, la síntesis en microemulsión y el método de micelas inversas.¹⁰ Una microemulsión es una dispersión translúcida, termodinámicamente estable, isotrópica, de agua, una fase orgánica inmiscible y un surfactante (y, muchas veces, un cosurfactante). En las microemulsiones coexisten microdominios de uno o de ambos líquidos estabilizados por una película interfacial del surfactante. En forma general, las microemulsiones están clasificadas en normales (aceite en agua, *oil in water*) e inversas (agua en aceite, *water in oil*) y sirven como microreactores para limitar el crecimiento del tamaño de partícula.¹⁰ Este método aumenta la homogeneidad de la composición química a nivel nano y facilita la preparación de nanopartículas con tamaños relativamente iguales.¹¹ Varios sistemas de microemulsión han sido usados para la preparación de nanomateriales. En el caso de CaCO_3 , la estructura del surfactante, el tamaño de la microemulsión y otros componentes de la microemulsión permiten controlar la forma cristalina de las partículas, típicamente calcita, vaterita, o mezclas de estas.¹²

El grupo de investigación de electroquímica de la universidad del Valle está interesado en producir nano partículas de materiales con aplicaciones farmacológicas, por ejemplo, en sistemas de administración de fármacos. En particular, compuestos de calcio (CaCO_3 y citrato de calcio) son útiles para la administración de fármacos debido a su alta biocompatibilidad y bio-degradabilidad.¹³ Por lo anteriormente mencionado, el control de la síntesis de materiales a nivel molecular y macroscópico ha llamado mucho la atención y es importante para nosotros sintetizar los polimorfos de CaCO_3 con diversas estructuras y formas por distintos métodos, en esta ocasión se utilizó primero el método de precipitación por ser simple y al mismo tiempo servir como experimento de control del método de microemulsión.¹⁴

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Reactivos

Cloruro de calcio (CaCl_2) 93%, hexano (C_6H_{14}) 97%, bis (2-etilhexil) fosfato (D2EHFA) 97%, sesquiolato de sorbitán 63.4%; se adquirieron de *Sigma-Aldrich*, carbonato de sodio (Na_2CO_3) de *Merck*, hidróxido de

sodio (NaOH) de *Yequim* 98%, propilenglicol de *Alquim*, Tritón-x100 de *EM Science*. Todos los reactivos se usaron sin purificación adicional.

Síntesis de nanopartículas de CaCO_3 por método de precipitación

Las partículas de carbonato de calcio se sintetizaron a partir de carbonato de sodio y soluciones acuosas saturadas de cloruro de calcio. En un primer paso, carbonato de sodio se disolvió en agua desionizada junto con hidróxido de sodio. Se añadió hidróxido de sodio para promover pH alcalino para la precipitación de carbonato de calcio⁵. En un segundo paso, el cloruro de calcio se disolvió en agua desionizada y las dos soluciones acuosas se mezclaron. Se añadió la solución de cloruro de calcio gota a gota a la solución de carbonato de sodio bajo agitación continua a velocidad controlada utilizando un sistema *homogenizador Ika T18 (Ultraturrax)* durante un período de tiempo determinado. La temperatura de síntesis se mantuvo constante durante la reacción con un reactor recirculante de agua. La mezcla de reacción se filtró usando un equipo de filtración de membrana (*Nalgene*) con tamaño de poro de 0.22 μm de diámetro (membrana *durapore Merck*) y se secaron a temperatura ambiente. Para el experimento de partida, se utilizaron dos soluciones, la primera contenía 0.1 mol/dm³ de Na_2CO_3 y 0.2 mol/dm³ de NaOH , mientras que la segunda solución contenía 0.1 mol/dm³ de CaCl_2 . Para optimizar los parámetros del proceso y estudiar sus efectos sobre el tamaño de partícula y la morfología, la temperatura se varió cada 5 °C de 40 a 80 °C. La velocidad de agitación se varió desde 5000 hasta 25000 rpm (5000, 8000 10000, 15000, 18000, 25000 rpm), mientras que el tiempo de mezclado se varió entre 15 a 110 min (15, 20, 30, 45, 60, 75, 90 y 110 min). El efecto de la concentración de iones de calcio se investigó mediante el aumento de 0.05 a 0.2 mol/dm³ (0.05, 0.08, 0.1, 0.12, 0.16 y 0.2 mol/dm³), mientras que la concentración de iones carbonato se mantuvo constante a 0.1 mol/dm³; el efecto de la concentración de iones carbonato se estudió mediante el aumento de 0.05 a 0.2 mol/dm³ mientras se mantenía constante la concentración de iones calcio a 0.1 mol/dm³.

Síntesis de nanopartículas de CaCO_3 usando microemulsiones

Preparación de la emulsión

El sistema consta de dos emulsiones separadas de agua y de aceite. La primera: emulsión A, contiene en su fase acuosa carbonato de sodio 0.1 mol/dm³ e hidróxido de sodio 0.2 mol/dm³, en la fase orgánica contiene bis(2-etilhexil) fosfato de hidrógeno 0.06 mol/dm³ y sesquiolato de sorbitán 0.12 mol/dm³. La emulsión B contiene en su fase acuosa cloruro de calcio 0.1 mol/dm³; en la fase orgánica contiene bis(2-etilhexil) fosfato de hidrógeno 0.06 mol/dm³, sesquiolato de sorbitán 0.12 mol/dm³. Cantidades iguales por volumen de la fase acuosa y la fase orgánica se tomaron y se emulsionaron

usando el dispersor de alto rendimiento. Finalmente volúmenes iguales de emulsión A y B se mezclaron y se agitaron a 3000 rpm. La Figura 1 muestra un esquema del proceso de preparación de la emulsión.

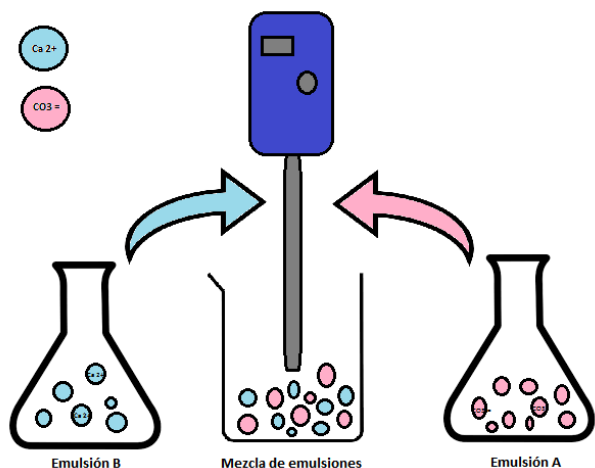


Figura 1: Esquema del procedimiento de preparación de la emulsión

Desemulsificación y recolección de partículas

Después de 30 minutos bajo agitación constante a 3000 rpm, el sistema fue desemulsificado por la adición de 15 % en peso de propilenglicol a la mezcla de emulsión. Esta luego se centrifugó a 1550 rpm durante 30 minutos en una centrífuga *Precision Scientific*. A continuación se lavó con etanol y después en agua para eliminar cualquier remanente de iones hidróxido y sodio.

