



UNIVERSIDAD DE CHILE
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica
Laboratorio de Polímeros

**ESTUDIO MINERALIZACIÓN DE CARBONATO DE CALCIO
USANDO COMO MATRIZ QUITOSANO Y MEZCLAS DE
QUITOSANO CON POLÍMEROS SINTÉTICOS HIDROSOLUBLES**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO
JOHANNA PATRICIA ROJAS CÁCERES**

DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Mehrdad Yazdani Pedram

PROFESOR PATROCINANTE
Dr. Mehrdad Yazdani Pedram

Santiago, Chile
2008

*Dedicada a mis padres, a mi hermana, a
Christian y a todos aquellos que me tuvieron fe.*

AGRADECIMIENTOS

Primero a Dios por darme la vida y por las personas que puso en mi camino.

A mi madre por su enseñanza y amor, por su herencia: mi educación, aunque no estés conmigo físicamente te recordare por siempre.

A mi padre por su paciencia y apoyo durante todos estos años, por su infinito amor y comprensión. Gracias papá.

A mi hermana, por su confianza y su apoyo que han sido fundamentales durante los últimos años.

A Christian por todo su amor y fundamentalmente por ser mi cable a tierra.

A mi amiga Paula Abello por su compañía y estar conmigo en las buenas y en las malas.

A mis amigas de la universidad Karina Pérez y Gabriela Valdevenito que estuvieron compartiendo gratos momentos e interminables estudios, especialmente a Carla Criollo, amiga y compañera por su entusiasmo y empeño para lograr nuestro objetivo. Gracias.

Al Dr.Mehdrad Yazdani Pedram, que con gran capacidad y dedicación me impulsaron en todo tiempo además de dedicar muchas horas para dirigir el proceso de aprendizaje que se derivó del desarrollo de este trabajo.

A Mario Díaz por ser mi guía sin cuyo apoyo no hubiera sido posible completar este trabajo.

Se agradece también a PROYECTO FONDECYT 1040927., al CSIC 04/07-08, al FONDAP 11980002.

TABLA DE CONTENIDOS.

AGRADECIMIENTOS.	III
TABLA DE CONTENIDOS.	IV
RESUMEN.	VI
SUMMARY.	VII
1. INTRODUCCIÓN.	1
Generalidades.	1
Mineralización biomimética.	4
Nucleación.	4
Crecimiento cristalino.	6
Quitina y quitosano.	8
Hipótesis.	11
Objetivo general.	11
Objetivo específico.	11
2. MATERIALES Y MÉTODO.	12
Reactivos.	12
Equipos e instrumentos.	12
Metodología.	13
3. RESULTADO Y DISCUSIÓN.	18
Estudio de cristalización de carbonato de calcio usando como matriz quitosano, poliacrilamida y/o polivinilpirrolidona.	18
Estudio de cristalización de carbonato de calcio usando como matriz mezclas de quitosano con acrilamida y/o vinilpirrolidona.	20
Estudio de cristalización de carbonato de calcio usando como matriz mezclas de quitosano con poliacrilamida.	21
Cristalización de carbonato de calcio usando como matriz mezclas de quitosano con polivinilpirrolidona.	38

4. CONCLUSIONES.	50
5. BIBLIOGRAFIA.	51

RESUMEN

La biomineralización es la capacidad que tienen los organismos vivos en producir minerales. Dentro de los minerales, el carbonato de calcio (CaCO_3) es el principal material inorgánico en estos sistemas biomineralizados. Si bien la mayoría de los organismos vivos no forman depósitos minerales, se ha encontrado que algunas proteínas y algunos biopolímeros actúan como un soporte orgánico que facilita la nucleación y crecimiento de cristales de carbonato de calcio.

En este trabajo se estudió la cristalización del carbonato de calcio (CaCO_3) mediante el proceso de biomineralización *in vitro*, usando como matriz el biopolímero quitosano y/o mezclas de quitosano con polímeros sintéticos hidrosolubles como el poliácridamida y/o polivinilpirrolidona y el acetato de calcio como fuente de calcio. Los experimentos de cristalización fueron llevados a cabo en un reactor de difusión lenta de CO_2 , en donde las muestras fueron colocadas en placas de Petri y en presencia de carbonato de amonio (NH_4CO_3) la cual genera una atmósfera saturada de CO_2 por descomposición. Las cristalizaciones fueron llevadas a cabo en periodos de 2, 4, 6, 8, 24 y 48 hrs a 20°C , en donde después de haber completado los periodos de mineralización, las muestras son removidas del reactor para secarlas a temperatura ambiente hasta obtener un film de peso constante.

En los estudios de cristalización se encontraron diferentes morfologías y polimorfos dependiendo de la composición de la mezcla y tiempo de cristalización. Se detectó la presencia predominante de calcita el polimorfo más estable de CaCO_3 mediante difracción de rayos X (DRX). Sin embargo, se detectó también la presencia de aragonita, el polimorfo menos estable que la calcita. La presencia de calcita y aragonita fue confirmado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Este último nos permitió además observar la morfología de las diferentes estructuras cristalinas obtenidas en los ensayos de cristalización de CaCO_3 .

SUMMARY

STUDY OF THE MINERALIZATION OF CALCIUM CARBONATE BY USING CHITOSAN AND MIXTURE OF CHITOSAN WITH SYNTHETIC WATER SOLUBLE POLYMERS AS MATRIX

The biomineralization is the capacity that live organisms have to produce minerals. Within minerals, the calcium carbonate (CaCO_3) is the principal inorganic material in these biomineralized systems. although the majority of the live organisms do not form mineral deposits, but some proteins and biopolymers act as an organic support that facilitates the nucleation and growth of crystals of calcium carbonate, which has given origin to an intense activity in this area, essentially in studies of the crystallization orientated by means of organic and biological macromolecules.

In this work the crystallization of calcium carbonate (CaCO_3) was studied by means of biomineralization *in vitro* and using chitosan and/or mixtures of chitosan with water soluble synthetic polymers such as polyacrylamide and poly (viny pyrrolidone) as matrix and sodium acetate as calcium source.

The crystallization experiments were carried out in a reactor for slow diffusion of CO_2 , where the samples were placed in Petri-dishes and were then introduced inside the reactor in the presence of ammonium carbonate (NH_4CO_3), which provides a saturated atmosphere of CO_2 . The crystallizations were carried out in periods of 2-4-6-8-24-48 hr and 20°C , where after having completed the periods of crystallization, the samples were removed from the reactor and were then left to dry at room temperature until obtaining a transparent film.

The mineralization of calcium carbonate (CaCO_3) was studied using different concentrations of physical mixtures of polyacrylamide, Poly (vinylpyrrolidone) and of calcium acetate, where different morphologies were found depending on the composition of the mixture.

The measurements of X-ray diffraction (XRD) detected the predominant presence of calcite as predominant crystalline form of CaCO_3 . Other polymorphic structure of calcium carbonate, such as aragonite, was also detected. The presence of these polymorphs was shown by means of scanning electron microscopy (SEM), where in addition allowed us to observe the morphology of each one of the forms and polymorphs of the calcium carbonate obtained in this work.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

La síntesis de materiales inorgánicos con morfología, tamaño y estructura cristalina definida es de gran importancia industrial en diversas áreas tales como electrónica, cosmética, pigmentos, cerámica y medicina ⁽¹⁻⁴⁾.

El carbonato de calcio (CaCO_3) es uno de los minerales más abundante en la naturaleza ^(5,6), y es producido por los organismos vivos mediante el proceso conocido como la “biomineralización”. No es solo el material estructural más importante en los tejidos naturales rígidos tales como conchas, perlas, huesos y dientes ⁽¹⁾, sino que también tiene importantes aplicaciones en la industria de la pintura, caucho, plástico y papel ⁽⁷⁾.

El proceso de cristalización y crecimiento del carbonato de calcio in vitro, además del tamaño de los cristales y su morfología, han sido ampliamente estudiado en presencia de biomacromoléculas y/o polímeros sintéticos dando como resultado novedosas morfologías para estos cristales ⁽⁸⁻¹⁰⁾.

La biomineralización es un proceso de producción de minerales por organismos vivos ^(5,7). La construcción de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos con mineralización controlada es análoga a aquellos producidos por los organismos vivos ⁽⁸⁻¹⁵⁾.

Un mecanismo similar permite a las algas verdes azules formar estromatolitos, atrapando la arena en una capa y cementando la zona con carbonato de calcio ⁽⁵⁾. El coral depende de la sobresaturación del agua de mar para la formación de calcitas y aragonitas en forma óptima, en concentraciones donde la solución es metaestable y no precipita espontáneamente. De esta forma, dependerá directamente del equilibrio del dióxido de carbono entre la superficie del mar y la atmósfera.

El carbonato de calcio es uno de los sistemas mas abundantes y por lo tanto más estudiados debido a que es una de las mayores sustancias inorgánicas producidas por organismos vivos, lo que permite que este aspecto sea importante para el desarrollo de nuevos materiales en muchos campos de aplicación ⁽⁵⁾. El carbonato de calcio tiene tres polimorfos cristalinos anhidros, los cuales ordenados por estabilidad termodinámica son calcita, aragonita y vaterita ⁽¹⁶⁻¹⁸⁾(Figura 1). La calcita y la aragonita se encuentran en biominerales (cáscaras de huevos, conchas de moluscos y crustáceos) y la vaterita es formada y estabilizada solo por algunos organismos y es imposible identificarla en muestras de origen geológico ⁽⁵⁾.



Figura 1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de polimorfos de carbonato de calcio .

La nucleación y el crecimiento de carbonatos en la superficie de seres vivos son regulados por la disponibilidad de sitios de nucleación, cambios de pH o niveles de carbonatos. Puede darse que en sitios de la nucleación donde se observan calcitas, por un crecimiento excesivo pueden transformarse en aragonitas ⁽¹⁹⁾.

Más allá de estos sistemas simples antes mencionados, hay muchos ejemplos de mineralización que ocurren dentro de los organismos, los cuales aun son considerados como un proceso extracelular. Estos incluyen huesos, esmalte de dientes y caparazón de moluscos y crustáceos ⁽¹⁹⁻²¹⁾.

El modelo de la biomineralización es un prometedor acercamiento para controlar crecimiento cristalino con el objetivo de buscar materiales análogos a aquellos producidos por los organismos vivos. La gran mayoría de los esfuerzos se ha centrado

en explorar el fenómeno que promueve la nucleación y el crecimiento cristalino. Se ha descubierto que varios polímeros sintéticos pueden ser potenciales inhibidores o modificadores del hábito cristalino, para la cristalización inorgánica por adsorción en la superficie de los cristales en crecimiento, así se controla la velocidad de crecimiento y el hábito a través de la fortaleza y la selectividad de esta adsorción ⁽²²⁻²⁵⁾.

En la cristalización de carbonato de calcio, la fase final de cristalización puede presentarse a través de un proceso de cristalización de multietapas iniciada por la formación de precursores amorfos e intermediarios cristalinos que lleva a subsecuentes fases de transformación ⁽⁵⁾. La cristalización es un proceso complicado y existen varias rutas para la formación de las partículas precursoras, como puede ser la inducida por agregación de nanoesferulitas o por un simple crecimiento cristalino ⁽⁵⁾.

Los organismos vivos son capaces de manejar la cinética que controla la formación de distintas fases, interactuando selectivamente en los diferentes estados del mineral durante el proceso de formación del cristal. El organismo elige el camino y la orientación del mineral para satisfacer los requerimientos biológicos específicos.

La nucleación, cinética y termodinámica de los minerales formados por los seres vivos son controlados por agentes externos que van desde simple iones metálicos (Mg^{+2} , Sr^{+2} , Fe^{+3} , etc.) hasta macromoléculas con estructuras terciaria (quitina, colágeno, ADN, etc.), las macromoléculas que usualmente controlan estos procesos están cargadas negativamente y tienen en su estructura grupos carboxilatos, sulfato y fosfato ⁽¹¹⁾.

La utilización de polímeros sintéticos con grupos funcionales ionizables es una interesante alternativa para el estudio de cristalización de carbonato de calcio ⁽⁵⁾.

1.2 Mineralización biomimética.

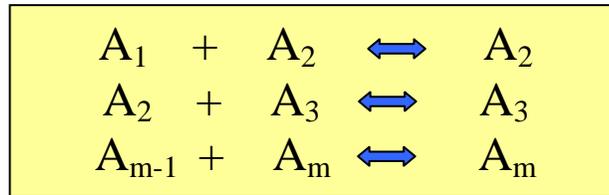
La mineralización biomimética es un método por el que se trata de reproducir cierto ordenamiento cristalino que conlleva propiedades estructurales y químicas específicas determinadas. Por lo tanto, también puede ser considerada como fuente de inspiración de nuevas ideas para la síntesis de materiales inorgánicos ⁽¹⁵⁾ con un tamaño de partícula uniforme, selectividad polimórfica, morfología definida y nucleación orientada. El problema es dilucidar estrategias que integren una perspectiva molecular de mineralización en la cual se pueda conocer la química del material inorgánico ⁽²⁶⁾.

1.3 Nucleación.

Al incrementar la concentración de los iones, estos pueden asociarse en pequeños racimos inestables ^(27,28) en un área grande en relación con su tamaño. Si estos racimos crecen pueden formar una estructura más estable llamada núcleo que puede alcanzar la energía suficiente para generar un nuevo sólido de interfase con la fase del fluido. Esta energía de enlace formada en la fase sólida es de signo negativo (relativo a energía libre) y es acompañada de un término superficial asociado a la interfase sólido-líquido. Ambos términos sumados generan la energía necesaria para la formación de un núcleo ⁽²⁹⁾.

Cuando los racimos de iones aumentan de tamaño se forma un núcleo de tamaño crítico. Los racimos de tamaño inferior al crítico tienden a disolverse. Debido a sus rápidos movimientos, estas partículas reciben el nombre de unidades cinéticas.

Debido a las fluctuaciones, una unidad cinética individual penetra con frecuencia en el campo de fuerza de otra o las dos partículas se unen momentáneamente. Lo normal es que se separen inmediatamente, pero, si se mantienen unidas, se le pueden unir sucesivamente otras partículas. Las combinaciones de este tipo reciben el nombre de agregados. La unidad de partículas, de una en una, a un agregado constituye una reacción en cadena que se puede considerar como una serie de reacciones químicas reversibles de acuerdo con el Esquema 1.



Esquema1. Reacciones de formación de núcleos de cristal

Donde, A_1 es la unidad cinética elemental, y el subíndice representa el número de unidades que forma el agregado.

Cuando m es pequeño, un agregado no se comporta como una partícula que forma una nueva fase con una identidad y límite definidos. Al aumentar m , el agregado se puede ya reconocer y recibe el nombre de embrión. La inmensa mayoría de los embriones tienen una vida muy corta, rompiéndose para volver a formar agregados o unidades individuales. Sin embargo, dependiendo de la sobresaturación, algunos embriones crecen hasta un tamaño suficiente para alcanzar el equilibrio termodinámico con la solución. En este caso el embrión recibe el nombre de núcleo.

