

Caracterización y estabilización de la fase metaestable del carbonato de calcio obtenida mediante la aplicación de una capa de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ a temperatura ambiente

Loisangela Álvarez¹, Félix Rosas², Edgar Márquez^{3,4}, Euclides J. Velazco^{1*}

¹) Laboratorio de Química Inorgánica y Catálisis Homogénea, Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Cumaná, Venezuela.

²) PDVSA INTEVEP, S.A. Los Teques, Miranda, Venezuela.

³) Laboratorio de Fisicoquímica Orgánica, Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Cumaná, Venezuela

⁴) Departamento de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de la Costa, Calle 58 # 55-66, Barranquilla, Colombia.

(* evelazco@udo.edu.ve)

Recibido: 23/06/2016

Revisado: 05/03/2017

Aceptado: 18/04/2017

Resumen

La cristalización de CaCO_3 fue realizada por el método de difusión de gas en solución acuosa usando una capa insoluble de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ dopado con Al como agente director de la cristalización y con CaCl_2 y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como fuentes de iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} , respectivamente. La caracterización por difracción de rayos X de los polimorfos de CaCO_3 permitió identificar la formación de las fases polimórficas calcita, aragonita y vaterita. La fase metaestable aragonita fue obtenida en bajas concentraciones, mientras que la fase metaestable vaterita fue favorecida con el aumento de partículas de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ en la reacción.

Palabras claves: carbonato de calcio; $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; aragonita; calcita; vaterita

Abstract

Characterization and stabilization of the metastable phase of Calcium carbonate obtained by application of a layer of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ at room temperature. The crystallization of CaCO_3 was done by gas diffusion method in aqueous solution using an insoluble layered of Al doped $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ as crystallization director agent and CaCl_2 and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ as source of Ca^{2+} and CO_3^{2-} ions, respectively. The characterization by X-ray diffraction of polymorphs CaCO_3 allowed identifying the formation of the calcite, aragonite and vaterite polymorphic phases. The aragonite metastable phase was obtained in low concentrations, while the vaterite metastable phase was obtained with the rising of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ particles in the reaction.

Key Words: calcium carbonate; $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; aragonite; calcite; vaterite

Introducción

El carbonato de calcio (CaCO_3) es uno de los minerales más abundante en la naturaleza y es producido por los organismos vivos mediante el proceso conocido como biomineralización, la cual es la capacidad que tienen los organismos vivos de producir minerales¹⁻⁷. Dentro de los minerales, el carbonato de calcio es el principal material inorgánico en estos sistemas biomineralizados, debido a que no sólo es el material estructural más importante en los tejidos naturales rígidos, tales como conchas, perlas, huesos y dientes, sino también por tener importantes aplicaciones en la industria de la pintura, caucho, plástico, papel y farmacéutica, entre otros⁸⁻¹⁰. El CaCO_3 es un mineral que se presenta en tres modificaciones cristalinas polimórficas anhidras: la calcita, la aragonita y la vaterita; y en dos formas cristalinas hidratadas: calcita monohidratada

($\text{CaCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) y calcita hexahidratada ($\text{CaCO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^{11,12}. La forma polimórfica calcita es la fase más estable en condiciones estándares, pero la alteración de la cinética de reacción puede inducir la formación tanto de aragonita como de vaterita¹³. Las modificaciones polimórficas del CaCO_3 y los factores que afectan a su formación han sido objeto de estudio durante muchos años. Es importante entender las condiciones de formación y su estabilidad, así como también a las transformaciones de las fases cristalinas de ese compuesto¹⁴.

El polimorfismo de sustancias cristalinas ha sido considerado durante mucho tiempo como un área de investigación clave. Los polimorfos de un mismo compuesto químico pueden presentar diferencias significativas de solubilidad, desarrollo y de estabilidad fisicoquímica¹⁴. Tal habilidad que tiene un elemento o compuesto químico para adoptar múltiples

estructuras cristalinas, tiene una enorme importancia tecnológica en términos de su diferencial fotoquímico, termodinámico y en las propiedades ópticas basadas en las estructuras del estado sólido¹³.

En un trabajo previo se hizo uso de un hidróxido doble laminar (HDL) de Mg-Al insoluble para el control polimórfico del CaCO₃, que condujo a la formación de la fase metaestable aragonita¹³. Los HDLs son compuestos laminares conformados por cationes de metales divalentes y trivalentes, con fórmula genérica del tipo $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}zH_2O$. El Bi₂O₂CO₃, un compuesto laminar con una estructura similar a las HDLs, ha sido un destacado material con variadas aplicaciones, en especial por sus notables propiedades fotocatalíticas y ópticas¹⁵⁻²⁰. En la presente investigación se buscó controlar el crecimiento polimórfico del CaCO₃ mediante la aplicación de partículas de Bi₂O₂CO₃ dopado con Al, de tal manera de evaluar su efecto sobre la cristalización de las fases metaestables aragonita y vaterita a temperatura ambiente. La formación del CaCO₃ se realizó con cloruro de calcio (CaCl₂) como fuente de iones Ca²⁺ y el carbonato de amonio ((NH₄)₂CO₃) como fuente de iones CO₃²⁻, a través del método de difusión de gas.

Parte experimental

Síntesis de Bi₂O₂CO₃ dopado con Al

La síntesis de Bi₂O₂CO₃ dopado con Al se efectuó mediante el método de co-precipitación, procedimiento seguido en la literatura para la síntesis de HDLs^{13,21}. Se preparó una solución acuosa que contenía 0,120 moles de nitrato de bismuto pentahidratado (Bi(NO₃)₃·5H₂O) y 0,040 moles de nitrato de aluminio nonahidratado (Al(NO₃)₃·9H₂O) en un matraz aforado enrasado con agua desionizada, de tal manera de tener una relación 3:1 de Bi:Al. Esta solución se trasvasó a un vaso de precipitados y se le agregó 20 ml de agua desionizada (4 ml cada 5 minutos). El pH se ajustó a 10 con una solución de Na₂CO₃ 0,80 mol/l y se colocó en agitación constante por 4 horas a 60 °C. El precipitado blanco que se formó se lavó a fondo con agua desionizada y se secó por 12 horas a 80 °C en una estufa.