Las partículas finales obtenidas se dispersaron en una solución de agua con 0.05 % de Tritón X-100. La solución se expuso a ondas de ultrasonido utilizando el Ultrasonido *Branson 2510* durante 15 minutos, para romper completamente cualquier aglomerado restante.

Caracterización

Análisis del tamaño de partícula por dispersión de luz dinámica

El tamaño de partícula se midió utilizando un *Malvern Zetasizer nanoseries S90* en el modo de tamaño. El software utilizado fue *Zetasizer*, versión 7.03. Las partículas de CaCO_3 sintetizadas se dispersaron en agua con 0.05 % de Tritón por volumen para formar una suspensión estable. La dispersión de la luz fue llevada a cabo a 25 °C.

Meb (microscopía electrónica de barrido)

El microscopio electrónico de barrido utilizado fue *Phenom proX*. Las muestras se prepararon de dos formas según el método de síntesis; para el método de precipitación, se tomaron imágenes de las partículas secas que quedaban sobre la membrana. Para el método de emulsiones se tomó una gota de las partículas de CaCO_3 dispersas y se colocaron sobre la cinta de carbono, esta se secó en horno alrededor de 65° C. La

cinta de dos caras de carbono se montó entonces sobre pines de aluminio y se recubrieron con oro usando el *Sistema de recubrimiento Sputter estilo modular spi* durante 30 segundos. Las imágenes se obtuvieron utilizando el Software *ProSuite* del equipo.

Estudio por espectrometría de infrarrojo

Las partículas caracterizadas por este método se sintetizaron bajo el método de precipitación, a 8000 rpm durante 15 minutos, 5000 rpm durante 110 minutos, 10000 rpm durante 15 minutos, todas a temperatura ambiente. Las muestras se mezclaron con KBr y comprimieron hasta convertirse en una pastilla, la cual se analizó utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo *Shimadzu-IR*.

Estudio de difracción de rayos x

Las partículas de CaCO_3 analizadas se sintetizaron en cuatro condiciones, a 5000 rpm durante 30 minutos, 8000 rpm durante 15 minutos, 10000 rpm durante 30 minutos, 19000rpm durante 30 minutos, todas a temperatura ambiente. Las muestras se analizaron utilizando un difractómetro de rayos X *X'Pert MRD*, *PANalytical*, con radiación $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV, y 40 mA. *X'pert-High Score Plus* versión 2.2e fue el software utilizado como herramienta de análisis para la identificación de fase.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de la concentración

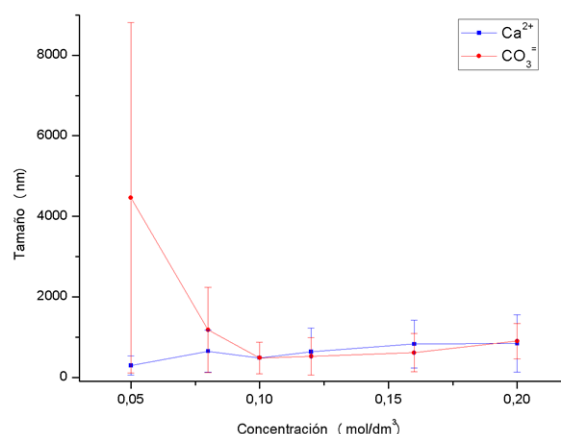


Figura 2: Efecto de las concentraciones de los iones Ca^{2+} y $\text{CO}_3^{=}$ sobre el tamaño de partícula de CaCO_3

A partir del análisis por dispersión de luz dinámica se estableció el tamaño de partícula, por medio del parámetro *promedio Z*. La figura 2 muestra el efecto de la concentración de los iones Ca^{2+} y $\text{CO}_3^{=}$ sobre el tamaño de partículas sintetizadas a 5000 rpm por 15 mín, mientras se variaba la concentración de iones Ca^{2+} la concentración de $\text{CO}_3^{=}$ se mantenía constante y

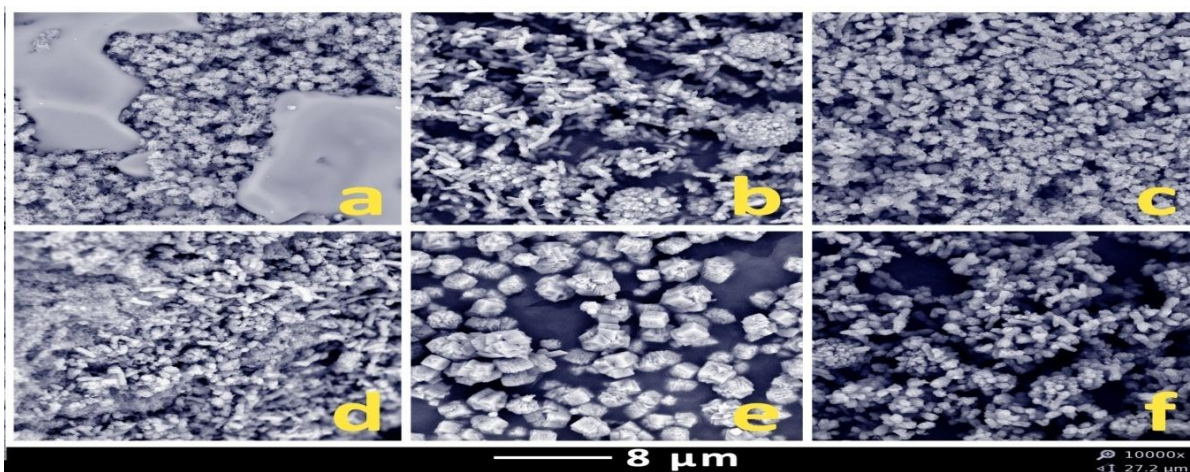


Figura 3: Micrografías de partículas de CaCO_3 obtenidas a diferentes concentraciones de Carbonato (a) 0.05 mol/dm^3 , (b) 0.08 mol/dm^3 , (c) 0.1 mol/dm^3 , (d) 0.12 mol/dm^3 , (e) 0.16 mol/dm^3 , (f) 0.2 mol/dm^3

