

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO DE GRADUACION:

**APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES PARA LA
PREPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS (*COMPOSITES*)
BASADOS EN SÍLICE (SiO_2) E HIDROXIAPATITA (HAp)**

PARA OPTAR AL GRADO DE:

LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTADO POR:

Br. ALBERT ANTHONY ABREGO CASTAÑEDA

CIUDAD UNIVERSITARIA, OCTUBRE 2023

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO DE GRADUACION:

**APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES PARA LA
PREPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS (*COMPOSITES*)
BASADOS EN SÍLICE (SiO_2) E HIDROXIAPATITA (HAp)**

PARA OPTAR AL GRADO DE:

LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTADO POR:

Br. ALBERT ANTHONY ABREGO CASTAÑEDA

ASESORES:

Dr. MARVIN CHAVEZ SIFONTES

Lcdo. JOSÉ ALFREDO DÍAZ

CIUDAD UNIVERSITARIA, OCTUBRE 2023

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR - AUTORIDADES

Rector

MSc. ROGER ARMANDO ARIAS ALVARADO

Vice Rector Académico

Dr. RAÚL ERNESTO AZCÚNAGA LÓPEZ

Vice Rector Administrativo

MSc. JUAN ROSA QUINTANILLA QUINTANILLA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

AUTORIDADES

Decano

Lcdo. ERNESTO AMÉRICO HIDALGO CASTELLANOS

Vice Decana

MSc. ZOILA VIRGINIA GUERRERO MENDOZA

Secretario

Lcdo. JAIME HUMBERTO SALINAS ESPINOZA

Director de la Escuela de Química

Lcdo. NELSON MAURICIO COTO MENDOZA

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores:

Dr. Marvin Chávez Sifontes por sus consejos y apoyo al asesorar como plasmar en dicho trabajo de graduación todo el esfuerzo llevado a cabo, en este proceso, Lic. Alfredo Díaz por sus consejos y orientación en el laboratorio, teniendo el ferviente ánimo de la experimentación.

Lic. Jennifer Beatriz Chávez Zamora por su excelente trabajo como coordinadora de procesos de graduación de la Escuela de Química, además de su enorme disposición y orientación en cada paso de mi proceso como tesista.

A mis padres:

Pablo Omar Ábrego y Vianney Castañeda de Ábrego por nunca perder la fe en mí y apoyarme en mis sueños, siendo mis soportes principales, agradeciendo su paciencia y comprensión, por nunca rendirse aun cuando las circunstancias pareciesen no tener salida alguna, confiando siempre en el Creador y poniéndome en sus oraciones.

A mis docentes:

Quienes me formaron y apoyaron en diferentes etapas de mi vida, gracias por todos sus consejos y apoyo, ahora soy el reflejo de sus enseñanzas y luchas. Licda. Ana Thelma; Licda. Dina de Guidos; Licda. Messalina Andrade; Licda. Rosario de Zepeda; Dr. Orlando Canjura; Dr Néstor Orellana.

A mis amigos:

Los cuales me han brindado la calidez de su apoyo a pesar de que mis metas parezcan más sueños que realidades: Karen Mejía, Gerson Patriz, Bryan Umaña, Mónica González, Alexia Payés, Rosivel Arrevillado, Samuel Romero, Yenifer Arriola, Sonia Escalante, Luis Miguel, Yescenia Guevara, Fátima Gabriel, Guadalupe Pineda.

A mis mentores:

Por su guía y orientación a nivel personal y profesional Lic. Patricia Navarro, Lic. Adahil Galicia, Lic Mayra Quiusque, Ing Felipe Cerón, Dr Néstor Orellana, Msc Amy Morán, Lic Roxana Santos, Ing. Abelardo Herrera, Lic. Javier Galdámez, Ing Erick Morán (CIAN), Dr. Canjura, Lic Thelma Escobar, Lic Messalina Andrade, Profesor Pablo Antonio Henríquez Granadeño por encaminarme desde joven en la química lo cual fue la base del profesional que soy.