Los núcleos se encuentran en equilibrio inestable: si pierden unidades se disuelven y si las ganan se transforman en un cristal, la secuencia de etapas en la formación de un cristal esta dado por el Esquema 2

Agregado → Embrión → Núcleo → Cristal

Esquema 2. Secuencia de formación de un cristal

1.4 Crecimiento cristalino.

El crecimiento cristalino en soluciones sobresaturadas es inducido por la presencia de superficies cristalinas estables. La disminución de esta sobresaturación es gobernada por la velocidad de crecimiento de dichas superficies y del área superficial total. Para que una molécula o ión se integre dentro de la red cristalina tiene que vencer distintas barreras que son propuestas según el orden de aparición:

- a) difusión a través del límite en la capa que rodea al cristal.
- b) adsorción dentro de la superficie cristalina.
- c) superficie de difusión en un sitio de crecimiento.
- d) integración dentro de la red cristalina.

El mecanismo que involucra el crecimiento de un cristal puede ser complicado, pero una de las posibilidades es la formación de un compuesto intermedio disuelto en cualquier punto, durante el crecimiento cristalino. Se han sugerido diferentes mecanismos de crecimiento cristalino los cuales han sido ilustrados en las figuras 2-5.

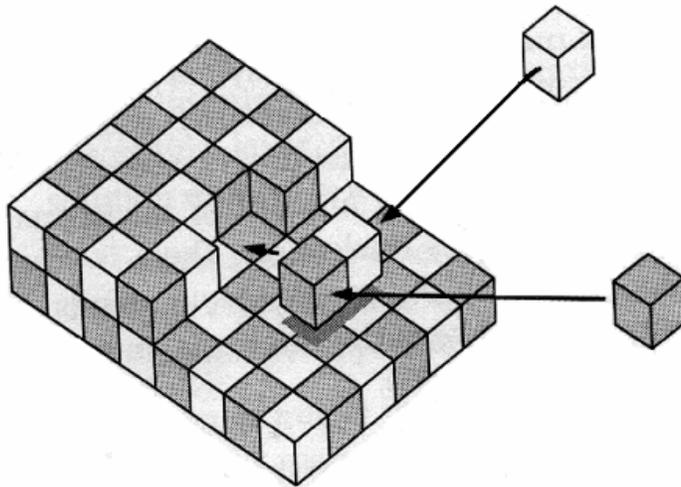


Figura 2: crecimiento cristalino I: los iones disueltos son adsorbidos individualmente. El compuesto intermedio es formado en la capa de adsorción y entonces es integrado a la red cristalina.

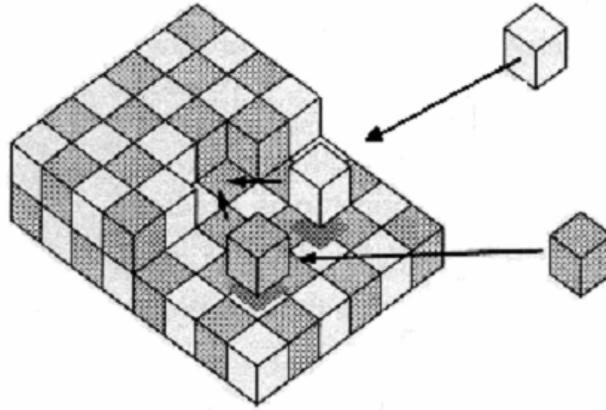


Figura 3: crecimiento cristalino II: los iones disueltos son adsorbidos e integrado dentro del cristal individualmente

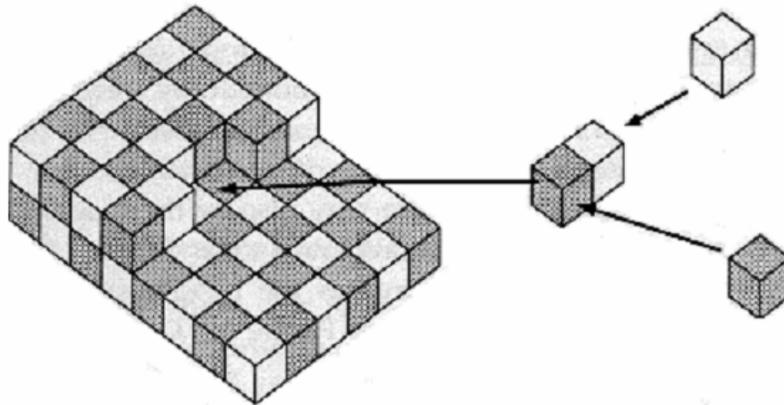


Figura 4: crecimiento cristalino III: los iones disueltos forman un compuesto intermedio en la solución el cual difunde a través del límite de la capa y es directamente incorporado dentro de la red cristalina.

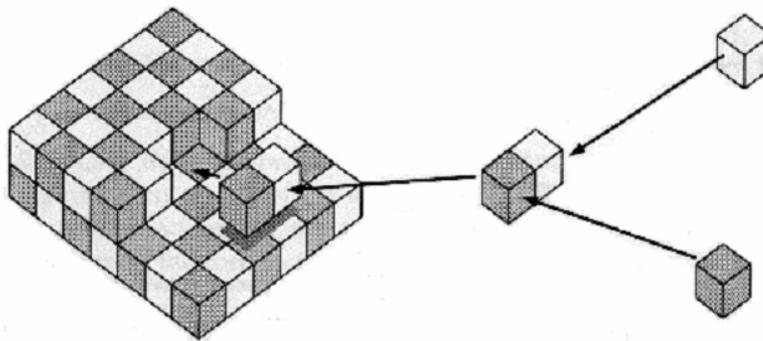


Figura 5: crecimiento cristalino IV: los iones disueltos forman un componente intermediario dentro del limite de la capa, el componente es adsorbido e incorporado dentro de la red cristalina.

Se puede considerar que el crecimiento cristalino ocurre a través de todos los mecanismos propuestos. La velocidad de crecimiento es limitada por la etapa más lenta. La velocidad de crecimiento cristalino puede por ejemplo ser controlada por difusión, si la velocidad de difusión es mucho menor que la velocidad de integración de la superficie⁽²⁶⁾.

1.5 La quitina y el quitosano.

La quitina (Qi) es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza después de la celulosa, y es el material de soporte de la estructura de los crustáceos, insectos, etc. La Quitina es un homopolímero lineal compuesto de cadenas formadas por unidades de 2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranosas unidas por enlaces glicosídicos $\beta(1\rightarrow4)$ ⁽³⁰⁾ Se caracteriza por ser un polisacárido prácticamente insoluble en todos los solventes orgánicos.

El derivado más importante de la Qi es el quitosano (Qo)⁽³¹⁾ (figura 6), polisacárido lineal constituido mayormente por unidades de $\beta(1,4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosas y parcialmente de $\beta(1,4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranosas unidas por enlaces glicosídicos $\beta(1\rightarrow4)$.

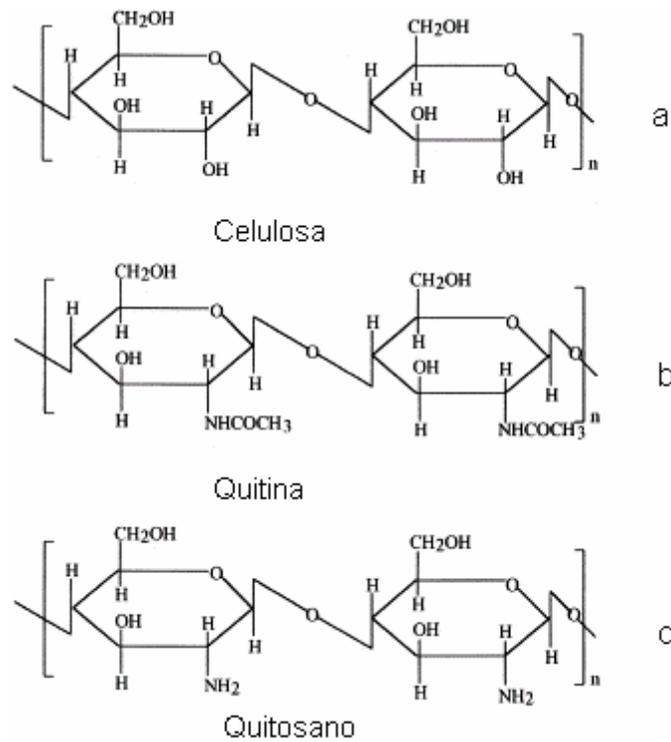
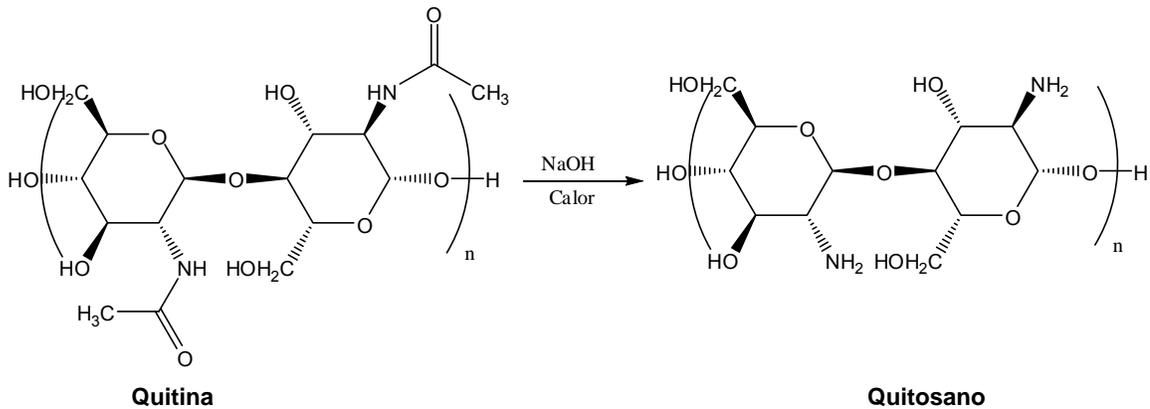


Figura 6: Estructura de la celulosa (a), quitina (b) y quitosano (c).

El quitosano se obtiene por la reacción de desacetilación de la quitina, transformando esta última a través de una eliminación del grupo N-acetilo para generar grupos aminos en C-2^(31,32). Este es un proceso difícil y requiere de reactivos enérgicos que degradan en mayor o menor medida las cadenas macromoleculares de la quitina. La reacción de desacetilación, la cual casi nunca es completa, se realiza generalmente haciendo reaccionar la quitina con hidróxido de sodio (NaOH) (Esquema 3).



Esquema 3: Reacción general de desacetilación de la quitina

La quitina y el quitosano son comercialmente interesantes debido al alto porcentaje de nitrógeno comparado con el de la celulosa. Sin embargo exhiben una limitación en su reactividad y procesabilidad, pero tiene excelentes propiedades tales como: biocompatibilidad, biodegradabilidad, no toxicidad, propiedades de adsorción y fungicida, etc. ⁽³³⁾

Recientemente, el quitosano ha atraído la atención de muchos investigadores como un potencial recurso de polisacárido y para encontrar nuevas aplicaciones debido a su abundancia. Aunque muchos esfuerzos han sido realizados para prepara derivados funcionales de quitosano por modificación química, muy pocos han logrado producir derivados solubles en solventes orgánicos y en algunos sistemas de solventes binarios. En general, los derivados de la quitina y el quitosano poseen mejor solubilidad en solventes orgánicos ⁽²²⁾ que los correspondientes biopolímeros sin modificar.

1.6 Hipótesis.

La síntesis de materiales híbridos órgano-inorgánicos producto de mineralización de carbonato de calcio por algunos organismos vivos es controlado por macromoléculas orgánicas. La presencia de biopolímeros es un requisito importante para la biomineralización de muchos materiales inorgánicos. En este contexto, el proceso de cristalización de carbonato de calcio *in vitro* y la estabilización de sus diferentes polimorfos dependen tanto del uso de un biopolímero como la matriz orgánica, como también las condiciones de mineralización tales como la concentración y tiempo de cristalización.

1.7 Objetivo general.

Preparación de mezclas de quitosano con polímeros sintéticos hidrosolubles tales como poliacrilamida o polivinilpirrolidona o sus respectivos monómeros y sus usos como matrices para el estudio de cristalización de carbonato de calcio.

1.8 Objetivos específicos.

- Estudiar la cristalización de CaCO_3 usando quitosano, poliacrilamida y/o polivinilpirrolidona como matrices.
- Estudiar la cristalización de CaCO_3 usando mezclas de quitosano con acrilamida y/o vinilpirrolidona como matrices.
- Estudiar la cristalización de CaCO_3 usando mezclas de quitosano con poliacrilamida y/o polivinilpirrolidona como matrices.
- Estudiar el efecto de tiempo y tipo de matriz sobre la morfología y polimorfismo de carbonato de calcio.
- Determinar la morfología de los cristales de carbonato de calcio a diferentes tiempos de mineralización mediante microscopía electrónica de barrido.
- Determinar el polimorfismo de los cristales de carbonato de calcio mediante análisis de difracción de rayos X.

2. MATERIALES Y MÉTODO.

2.1 Reactivos.

Quitosano Aldrich (P.M 350.000, grado de desacetilación 83.5%), acrilamida (AA) (97%, prosíntesis, Aldrich), poliacrilamida (PAA) (P.M 10000, sintetizada en laboratorio), vinilpirrolidona 98% Aldrich, polivinilpirrolidona (PVP) (P.M 120000 Dalton, Aldrich), ácido acético (para análisis, Merck), acetato de calcio y carbonato de amonio (para análisis, Merck).

2.2 Equipos e instrumentos.

- **Baño termostático:** Para las polimerizaciones se usó un baño termostático marca Gemmy modelo YCW-01.
- **Estufa de vacío:** El secado de las muestras a presión reducida se llevaron a cabo en un baño termostático marca Heraeus modelo D-6450.
- **Difracción de Rayos X (DRX):** Los difractogramas de los cristales obtenidos de la biomineralización se obtienen en un difractómetro de rayos X de Polvos Siemens modelo D5000 (40KV y 30 mA), usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) en un rango de $2\theta= 1-60^\circ$.
- **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB):** Las micrográficas SEM se obtuvieron en un equipo Tesla modelo BS 343A que opera a 15kV. Las muestras obtenidas de la cristalización fueron soportadas en monedas de cobre de 2.5cm de diámetro y recubiertas con una capa de oro usando una cámara Dispersora Edwards modelo S150.