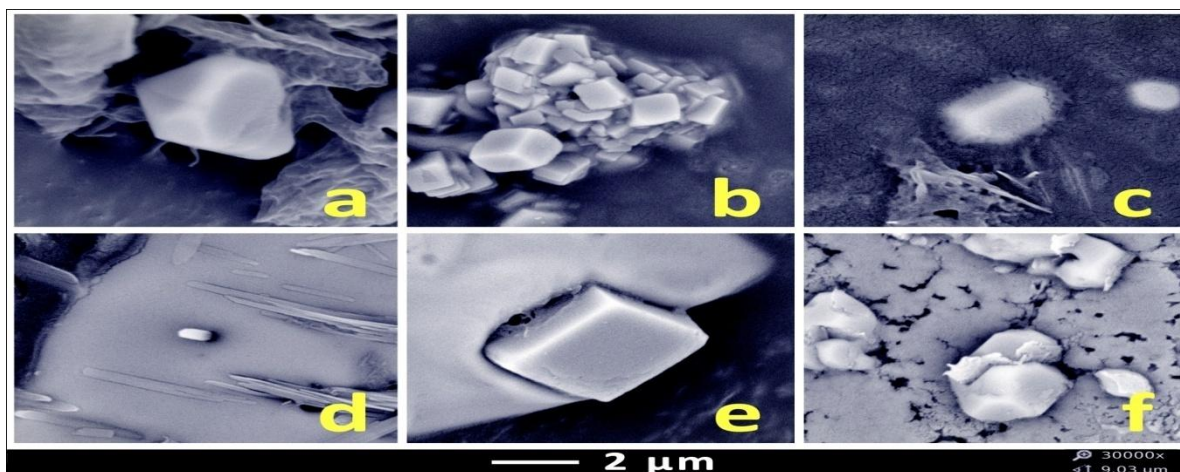


Figura 4: Micrografías de partículas de CaCO_3 obtenidas a diferentes concentraciones de calcio (a) 0.05 mol/dm^3 , (b) 0.08 mol/dm^3 , (c) 0.1 mol/dm^3 , (d) 0.12 mol/dm^3 , (e) 0.16 mol/dm^3 , (f) 0.2 mol/dm^3

viceversa. Se observó una disminución de tamaño cuando aumentó la concentración de $\text{CO}_3^{=}$, obteniéndose un tamaño mínimo de 484 nm a 0.1 mol/dm^3 y una posterior estabilización en el tamaño, infiriéndose que un aumento posterior de concentración es irrelevante, y la concentración de iones Ca^{2+} sería limitante. El comportamiento inicial para la concentración de $\text{CO}_3^{=}$ donde a menor concentración, mayor es el tamaño, no corresponde con la teoría clásica y obedece a fenómenos de saturación; mientras se presenta un ambiente menos saturado, se disminuyen los sitios de nucleación y se propicia la aglomeración. Para el cambio de concentración de iones Ca^{2+} se pudo observar un aumento del tamaño de partícula al aumentar la concentración, pero no se advierten cambios drásticos. Estos resultados son debidos también a efectos de saturación, a una temperatura dada, el producto de solubilidad es constante y la saturación del medio está influenciada por la razón de concentración $R = [\text{Ca}^{2+}]_0 / [\text{CO}_3^{=}]_0$ ¹⁵, en consecuencia, cuando incrementa la concentración de $\text{CO}_3^{=}$ se disminuye la razón y al aumentar la concentración de Ca^{2+} se aumenta la razón.

En la figura 3 se puede observar el fenómeno de aglomeración en todas las concentraciones

consideradas; y como prevalece la morfología bilobular, posiblemente correspondiente a pequeñas aglomeraciones de polimorfos de calcita y vaterita. Solo a una concentración de $0.16 \text{ mol/dm}^3 \text{ CO}_3^{=}$ se observa claramente la morfología de calcita; en esta imagen se puede percibir además, como aglomeraciones laminares sirven como núcleos de la forma romboédrica adquirida.

En la figura 4 se pueden observar diferentes micrografías realizadas a diferentes concentraciones de Ca^{2+} , la magnificación de la imagen es de $30000\times$. En estas imágenes a esta magnificación específica, no es tan evidente el fenómeno de aglomeración, y se reconoce una menor variabilidad en la morfología de partícula, presentándose principalmente la forma romboédrica.

Efecto de la temperatura

La figura 5 muestra el efecto de la temperatura sobre el tamaño de las partículas sintetizadas a 10000 rpm por 15 min . El tamaño de partícula muestra grandes variaciones al cambiar en pocos grados la temperatura, el tamaño de partícula observado a temperatura ambiente (alrededor de 26°C) fue significativamente el menor de todos donde se encontró un tamaño de 290 nm .

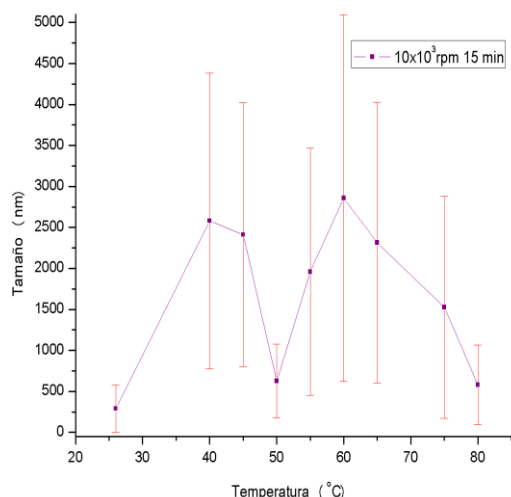


Figura 5: Efecto de la temperatura sobre el tamaño de las partículas

El aumento en el tamaño de partícula con el aumento de temperatura puede ser explicado por la competición existente entre las fases de nucleación y crecimiento cristalino que ocurren en el proceso de cristalización de CaCO_3 . A temperaturas bajas, la velocidad de nucleación es la que predomina; por esto, a temperatura ambiente se encontró el menor tamaño de partícula, y posteriormente con el aumento de temperatura se observa un crecimiento de tamaño debido a la aglomeración de núcleos. La disminución de tamaño alrededor de los 50 °C sería un límite entre la competición de procesos de nucleación y cristalización y representaría la temperatura máxima de cristalización.¹⁶ Por otro lado, cuando la temperatura aumenta más allá de 50 °C, el crecimiento cristalino domina, lo que conduce a la producción de partículas de tamaño más grande. Este aumento del tamaño de partícula con la temperatura puede ser explicado también por la aglomeración de los núcleos obtenidos durante la fase de nucleación y su posterior crecimiento cristalino.¹⁷ Después de 60 °C disminuye el tamaño de partícula posiblemente por un aumento en la solubilidad, al

aumentar la temperatura, se genera una mayor energía superficial en algunas regiones de las partículas, entonces optan por disolverse en el medio para disminuir esa energía,⁵ de esta forma, se podrían separar partículas aglomeradas superficialmente. Los ordenamientos geométricos regulares son consecuencia de la disminución de energías libres del sistema. (Ver figura 6 f a h)

La figura 6 muestra la influencia de la temperatura sobre la morfología de las partículas de CaCO_3 sintetizadas a 10000 rpm. Como se observa en las imágenes de MEB (magnificadas a 30000x), la temperatura no afecta drásticamente la morfología de las partículas. Se sabe que la solubilidad de la calcita aumenta cuando se aumenta la temperatura y en la figura de b a e se puede observar como las regiones donde las partículas presentan alta energía superficial, tales como las partes superiores y los bordes, se disuelven fácilmente con el fin de minimizar la energía de superficie, resultando en cambios significativos en la morfología de los cristales,² perdiéndose la morfología propia de la calcita, para encontrarse un intermedio entre calcita y vaterita.

