

Obtención de carbonato de calcio de alta pureza (CaCO_3) utilizando materia prima comercial de bajo costo (Cal).

Alfredo Rodríguez López^a, Anahí Esquivias-Fierro^a, Edén Rodríguez-Amaral^a, María Lara Banda^a, Leonardo Chávez-Guerrero^{a*}

^aUniversidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Ave. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, San Nicolas de los Garza, Nuevo León, C.P. 66455. México.

*Email: leonardo.chavezgr@uanl.edu.mx

Recibido: 05 de Enero de 2024, **Aceptado:** 01 de Marzo de 2024

Resumen

Este estudio investiga la síntesis de carbonato de calcio, lo que da como resultado dos productos con distintas cantidades y purezas. El análisis de difracción de rayos X (DRX) confirma que ambos productos consisten predominantemente en calcita, con picos característicos observados a 29,5°, 36°, 39,5°, 43°, 47,5°, 48,5°, 56,5° y 57,5°. Además, la presencia de vaterita está indicada por picos a 24,9°, 27° y 32,7°, particularmente en la muestra depositada en el fondo. La microscopía electrónica de barrido (SEM) junto con la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) revela diferencias morfológicas significativas y niveles de impurezas variables entre las muestras. El carbonato de calcio flotado exhibe una mayor pureza, mientras que la muestra del fondo retiene impurezas como magnesio, silicio y aluminio. El crecimiento de los cristales durante la síntesis sigue un patrón concéntrico con diversas morfologías, incluidas estructuras en forma de flor y de aguja, características de la calcita. La presencia de carbonato de calcio amorfo (ACC) en condiciones de sobresaturación se corrobora con la formación de escamas irregulares. Esta técnica demuestra ser sencilla y amigable con el medio ambiente ya que se aleja de la síntesis tradicional del carbonato de calcio, dejando de lado las sales residuales provenientes de la síntesis tradicional.

Palabras clave: carbonato de calcio flotado, óxido de calcio, química verde.

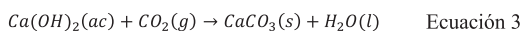
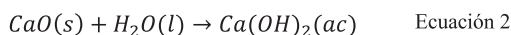
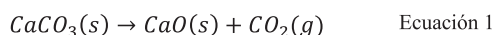
Abstract

This study investigates the synthesis of calcium carbonate, resulting in two products with varying quantities and purities. X-ray diffraction (XRD) analysis confirms that both products predominantly consist of calcite, with characteristic peaks observed at 29.5°, 36°, 39.5°, 43°, 47.5°, 48.5°, 56.5°, and 57.5°. Additionally, the presence of vaterite is indicated by peaks at 24.9°, 27°, and 32.7°, particularly in the sample deposited at the bottom. Scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) reveals significant morphological differences and varying impurity levels between the samples. The floated calcium carbonate exhibits higher purity, while the bottom sample retains impurities such as magnesium, silicon, and aluminum. Crystal growth during synthesis follows a concentric pattern with diverse morphologies, including flower-like and needle-like structures, characteristic of calcite. The presence of amorphous calcium carbonate (ACC) under supersaturation conditions is corroborated by the formation of irregular flakes. This technique proves to be simple and environmentally friendly as it moves away from the traditional synthesis of calcium carbonate, leaving aside the residual salts from traditional synthesis.

Keywords: Floated calcium carbonate, calcium oxide, green chemistry.

Introducción

El carbonato de calcio (CaCO₃) es un mineral usado frecuentemente como material de relleno en papel, recubrimientos y plásticos [1] [2] [3]. El carbonato de calcio en su forma natural (piedra caliza) se tritura para reducir el tamaño de partícula; mientras que, el carbonato de calcio sintético se obtiene por carbonatación de lechada de cal (suspensión acuosa de hidróxido de calcio) [4]. El CaCO₃ se sintetiza comercialmente en un proceso de tres etapas [5]. En la primera etapa, carbonato de calcio molido se calcina para producir cal viva (óxido de calcio) desprendiéndose del dióxido de carbono, como se presenta en la Ecuación 1. Posteriormente, la cal viva se hidrata para producir lechada de cal (Ecuación 2). Finalmente, la lechada de cal se carbonata para producir carbonato de calcio (Ecuación 3)