2.3 Metodología.

2.3.1 Purificación del Quitosano (Qo).

Se disolvió Qo en ácido acético al 2%v/v y se agita por 24 horas para lograr su disolución. La solución se filtro con el fin de eliminar las impurezas o microgeles sin disolver. El quitosano se recuperó por precipitación mediante la adición de NH_4OH concentrado.

El Qo precipitado se lavó con abundante agua destilada repetidas veces hasta un $\text{pH} = 7$ recuperándose por centrifugación. Finalmente, el Qo purificado se seco al vacío a 25°C hasta peso constante.

2.3.2 Síntesis de poliacrilamida.

Se disolvió 2.4 g de acrilamida en 80 ml de ácido acético al 2% v/v ($3.3 \cdot 10^{-2}$ moles), se agregó 0.432 g de persulfato de potasio ($2 \cdot 10^{-2}$ moles), se mezcló y purgó con argón por 5 minutos y se dejó en un baño termorregulado a 60°C por 3 horas. Una vez concluido el tiempo de polimerización, se enfrió el producto obtenido y se reprecipitó en acetona. La poliacrilamida se seco al vacío a 40°C hasta peso constante.

2.3.3 Cristalización de CaCO_3 .

La cristalización de CaCO_3 se realizó utilizando soluciones de quitosano, poliacrilamida y/o polivinilpirrolidona como también soluciones de las mezclas de quitosano con poliacrilamida, polivinilpirrolidona y/o sus respectivos monómeros en ácido acético al 2% v/v que contenía 0.2 g de acetato de calcio. Los componentes de la mezcla en solución se homogenizaron mediante agitación magnética y se purgó con argón durante 5 minutos.

- **Estudio de cristalización de CaCO₃ usando como matriz quitosano, poliacrilamida y/o polivinilpirrolidona.**

Se preparó soluciones de quitosano, poliacrilamida y/o polivinilpirrolidona en ácido acético al 2%v/v con una concentración determinada, en donde a cada una de las soluciones se agregó una cantidad predeterminada de acetato de calcio (AcCa). La solución se mezclo mediante agitación magnética purgando simultáneamente con argón durante 5 minutos.

La cristalización de CaCO₃ fue estudiada usando PAAM, PVP y/o quitosano como matriz. Las cantidades de polímeros utilizados están dadas en la tabla 1.

Tabla 1: Composición de mezclas de polímeros, acetato de calcio y ácido acético 2%v/v utilizados como matriz para el estudio de la cristalización de CaCO₃.

Muestra	PAAM(g)	PVP(g)	AcCa (g)	Q_o (g)	CH₃COOH 2% (ml)
1	0.2		0.2		50
2		0.2	0.2		50
3			0.109	0.25	20

- **Estudio de cristalización de CaCO_3 usando como matriz mezclas de quitosano con acrilamida y/o vinilpirrolidona**

Se preparó una solución de quitosano con una determinada concentración en ácido acético al 2%v/v. Simultáneamente, se preparó una solución disolviendo una cantidad predeterminada de monómero y acetato de calcio en ácido acético al 2% v/v. Luego ambas soluciones se mezclaron mediante agitación purgando con argón durante 5 minutos.

La cristalización de CaCO_3 se estudió usando diferentes mezclas físicas, en que las cantidades de los componentes de las mezclas usadas se presentan en la tabla 2.

Tabla 2: Cantidades de quitosano y monómeros utilizados en la preparación de mezclas usadas como matriz para el estudio de cristalización de carbonato de calcio.

Muestra	AAM(g)	VP(g)	AcCa(g)	Q_o (g)	CH₃COOH 2% (ml)
4	0.1		0.2	0.5	50
5	0.2		0.2	0.5	50
6	0.3		0.2	0.5	50
7		0.2	0.2	0.5	50
8		0.3	0.2	0.5	50

- **Cristalización de CaCO₃ usando como matriz mezclas de quitosano con poliacrilamida y/o polivinilpirrolidona**

Se preparo una solución de quitosano con una determinada concentración en ácido acético al 2%v/v. Simultáneamente se preparo una solución disolviendo una cantidad predeterminada de poliacrilamida o polivinilpirrolidona y acetato de calcio en ácido acético al 2% v/v. Luego ambas soluciones se mezclaron mediante agitación y purgando con argón durante 5 minutos.

La cristalización de CaCO₃ se estudio usando diferentes mezclas físicas, en que las cantidades de los componentes de las mezclas usadas se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Cantidades de quitosano y de polímeros sintéticos utilizados en la preparación de mezclas usadas como matriz para el estudio de cristalización de carbonato de calcio.

Muestra	PAAM(g)	PVP(g)	AcCa (g)	Q_o (g)	CH₃COOH 2% (ml)
9	0.1		0.2	0.5	50
10	0.2		0.2	0.5	50
11	0.3		0.2	0.5	50
12		0.2	0.2	0.5	50
13		0.3	0.2	0.5	50

- **Método de cristalización**

La cristalización de CaCO_3 fue llevada a cabo usando el método de difusión lenta de CO_2 generado por la descomposición de carbonato de amonio (figura 7).

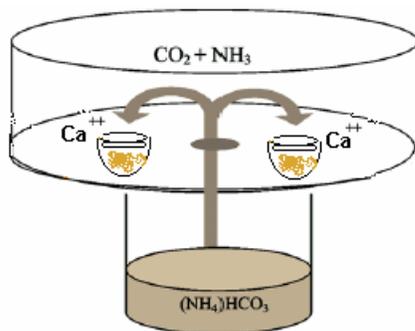
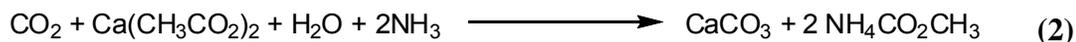


Figura 7. Reactor usado para el estudio de cristalización de carbonato calcio mediante el método de difusión lenta.

Las mezclas fueron colocadas en placas de Petri como se muestra en la figura 7 y dentro de un recipiente en el cual existe una atmósfera saturada de CO_2 proveniente de la descomposición del bicarbonato de amonio (ecuaciones 1 y 2).



La cristalización resulta de la difusión de dióxido de carbono en períodos de 2, 4, 8, 24 y 48 h a 20°C . Transcurrido el tiempo de cristalización, las muestras son retiradas de la desecadora para posteriormente secarlas bajo campana a temperatura ambiente y así obtener las películas mineralizadas para su caracterización mediante SEM y DRX.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proceso de cristalización comienza cuando los iones de Ca^{+2} y CO_3^{-2} se combinan para formar el carbonato de calcio amorfo, la forma más inestable⁽¹⁷⁾.

En esta memoria se estudió el efecto de los siguientes factores en el proceso de mineralización:

- composición de las mezclas de Qo con AAM y/o VP y PAAM y/o PVP.
- tiempo de exposición de las mezclas al CO_2 .

3.1 Estudio de cristalización de carbonato de calcio usando como matriz quitosano, poliacrilamida y/o polivinilpirrolidona.

Los componentes de las matrices usadas para el estudio de la cristalización de carbonato de calcio empleando quitosano, poliacrilamida o polivinilpirrolidona se presentan en la tabla 1.

El estudio de la cristalización de carbonato de calcio, usando como matriz el quitosano, poliacrilamida o polivinilpirrolidona, resultó en obtener calcita como único polimorfo de carbonato de calcio en función de tiempo de cristalización y con morfología cúbica para todas las matrices. La morfología de los cristales obtenidos después de 24 horas, para todas las matrices, se analizaron mediante microscópica óptica y los resultados se presentan en la figura 8. La morfología y el polimorfo obtenido corresponden a calcita con morfología cúbica, independiente del tiempo de cristalización.

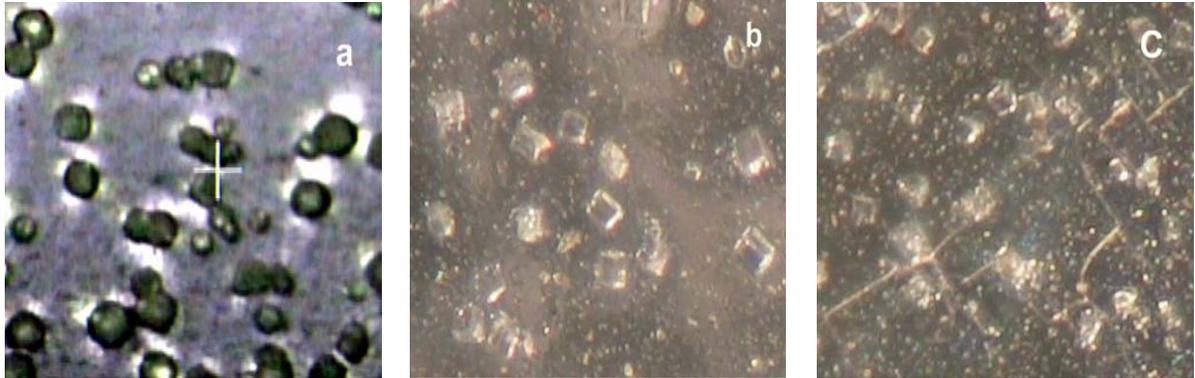


Figura 8. Microscopia óptica de cristales de CaCO_3 obtenidos usando como matriz a) quitosano, b) PAAM y c) PVP, a tiempos de cristalización de 24 horas.

La formación de calcita fue confirmado por análisis de difracción de rayos X de las muestras mineralizadas, donde se observa que el desarrollo de calcitas asociadas a otros tipos de plano como el (116) en $2\theta = 47.57$ y el plano (018) en $2\theta = 48.51$ es promovido en presencia de PVP (figura 9).

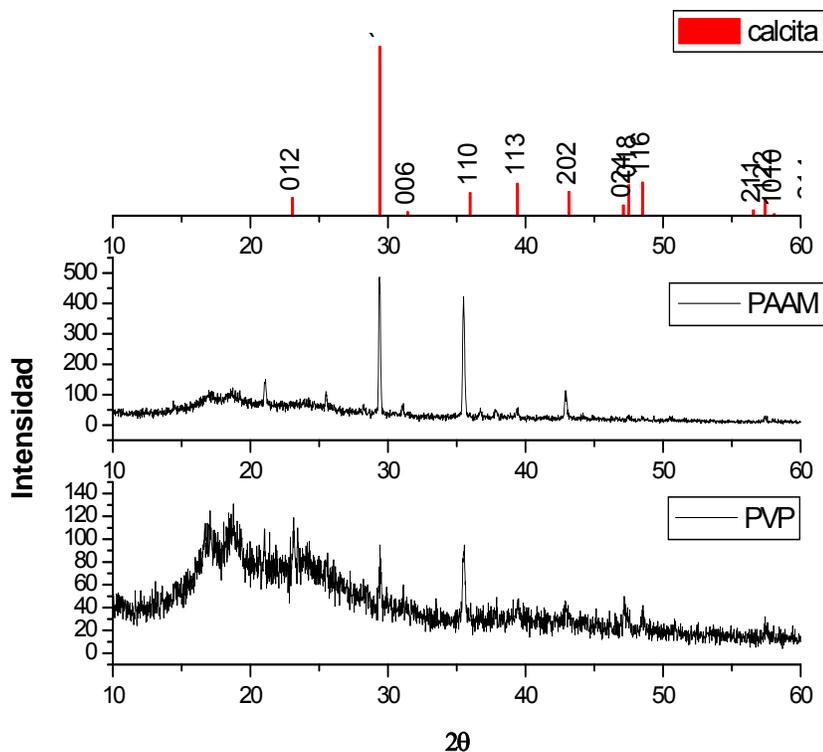


Figura 9. Difractogramas de cristales de CaCO_3 usando como matriz PAAM y/o PVP a tiempo de cristalización de 24 horas. (C = Calcita).

3.2 Estudio de cristalización de carbonato de calcio usando como matriz mezclas de quitosano con acrilamida y/o vinilpirrolidona.

Se estudió el efecto de la concentración de acrilamida (AAM) y/o vinilpirrolidona (VP) sobre la cristalización de carbonato de calcio variando la concentración de AAM y VP entre 0.2% p/v y 0.6% p/v, las cuales se analizaron mediante microscopía óptica, obteniendo como resultado calcitas como único polimorfo de carbonato de calcio en función de tiempo de cristalización y con morfología cúbica para todas las matrices y a todos los tiempos de cristalización, razón por la cual se decidió no hacer DRX y SEM.

3.3 Estudio de cristalización de carbonato de calcio usando como matriz mezclas de quitosano con poliacrilamida.

Se estudió el efecto de la concentración de poliacrilamida (PAAM) sobre la cristalización de carbonato de calcio variando la concentración de PAAM entre 0.2% p/v a 0.6% p/v.

La mezcla que contenía 0.2% p/v de PAAM (muestra 9) posee la siguiente composición:

- Poliacrilamida; 0.1 g
- Quitosano: 0.5 g
- Ácido acético (2%v/v): 50 ml
- Acetato de calcio: 0.2 g

Los resultados obtenidos de la caracterización por difracción de rayos X se presentan en la figura 10.

La difracción de rayos X (DRX) de los cristales de CaCO_3 obtenidos a distintos tiempos de cristalización, están expresados en la figura 10.

Se puede observar que la muestra mineralizada a 2 horas es posible distinguir una pequeña señal ubicado en $2\theta = 29.5^\circ$ asociado a polimorfo calcita.

A 4 horas de mineralización la DRX arroja una señal en $2\theta = 29.5^\circ$ característico al polimorfo de calcita, aunque también es posible observar una señal en $2\theta = 41.8^\circ$ que podría corresponder a aragonita orientadas en el plano (211).

La DRX de la muestra mineralizada a 6 horas muestra señales más definidas que a tiempos más cortos de cristalización en $2\theta = 29.5^\circ$ asociadas al polimorfo de calcitas,

además se observa la aparición de una señal en $2\theta = 41.8^\circ$ asociado al plano (122) de aragonita.

En la DRX de la muestra mineralizada a 24 horas se observa una señal en $2\theta = 29.5^\circ$ que nos indica la presencia de calcitas asociadas al plano (104), la desaparición de las señales de aragonitas y además la aparición de una nueva señal en $2\theta = 47.5^\circ$ que indica la presencia de calcitas asociadas al plano (108). Esto se puede explicar a que el polimorfo inestable de aragonita se transforma a su polimorfo estable de calcita.

En la DRX de la muestra mineralizada a 48 horas se observa el desarrollo de otras señales de calcitas asociadas a otros tipos de plano, identificando la presencia de una señal en $2\theta = 29.5^\circ$ que indica la presencia de calcita; una señal en $2\theta = 47.5^\circ$ con una intensidad mas pequeña que en la difracción de 24 hrs de cristalización asociadas a calcitas en el plano (108) y señales en, $2\theta = 39.5^\circ$ y $2\theta = 48.62^\circ$ que corresponden a calcitas asociadas al plano (113) y (116). Esto puede explicarse debido al mayor tiempo de mineralización.