Preparación de los polimorfos de carbonato de calcio

La cristalización se llevó a cabo mediante el método de difusión de gas. Inicialmente se prepararon varias soluciones de CaCl₂ a diferentes concentraciones. Luego, se tomaron alícuotas de 10 ml de cada una de las soluciones preparadas y se le colocaron partículas de Bi₂O₂CO₃:Al insoluble previamente pesadas. Las alícuotas se colocaron en un desecador por 24 horas, el cual tenía en la parte inferior cantidades fijas, previamente pesadas, de carbonato de amonio ((NH₄)₂CO₃). Los precipitados formados se filtraron y lavaron con agua desionizada. Los experimentos se repitieron variando la cantidad de (NH₄)₂CO₃ y manteniendo fijas las cantidades de CaCl₂ y Bi₂O₂CO₃:Al y, posterior-

mente, variando la cantidad de Bi₂O₂CO₃:Al y manteniendo fijas las cantidades de CaCl₂ y (NH₄)₂CO₃.

Caracterización de Bi₂O₂CO₃:Al y de los polimorfos a través de difracción de rayos X de polvo

Se identificaron las estructuras cristalinas de Bi₂O₂CO₃:Al y de los polimorfos formados mediante difracción de rayos X de polvo, a través de un difractómetro PANalytical modelo X'Pert Pro, con una radiación K_{αCu} = 1,5418 Å, operado a 45 kV y 40 mA, en un rango 2θ° entre 5° y 70°, con un tamaño de paso de 0,017° cada 19,685 segundos. Los porcentajes de los polimorfos fueron calculados de las intensidades de los difractogramas, de acuerdo a los procedimientos de la literatura para la cuantificación de polimorfos del CaCO₃^{13,22-26}. Para el caso de presencia de la mezcla de calcita-vaterita se usaron las siguientes ecuaciones:

$$\frac{I_C^{104}}{I_V^{110}} = 7,691 \times \frac{\chi_C}{\chi_V} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\chi_C + \chi_V = 1 \quad (\text{Ec. 2})$$

En los casos de presencia de mezcla de los tres polimorfos, calcita-vaterita-aragonita, se usaron las siguientes ecuaciones:

$$\chi_A = \frac{3,157 \times I_A^{221}}{I_C^{104} + 3,157 \times I_C^{221} + 7,691 \times I_V^{110}} \quad (\text{Ec. 3})$$

$$\chi_C = \frac{I_C^{104} \times \chi_A}{3,157 \times I_A^{221}} \quad (\text{Ec. 4})$$

$$\chi_V = 1 - \chi_C - \chi_A \quad (\text{Ec. 5})$$

donde χ_V , χ_C y χ_A son las fracciones molares de calcita, vaterita y aragonita, respectivamente. Mientras que I_C^{104} , I_V^{110} y I_A^{221} representan las intensidades de los picos de los planos 104 para la calcita, 110 para la vaterita y 221 para la aragonita, respectivamente.

Caracterización de la morfología de la Bi₂O₂CO₃:Al y de los polimorfos mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)

El Bi₂O₂CO₃:Al y los polimorfos formados fueron analizados en un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X, (EDX) marca Oxford, INCA X-sight acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL, JSM-6390, con un tiempo de detección para cada muestra de 1 min y con un voltaje de aceleración de 25 kV, con los cuales se obtuvo la relación de elementos constituyentes y se realizó el estudio morfológico de las muestras, respectivamente.

Resultados y discusión

Caracterización de Bi₂O₂CO₃:Al

La síntesis de Bi₂O₂CO₃ ha sido, hasta ahora, reportada bajo condiciones hidrotermales¹⁵⁻¹⁷. Para nuestro conocimiento, se reporta por primera vez la síntesis de este subcarbonato

dopado con Al. En trabajos previos se ha reportado la síntesis de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ dopado con N^{19} y con Eu^{3+20} . La figura 1 muestra el patrón de DRX obtenido para $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$, lo que permitió identificarla en las síntesis de los polimorfos. La identificación realizada por difracción de rayos X corresponde a la fase de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, lo que sugiere que el Al ha sustituido posiciones atómicas de Bi en $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sin alterar la estructura de este subcarbonato. En la muestra analizada se detectó un bajo porcentaje de NaNO_3 , el cual es un subproducto en la síntesis del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$.

La caracterización morfológica de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ sintetizado fue realizada por microscopía electrónica de barrido. De acuerdo a la figura 2a, en la imagen de MEB se observan agregados o apilamientos laminares característicos del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ¹⁵, con tamaños de agregados entre 5 a 10 μm . Los apilamientos laminares presentan variadas formas irregulares. El análisis cualitativo realizado por EDX (Figura 2b) confirma la presencia de Al en el compuesto $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$, lo que sugiere la formación del compuesto dopado. La presencia de Na en el análisis corresponde al NaNO_3 formado durante la reacción de síntesis y que estuvo presente como impureza.

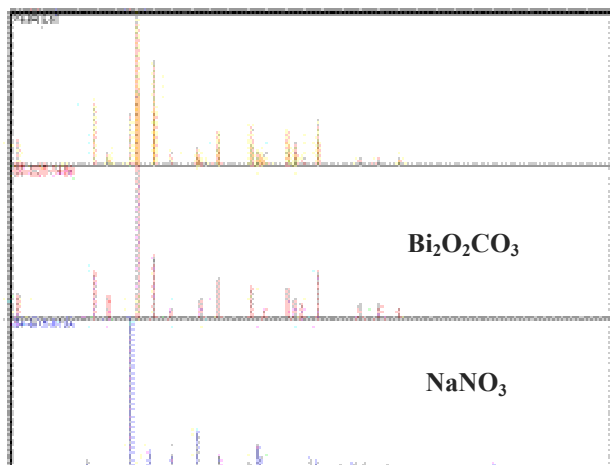
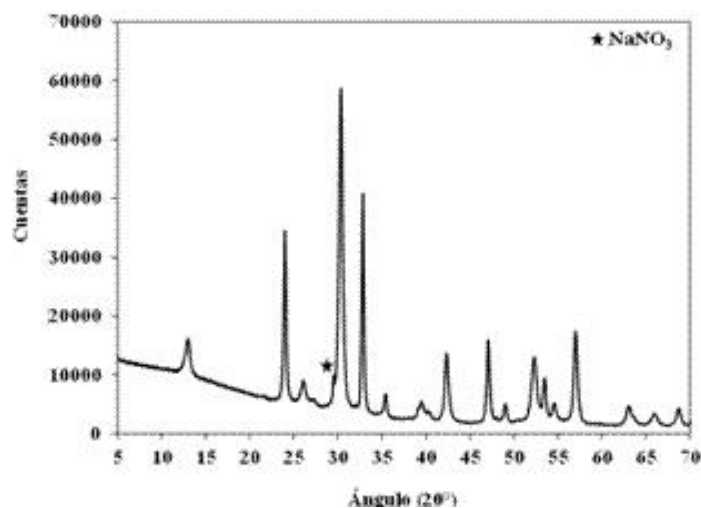


Fig. 1: Patrón DRX de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$.