Efecto de la velocidad de mezcla

La figura 7 muestra el efecto de la velocidad de agitación en el tamaño de las nanopartículas CaCO_3 durante su precipitación usando la precipitación controlada de soluciones acuosas de carbonato de sodio y cloruro de calcio a temperatura ambiente después de 20 minutos de reacción. Se observa claramente que el aumento de la velocidad de agitación resultó en un aumento del tamaño de las partículas hasta 15000 rpm, donde se alcanza un gran tamaño de partícula. Entonces, el tamaño de las partículas disminuye y parece estabilizarse. En la literatura se informa sobre como el aumento de la velocidad de agitación del medio de precipitación va acompañado por un prevaleciente crecimiento en fase cristalina en comparación de la fase de nucleación por lo tanto, la generación de partículas mucho más grandes.⁵ A partir de 15000 rpm se observa disminución en el tamaño, este comportamiento no concuerda con la teoría clásica de nucleación y se ajustaría a una agregación de clústeres precríticos que se

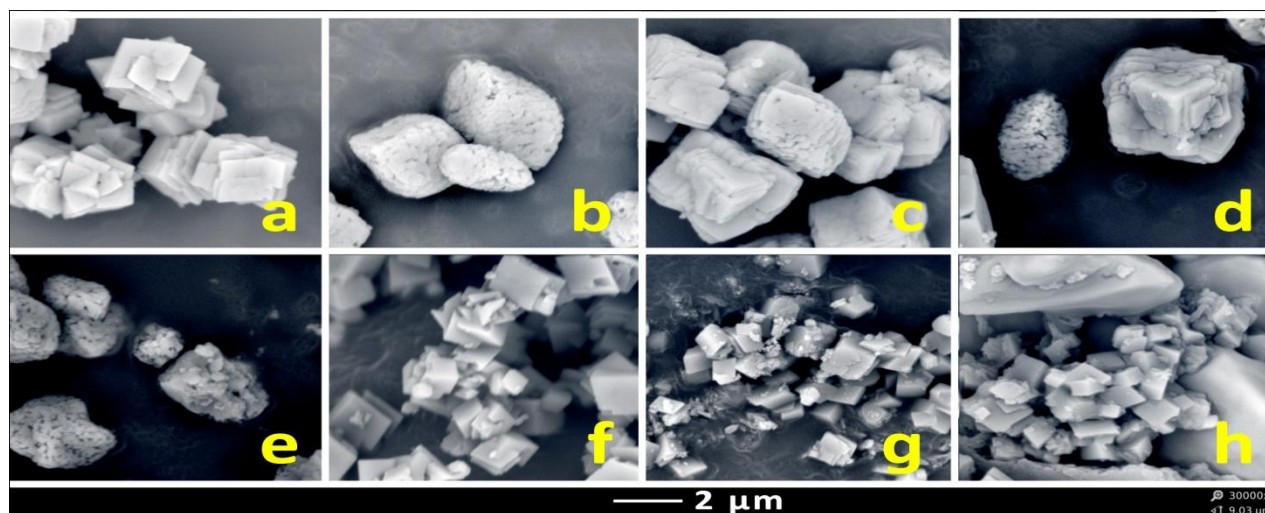


Figura 6: Micrografías de partículas de CaCO_3 obtenidas a diferentes temperaturas (a) 40 °C, (b) 45 °C, (c) 50 °C, (d) 55 °C, (e) 60 °C, (f) 65 °C, (g) 75 °C, (h) 80 °C

agregaron para posteriormente formar una fase cristalina, que no aumenta de tamaño.¹⁶

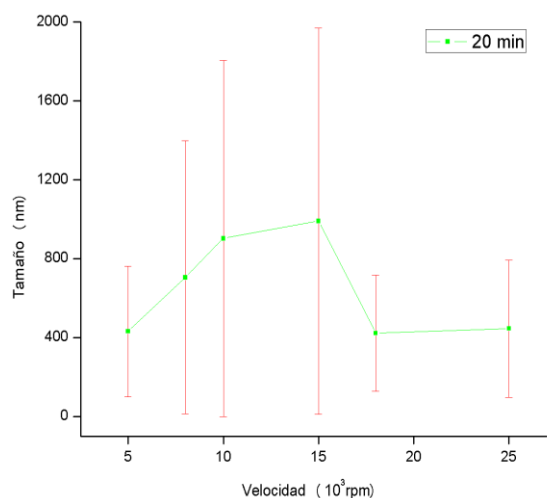


Figura 7: Efecto de la velocidad sobre el tamaño de las partículas

En cuanto a la morfología de las partículas, (ver figura 8) en las micrografías realizadas se puede observar una mínima variación de la morfología; solo a 25000 rpm se reconoce una morfología de calcita esférica, gracias a que se dio su formación en una región rica en agua.¹⁸ Para las demás velocidades analizadas se encontró una morfología bilobular.

Efecto del tiempo de mezcla

El tamaño medio de las nanopartículas de precipitados de carbonato de calcio también depende del tiempo de mezcla como se muestra en la figura 9. Se puede observar una tendencia casi general para todas las velocidades analizadas de aumento en tamaño entre los 15 y 20 minutos iniciales y una posterior disminución no lineal (o estabilización) del tamaño de partícula con el aumento de tiempo a partir de los 30 min. El aumento inicial podría deberse a una inicial saturación del medio

de reacción, pero la adición gota a gota de la solución de cloruro de calcio permitió minimizar la agregación entre los núcleos producidos durante la fase de nucleación lográndose así, un mejor control del tamaño de las nanopartículas de CaCO_3 .¹⁹

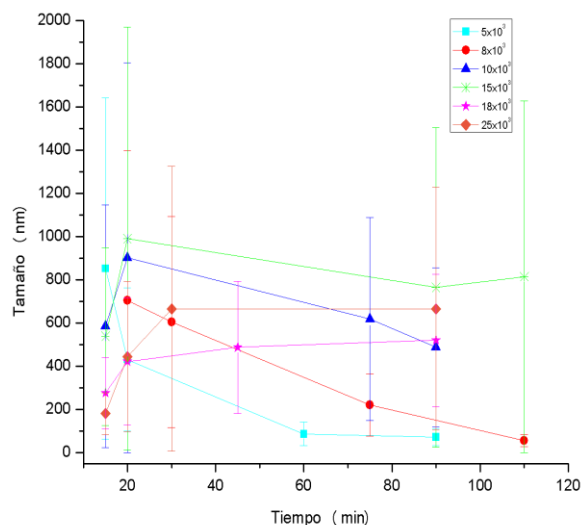


Figura 9: Efecto del tiempo de mezcla sobre el tamaño de las partículas (velocidades en rpm)

Para el análisis de morfología en las partículas al variar el tiempo de síntesis, se realizaron imágenes cuando se utilizó 8000 rpm como velocidad de mezcla, en la figura 10 se pueden observar diferentes morfologías; a 15 minutos de síntesis se encontró morfología de calcita esférica, aunque en esta magnificación no sea muy evidente, para 20, 30 y 90 minutos se observa morfología bilobular. En la micrografía *d* correspondiente a 45 minutos no es muy clara la morfología adquirida, por la gran aglomeración de partículas, no se hace evidente la forma, y por limitaciones del equipo no se logró utilizar una mayor magnificación de imagen. Para 60 y 75 minutos (*e* y *f*) es innegable la morfología romboédrica, mientras para el tiempo de síntesis de 110 minutos se encontró coexistencia de morfologías, de posiblemente