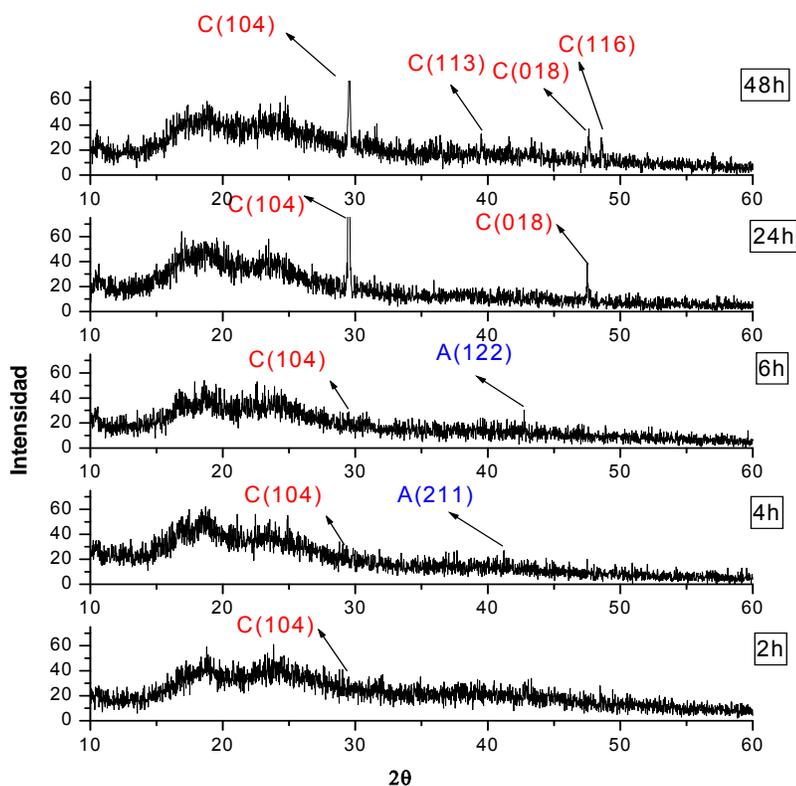


Figura 10. Difractogramas de cristales de CaCO₃ usando como matriz mezclas de quitosano y poliacrilamida 0.2%p/v a diferentes tiempos de cristalización. (C = Calcita, A = Aragonita).

Para confirmar los resultados obtenidos se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido (MEB), nos sirvió para identificar la morfología de los cristales de CaCO₃

En la muestra mineralizada por 2 horas (Figura 12a) se observa un desarrollo de cristales cuya morfología no está definida.

A 4 horas de mineralización (figura 12b) se observan las primeras aglomeraciones aisladas de tipo laminar, presentando un tipo de ordenamiento característico.

A 6 horas de mineralización (figura 12c) se observan aglomeraciones aisladas formadas por cristales de crecimiento laminar en forma más definidas que en los tiempos anteriores de cristalización.

A 24 horas de mineralización (figura 12d) este tipo de aglomeraciones cristalinas de tipo laminar se siguen ordenando adoptando una morfología más definida y con distinta orientación que a tiempos menores de exposición al CO₂.

A 48 horas de exposición (figura 12e) se observa las mismas aglomeraciones cristalinas de tipo laminar, pero su ordenamiento cristalino es distinto que a los tiempos de cristalización anteriores, además se observa la presencia de otro tipo de morfología cristalina (ovalada).

La morfología de tipo laminar se ve favorecida por la mezcla de quitosano con PAAM, debido a que los grupos que coordinan al ión Ca⁺² (grupo amido) se quelará solamente por una de las caras del grupo amido, esto puede evidenciarse al analizar los resultados obtenidos en las cristalizaciones en ausencia de mezclas, es decir, solo con quitosano, PAAM y/o PVP. En las cristalizaciones usando como matriz mezclas de quitosano con los monómeros AAM y/o VP solo se obtiene la presencia de calcitas cúbicas como único polimorfo cristalino, la que está regida por un control termodinámico (figura 11).

Hay que mencionar también que la formación de cristales con morfología laminar está regida por un control cinético debido a que el polimorfo y morfología cristalina más estable es la calcita cúbica formada a mayor tiempo de cristalización, pero antes de llegar a este tipo de polimorfo y morfología, hay la formación de fases metaestable o intermedia con una energía mayor que la fase cristalina final (figura 11)⁽³⁴⁾.

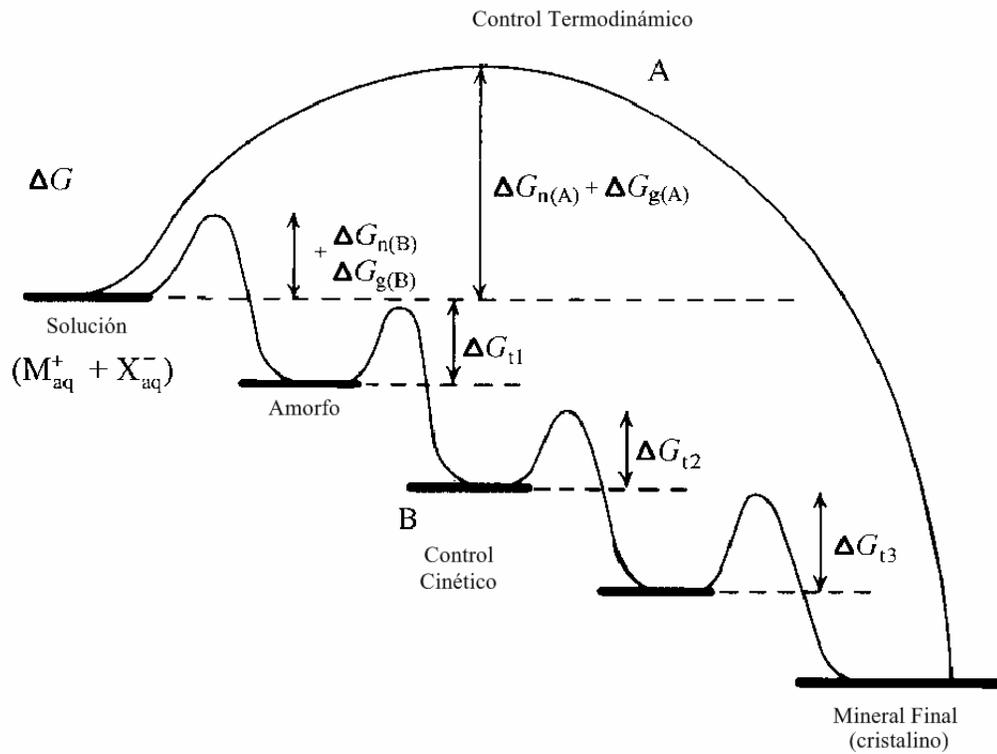
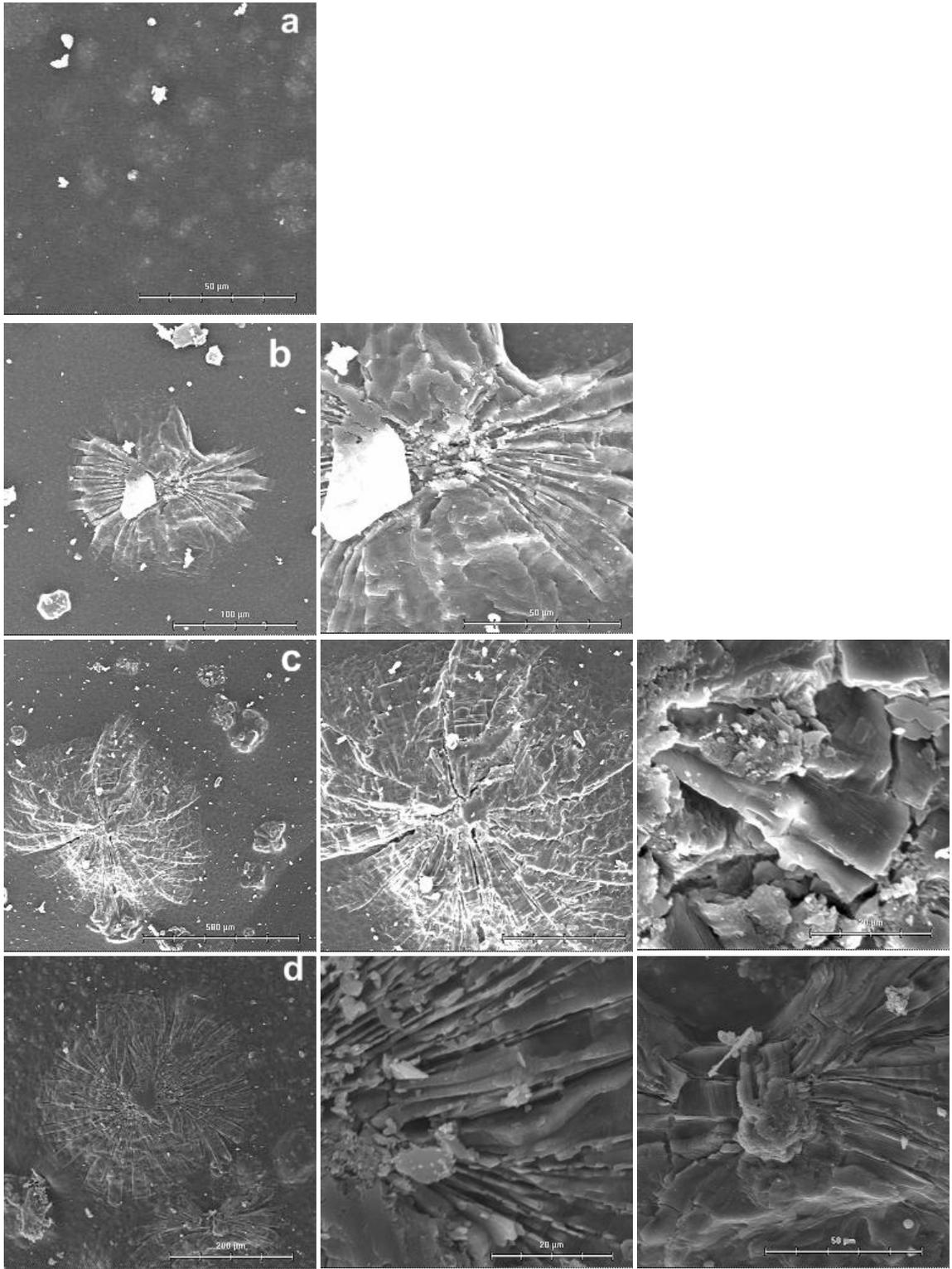


Figura 11. vía de cristalización bajo un control termodinámico y cinético a) si el sistema sigue un solo paso en la ruta de formación del cristal, b) depende de la energía libre de activación (ΔG) asociado con la nucleación (n), crecimiento (g), y fase de transformación (t), las fases amorfas son comunes bajo condiciones cinéticas



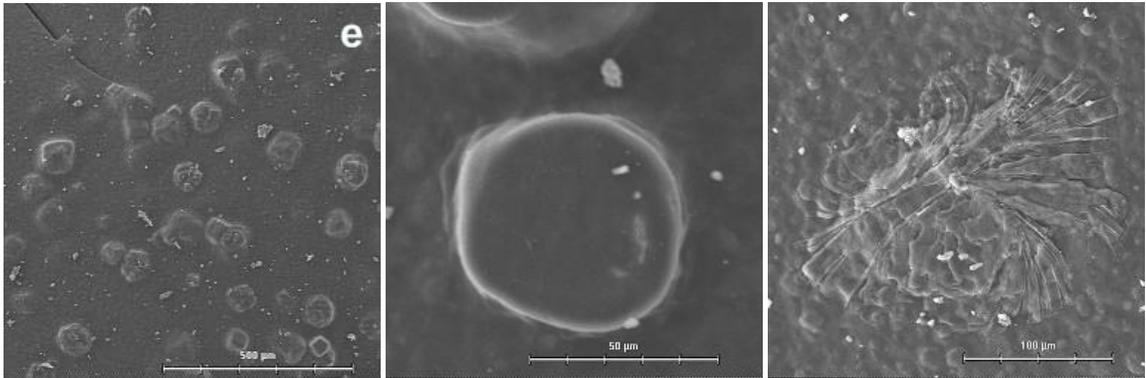


Figura 12. SEM de cristales de CaCO_3 , usando como matriz mezclas de quitosano y poliacrilamida 0.2%p/v a diferentes tiempos de cristalización: a) 2h, b) 4h, c) 6 h, d) 24h, e) 48 h.

La mezcla que contenía 0.4% p/v de PAAM (muestra 10) posee la siguiente composición:

- Poliacrilamida; 0.2 g
- Quitosano: 0.5 g
- Acido acético (2%v/v): 50 ml
- Acetato de calcio: 0.2 g

Los resultados obtenidos de la caracterización por difracción de rayos X se presentan en la figura 13.

A 2 horas de mineralización la DRX no arroja ninguna señal característica de algún polimorfo cristalino, situación similar ocurrida a 4 horas.

En la DRX de la muestra cristalizada 6 Horas se observa la aparición de una pequeña señal en $2\theta = 29,5^\circ$ que corresponde a calcita.

La DRX de la muestra mineralizada a 8 horas arroja una señal con mayor intensidad en $2\theta = 29,5^\circ$ asociada a calcitas, además de la aparición de una nueva señales en

$2\theta = 48,6^\circ$ de calcita asociadas al plano (116), lo que se puede explicar por el mayor tiempo de exposición a CO_2 .

La DRX a 24horas de mineralización arroja las mismas señales anteriormente observadas pero con una mayor definición.

En la DRX de la muestra cristalizada a 48 horas se observa que la intensidad de la señal en $2\theta = 29,5^\circ$ comienza a disminuir, apareciendo una nueva señal muy bien definida en $2\theta = 47.6^\circ$ la cual estaría asociada al plano (018) de calcita.

Ya se puede observar un comportamiento consistente de los cristales de CaCO_3 con respecto al tiempo de cristalización de las muestras.