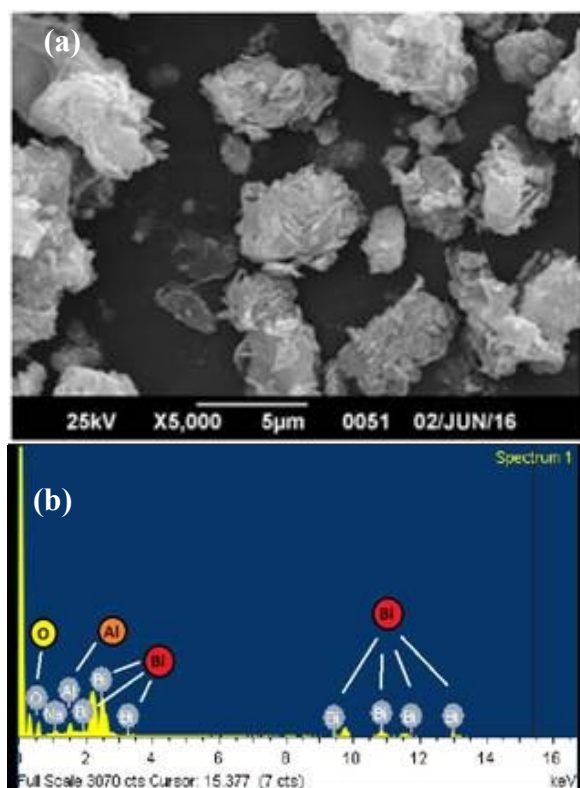


Fig. 2: a) Imagen de MEB, b) espectro de EDX obtenido para $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$.

Estudio de los polimorfos variando la cantidad de CaCl_2

El estudio de formación de los polimorfos de CaCO_3 se realizó variando las cantidades de CaCl_2 , manteniendo fijas las cantidades de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ (tabla 1) de tal forma que pueda evaluarse su efecto. Puede observarse, que al aumentarse la cantidad de CaCl_2 en la reacción de difusión de gas la cantidad de CaCO_3 que cristaliza aumenta, lo que sugiere la dependencia directa de formación de esta sal con la fuente de iones Ca^{2+} .

Tabla 1: Formación del carbonato de calcio variando los moles de cloruro de calcio.

| Muestra | Cantidad de CaCl_2 (mmol) | Masa CaCl_2 (g) | Masa $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (g) | Masa $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{A}$ I (g) | CaCO_3 formado (g) |
|---------|------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|--|-----------------------------|
| 1 | 3 | 0,3359 | 1,0012 | 0,1038 | 0,2271 |
| 2 | 5 | 0,5548 | 1,0064 | 0,1026 | 0,3258 |
| 3 | 7 | 0,7782 | 1,0057 | 0,1012 | 0,3856 |
| 4 | 8 | 0,8827 | 1,0063 | 0,1019 | 0,3912 |
| 5 | 10 | 1,1484 | 1,0032 | 0,1098 | 0,5675 |

Se realizaron DRX a cada una de las muestras de CaCO_3 formado (figura 3), donde se observa que, para aproximadamente 0,1 g de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ en cada una de las muestras, hubo formación de los tres polimorfos con la variación del CaCl_2 , a excepción de las muestras 3 y 4, donde no hubo formación de aragonita. Esto indica que $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ promo-

vió, en cierta medida, la formación de esta fase. Mediante la aplicación de las ecuaciones 1 a 5 a los difractogramas se pudo calcular los porcentajes de cada polimorfo en las muestras (tabla 2). En la figura 4 se presentan estos valores, donde se observa que las condiciones de reacción promovieron la formación de calcita. A medida que ésta aumenta, la formación de vaterita decrece, mientras que la cantidad de aragonita formada se mantiene a bajos niveles. A bajas concentraciones de iones Ca^{2+} , se ve favorecida la formación de vaterita (muestra 1), mientras que a altas concentraciones se favorece la formación de calcita (muestra 5). Este resultado va en concordancia con los obtenidos por Takahashi y col²⁷ quienes encontraron que la concentración de CaCl_2 juega una función importante en la fase y morfología de CaCO_3 precipitado, en donde a baja

concentración de CaCl_2 se favoreció la formación de vaterita. Aun cuando el $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ promovió la formación de aragonita, la concentración de ésta no superó el 12 %.

El comportamiento de las curvas de la figura 4 sugiere que, en presencia del catalizador, el incremento en la concentración de iones Ca^{2+} desfavorece la formación de vaterita, ya que descende la cantidad de ésta, mientras que escasamente se favorece la formación de aragonita. Este proceso evidentemente es promovido por la presencia de partículas de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$. En estudios previos se encontró que, bajo el mismo proceso de difusión de gas con CaCl_2 y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y en ausencia de catalizador, se forma calcita al 100 %¹³. Solo bajo condiciones experimentales controladas se ha encontrado la cristalización de aragonita sin formación de calcita²⁸.