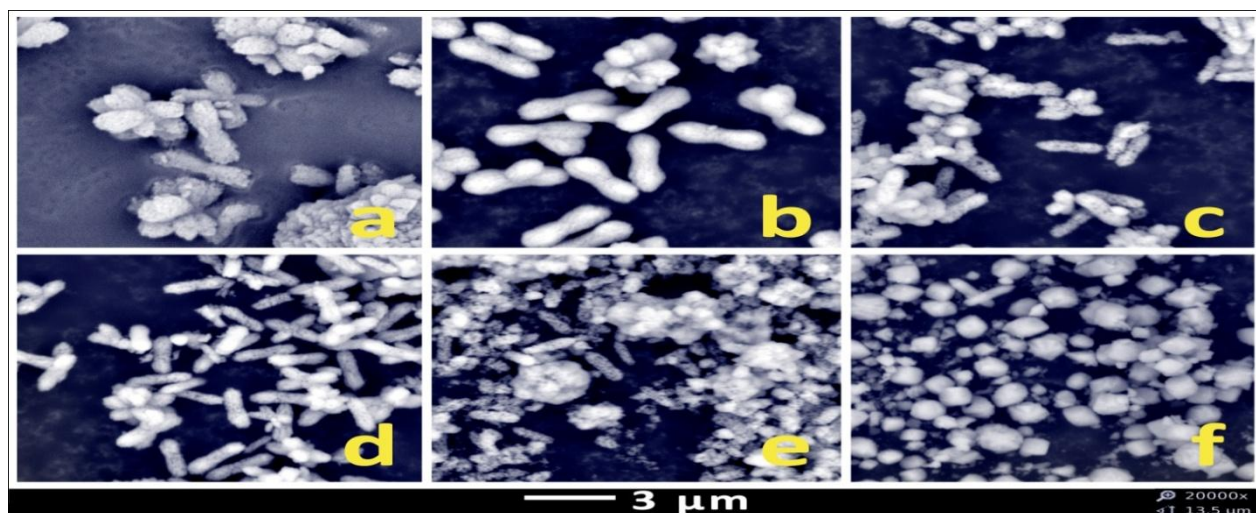


Figura 8: Micrografías de partículas de CaCO_3 obtenidas a diferentes velocidades de mezcla (a) 5000, (b) 8000, (c) 10000, (d) 15000, (e) 18000, (f) 25000 rpm

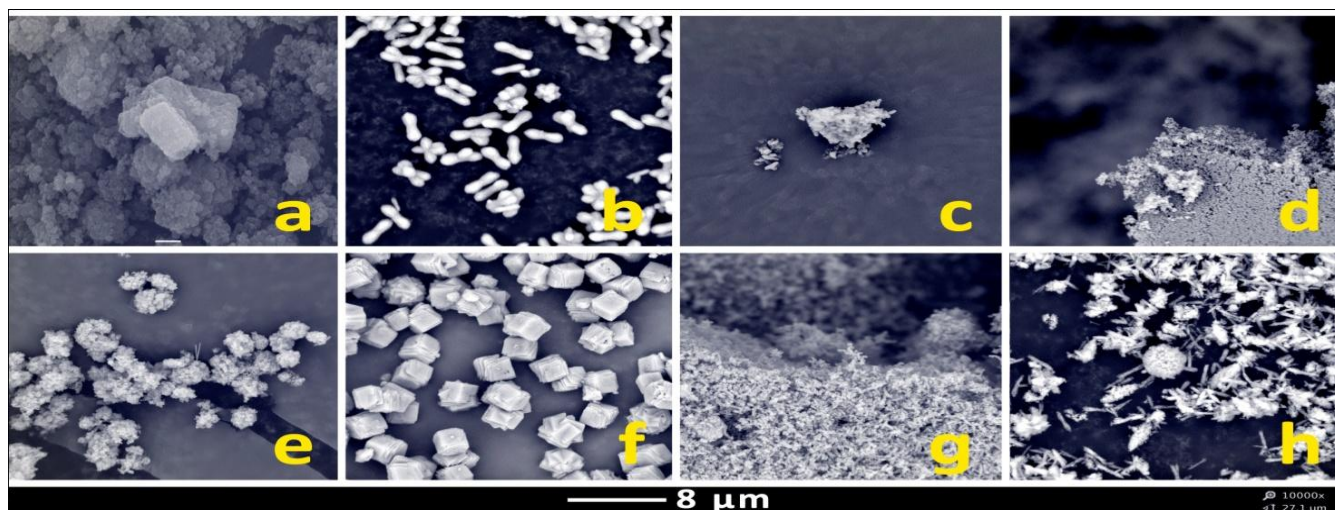


Figura 10: Micrografías de partículas de CaCO_3 obtenidas a diferentes tiempos de mezcla (a) 15, (b) 20, (c) 30, (d) 45, (e) 60, (f) 75, (g) 90, (h) 110 min (magnificación de 10000x)

aragonita y calcita.

Efecto de las microemulsiones sobre el tamaño de partícula

Bajo el método de síntesis por precipitación se obtuvieron importantes resultados sobre los efectos de diversas condiciones, pero no se lograba un mejor control respecto al tamaño de partícula, por esto se decidió utilizar un método que implicara el control de la reacción entre los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} . Con el método de emulsiones se puede manipular el transporte de iones desde una fase externa hasta una fase interna. En cada emulsión se generan microgotas y el tamaño de estas microgotitas internas son considerados como reactores separados, de manera que el control de tamaño de partícula se hace independiente de las condiciones de la solución general.²⁰

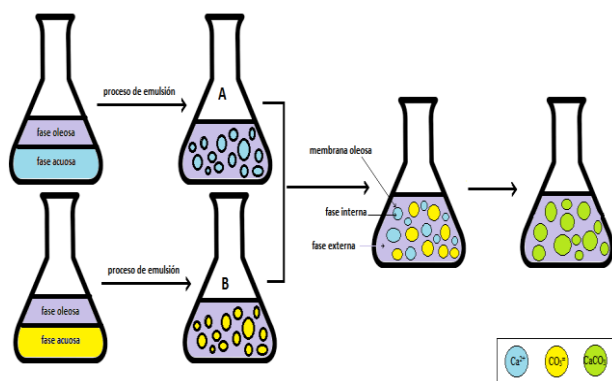


Figura 11: Esquema del proceso de emulsión

Para lograr este control, se prepararon primero dos emulsiones a partir de una fase oleosa y otra acuosa (ver esquema figura 11); porque al emulsionarse los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} de la fase acuosa, con la fase orgánica compuesta por bis(2-etilhexil) fosfato de hidrógeno y sesquiolato de sorbitán (diluidos en hexano) se obtiene un cociente de concentración más uniforme.