ÍNDICE

1. RESUMEN	7
2. INTRODUCCIÓN	8
3. OBJETIVOS	9
3.1 <i>Objetivo general</i>	9
3.2 <i>Objetivos específicos</i>	9
4. MARCO TEÓRICO	10
4.1. <i>Residuos agroindustriales en El Salvador: la caña de azúcar y el arroz</i>	10
4.2. <i>Residuos industriales como materia prima en la obtención de compuestos químicos</i> ...	10
4.3. <i>Sílice en cenizas de bagazo de caña y cascarilla de arroz</i>	11
4.4 <i>Hidroxiapatita</i>	14
4.5 <i>Materiales Compuestos (Composites) basados en HAp</i>	18
4.6 <i>Espectroscopía infrarroja</i>	19
4.7 <i>Difracción de Rayos X</i>	22
5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	24
5.1. <i>Extracción de Sílice (SiO₂)</i>	24
5.2 <i>Procedimiento experimental</i>	25
5.3 <i>Preparación de hidroxiapatita (HAp)</i>	27
5.4 <i>Cuantificación de Hidroxiapatita en el sol</i>	27
5.5. <i>Preparación de materiales compuestos (composites) tipo sílice-hidroxiapatita</i>	27
5.7. <i>Análisis de difracción de rayos X</i>	29
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
6.1. <i>Caracterización de cenizas de cascarilla de arroz y ceniza de bagazo de caña con FT-IR/ATR y DRX</i>	29
6.2 <i>Cuantificación de SiO₂ obtenido a partir de cenizas de cascarilla de arroz y bagazo de caña de azúcar</i>	31
6.3. <i>Análisis por infrarrojo (FT-IR/ATR) de sílice obtenido a partir de residuos agroindustriales</i>	33
6.4. <i>Análisis por difracción de rayos X (DRX) de sílice obtenido a partir de residuos agroindustriales</i>	34

6.5	<i>Análisis Morfológico al Estereomicroscopio de Sílice obtenido a partir de Residuos Agroindustriales</i>	35
6.6.	<i>Análisis por infrarrojo (FT-IR/ATR) y por difracción de rayos X (DRX) de la roca caliza utilizada como fuente de carbonato de calcio</i>	36
6.7	<i>Obtención de hidroxiapatita (HAp)</i>	38
6.8.	<i>Síntesis de materiales compuestos (composites) de HAp/SiO₂</i>	42
7.	CONCLUSIONES	58
8.	RECOMENDACIONES	59
9.	REFERENCIAS	60

1. RESUMEN

El problema del desecho de los residuos agroindustriales provenientes de la calcinación de bagazo de caña y cascarilla de arroz al medio ambiente, surge de no determinar un valor agregado a los mismos, desaprovechando potenciales aplicaciones. En algunos casos estos residuos agroindustriales son dispersados en los campos de trabajo agrícola y llevados por corrientes de aire a zonas de habitación, causando problemas respiratorios y afectando la calidad de vida humana. Así mismo la contaminación de cuerpos de agua llega a alterar las condiciones de equilibrio en los ecosistemas. Adicional a la contaminación ambiental por parte de estos residuos industriales, se desperdicia el descubrimiento de nuevas aplicaciones potenciales o mejoras de las propiedades químicas que ya poseen, limitando su uso a fertilización agrícola principalmente.

El presente trabajo de investigación se orientó a generar valor agregado a las cenizas provenientes del bagazo de caña y de cascarilla de arroz, mediante la obtención de materiales compuestos tipo SiO_2/HAp empleando un procedimiento de co-precipitación entre un sol-gel precursor de hidroxiapatita (HAp^1) preparado a partir de CaCO_3 proveniente de una cantera ubicada en el municipio de Metapán, departamento de Santa Ana y una disolución acuosa de silicato de sodio precursora de SiO_2 , disolución preparada a partir de cenizas de residuos agroindustriales como, bagazo de caña o cascarilla de arroz. Se buscó desarrollar procedimiento económico y de bajo riesgo en el manejo de reactivos químicos.

El procedimiento para la extracción de sílice se basó en lavados ácidos de la muestra, reacción alcalina y posterior precipitación de la sílice, empleando HNO_3 ; siendo la ceniza proveniente de la cascarilla de arroz la materia prima más eficiente para la obtención del SiO_2 . Para la preparación de la HAp se efectuó la reacción de ácido nítrico, CaCO_3 y H_3PO_4 , obteniéndose una hidroxiapatita de alta pureza. Los resultados son 50.32% de rendimiento para sílice extraída de ceniza de cascarilla de arroz y 25.32% para sílice extraída de ceniza de bagazo de caña.

El siguiente paso fue la combinación homogénea de las disoluciones precursoras de HAp y SiO_2 , evaluándose tres proporciones para la combinación HAp vs. SiO_2 : 67:33 %p/p (2:1), 50:50 %p/p (1:1), y 33:67 %p/p (1:2), tanto para el SiO_2 proveniente de bagazo de caña, como el SiO_2 proveniente de cascarilla de arroz.