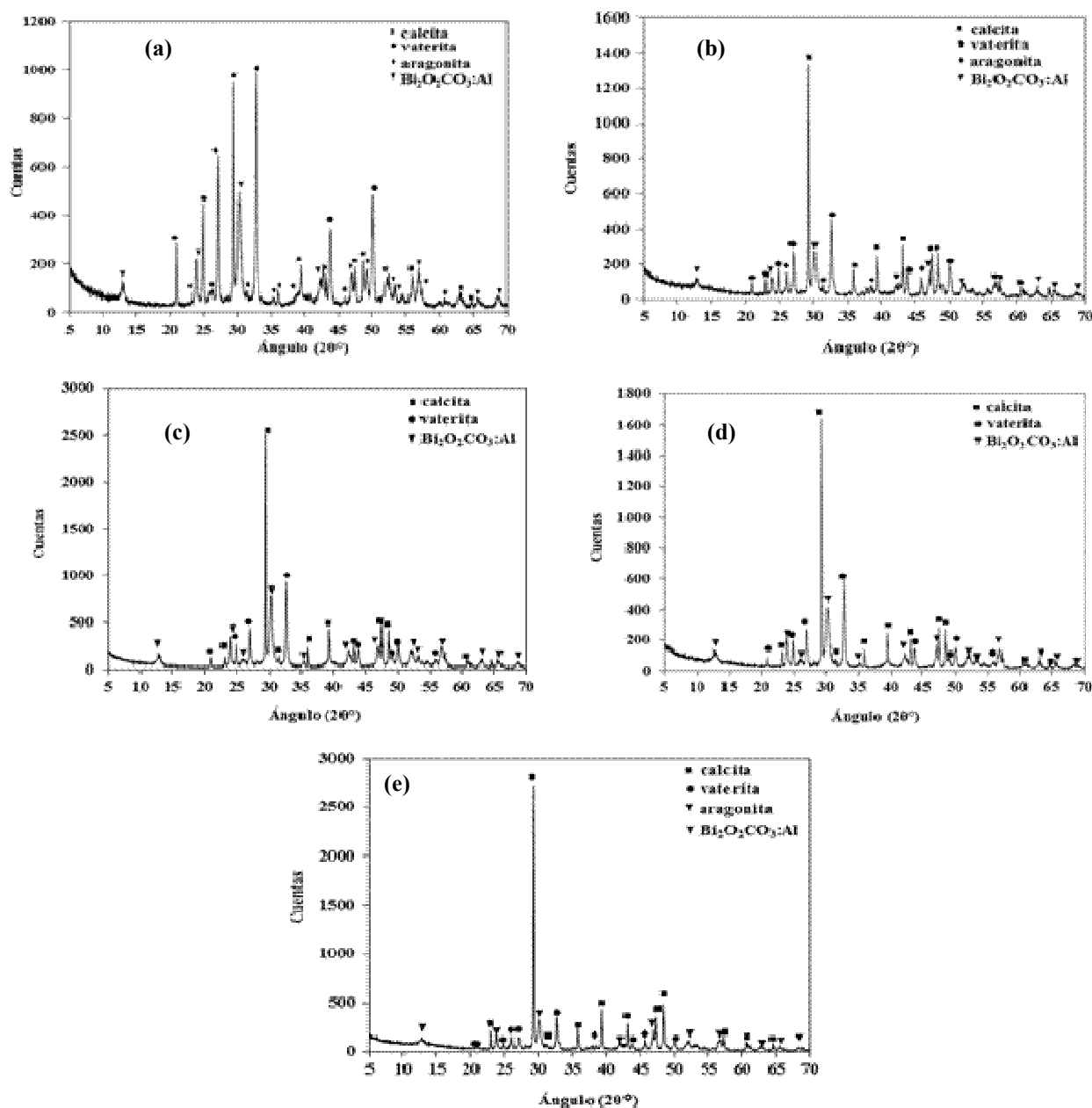


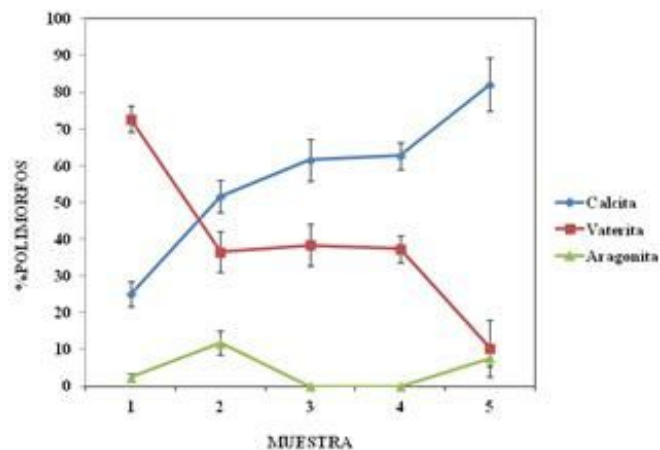
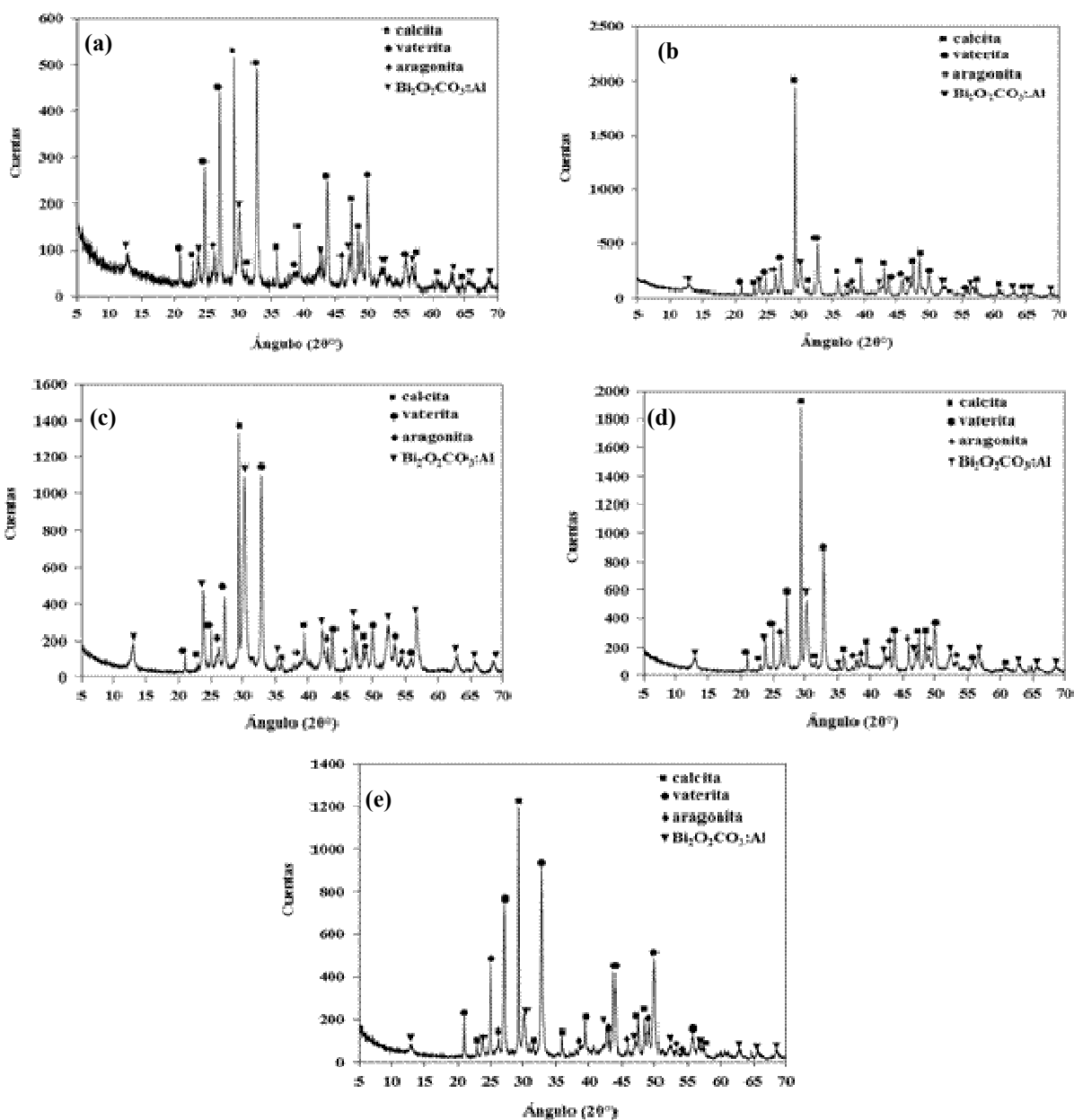
Fig. 3: Patrón de DRX de CaCO_3 para: (a) muestra 1, (b) muestra 2, (c) muestra 3, (d) muestra 4, (e) muestra 5.