Al material obtenido por este proceso se le denomina carbonato de calcio precipitado. El CaCO₃ se presenta comúnmente en tres formas cristalinas: calcita, vaterita y aragonita. Las condiciones de carbonatación de la cal pueden producir alguna de estas formas cristalinas en función de las variables [6]. El control de las condiciones de reacción, como la concentración de CO₂, la temperatura y el pH, permite la síntesis de CaCO₃ con propiedades específicas, adecuándolas para ciertas aplicaciones. La calidad y pureza del CaCO₃ producido pueden variar según las materias primas utilizadas y los métodos de síntesis aplicados. Por tanto, la obtención de carbonato de calcio precipitado por carbonatación (inyección de CO₂) de cal requiere materias primas de alta calidad, puesto que no existe una técnica eficiente para eliminar las impurezas durante o al final de proceso [7].

Se puede decir que es deseable sintetizar carbonato de calcio de alta pureza a partir de materias primas de bajo costo (cal comercial), por un método simple, amigable

con el medioambiente, realizado a temperatura ambiente y presión atmosférica, evitando el uso de sustancias auxiliares o catalizadores [8] [9]. Este estudio se centra en la síntesis de CaCO₃ a partir de cal comercial, evaluando las fases resultantes y las posibles impurezas presentes en los productos obtenidos. Se emplean técnicas avanzadas de caracterización, como la microscopía electrónica de barrido (MEB) y la espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS), para analizar la composición y la estructura de las muestras producidas.

Parte experimental

La cal viva se obtuvo al calcinar 20 g de cal comercial (cal apagada) en un crisol dentro de una mufla, siguiendo tres etapas: (i) elevación de la temperatura desde 25 °C hasta 950 °C con una rampa de 10 °C/min, (ii) al llegar a 950 °C se mantuvo la temperatura durante 300 min, y (iii) enfriamiento desde 950 °C hasta 25 °C con una rampa de 5 °C/min [10]. Una vez obtenida la cal viva, en un vaso de precipitado se añadió lentamente 4 g de esta a 200 mL de agua desionizada dentro de un baño ultrasónico durante 1 min. Después, en un recipiente de plástico (8.5 × 14 × 1 pulgadas) con 500 mL de agua desionizada se vertió la suspensión obtenida y se dejó reposar sin movimiento durante 24 h. Esta fase permite la deposición del precipitado en el fondo del recipiente y la formación de una película de carbonato de calcio en la superficie del líquido. Finalmente, la película se recuperó de la superficie y se secó en un horno a 40 °C durante 2 h para su posterior análisis.

El análisis de la composición y obtención de imágenes se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca FEI NOVA NANOSEM 200 con un sistema de microanálisis de rayos X dispersivo en energía (EDS); potencia de aceleración de 5-10 kV, a una distancia de trabajo de por lo menos 5 mm. Las muestras se prepararon depositando los materiales sobre una oblea de silicio y secándolos a 40 °C durante 24 horas. Posteriormente, las muestras se recubrieron con

horas. Posteriormente, las muestras se recubrieron con una capa de oro durante 25 segundos utilizando un equipo Quorum modelo Q150R. Las mediciones de difracción de rayos X se llevaron a cabo utilizando un difractómetro de rayos X marca D8 Advance Bruker. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente en el rango de $2\theta = 10^\circ$ a 60° , utilizando radiación Cu K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Los espectros de Micro Raman se recogieron a temperatura ambiente utilizando un microscopio Thermo Scientific XDR Raman con excitación láser de 532 nm. La muestra se preparó triturando la película hasta obtener polvo. Este polvo se depositó en un portaobjetos de vidrio y se secó a 40°C durante 2 h. Los datos espectrales se acumularon hasta 30 veces con un tiempo de exposición láser de 30s.

Resultados y discusión.