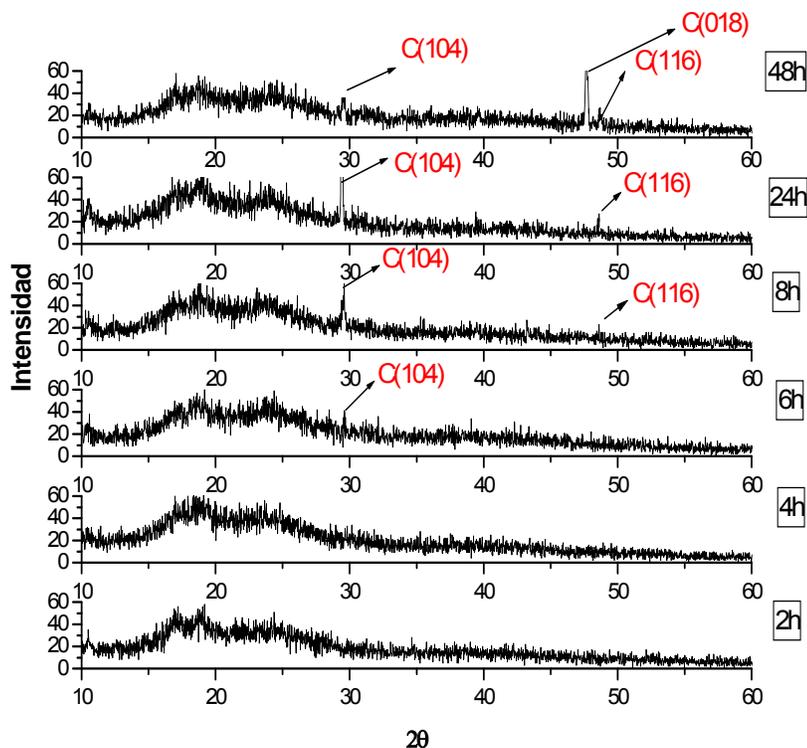


Figura 13. Difractogramas de cristales de CaCO₃ usando como matriz mezclas de quitosano y poliacrilamida 0.4%p/v a diferentes tiempos de cristalización. (C: Calcita).

Al igual que la muestra 9 la DRX fue confirmada a través de microscopia electrónica de barrido (MEB), donde los resultados se presentan en la figura 14.

A 2 horas de mineralización (figura 14a) se observa la aparición de los primeros aglomerados cristalinos sobre la superficie, situación similar ocurrida a 4 horas (figura 14b).

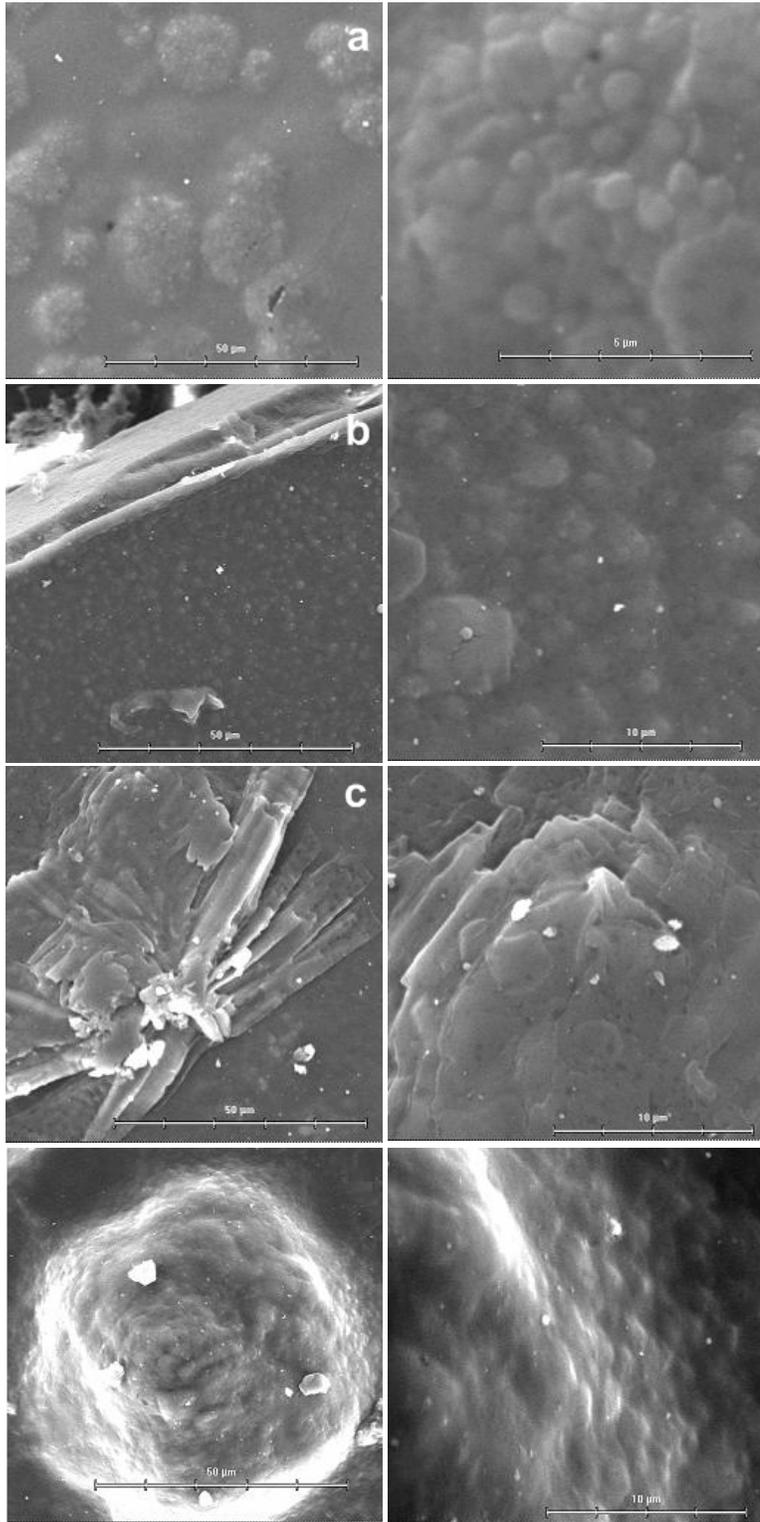
A 6 Horas de mineralización (figura 14c), se observan las primeras aglomeraciones cristalina de tipo laminar, además es posible poder observar algunos cristales de calcita que inicialmente empezaron a crecer en el seno de la matriz orgánica polimérica, que no son posible distinguirla claramente

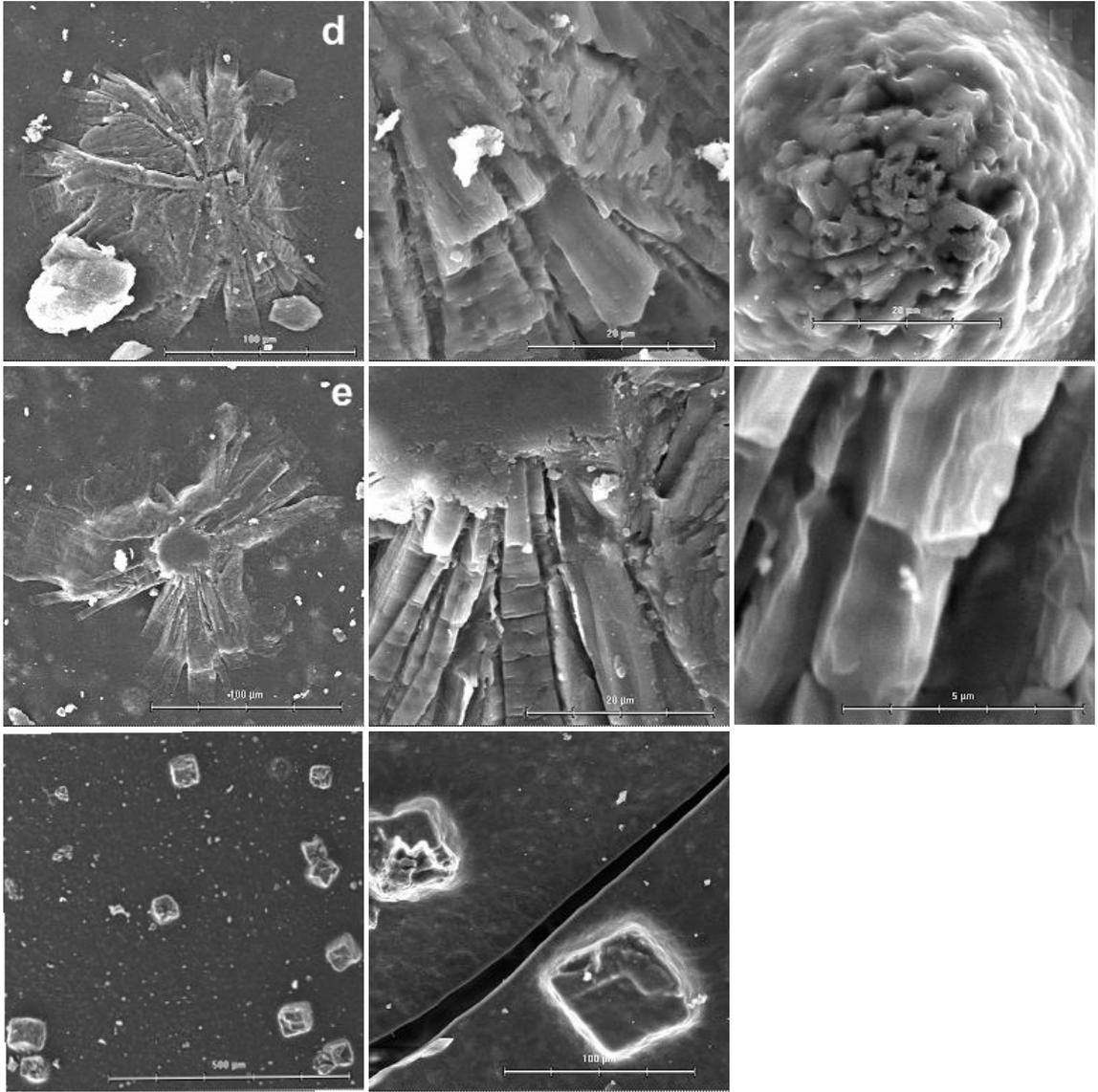
A 8 horas de mineralización (figura 14d) se observa que la definición y el ordenamiento de estas aglomeraciones cristalinas de tipo laminar se hace mucho mas notoria con respecto al tiempo anterior de mineralización, además se observa morfologías con crecimientos de tipo helicoidal donde se distingue las caras prismáticas de calcita.

A 24 horas de exposición (figura 14e) los cristales que van creciendo se observan muy bien definido con respecto al tiempo de mineralización anterior e incluso se puede distinguir capas de cristales de orden nanométrico y de geometría trapezoidal, también es posible observar la aparición de calcitas.

A 48 horas de exposición (figura 14f) encontramos el mismo tipo de crecimiento laminar, orientadas de forma distinta que los tiempos de exposición anteriores, donde aquí se observa que están muy bien ordenada y mucho mas definida.

Al igual que a concentraciones de 0.2%p/v de PAAM, a 0.4%p/v de PAAM se obtiene crecimiento cristalinos con morfología de tipo laminar con una mayor definición, lo que corrobora que la presencia y concentración de PAAM afecta a la forma del cristal; además se comprueba nuevamente que la formación de calcita cúbica se rige por un control termodinámico, porque a tiempos mayores de cristalización la fase cristalina final es calcita cúbica pasando por fases cristalinas laminares, es decir, fases amorfas que son comunes de un control cinético (figura 11).





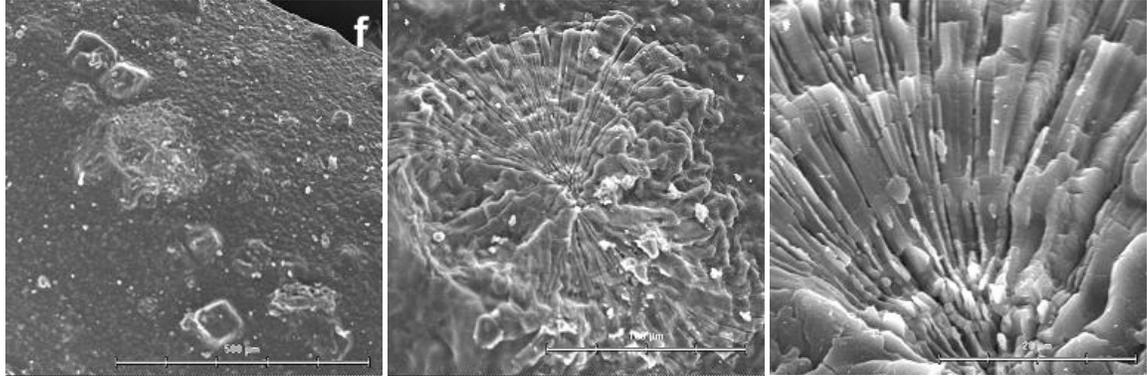


Figura 14. SEM de cristales de CaCO_3 , usando como matriz mezclas de quitosano y poliacrilamida 0.4%p/v a diferentes tiempos de cristalización: a) 2h, b) 4h, c;) 6 h, d) 8h, e) 24 h, f) 48 h

La mezcla con una concentración de 0.6% p/v de PAAM (muestra11) posee la siguiente composición:

- Poliacrilamida; 0.3 g
- Quitosano: 0.5 g
- Acido acético (2%v/v): 50 ml
- Acetato de calcio: 0.2 g

Los resultados de la DRX de la muestra 11 esta dada en la figura 15, donde se observa que entre 2 y 8 h de mineralización hay ausencia de señales características a algún polimorfo cristalino.

A 24 horas de exposición la DRX arroja señales en $2\theta = 29,5^\circ$ lo cual podemos inferir que este tipo de crecimiento cristalino esta constituidas por calcitas asociadas al plano (104), situación similar ocurrida a tiempo de 48 horas de mineralización.

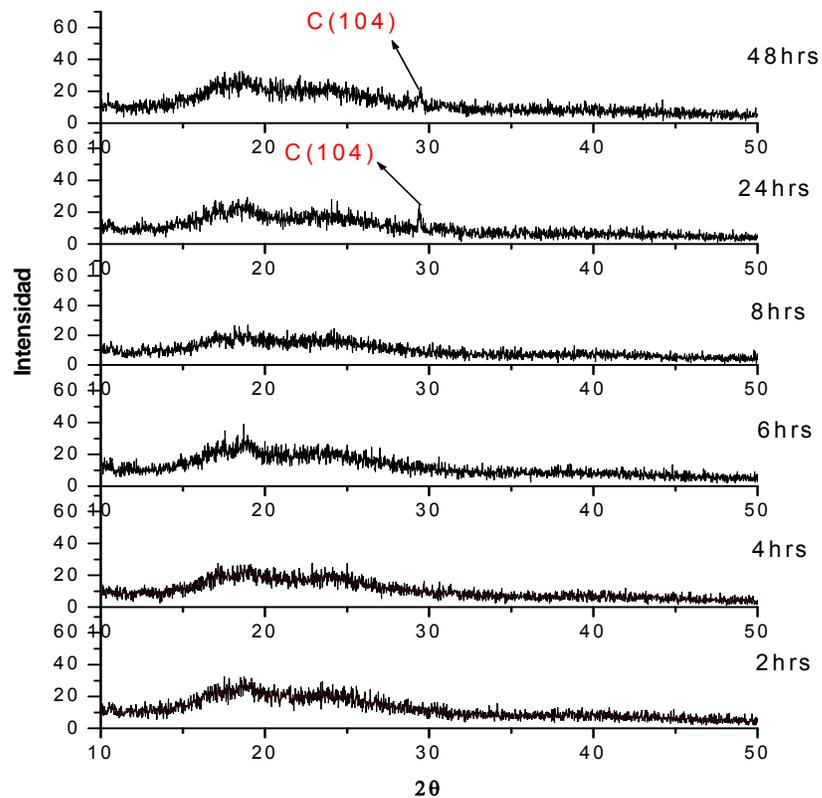


Figura 15. Difractogramas de cristales de CaCO₃ usando como matriz mezclas de quitosano y poliacrilamida 0.6%p/v a diferentes tiempos de cristalización. (C = Calcita).