Tabla 2. Porcentajes de los polimorfos del CaCO_3 obtenidos por variación del CaCl_2 .

| Muestra | %Calcita | %Vaterita | %Aragonita |
|---------|------------|------------|------------|
| 1 | 25,0 ± 3,4 | 72,7 ± 3,6 | 2,3 ± 1,2 |
| 2 | 51,7 ± 4,5 | 36,5 ± 5,6 | 11,8 ± 3,2 |
| 3 | 61,6 ± 5,7 | 38,4 ± 5,7 | 0,0 |
| 4 | 62,7 ± 3,7 | 37,3 ± 3,7 | 0,0 |
| 5 | 82,1 ± 7,3 | 10,3 ± 7,6 | 7,6 ± 2,1 |

Estudio de los polimorfos variando la cantidad de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Cuando se varió la fuente de iones Ca^{2+} se encontró que, a aproximadamente 0,55 g de CaCl_2 , se obtuvo el mayor porcentaje de aragonita (tablas 1 y 2, muestra 2). Esto llevó a

**Fig. 4:** Variación de los porcentajes de los polimorfos de CaCO_3 obtenidos variando la fuente de iones Ca^{2+} .**Fig. 5:** Patrón de DRX de CaCO_3 para: (a) muestra I, (b) muestra II, (c) muestra III, (d) muestra IV, (e) muestra V.

mantener fija esta cantidad junto con la de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ y variar ahora la fuente de CO_2 en el proceso de difusión de gas. Los resultados obtenidos en esta experiencia son resumidos en la tabla 3. Aquí puede observarse que durante el proceso, variando el precursor $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, la cantidad de CaCO_3 formado permaneció casi constante. Esto comprueba lo anterior de que la formación del CaCO_3 está gobernada por los iones Ca^{2+} y no por la cantidad de CO_2 presente en el proceso.

Tabla 3. Formación del carbonato de calcio variando la fuente de carbonato de amonio.

| Muestra | Cantidad CaCl_2 (mmol) | Masa CaCl_2 (g) | Masa $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (g) | Masa $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ (g) | CaCO_3 formado (g) |
|---------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|---|-----------------------------|
| I | 5 | 0,5514 | 1,5081 | 0,1021 | 0,3652 |
| II | 5 | 0,5516 | 2,0230 | 0,1007 | 0,3455 |
| III | 5 | 0,5530 | 2,5152 | 0,1105 | 0,3287 |
| IV | 5 | 0,5512 | 3,0179 | 0,1047 | 0,3397 |
| V | 5 | 0,5580 | 3,5076 | 0,1090 | 0,3407 |

Los patrones de DRX del CaCO_3 formado se muestran en la figura 5, donde se observa que en todas las muestras se obtuvieron los tres polimorfos. Del análisis de estos difractogramas se obtuvieron los porcentajes de cada polimorfo, los cuales se presentan en la tabla 4, con la cantidad de aragonita formada, rondando entre los 7 y 13 % a lo largo del experimento. La figura 6 muestra el comportamiento de estos resultados, en donde se observa nuevamente la tendencia de formación de cada polimorfo. Al pasar de la muestra I a la muestra II se observa un baja considerable en la formación de vaterita y, de acuerdo al comportamiento de las curvas, se ve favorecida la formación de calcita y aragonita, desfavoreciéndose la formación de vaterita. Sin embargo, al pasar de la muestra II a la muestra III se observa un comportamiento de disminución en la cristalización de calcita estable y un aumento en la formación de vaterita metaestable. El mismo comportamiento se observa entre las muestras IV y V. Estas tendencias sugieren que, bajo estas condiciones de síntesis, el $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ promueve en mayor grado la formación de vaterita, con desfavorable formación de calcita y una cristalización relativamente constante de aragonita.

Tabla 4. Porcentajes de los polimorfos del CaCO_3 obtenidos por variación del $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

| Muestra | %Calcita | %Vaterita | %Aragonita |
|---------|------------|------------|------------|
| I | 34,6 ± 4,4 | 54,5 ± 6,1 | 10,9 ± 4,2 |
| II | 59,1 ± 3,2 | 29,6 ± 3,6 | 11,3 ± 1,8 |
| III | 44,9 ± 4,6 | 47,6 ± 5,2 | 7,5 ± 2,4 |
| IV | 41,1 ± 2,3 | 45,8 ± 3,2 | 13,1 ± 2,2 |
| V | 27,4 ± 1,2 | 63,4 ± 1,7 | 9,2 ± 1,1 |

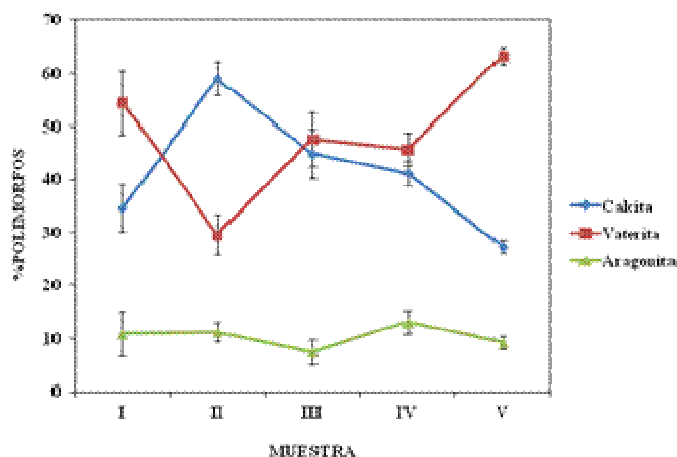


Fig. 6: Variación de los porcentajes de los polimorfos de CaCO_3 obtenidos variando la fuente de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Estudio de los polimorfos variando $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$