Una vez finalizada la síntesis de carbonato de calcio, se obtuvieron dos productos en diferentes cantidades y grados de pureza. En la Figura 1 se observa que la cal comercial, que teóricamente debería consistir exclusivamente en óxido de calcio (CaO), es en realidad una mezcla de cal viva (CaO) y cal apagada (Ca(OH)₂), debido a la naturaleza altamente higroscópica del material. Basados en los resultados de DRX se puede observar que ambos productos están formados por carbonato de calcio, mostrando sus picos característicos de la calcita en 29.5° , 36° , 39.5° , 43° , 47.5° , 48.5° , 56.5° y 57.5° según la tarjeta R050130. Sin embargo, en ambas muestras se observan picos en 24.9° , 27° y 32.7° indicando la presencia de vaterita. Siendo que en la muestra del fondo están presentes con mayor intensidad.

Se pudo corroborar que en ambas muestras el compuesto principal es carbonato de calcio y que las impurezas presentes no afectan significativamente la muestra analizada (Figura 2), ya que presentan picos en las mismas posiciones y muestran intensidades similares. Por lo tanto, no es posible identificar impurezas en la muestra depositada en el fondo, donde se esperaría la mayor concentración de elementos ajenos a la calcita pura. Sin embargo, es necesario concentración de elementos ajenos a la calcita pura. Sin

considerar la gran heterogeneidad de la muestra recogida del fondo del recipiente.

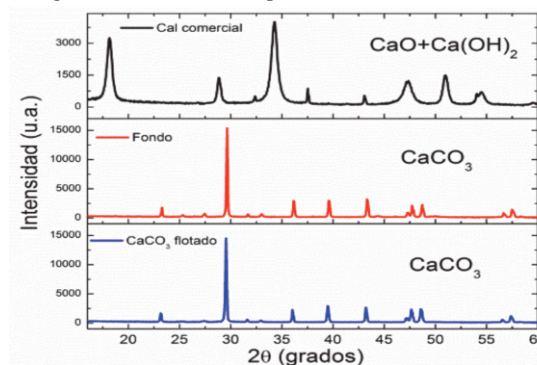


Figura 1. Resultados de difracción de rayos X de la materia prima (cal) y de los dos productos de la reacción de carbonatación.

En la Figura 3 se puede ver la morfología del carbonato de calcio recuperado del fondo del recipiente y el carbonato de calcio flotado. Donde, se muestran claras diferencias en el crecimiento de los cristales de calcita. El análisis de EDS muestra que, en el carbonato flotado, las impurezas son eliminadas obteniendo un material de alta pureza. Y como era de esperarse, la muestra del fondo conserva impurezas o elementos ajenos la calcita como magnesio, silicio y aluminio lo cual tiene sentido, debido al origen ígneo de la materia prima. Por lo tanto, es necesario emplear una técnica que indique los elementos presentes en cada muestra, por lo menos de manera cualitativa.

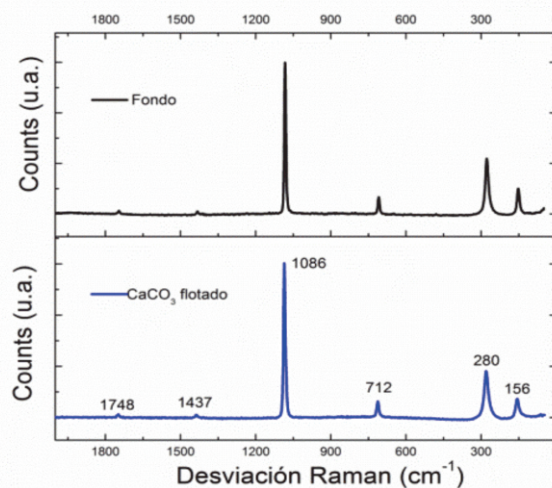


Figura 2. Resultados de espectroscopia Raman de los dos carbonatos de interés (Fondo y Flotado).

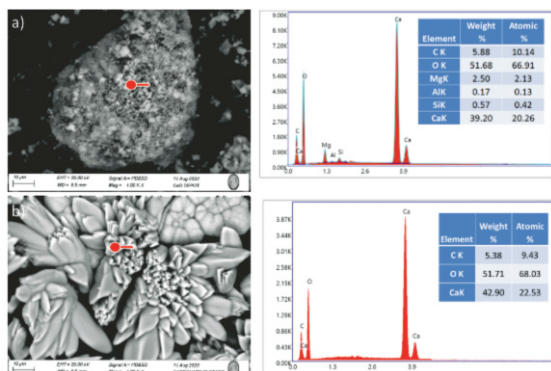


Figura 3.- Resultados cualitativos de composición de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS): a) carbonato de calcio recuperado del fondo del recipiente y b) carbonato de calcio flotado.