Los resultados obtenidos en DRX fueron corroborados a través de SEM (figura 16).

A 2 horas de mineralización no es posible observar algún tipo de desarrollo cristalino (figura 16a).

A 4 horas de mineralización se desarrollan los primeros crecimientos cristalinos (figura 16b), lo que muestra concordancia con la ausencia de señales en su respectiva DRX.

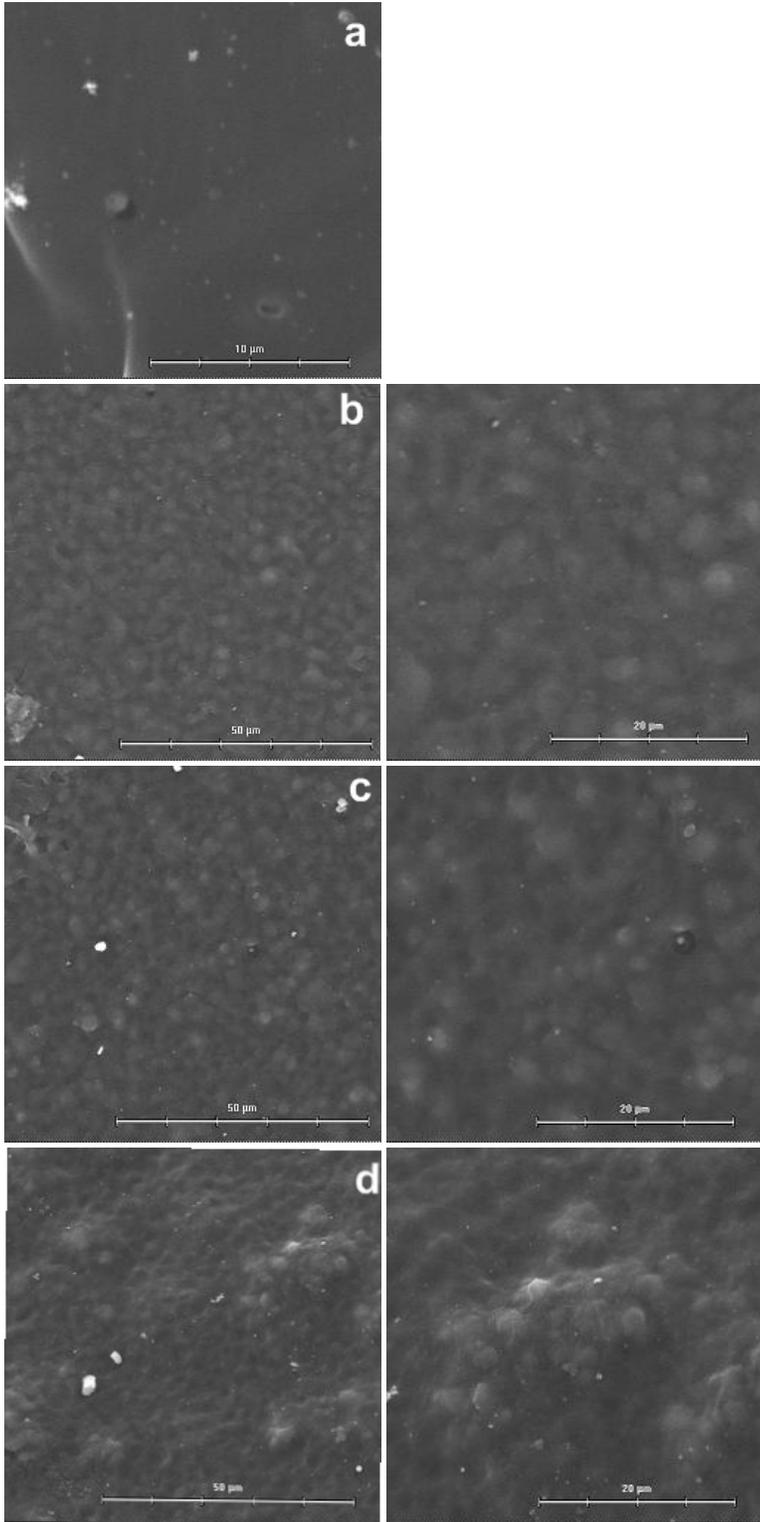
A 6 horas muestra características muy similares que a 4 horas figura (16c), tanto en microscopia electrónica de barrido (MEB) como el espectro de DRX.

A 8 horas la película muestra en algunas zonas aglomeraciones muy poco definidas (figura 16d), sin embargo en escasas zonas localizadas del film se destaca la existencias de cristales definidos con formas laminares.

A 24 horas de exposición (figura 16f) muestra que los crecimientos de tipo laminar se ordenan en forma distinta.

A 48 horas (figura 16g) muestra cristales de forma circular con superficie irregular.

A esta concentración se sigue observando el mismo fenómeno anterior, comprobando que el aumento de concentración de PAAM tiene efecto sobre la morfología cristalina, debido a que la PAAM del complejo formado con el ión Ca^{+2} disminuye la energía libre de reacción entre los iones Ca^{+2} y CO_3^{-2} favoreciendo así la formación de formas cristalinas amorfas, regidas por un control cinético. En cambio, los resultados obtenidos cuando la cristalización se realiza usando solo matrices poliméricas o mezclas de quitosano con los monómeros respectivos son calcitas cúbicas, lo que se explica por la ausencia de complejos capaces de disminuir la energía de activación, formando así calcitas cúbicas en un solo paso, rigiéndose por un control termodinámico (figura 11).



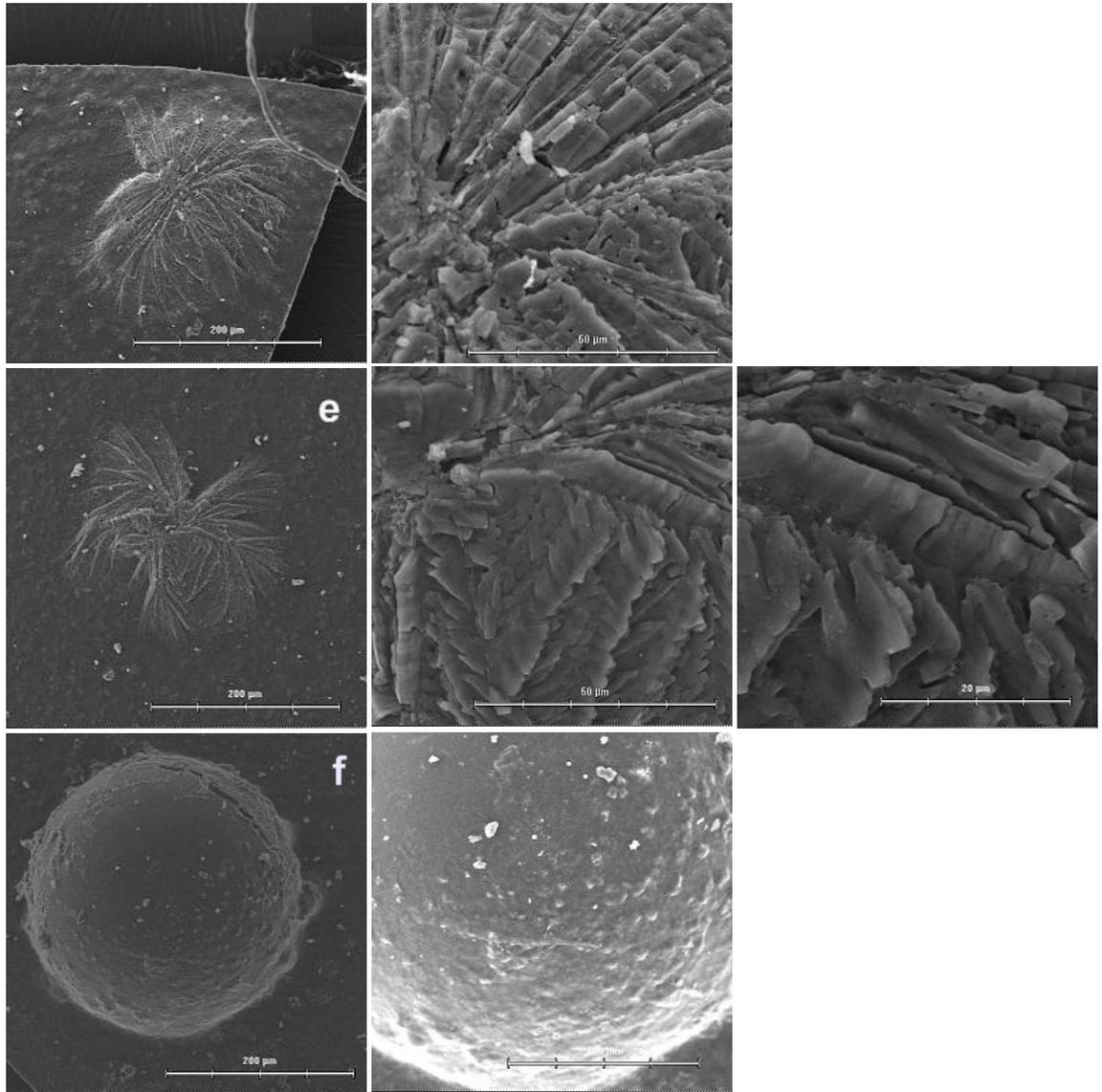


Figura 16. SEM de cristales de CaCO_3 , usando como matriz mezclas de quitosano y poliacrilamida 0.6%p/v a diferentes tiempos de cristalización: a) 2h, b) 4h, c) 6 h, d) 8h, e) 24 h, f) 48 h.

3.4 Cristalización de carbonato de calcio usando como matriz mezclas de quitosano con polivinilpirrolidona.

Se estudió el efecto de la concentración de polivinilpirrolidona (PVP) sobre la cristalización de carbonato de calcio variando la concentración de PVP entre 0.4% p/v a 0.6% p/v.

La mezcla que contenía 0.4% p/v de PVP (muestra 12) posee la siguiente composición:

- polivinilpirrolidona; 0.2 g
- Quitosano: 0.5 g
- Acido acético (2%v/v): 50 ml
- Acetato de calcio: 0.2 g

Los resultados obtenidos de la caracterización por difracción de rayos X se presentan en la (figura17).

A 2 y a 4 horas de mineralización no se observa ninguna señal característica a algún polimorfo cristalino.

A 6 horas de mineralización aparece la primera señal en $2\theta = 42.7^\circ$ que está relacionada con calcitas asociadas al plano (202).

A 8 horas de mineralización aparece una señal en $2\theta = 29.5^\circ$ de baja intensidad que nos indica la presencia de calcitas asociadas al plano (104).

A 24 horas de cristalización aparecen un alto incremento de señales situadas en $2\theta = 29.4^\circ$, $2\theta = 35.98^\circ$, $2\theta = 39.44^\circ$, $2\theta = 43.2^\circ$, $2\theta = 47.1^\circ$, $2\theta = 47.56^\circ$, $2\theta = 48.56^\circ$ las cuales corresponderían a calcitas asociadas al plano (104), (110), (113), (202), (018) y aragonitas del plano (041), (141), (132), (013).

A 48 horas de cristalización aparecen un alto incremento de señales situadas en $2\theta = 29.4^\circ$, $2\theta = 35.98^\circ$, $2\theta = 39.44^\circ$, $2\theta = 43.2^\circ$, $2\theta = 47.1^\circ$, $2\theta = 47.56^\circ$, $2\theta = 48.56^\circ$, las que corresponderían a calcitas asociadas al plano (104), (110), (113), (202), (018) y aragonitas del plano (041), (141), (132), (013), donde la aragonita orientada en el plano (141) también se encuentra muy desarrollada con respecto a la exposición de 24 horas.

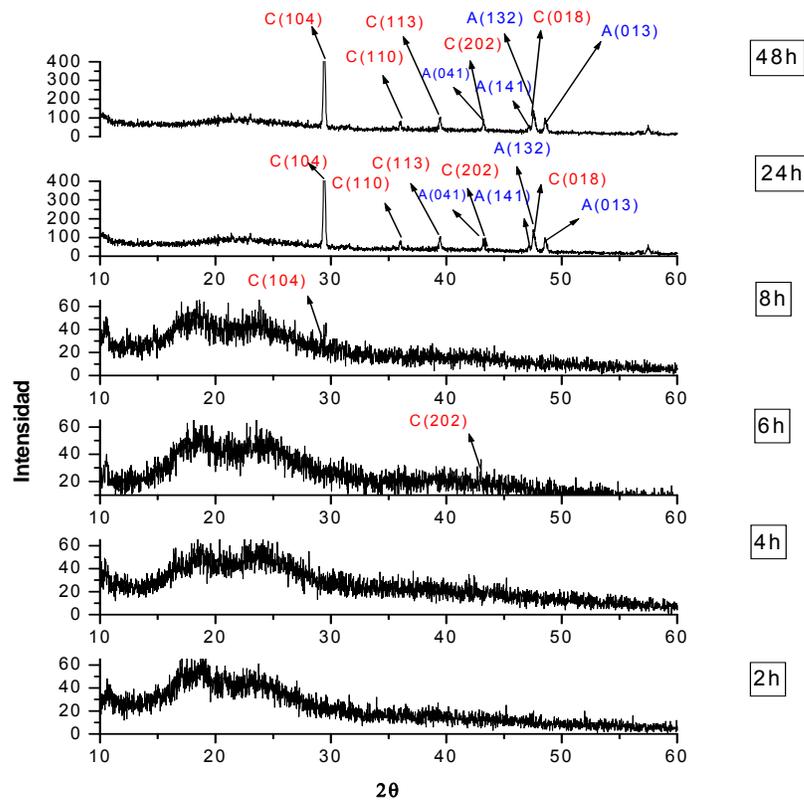


Figura 17. Difractogramas de cristales de CaCO_3 usando como matriz mezclas de quitosano y polivinilpirrolidona 0.4%p/v a diferentes tiempos de cristalización. (C = Calcita, A = Aragonita).

Los resultados obtenido por DRX fueron corroborado mediante análisis de microscopia electrónica de barrido (MEB) los que se representan en la (figura 18).

A 2 horas (figura 18a) se observan los primeros crecimientos cristalinos de morfología no definida, situación similar ocurre a 4 horas de exposición (figura 18b).