Estas emulsiones se mezclaron y agitaron durante 20 minutos, dejarlo por más tiempo daría como resultado solo transferencia de masa de iones CO_3^{2-} , sin notable influencia en el tamaño de partícula debido a la cantidad limitada de Ca^{2+} ; dentro de los primeros 15 minutos el 80 % de los iones se difunden y reaccionan.²¹ La prueba se realizó a temperatura ambiente. La velocidad de transporte de los iones depende del portador, la concentración y temperatura.

Estos sistemas son dinámicos, y las micelas con frecuencia chocan dado el movimiento Browniano aleatorio, estas energéticas colisiones intermicelares conducen a una mezcla de contenidos micelares y la reacción química comienza, cuando se genera fusión-fisión entre las gotitas.²² Durante el proceso, la emulsión se somete a cambios en la forma. Dos cambios principales pueden ocurrir, una partícula puede chocar y aglomerarse y formar grandes gotitas, o las partículas pueden romperse y formar gotitas más pequeñas debido a fuerzas de agitación presentes. Al aumentar la concentración de surfactante es posible aumentar la estabilidad de las emulsiones. Para este estudio se utilizó sesquiolato de sorbitán con un valor HLB de 3 debido a su menor solubilidad en agua y mayor estabilidad de la emulsión, en la figura 12 es ilustrada su estructura molecular.

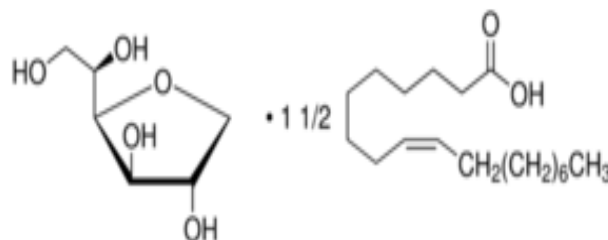


Figura 12: Estructura molecular de Sesquiolato de sorbitán

Dos distinta fases se formaron, como puede observarse en la figura 13, una fase acuosa pesada y una fase orgánica. Las partículas se encontraron predominantemente en la interfaz de las dos

fases. Algunas de las partículas más grandes tienden a depositarse en el fondo de la fase acuosa. El sistema centrifugado se dejó en reposo durante un tiempo para permitir que las partículas se aglomeren y se centrifugó de nuevo a 1550 rpm durante 30 minutos; se separó la interfaz y se lavó en etanol. La solución resultante se centrifugó de nuevo, y se encontraron partículas depositadas en el fondo del recipiente.

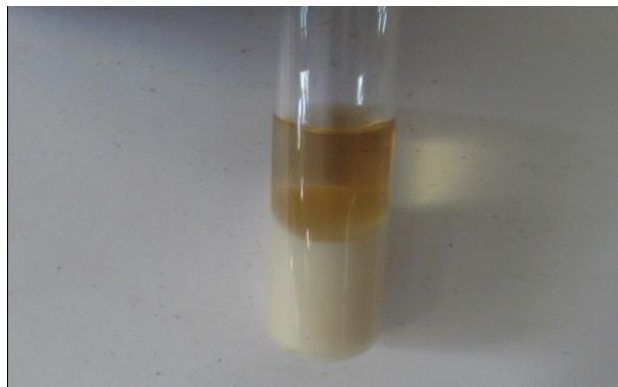


Figura 13: Separación de fases de la emulsión después de centrifugar

Como ya se pudo observar por resultados anteriores, a pesar del cambio de metodología de síntesis es muy posible la formación de aglomerados. Para controlarlo se implementó la dispersión por estrés mecánico, con el uso de agitación ultrasónica, también se utilizó dispersión química, esta se da por impedimento estérico o estabilidad electrostática y nos asegura la humectación de la superficie de la partícula y separación de las partículas. El dispersante químico usado fue Tritón X - 100 el cual se adhiere a la superficie de las partículas y evita una posterior aglomeración.

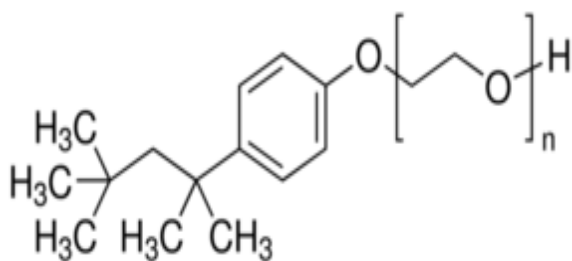


Figura 13: Estructura molecular de Tritón x-100

En la figura 14, se puede observar claramente una mejoría en la disminución del tamaño de partícula, gracias al cambio de método de síntesis. Cuanto mayor es la velocidad y el tiempo, mayor es el área superficial, puesto que el tamaño de las gotitas es mucho más pequeño bajo estas condiciones. Las emulsiones con mayor área de superficie muestran, en general, un mayor transporte de masa, en comparación con aquellos con menor superficie.²⁰

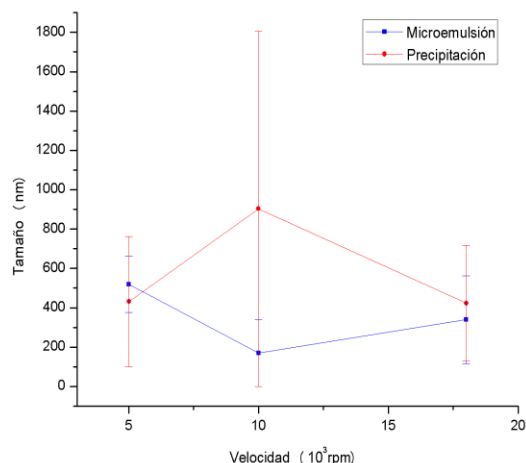


Figura 14: Efecto de las microemulsiones sobre el tamaño de las partículas (partículas sintetizadas a diferentes velocidades por 20 minutos)

Una desventaja de este sistema es que la emulsión se vuelve inestable después de prolongado contacto con la solución de alimentación y mezclado a alta velocidad, por lo cual se evitó pasar de los 18000 rpm, en la figura 15 se puede observar una notable mejoría en el tamaño de partícula, y el efecto de la dispersión, disminuyendo considerablemente las aglomeraciones. La morfología calcita sigue siendo predominante.

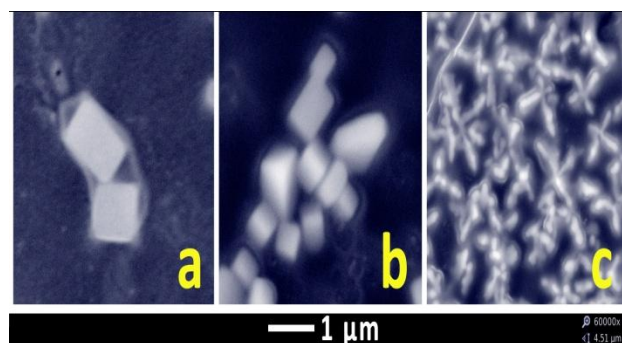


Figura 15: Micrografías de partículas de CaCO_3 magnificadas a 60000x sintetizadas por 20 minutos variando la velocidad (a) 5000, (b) 10000, (c) 18000 rpm

En la figura 16 se puede observar la comparación de tamaños y morfologías encontradas para partículas de CaCO_3 sintetizadas por diferentes métodos bajo idénticas condiciones de concentración, temperatura, tiempo y velocidad de mezcla. Se observa como en la figura anterior, una considerable mejora en cuanto a dispersión de aglomerados y tamaño de partícula; la morfología se predice más fácilmente y predomina evidentemente el polimorfo calcita.