Los experimentos fueron repetidos variando ahora la cantidad de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ en el proceso de formación del CaCO_3 . En los dos experimentos anteriores se encontró que, para aproximadamente 0,1 g de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ en cada caso, la concentración de aragonita oscilaba entre el 11 y el 13 %. Al aumentarse el número de partículas de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ la cantidad de CaCO_3 aumentó casi el doble, pero permaneciendo casi constante en las dos últimas muestras, casi al triplicarse la cantidad de partículas de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$, tal como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Formación del carbonato de calcio variando $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$.

| Muestra | Cantidad CaCl_2 (mmol) | Masa CaCl_2 (g) | Masa $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (g) | Masa $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ (g) | CaCO_3 formado (g) |
|---------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|---|-----------------------------|
| A | 5 | 0,5582 | 1,0713 | 0,2088 | 0,3340 |
| B | 5 | 0,5588 | 1,0464 | 0,3019 | 0,4888 |
| C | 5 | 0,5534 | 1,0267 | 0,4005 | 0,5754 |
| D | 5 | 0,5529 | 1,0551 | 0,5043 | 0,6107 |
| E | 5 | 0,5581 | 1,0691 | 0,6030 | 0,6217 |

Los patrones de DRX de cada muestra son presentados en la figura 7, donde se observa la formación de los tres polimorfos en las tres primeras muestras y solo formación de calcita y vaterita en las dos últimas. De 0,5 g de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ en adelante la aragonita no se forma. Del análisis de los difractogramas se obtuvieron los porcentajes de cada polimorfo (tabla 6). Se observa que el mayor porcentaje de aragonita (32 %) se obtuvo duplicando la cantidad de partículas de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ (Muestra A), en comparación con las experiencias anteriores. En esta muestra la concentración de aragonita supera a la de vaterita, pero por debajo de la concentración de calcita. Los resultados obtenidos (figura 8) sugieren que el aumento de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Al}$ promueve la formación de vaterita a lo largo de la experiencia y, a medida

que se forma, la concentración de aragonita decae hasta hacerse cero. En la figura 9 se presenta la imagen de MEB obtenida para una de estas muestras, donde se observa la forma de pequeños cubos característicos de la calcita (figura 9a) con lados de aproximadamente $8 \mu\text{m}$, y el apilamiento esférico de láminas característicos de la vaterita (figura 9c), con tamaño e partícula de aproximadamente $12 \mu\text{m}$. Se ha encontrado que el crecimiento de la vaterita sigue un crecimiento cristalino de tipo esferulítico, en vez de agregación de nanopartículas de cristales precursores²⁹. El análisis elemental por EDX (figuras 9b y 9d) demuestra la formación de CaCO_3 en ambos casos.

Tabla 6. Porcentajes de los polimorfos del CaCO_3 obtenidos por variación de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3:\text{Al}$.

| Muestra | %Calcita | %Vaterita | %Aragonita |
|---------|----------------|----------------|----------------|
| A | $46,5 \pm 1,9$ | $21,5 \pm 4,3$ | $32,0 \pm 3,8$ |
| B | $36,6 \pm 3,6$ | $51,9 \pm 4,9$ | $11,5 \pm 3,4$ |
| C | $37,2 \pm 4,8$ | $55,9 \pm 5,5$ | $6,8 \pm 2,8$ |
| D | $37,7 \pm 2,2$ | $62,3 \pm 2,2$ | 0,0 |
| E | $53,7 \pm 2,5$ | $46,3 \pm 2,5$ | 0,0 |

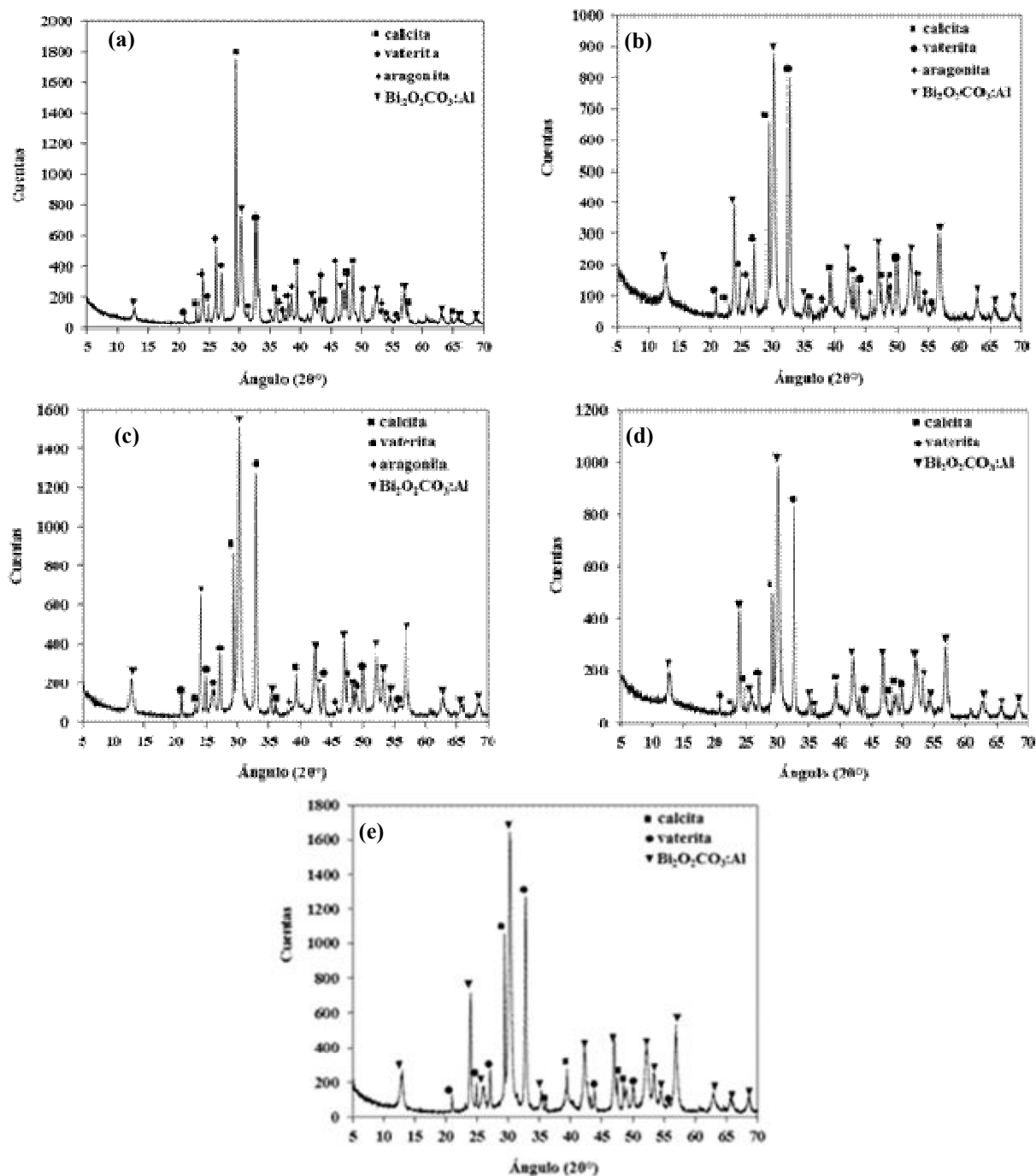


Fig. 7: Patrón de DRX de CaCO_3 de CaCO_3 para: (a) muestra A, (b) muestra B, (c) muestra C, (d) muestra D, (e) muestra E.