Debido al método de síntesis, los cristales se generan de manera concéntrica a partir de un punto de nucleación. Dichos cristales seguirán creciendo hasta que se encuentren con otros cristales circundantes, ya que la nucleación ocurre simultáneamente en diversos puntos. En la formación de la película se observa un crecimiento en forma de flor (Figura 4b) o de agujas, que se puede considerar compuesta de monocristales, ya que cada uno de estos elementos sigue creciendo de manera preferencial en una dirección, mientras existan iones calcio dispersados en la solución que a su vez reaccionan con el dióxido de carbono del ambiente. Dicha reacción ocurre en la superficie del agua, en la interfaz aire agua. Se puede especular que el CO_2 disuelto en el agua se combina con el Ca^{2+} para formar carbonato de calcio, por lo que crea un déficit que es constantemente recargado atrayendo más moléculas de CO_2 del aire para compensar y mantener cierta concentración.

Algunos autores atribuyen este tipo de forma a la presencia de vaterita como componente principal, ya que en pH altos se convierte en la especie dominante [11]. Además, Zhao et al. (2013) atribuyen que en síntesis a temperaturas de $22\text{ }^\circ\text{C}$ las partículas de CaCO_3 son una mezcla de calcita y vaterita con un porcentaje en peso de 24% y 76% respectivamente [12]. Por otro lado, autores sugieren que la agitación también es un factor importante para la fase preferencial del CaCO_3 , donde, a velocidades por debajo de 200 rpm la

calcita es la fase obtenida, mientras que en velocidades arriba de 700 rpm la fase de vaterita predomina [13] [14].

Por otra parte, la Figura 4c muestra la formación de carbonato de calcio amorfo. Ya ha sido reportado que a un nivel de sobresaturación provoca el comportamiento de agregación de las partículas de carbonato de calcio amorfo de manera irregular [15]. Esto se puede corroborar por escamas formadas en la muestra analizada.

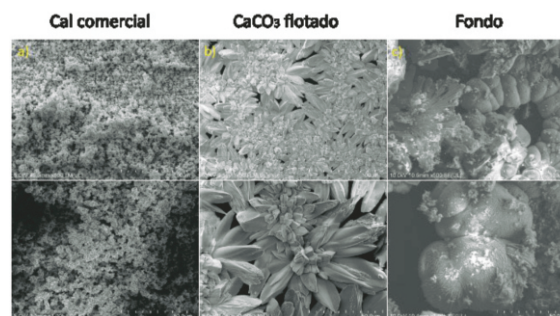


Figura 4. Imagen de MEB a la misma magnificación de la materia prima y de los materiales obtenidos aplicando el proceso de flotado.

Conclusiones

El análisis de los materiales obtenidos tras la síntesis de carbonato de calcio revela la presencia predominante de este compuesto en ambas muestras, tanto en la depositada en el fondo como en la flotada. Los resultados de difracción de rayos X (DRX) confirman que ambos productos contienen principalmente calcita, evidenciada por sus picos característicos. Sin embargo, la presencia de picos correspondientes a la vaterita, especialmente en la muestra del fondo, indica una mezcla de fases cristalinas. Mientras que la espectroscopía Raman no permite diferenciar eficazmente entre las diferentes formas de carbonato de calcio debido a la similitud en las posiciones e intensidades de los picos, lo que dificulta la identificación de pequeñas impurezas.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) junto con la espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) revelan diferencias morfológicas significativas entre las muestras, con el carbonato de calcio flotado mostrando una mayor pureza y la muestra del fondo reteniendo impurezas como magnesio, silicio y aluminio. Debido al origen de la materia prima utilizada. Asimismo, la formación de los cristales durante la síntesis sigue un patrón de crecimiento concéntrico a partir de múltiples puntos de nucleación, con una morfología variada que incluye formas en flor y agujas, típicas de monocristales de calcita. Además, se observó la presencia de carbonato de calcio amorfo en condiciones de sobresaturación, corroborado por la formación de escamas irregulares.