Para los *composites* basados en sílice de arroz se resalta la presencia de señales características de SiO_2 y HAp, según su espectroscopía IR se denota traslape de señales, mientras que al analizar DRX² se determina la presencia de Nagelschmidtita y silicato dicálcico (Ca_2SiO_4) a medida interactúan las sustancias precursoras de sílice e HAp. Respecto a los *composites* basados en sílice de caña, en espectroscopía IR se resalta la pronunciación de señales comparado con los análogos provenientes de ceniza de cascarilla de arroz, mientras que el análisis DRX denota la presencia de fosfato de silicio, SiO_2 amorfo y Nagelschmidtita.

¹ HAp: Hidroxiapatita

² DRX: Difracción de Rayos X

2. INTRODUCCIÓN

En El Salvador los residuos agroindustriales como, bagazo de caña y cascarilla de arroz son utilizados como materia prima en hornos de combustión para la generación de energía térmica y/o energía eléctrica, la problemática reside en que las cenizas producto de la incineración de estas biomásas lignocelulósicas no presentan algún valor comercial, siendo su única utilidad como fertilizante en los campos agrícolas.

El presente trabajo de investigación tiene como finalidad utilizar los mencionados residuos agroindustriales como materia prima para la preparación de productos con valor comercial. La sílice obtenida a partir de las cenizas de estos residuos agroindustriales fue utilizada como precursor para la preparación de materiales compuestos (*composites*) tipo sílice-hidroxiapatita ($\text{SiO}_2\text{-HAp}$), la HAp se preparó siguiendo un procedimiento experimental previamente optimizado por Galicia Ayala J. *et. al.*[1], mientras que la preparación de SiO_2 se obtuvo a partir de silicato sódico por medio de reacción alcalina con la muestra, la cual previamente fue sometida a tratamiento de eliminación de impurezas, para posterior empleo en la formulación de *composites* tipo $\text{SiO}_2\text{/HAp}$ empleando HAp según metodología de referencia.

Los materiales sólidos preparados a partir de cenizas de residuos agroindustriales pueden ser utilizados como adsorbentes para eliminar metales tóxicos presentes en agua. También pueden ser utilizados como soportes para la preparación de catalizadores heterogéneos con distintas propiedades físico-químicas.

Se buscó reducir los costos al prescindir de reactivos de elevado precio y que además presentan propiedades tóxicas. Así mismo se exploró el desarrollo de un procedimiento experimental que integrara tanto la etapa de extracción de la sílice a partir de las cenizas de residuos agroindustriales como la etapa de preparación de la hidroxiapatita a partir de una fuente mineral de carbonato cálcico (ubicada en Metapán, Santa Ana).

Mediante la variación de proporciones de silicato de sodio/Sol de HAp (precursores de SiO_2 y HAp respectivamente), se logró denotar que a medida se aumenta el porcentaje de SiO_2 , en los *composites* tipo HAp/ SiO_2 (67:33 %p/p; 50:50 %p/p y 33:67 %p/p) se favorece la formación de Nagelschmidtitita.

Mientras la espectroscopía Infrarroja de los *composites* denota la presencia de las señales características tanto de SiO_2 como HAp, la difracción de rayos X indica las fases en las cuales las soluciones precursoras interactúan entre sí, resaltándose la presencia de Nagelschmidtitita, fosfato de silicio, sílice fase de cuarzo (*composites* basados en sílice extraído de cenizas de cascarilla de arroz) y sílice amorfa (*composites* basados en sílice extraído de cenizas de bagazo de caña).

3. OBJETIVOS

3.1 *Objetivo general*

Desarrollar un procedimiento experimental a escala de laboratorio para aprovechar residuos provenientes de agroindustrias desarrolladas en El Salvador y utilizarlas como materia prima para la preparación de materiales compuestos (*composites*) tipo sílice-hidroxiapatita ($\text{SiO}_2\text{-HAp}$).

3.2 *Objetivos específicos*

- Adaptar un procedimiento experimental para extraer la sílice contenida en la ceniza de cáscara de arroz y en la ceniza de bagazo de caña de azúcar.
- Desarrollar un procedimiento experimental para preparar materiales compuestos tipo sílice-hidroxiapatita aprovechando las cenizas de residuos agroindustriales como fuente de sílice para fase mayoritaria
- Desarrollar un procedimiento experimental para preparar materiales compuestos tipo sílice-hidroxiapatita aprovechando residuos de la industria mineral como fuente de hidroxiapatita para fase mayoritaria.
- Desarrollar un procedimiento experimental para preparar espumas basadas en los materiales compuestos tipo $\text{SiO}_2\text{-HAp}$.
- Utilizar técnicas como la difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja (FT-IR) para la caracterización de los materiales sólidos preparados.