A 6 horas de exposición (figura 18c) el desarrollo cristalino se hace mucho mas notorio lo cual concuerda con el mayor tiempo de exposición de CO₂, no obstante estos son de morfología no definida.

A 8 horas (figura 18d) aunque no se ve un mayor aumento de desarrollo cristalino, se observa que comienzan a crecer sobre la superficie.

A 24 horas (figura 18e) se observa un desarrollo cristalino con forma definida (poligonal), que nos hace pensar en la presencia de calcitas, con superficie rugosa.

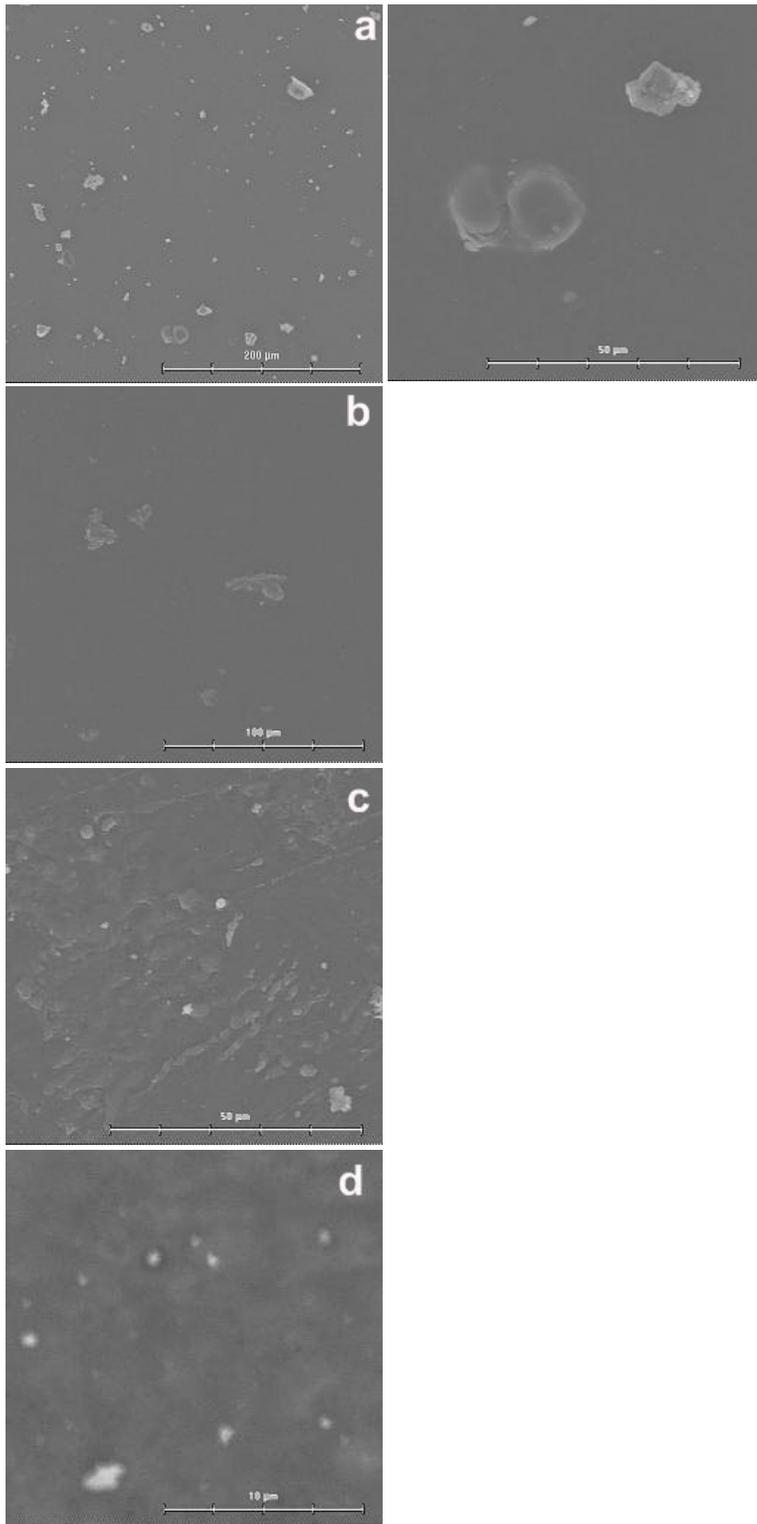
A 48 horas (figura 18g) se observa cristales circulares probablemente de calcita de superficie rugosa que inicialmente empezaron a crecer en el seno de la matriz orgánica polimérica la cual no es posible distinguirla claramente, en otra zona del film se observaron aglomeraciones de forma circular en donde el crecimiento son de unos sobre otros que llegado un momento estos nos soportan la presión que se ejerce dentro de ellos y comienzan a romperse, observándose que dentro de estas estaban constituidas cristales aciculares similares a los observados en el polimorfo aragonita.

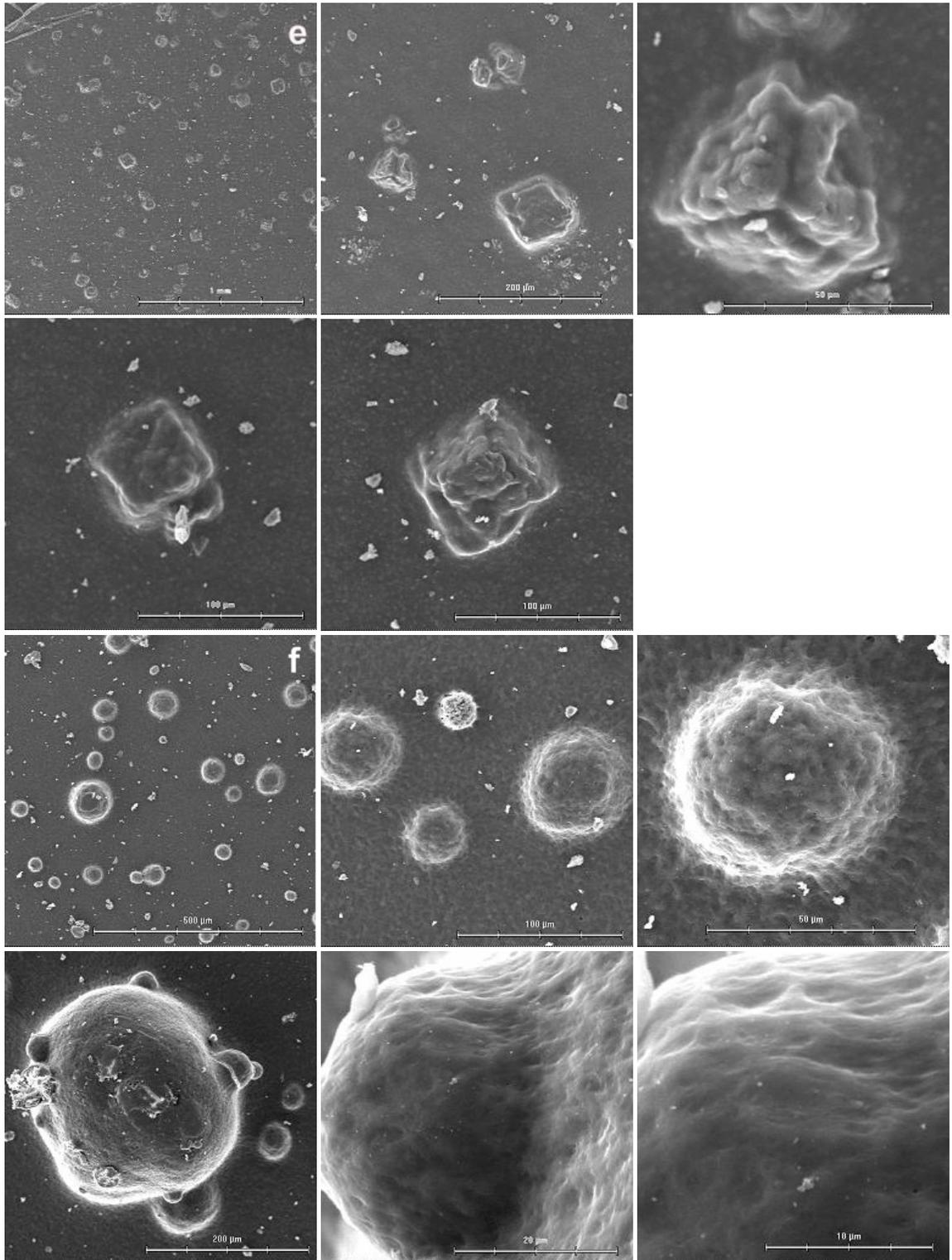
En otras zonas se observa que hay algunos crecimientos cristalinos que nacen en el seno de la matriz orgánica polimérica con un crecimiento del tipo helicoidal donde se distinguen las caras prismáticas de calcita, también muestra al parecer crecimientos cristalinos del tipo helicoidal pero menos definidos que la figura anterior.

El proceso de cristalización usando como matriz mezclas de quitosano con polivinilpirrolidona corrobora nuevamente que la estructura del polímero influye sobre la morfología cristalina debido a que en este caso la morfología no está bien definida, sólo se aprecia aglomeración de cristales de carbonato de calcio. Esto se debe probablemente a que el grupo amido que coordina con el ión Ca⁺² es rígido al formar parte de un anillo. Además es posible observar que este proceso de cristalización

también esta regido por un control cinético, debido a que antes de llegar al polimorfo estable de calcita cúbica, pasa por la formación de varios polimorfos metaestables, en donde una de ellas es la formación de esferas con superficies rugosas (figura 18). Esto implica que una alta concentración de iones Ca^{+2} y CO_2^{-2} inicialmente forma esferas con morfología amorfa, las cuáles tiene una tendencia de formar agregados cristalinos esféricos mas grandes y calcitas de superficie rugosa en coexistencia con calcitas de menor tamaño⁽¹⁷⁾.

Cabe mencionar que la formación de los distintos tipos de polimorfos esta regida por el tiempo de mineralización, debido a que a medida que este aumenta, hay estabilización del polimorfo aragonita y calcita cúbica siendo este último el polimorfo mas estable asociados a distintos planos de crecimiento.





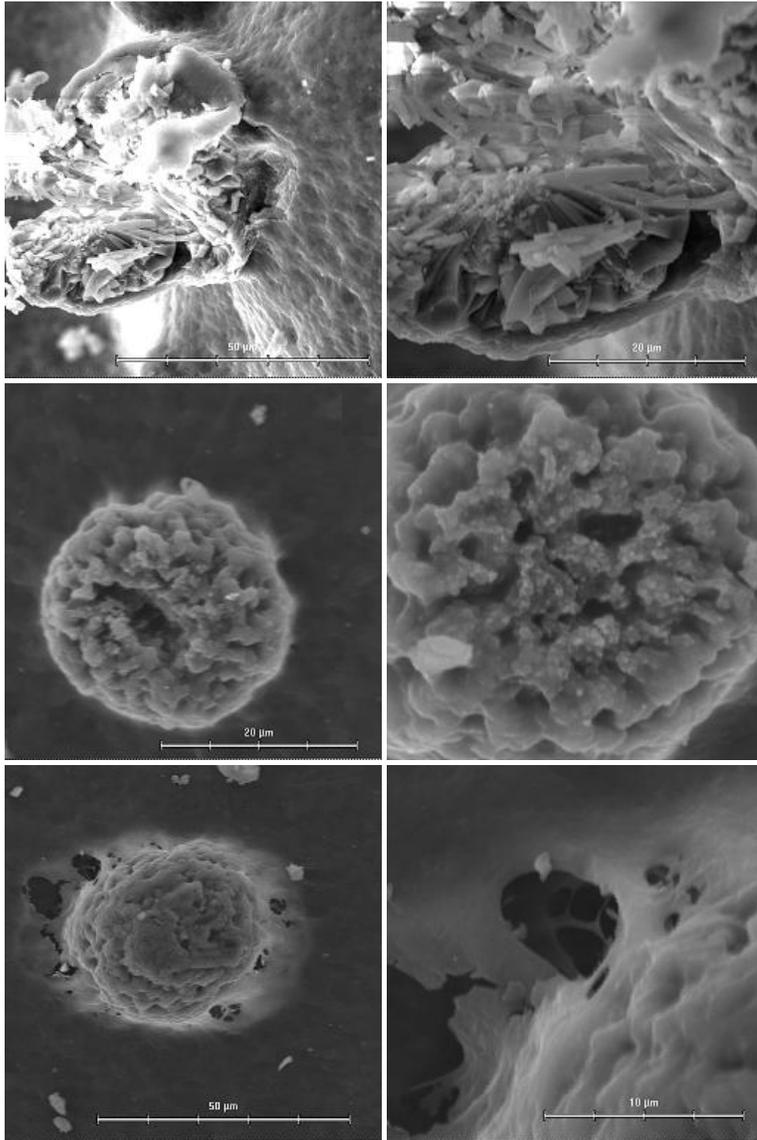


Figura 18. SEM de cristales de CaCO_3 , usando como matriz mezclas de quitosano y polivinilpirrolidona 0.4%p/v a diferentes tiempos de cristalización: a) 2h, b) 4h, c) 6 h, d) 8h, e) 24 h, f) 48h

La composición de la mezcla (muestra 13) usando como matriz mezclas de quitosano con polivinilpirrolidona al 0.6% para el estudio de cristalización de carbonato de calcio fue la siguiente:

- Polivinilpirrolidona; 0.3 g
- Quitosano: 0.5 g
- Acido acético (2%v/v): 50 ml
- Acetato de calcio: 0.2 g

Los resultados obtenidos de la caracterización por difracción de rayos X se presentan en la (figura 19).

A 6 horas de mineralización la DRX arroja ausencia de señales característica a algún polimorfo.

A 8 horas arroja una señal en $2\theta = 29.5^\circ$, de poca intensidad que indica el desarrollo de cristales de calcitas.

A 24 horas de mineralización la DRX arroja la presencia de señales en $2\theta = 29.5^\circ$, y $2\theta = 47.54^\circ$ correspondientes a calcitas asociadas al plano (104) y (018).

A 48 horas de mineralización la DRX arroja las mismas señales anteriores en $2\theta = 29.5^\circ$, $2\theta = 47.54^\circ$ correspondiente a calcitas asociadas al plano (104) y (018), además de una señal nueva en $2\theta = 31.4^\circ$, que estaría asociada a calcitas al plano (006).