En conclusión, aunque ambas muestras están compuestas principalmente de carbonato de calcio, la muestra del fondo contiene una mayor cantidad de impurezas y una proporción significativa de vaterita. La agitación y la sobresaturación durante la síntesis influyen notablemente en la fase y morfología del carbonato de calcio formado.

Referencias

- [1] L. Poudyal, K. Adhikari y M. Won, «Nano Calcium Carbonate (CaCO₃) as a Reliable, Durable, and Environment-Friendly Alternative to Diminishing Fly Ash,» *Materials*, vol. 14, n° 13, p. 3729, 2021.
- [2] M. I. M. I. A. R. V. Kostic, K. Dimic-Misic, N. Barac, D. Stojanovic y D. Janackovic, «xtending waste paper, cellulose and filler use beyond recycling by entering the circular economy creating cellulose-CaCO₃ composites reconstituted from ionic liquid,» *Cellulose*, vol. 29, p. 5037–5059, 2022.
- [3] H. Saulat, M. Cao, M. M. Khan, M. Khan, M. M. Khan y A. Rehman, «Preparation and applications of calcium carbonate whisker with a special focus on construction materials,» *Building Materials*, vol. 236, p. 117613, 2020.
- [4] A. O. Vironika y L. Rohmawati, «Sintesis CaCO₃ dari Dolomit Bangkalan dengan Metode Leaching,» *Sains dan Matematika*, vol. 7, n° 1, pp. 39-42, 2022.
- [5] M. Pohl, C. Rainer y G. Primosch, «Proceso para obtener carbonato de calcio precipitado». Patente ES2606004T3, 2013.
- [6] M. Maurer, T. Schlotterbach, M. Skrzypczak y R. Pirker, «Proceso para la obtención de carbonato de calcio precipitado». Patente ES2616130T3, 2016.
- [7] B. Tavakkoli, J. Sötemann, M. Pohl y T. Schmölder, «Producción de carbonato de calcio precipitado de alta pureza». Patente ES2540248T3, 2015.
- [8] P. T. Anastas y J. C. Warner, «Green Chemistry: Theory and Practice,» de *Principles of Green Chemistry*, Oxford University Press, 2000, p. 29–55.
- [9] L. Chávez-Guerrero, J. A. Salinas-Montelongo y A. Esquivias-Fierro, «A simple method to obtain purified CaCO₃ using fly ash as a raw material,» *Materials Letters*, vol. 221, n° 1, p. 220–223, 2018.
- [10] A. Esquivias-Fierro, J. R. González-López y L. Chávez-Guerrero, «Surface-Assisted Crystallization of Highly Pure CaCO₃ Films Using Bagasse Ash as a Raw Material,» *Waste and Biomass Valorization*, vol. 12, n° 3, p. 1591–1597, 2020.
- [11] R. Chang, D. Choi, M. H. Kim y Y. Park, «Tuning crystal polymorphisms and structural investigation of precipitated calcium carbonates for CO₂ mineralization,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, p. 1659–1667, 2017.
- [12] H. Zhao, Park, L. D. H. Y. y A. A. Park, «Tuning the dissolution kinetics of wollastonite via chelating agents for CO₂ sequestration with integrated synthesis of precipitated calcium carbonates,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, p. 15185–15192, 2013.

- [13] R. Febrida, A. Cahyanto, E. Herda, V. Muthukanan, N. Djustiana, F. Faizal, C. Panatarani y I. Joni, «Method, Synthesis and Characterization of Porous CaCO₃ Vaterite Particles by Simple Solution,» *Materials* , vol. 14, p. 4425, 2021.
- [14] R. Ševčík, M. Pérez-Estébanez, A. Viani, P. Šašek y P. Mácová, «Characterization of vaterite synthesized at various temperatures and stirring velocities without use of additives,» *Powder Technology*, vol. 284, p. 265–271, 2015.
- [15] M. Peruffo, . P. R. Unwi y I. J. McPherson., «Role of Mass Transport in the Deposition, Growth, and Transformation of Calcium Carbonate on Surfaces at High Supersaturation,» *Crystal Growth & Design*, vol. 22, n° 8, p. 4721–4729, 2022.