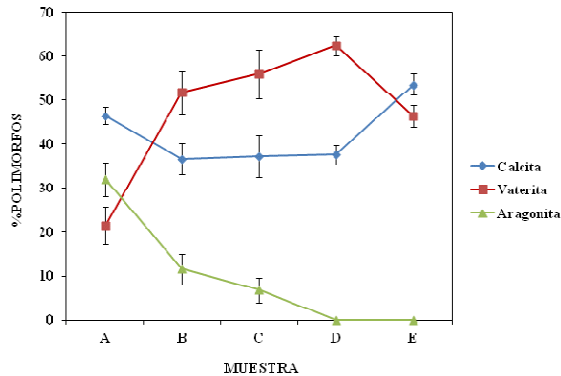


Fig. 8: Variación de los porcentajes de los polimorfos de CaCO₃ obtenidos variando la fuente de Bi₂O₂CO₃:Al.

Se cree que el proceso de acción de una estructura laminar, como un HDL, sobre el control polimórfico del CaCO₃ puede estar regido por dos factores: los iones de metales presentes en la HDL, cuya función puede influenciar o promover la formación de un polimorfo en particular; o la superficie de grupos hidróxilos en la HDL, los cuales pueden formar superficies cargadas por protonación o desprotonación¹¹. En este caso, debido a que el Bi₂O₂CO₃:Al posee una estructura laminar similar a un HDL, con la diferencia de no poseer grupos hidróxilos, podría sugerirse entonces que los iones Bi³⁺ (en combinación con los iones Al³⁺) de Bi₂O₂CO₃:Al tendrían influencia en el control polimórfico del CaCO₃.

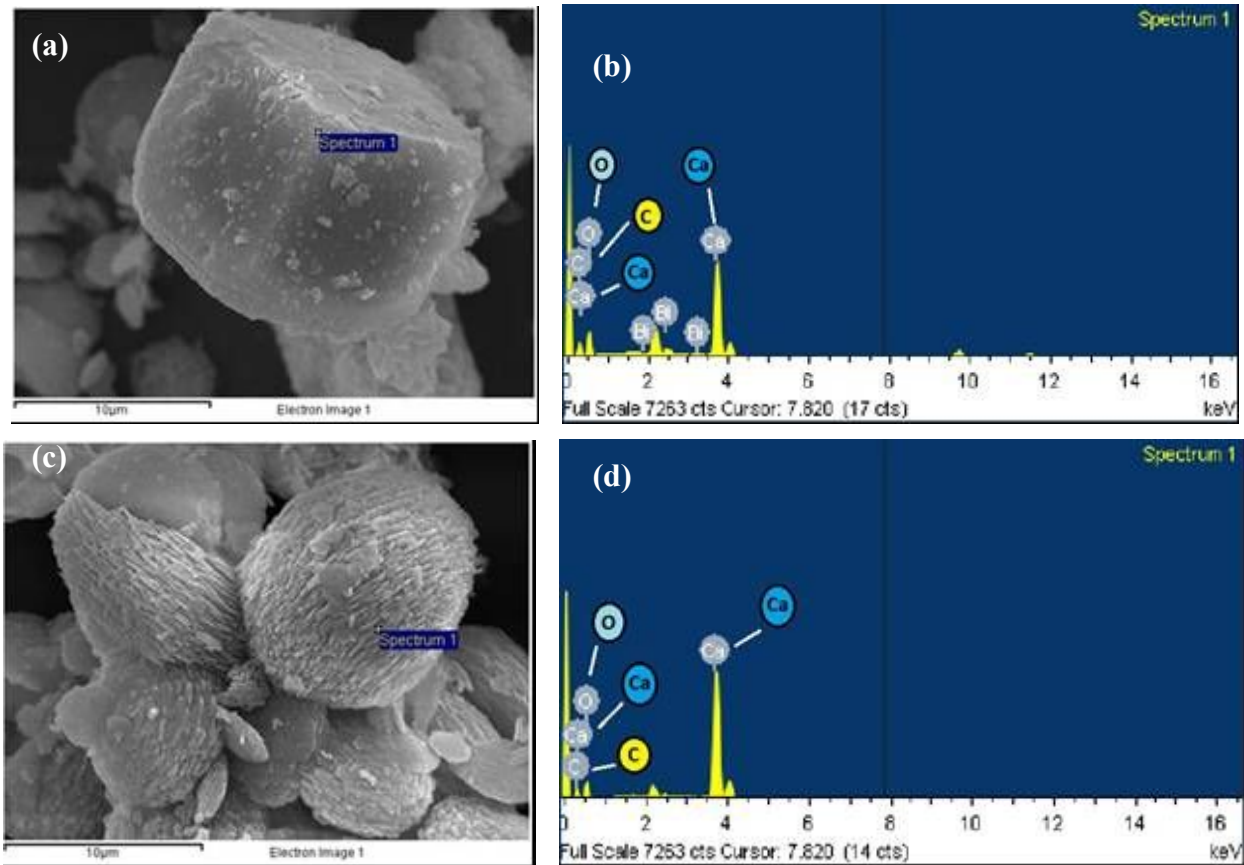


Fig. 9: Imagen de MEB de CaCO₃ cristalizado en presencia de Bi₂O₂CO₃:Al con formación de (a) calcita, (b) EDX para la calcita, (c) vaterita, (d) EDX para la vaterita.

Conclusiones

El uso de Bi₂O₂CO₃:Al como fase insoluble inorgánica para el control polimórfico del CaCO₃, y bajo condiciones experimentales específicas, condujo a la formación de la fase metaestable vaterita, con baja incidencia en la formación de la fase metaestable aragonita. El mecanismo de acción de Bi₂O₂CO₃:Al es aún incierto, pero se cree que los iones Bi³⁺ pueden estar desempeñando una función importante en la formación de la fase metaestable vaterita y, en menor grado, en la aragonita.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro de Microscopía de la Universidad Simón Bolívar, Caracas por los análisis por MEB-EDX.