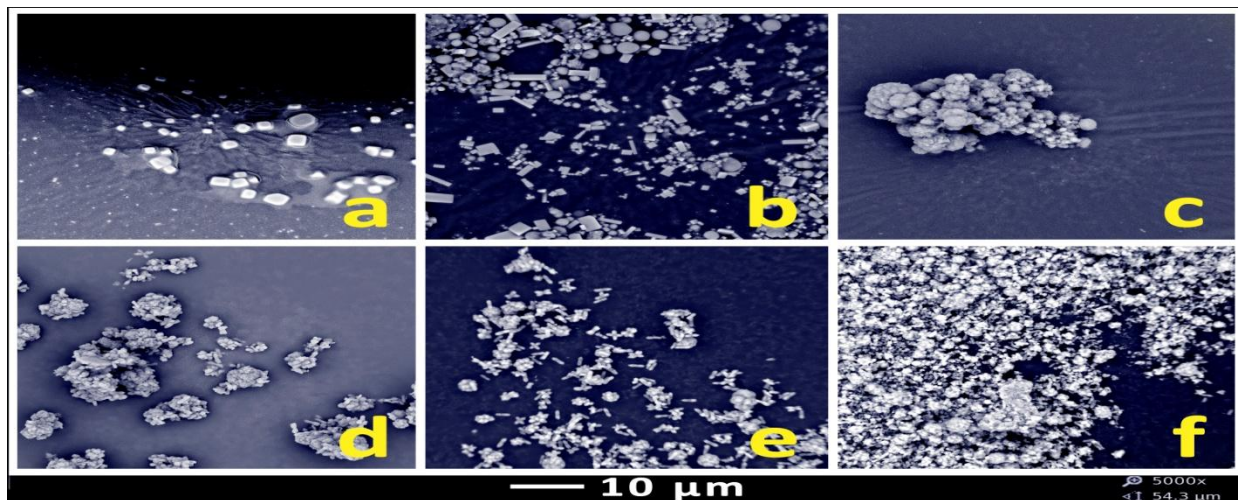


Figura 16: Comparación de micrografías de partículas de CaCO_3 magnificadas a 5000x sintetizadas por 20 minutos variando la velocidad a 5000, 10000, 18000 rpm, imágenes (a), (b), (c) corresponden a las partículas sintetizadas por microemulsión, las imágenes (d), (e), (f) corresponden a las partículas sintetizadas por precipitación.

Espectro infrarrojo

Los espectros de IR para tres muestras estudiadas, resultaron ser muy similares (ver tabla 1), y con picos representativos como los de la figura 17. Se hace evidente que el producto sintetizado era carbonato de calcio, dada la banda característica a $\approx 1390 \text{ cm}^{-1}$.

Tabla 1: Absortividades para partículas de CaCO_3 analizadas por IR

Muestra	Pico (cm^{-1})	Intensidad (%T)
C3 8000rpm 15min	1384.95	84.533
	869.93	88.028
	707.91	95.523
A7 5000rpm 110min	1386.87	47.076
	871.86	54.65
	711.76	86.505
B1 10000rpm 15min	1390.74	57.223
	871.86	59.1
	711.76	86.732

Se encontró que los picos de absorción de la tercera muestra, sintetizada a 10000rpm por 15 minutos a temperatura ambiente se presentaron a 1390.74, 871.86, y 711.76 cm^{-1} y se atribuyeron a las vibraciones ν_2 , ν_4 y ν_4 de CO_3^{2-} en la calcita, mientras que los picos de C3 a 869.93 y 707.91 cm^{-1} corresponden a las vibraciones ν_2 y ν_4 de CO_3^{2-} en aragonita. Estas atribuciones se realizaron de acuerdo a lo encontrado en la literatura donde bandas de absorción características de cada polimorfo fueron determinadas a 713 cm^{-1} para calcita 745 cm^{-1} para vaterita y 713 a 700 cm^{-1} para la aragonita.²³

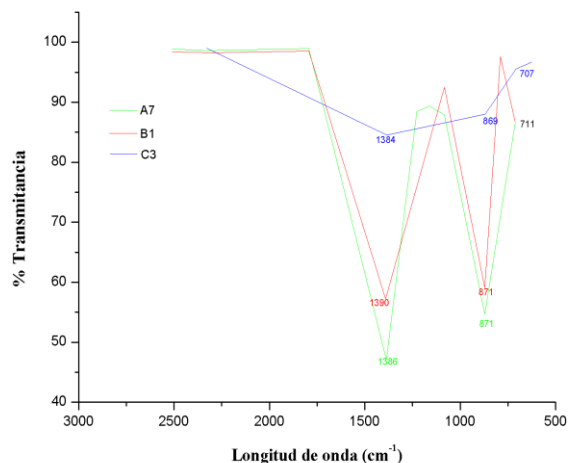


Figura 17: Representación de espectros IR de partículas de CaCO_3 sintetizadas a (C3) 8000 rpm por 15 min, (A7) 5000 rpm por 110 min y (B1) 10000 rpm por 15 min

Difracción de rayos x

La figura 18 muestra el patrón de difracción de rayos X de partículas de CaCO_3 sintetizados por reacción de soluciones acuosas de calcio y de carbonato a 5000 rpm durante 30 min. El grafico de difracción de rayos X representa inequívocamente picos de difracción característicos atribuibles a la calcita catalogados por el X'pert-High Score Plus al compararlos con 98-002-3939 como patrón (líneas celestes) y 98-003-4968 (líneas rojas) y 98-005-7103 (líneas azules) como patrones aceptables. Para las otras tres muestras a las que se les realizó análisis por rayos X, presentaron también picos atribuibles a la calcita con sistema cristalino hexagonal.