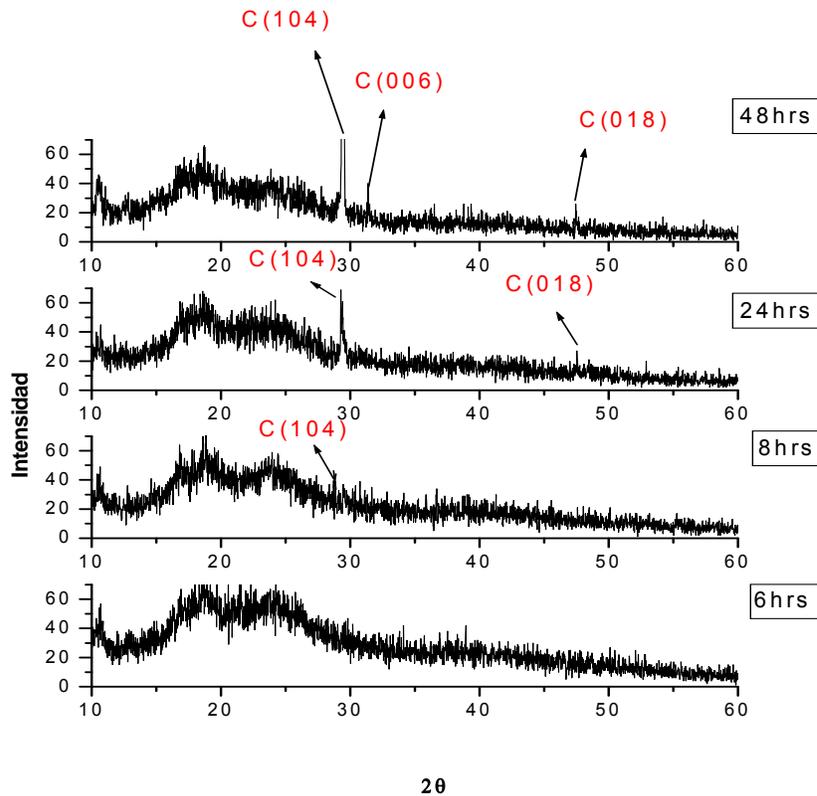


Figura 19: Difractogramas de cristales de CaCO₃ usando como matriz mezclas de quitosano y polivinilpirrolidona 0.6%p/v a diferentes tiempos de cristalización. (C = Calcita).

Como todo los análisis anteriormente hechos la DRX fue comprobada con SEM, dónde los resultados están dados en la (figura 20).

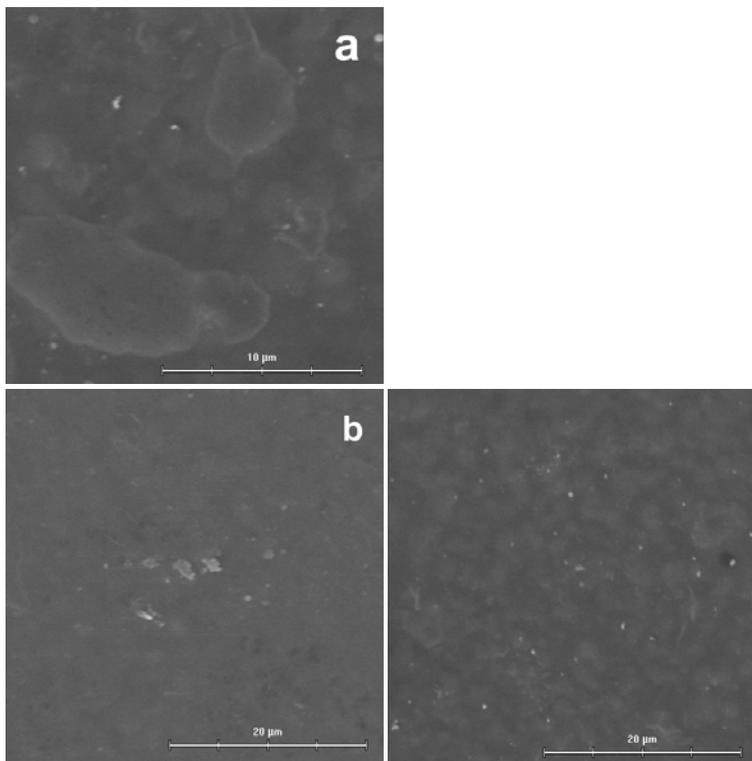
A 6 horas de exposición de CO₂ (figura 20a) se observan los primeros crecimientos cristalinos con morfología no definida en la superficie del film, mostrando una concordancia con la ausencia de señales en la DRX.

A 8 horas (figura 20b) el desarrollo cristalino dado en la superficie se hace mas notorio, sin embargo su morfología aun no es definida.

A 24 horas (figura 20c) se observa cristales de forma definida (cúbicas) con superficie rugosa.

A 48 horas (figura 20d) solo nos muestra que la superficie del film a mayor tiempo de CO₂ esta mucho mas desarrollada que en todos los casos anteriores, con la aparición de otras morfologías cristalinas.

A esta concentración se observa el mismo fenómeno anterior, donde al usar como matriz mezclas de quitosano con PVP, es evidente que rige el mismo tipo de morfología cristalina que el caso anterior, dando como resultado calcitas con superficie rugosas. La diferencia es que la mayor concentración de PVP tiene un efecto inhibitorio en la formación de otros tipos de polimorfos, debido a que en este caso no hay formación de polimorfo aragonita.



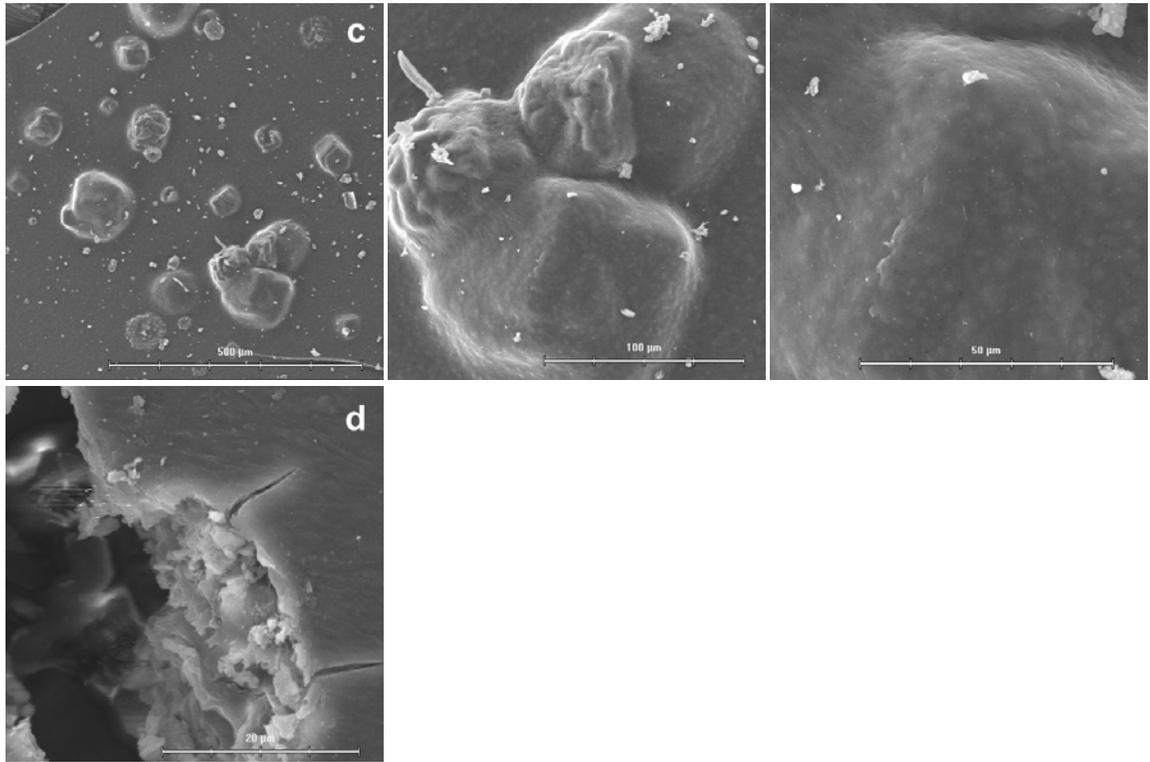


Figura 20. SEM de cristales de CaCO_3 , usando como matriz mezclas de quitosano y polivinilpirrolidona 0.6%p/v a diferentes tiempos de cristalización: a) 6h, b) 8h, c) 24 h, d) 48h.

Los resultados obtenidos en esta memoria se pueden resumir en la tabla 4.

Tabla 4. Polimorfos y morfologías de cristales de carbonato de calcio obtenidos usando como matriz diferentes mezclas.

Muestra	AAM (g)	VP (g)	PAAM (g)	PVP (g)	AcCa (g)	Q _o (g)	CH ₃ COOH 2% v/v (ml)	Polimorfo	Morfología
1			0.2		0.2		50	Calcita	cúbica
2				0.2	0.2		50	calcita	cúbica
3					0.109	0.25	20	calcita	cúbica
4	0.1				0.2	0.5	50	Calcita	cúbica
5	0.2				0.2	0.5	50	calcita	cúbica
6	0.3				0.2	0.5	50	calcita	cúbica
7		0.2			0.2	0.5	50	Calcita	cúbica
8		0.3			0.2	0.5	50	calcita	cúbica
9			0.1gr		0.2	0.2gr	50	calcita	Laminar
10			0.2gr		0.2	0.2gr	50	calcita	laminar
11			0.3gr		0.2	0.2gr	50	calcita	laminar
12				0.2gr	0.2	0.2gr	50	Calcita/aragonita	aglomerados
13				0.3gr	0.2	0.2gr	50	calcita	aglomerados

4. CONCLUSIONES

- El estudio de cristalización de carbonato de calcio, utilizando como matriz quitosano, PAAM y/o PVP, demostró que se obtiene como resultados polimorfos de calcitas con morfología cúbica.
- Al hacer el estudio de cristalización de carbonato de calcio, utilizando como matriz mezclas de quitosano con monómeros de AAM y/o VP, se obtiene como resultado la formación de calcitas cúbicas.
- El estudio de cristalización de carbonato de calcio, utilizando como matriz mezclas de quitosano con PAAM se obtienen cristales con ordenamiento de tipo laminar.
- La concentración de PAAM afectó la morfología cristalina del carbonato de calcio. Asimismo, se observó que el tipo de polimorfo de carbonato de calcio depende del tiempo de mineralización.
- El estudio de cristalización de carbonato de calcio, usando como matriz mezclas de quitosano con PVP, resultó en obtener cristales de calcita en forma de aglomerados.
- A medida que aumenta la concentración de PVP en mezclas con el Qo, se produce un efecto inhibitorio en la formación de aragonita que es uno de los polimorfos metaestables de carbonato de calcio.
- El estudio de cristalización utilizando como matriz quitosano, PAAM y/o PVP y utilizando como matriz mezclas de quitosano con monómeros de AAM y/o VP esta regido por un control termodinámico.
- El estudio de cristalización utilizando como matriz mezclas de quitosano con PAAM y/o PVP esta regido por un control cinético.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Qiu Yu, Huang-Dong Ou, Rui-Qi. J Cryst Growth. 286 (2006) 178-183
- (2) E. Matijevic, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 1 (1996) 176
- (3) S. Mann, G.A. Ozin, Nature 382 (1996) 313.
- (4) Yan Pan, Xu Zhao, Ye Sheng, Chengyu Wang, Yanhui Deng, Xiaokun Ma, Ying Liu, Zichen Wang. Colloid and surf A 297 (2007) 198-202
- (5) Kensuke Naka, Shu-Chen Huang, and Yoshiki Chujo. Langmuir 22 (2006) 7760-7767
- (6) Takashi Kato, Takuo Suzuki, Takahiro Amamiya, Taku Irie, Makoto Komiyama. Supramolecular sci 5 (1998) 411-415
- (7) Chengyu Wang, Xu Zhao, Zingzhe Zhao, Yanhua Liu, Ye Sheng, Zichen Wang. Applied Surf Sci 253 (2007) 4768-4772
- (8) Addadi, L.; Weiner, S. Nature 1997, 389, 912.
- (9) Smith, B. L. Nature 1999, 399, 761.
- (10) Mann, S.; Ozin, G. A. Nature 1996, 382, 313.
- (11) Andronico Neira Carrillo, Mehrdad Yazdani Pedram, Jaime Retuert, Mario Diaz Dosque, Sebastien Gillois, Jose L Arias. J Colloid and Interf Sci 286 (2005) 134-141

- (12) Olaf Grassmann, Peer Lobmann. *Biomaterials* 25 (2004) 277-282
- (13) H. Colfen, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 8 (2003) 23
- (14) S.H. Yu, H. Colfen, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2124 and references therein.
- (15) L.M. Qi, J. Li, J.M. Ma, *Adv. Mater.* 14 (2002) 300.
- (16) Simon R. Payne, Mary Heppenstall-Butler, Michael F. *Cryst Growth* 7 (2007) 1262-1276
- (17) Hao Wei, Qiang Shen, Yin Zhao, Du-Jin Wang, Duan-Fu Xu. *J Cryst Growth* 250 (2003) 516-524
- (18) H. Elfil, H. Roques, *Desalination* 137 (2001) 177.
- (19) Paul Calvert, Peter Rieke. *Chem Mater* 8 (1996) 1715-1727
- (20) Hiroaki Wakayama, Simon R. Hall, Youshaiki Fukushima, Stephen Mann. *Ind Eng. Chem* 45 (2006) 3332-3334
- (21) Norio Wada, Seiichi Suda, Kiyoshi Kanamura, Takao Umegaki. *J Colloid and surf* 279 (2004) 167-174
- (22) Colfen, H.; Qi, L. *Chem.sEur. J.* 2001, 7, 106.

- (23) Ueyama, N.; Hosoi, T.; Yamada, Y.; Doi, M.; Okamura, T.; Nakamura, A. *Macromolecules* 1998, 31, 7119.
- (24) Manoli, F.; Dalas, E. *J. Cryst. Growth* 2001, 222, 293.
- (25) Kato, T.; Suzuki, T.; Amamiya, T.; Irie, T.; Komiyama, M.; Yui, H. *Supramol. Sci.* 1998, 5, 411.
- (26) Crystallization mullin 2001 oxford
- (27) D. H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, London, 1988.
- (28) O. Sohnel and J. Garside, *Precipitation*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
- (29) An-Wu Xu, Yurong Ma and Helmut Colfen, *Journal of Materials Chemistry* (2007), 17, 415–449
- (30) Majeti N.V.Ravi Kumar. *Reactive and Functional Polymers* 46 (2000) 1-27
- (31) Dal Kyoung Youn, Hong Kyoon No, Witoon Prinyawiwatkul. *GGCarbohydrate Polymers* 69 (2007) 707-712.

(32) P.C. Srinivasaa, M.N. Rameshb, R.N. Tharanathana, Food Hydrocolloids 21 (2007) 1113–1122

(33) Tharanathan, R. N., & Kittur, F. S. Critical Review in Food Science and Nutrition (2003), 43, 61–87.

(34) S. Mann and H. Colfen, Angew. Chem. Int. Ed. (2003), 42, 2350 – 2365