Referencias

1. MT González-Muñoz, C Rodríguez-Navarro, F Martínez-Ruiz, JM Arias, ML Merroun, M Rodríguez-Gallego. Bacterial biomineralization: new insights from *Myxococcus* – induced mineral precipitation. **Geological Society, London, Special Publications 336**, 31-50 (2010).

2. M Sánchez-Román, MA. Rivadeneyra, C Vasconcelos, JA. McKenzie. Biomineralization of carbonate and phosphate by moderately halophilic bacteria. **FEMS Microbiology Ecology** **61**, 273-284 (2007).
3. NK Dhami, MS Reddy, A Mukherjee. Biomineralization of calcium carbonate polymorphs by the bacterial strains isolated from calcareous sites. **Journal of Microbiology and Biotechnology** **23**, 707-714 (2013).
4. P Anbu, CH Kang, YJ Shin, JS So. Formations of calcium carbonate minerals by bacteria and its multiple applications. **SpringerPlus** **5**, 250 (2016) DOI: 10.1186/s40064-016-1869-2.
5. NK Dhami, MS Reddy, A Mukherjee. Biomineralization of calcium carbonates and their engineered applications: a review. **Frontiers in Microbiology**, **4**, 1-13 (2013).
6. L Chen, Y Shen, A Xie, B Huang, R Jia, R Guo, W Tang. Bacteria-mediated synthesis of metal carbonate minerals with unusual morphologies and structures. **Crystal Growth & Design**, **9**, 743-754 (2009).
7. NK Dhami, MS Reddy, A Mukherjee. Synergistic role of bacterial urease and carbonic anhydrase in carbonate mineralization. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, **172**, 2552-2561 (2014).
8. Y Boyjoo, V Pareek, J Liu. Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications. **Journal of Material Chemistry A**, **2**, 14270-14288 (2014).
9. DB Trushina, TV Bukreeva, MV Kovalchuk, MN Antipina. CaCO₃ vaterite microparticles for biomedical and personal care applications. **Materials Science & Engineering C**, **45**, 644-658 (2014).
10. S Schmidt, D Volodkin. Microparticulate biomolecules by mild CaCO₃ templating. **Journal of Material Chemistry B**, **1**, 1210-1218 (2013).
11. MMH Al Omari, IS Rashid, NA Qinna, AM Jaber, AA Badwan. Calcium carbonate. **Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology**, **41**, 31-132 (2016).
12. M Neumann, M Epple. Monohydrocalcite and Its relationship to hydrated amorphous calcium carbonate in biominerals. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 1953-1957 (2007).
13. A Sarkar, K Dutta, S Mahapatra. Polymorph control of calcium carbonate using insoluble layered double hydroxide. **Crystal Growth and Design**, **13**, 204-211 (2013).
14. Z Nan, X Chen, Q Yang, X Wang, Z Shi, W Hou. Structure transition from aragonite to vaterite and calcite by the assistance of SDBS. **Journal of Colloid and Interface Science**, **325**, 331-336 (2008).
15. Y Liu, Z Wang, B Huang, K Yang, X Zhang, X Qin, Y Dai. Preparation, electronic structure, and photocatalytic properties of Bi₂O₂CO₃ nanosheet. **Applied Surface Science**, **257**, 172-175 (2010).
16. T Zhao, J Zai, M Xu, Q Zou, Y Su, K Wang, X Qian. Hierarchical Bi₂O₂CO₃ microspheres with improved visible-light-driven photocatalytic activity. **CrystEngComm**, **13**, 4100-4017 (2011).
17. P Madhusudan, J Zhang, B Cheng, G Liu. Photocatalytic degradation of organic dyes with hierarchical Bi₂O₂CO₃ microstructures under visible light. **CrystEngComm**, **15**, 231-240 (2013).
18. J Tang, G Cheng, H Zhou, H Yang, Z Lu, R Chen. Shape-dependent photocatalytic activities of bismuth subcarbonate nanostructures. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, **12**, 4028-4034 (2012).
19. C Wang, Z Zhao, B Luo, M Fu, F Dong. Tuning the morphological structure and photocatalytic activity of nitrogen-doped (BiO)₂CO₃ by the hydrothermal temperature. **Journal of Nanomaterials**, **1**, 1-10 (2014).
20. H Huang, N Tian, S Jin, Y Zhang, S Wang. Syntheses, characterization and nonlinear optical properties of a bismuth subcarbonate Bi₂O₂CO₃. **Solid State Sciences**, **30**, 1-5 (2014).
21. AJ Marchi, CR Apesteguía. Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, **13**, 35-48 (1998).
22. C Kontoyannis, N Vagenas. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy. **Analyst**, **125**, 251-255 (2000).
23. B Guo, T Zhao, F Sha, F Zhang, Q Li, J Zhang. Control over crystallization of CaCO₃ micro-particles by a novel CO₂SM. **CrystEngComm**, **17**, 7896-7904 (2015).
24. T Zhao, B Guo, F Zhang, F Sha, Q Li, J Zhang. Morphology control in the synthesis of CaCO₃ microspheres with a novel CO₂-storage material. **Applied & Materials Interfaces**, **7**, 15918-15927 (2015).
25. DH Chu, M Vinoba, M Bhagiyalakshmi, LH Baek, SC Nam, Y Yoon, SH Kim, SK Jeong. CO₂ mineralization into different polymorphs of CaCO₃ using an aqueous-CO₂ system. **RSC Advances**, **3**, 21722-21729 (2013).
26. J Jiang, J Ye, G Zhang, X Gong, L Nie, J Liu. Polymorph and morphology control of CaCO₃ via temperature and PEG during the decomposition of Ca(HCO₃)₂. **Journal of the American Ceramic Society**, **95**, 3735-3738 (2012).
27. YS Han, G Hadiko, M Fujii, M Takahashi. Factors affecting the phase and morphology of CaCO₃ prepared by a bubbling method. **Journal of the European Ceramic Society**, **26**, 843-847 (2006).
28. A Sarkar, S Mahapatra. Synthesis of all crystalline phases of anhydrous calcium carbonate. **Crystal Growth & Design**, **10**, 2129-2135 (2010).
29. JP Andreassen. Formation mechanism and morphology in precipitation of vaterite—nano-aggregation or crystal growth?. **Journal of Crystal Growth** **274**, 256-264 (2005).