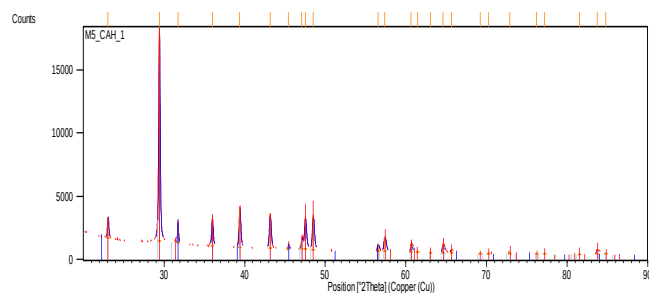


Figura 18: Patrón de rayos X para partículas de CaCO_3 sintetizadas a 5000 rpm por 30min

CONCLUSIONES

En comparación con el control de tamaño, el control de morfología es más exigente para lograr por medios clásicos de la química, se requiere de un control de todas las fases de nucleación, y el uso de aditivos en la pre-estructuración de los núcleos, para estabilizar la estructura, logrando así controlar la selección del polimorfo. El control de las variables experimentales observadas no logra mostrar tendencias proporcionales al tamaño o morfología de partícula, pero si se observan rangos donde el control de condiciones experimentales, dan buenos resultados. Así pues, el control de la concentración de Ca^{2+} se presenta más relevante que el de CO_3^{2-} y cuando la concentración de ambos iones fue 0.1 mol/dm^3 se encontró el menor tamaño de partícula; las temperaturas altas son beneficiosas para obtener partículas dispersas de calcita cúbica y a temperatura ambiente se pueden encontrar mejores resultados de tamaño de partícula. El tiempo juega a favor o en contra, según sean las condiciones de velocidad de mezcla, pero cuando se evaluó la velocidad a tiempo constante, el menor tamaño de partícula se encontró a 18000 rpm. Los resultados de tamaño obtenidos del *Zetasizer* pueden ser muy superiores al tamaño de partícula real, ya que este considera el radio hidrodinámico, y promedia el tamaño de partículas observado, además, no en todas las medidas se alcanzó un índice PDI adecuado. Efectivamente, como se esperaba, con el método sintético de microemulsión se logró un mejor control del crecimiento y aglomeración en comparación del método de síntesis por precipitación.

AGRADECIMIENTOS

A la universidad del Valle, a Walter Torres por dirigir este trabajo, y brindar información relevante tanto en el campo de la química, como en el profesional, al profesor Fernando Larmat por recibirme en el grupo de electroquímica, a los compañeros y amigos del grupo, a los compañeros de carrera, de clase y de formación como persona, a la familia, que de una u otra forma siempre están presentes. Al CENM y al laboratorio de docencia de IQ por el préstamo de equipos.

REFERENCIAS

- (1) Menahem, T.; Mastai, Y. Controlled Crystallization of Calcium Carbonate Superstructures in Macroemulsions. *J. Cryst. Growth* **2008**, 310 (15), 3552–3556.
- (2) Yu, J.; Lei, M.; Cheng, B.; Zhao, X. Effects of PAA Additive and Temperature on Morphology of Calcium Carbonate Particles. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177 (3), 681–689.
- (3) Fu, L.-H.; Dong, Y.-Y.; Ma, M.-G.; Yue, W.; Sun, S.-L.; Sun, R.-C. Why to Synthesize Vaterite Polymorph of Calcium Carbonate on the Cellulose Matrix via Sonochemistry Process? *Ultrason. Sonochem.* **2013**, 20 (5), 1188–1193.
- (4) Xu, A.-W.; Ma, Y.; Colfen, H. Biomimetic Mineralization. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17 (5), 415.
- (5) Babou-Kammoe, R.; Hamoudi, S.; Larachi, F.; Belkacemi, K. Synthesis of CaCO_3 Nanoparticles by Controlled Precipitation of Saturated Carbonate and Calcium Nitrate Aqueous Solutions. *Can. J. Chem. Eng.* **2012**, 90 (1), 26–33.
- (6) Yoreo, J. J. De; Vekilov, P. G. Principles of Crystal Nucleation and Growth. In *Biomimetalization Volume 54; Reviews In Mineralogy And Geochemistry*: USA, 2003; pp 57–94.
- (7) Sear, R. P. The Non-Classical Nucleation of Crystals: Microscopic Mechanisms and Applications to Molecular Crystals, Ice and Calcium Carbonate. *Int. Mater. Rev.* **2012**, 57 (6), 328–356.
- (8) Gebauer, D.; Völkel, A.; Cölfen, H. Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters. *Science* **2008**, 322 (5909), 1819–1822.
- (9) Leach, R. *Fundamental Principles of Engineering Nanometrology*, 2nd ed.; Micro and Nano Technologies; Elsevier Science, 2014.
- (10) Karagiozov, C.; Momchilova, D. Synthesis of Nano-Sized Particles from Metal Carbonates by the Method of Reversed Mycelles. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2005**, 44 (1), 115–119.
- (11) Song, K. C.; Kim, J. H. Synthesis of High Surface Area Tin Oxide Powders via Water-in-Oil Microemulsions. *Powder Technol.* **2000**, 107 (3), 268–272.
- (12) Thachepan, S.; Li, M.; Davis, S. A.; Mann, S. Additive-Mediated Crystallization of Complex Calcium Carbonate Superstructures in Reverse Microemulsions. *Cent. Organ. Matter Chem.* **2006**, No. 11, 3557–3561.
- (13) Ueno, Y.; Futagawa, H.; Takagi, Y.; Ueno, A.; Mizushima, Y. Drug-Incorporating Calcium Carbonate Nanoparticles for a New Delivery System. *J. Control. Release* **2005**, 103 (1), 93–98.
- (14) Guo, H.; Qin, Z.; Qian, P.; Yu, P.; Cui, S.; Wang, W. Crystallization of Aragonite CaCO_3 with Complex Structures. *Adv. Powder Technol.* **2011**, 22 (6), 777–783.

- (15) Chakraborty, D.; Bhatia, S. K. Formation and Aggregation of Polymorphs in Continuous Precipitation . 2 . Kinetics of CaCO_3 Precipitation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 5885 (95), 1995–2006.
- (16) Gebauer, D.; Cölfen, H. Prenucleation Clusters and Non-Classical Nucleation. *Nano Today* **2011**, 6 (6), 564–584.
- (17) Vučak, M.; Pons, M. N.; Perić, J.; Vivier, H. Effect of Precipitation Conditions on the Morphology of Calcium Carbonate: Quantification of Crystal Shapes Using Image Analysis. *Powder Technol.* **1998**, 97 (1), 1–5.
- (18) Rock, M. L.; Tranchitella, L. J.; Pilato, R. S. Control of Calcium Carbonate Particle Size and Shape by Precipitation from CTAB/alcohol/hexadecane Mixtures. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, 275 (9), 893–896.
- (19) Gao, C.; Dong, Y.; Zhang, H.; Zhang, J. Utilization of Distiller Waste and Residual Mother Liquor to Prepare Precipitated Calcium Carbonate. *J. Clean. Prod.* **2007**, 15 (15), 1419–1425.
- (20) Gupta, R. Synthesis of Precipitated Calcium Carbonate Nanoparticles Using Modified Emulsion Membranes, Georgia Institute of Technology, 2004.
- (21) Sun, Q.; Deng, Y. Synthesis of Micrometer to Nanometer CaCO_3 Particles via Mass Restriction Method in an Emulsion Liquid Membrane Process. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 278 (2), 376–382.
- (22) Malik, M. A.; Younus, M.; Hashim, M. A. Microemulsion Method: A Novel Route to Synthesize Organic and Inorganic Nanomaterials. *Arab. J. Chem.* **2012**, 5 (4), 397–417.
- (23) Vagenas, N. V; Gatsouli, a; Kontoyannis, C. G. Quantitative Analysis of Synthetic Calcium Carbonate Polymorphs Using FT-IR Spectroscopy. *Talanta* **2003**, 59 (4), 831–836.