4. MARCO TEÓRICO

4.1. Residuos agroindustriales en El Salvador: la caña de azúcar y el arroz.

El Salvador es un país donde los cultivos tienen un papel muy importante, entre ellos destacan los cultivos de caña de azúcar y el de arroz; El cultivo de caña en El Salvador fue introducido alrededor de 1942 cuando los países europeos desarrollaron el gusto por el sabor dulce característico del azúcar, dicho periodo pertenece a la época previa a la conquista, por lo que mucho antes de fundamentarse la nación como tal (El Salvador) ya existía el cultivo de caña, pero no es hasta el periodo de 2001-2011 donde el azúcar obtienen su mayor auge internacional y las producciones de azúcar en El Salvador aumentan drásticamente 30%; mientras que el precio \$0.08 por libra aumenta a \$0.25, causando que el cultivo deje de ser exclusivamente para campesinos y la industria se apropie de dicho cultivo, aumentando los volúmenes de producción (solo en 2014 se reportaron al menos 15.6 millones de quintales de azúcar) [2].

En 2007 se registraron 2,615 productores de caña donde el 40% eran corporaciones, 28% cooperativas y 32% granjas familiares, para el año 2016 se registraron 7,000 productores de los cuales 60% son cooperativas y el 40% son productores pequeños y medianos.

El residuo principal de esta industria es el “bagazo de caña”, el cual se origina cuando a la vara de caña de azúcar se le administra presión para obtener el líquido del interior de la caña. Generalmente, el bagazo es descartado de dos formas: arrojado a los campos para su descomposición y utilizado como combustible en la producción de energía eléctrica en los sistemas de calderas que poseen los ingenios, las cenizas producidas en la quema del bagazo son arrojadas a los campos como fertilizante [3].

Además de la industria azucarera, el arroz es otra vía de cultivo que tiene considerable importancia en la agricultura salvadoreña puesto que es de los granos principales que conforman la dieta de la población, sin embargo, su cultivo en el país no cubría la demanda de la población por lo que CENTA tuvo la iniciativa de introducir una variedad de arroz denominada CT 9159-13-2-4-3-MS. En la dieta salvadoreña, el arroz es de las fuentes principales de calorías por lo que el creciente aumento de población implica un aumento en los cultivos de arroz, sin embargo, se presenta la intervención de fenómenos climáticos como “El niño”³ que no permiten el buen desarrollo de los cultivos de arroz ya que es imprescindible el agua para su adecuada producción [3].

Desde 1996 hasta 2002 no se alcanzó a cubrir la demanda de arroz por lo que se llevó a cabo una reorientación hacia otros cultivos, así también otro factor importante fue la reducción de rentabilidad como causa de la caída del precio a nivel internacional, la deficiencia de arroz en el país es hasta la fecha cubierta por importación; a pesar que se cubre dicho déficit, se reducen las fuentes de empleo generando una considerable variación en la economía salvadoreña [4].

4.2. Residuos industriales como materia prima en la obtención de compuestos químicos.

Se define residuo agroindustrial como: un material en estado sólido o líquido obtenido a partir del consumo directo de productos primarios o de su industrialización, que ya no son de utilidad para el

³ El niño: fenómeno o evento de origen climático relacionado con el calentamiento del océano Pacífico oriental ecuatorial, el cual se manifiesta erráticamente cíclico.

proceso que los generó, pero sí se pueden aprovechar o transformar para obtener otro producto con valor económico, comercial o social. La industria agrícola genera residuos que generalmente son desechados o utilizados como alimento para animales del sector agrícola (residuos de maíz como alimento para vacunos) [5].

El inadecuado procesado de los residuos generados en la agroindustria presenta a nivel mundial un problema que contribuye al proceso de contaminación ambiental, el potencial de dichos residuos es que pueden ser utilizados en procesos de elaboración de productos que contribuyan a la recuperación de ambientes alterados por la actividad humana. (Aprovechamiento de residuos Agroindustriales para el mejoramiento de la calidad del ambiente) [4].

Se realizó una consulta sobre la obtención de las cenizas en las respectivas fuentes; para el caso de la ceniza de bagazo de caña se encontró que es obtenida mediante calcinación en un horno de la caldera a una temperatura comprendida entre 850°C y 900 °C (en el presente estudio se empleó ceniza proveniente del Ingenio Jiboa) otros ingenios como el Ángel poseen calderas más eficientes donde calcinan el bagazo a temperaturas entre 1000 a 1200°C. Con respecto a la ceniza de cascarilla de arroz en este caso la ceniza fue obtenida por calcinación a 500°C en el beneficio de arroz de donde se obtuvo esta materia prima.

Las tecnologías actuales y los conocimientos en el área de la química, permiten la conversión de residuos agroindustriales en productos que posean características de interés para procesos de purificación, remediación e incluso síntesis y obtención de productos comerciales como fibras, telas etc. Los procesos principales de obtención son por medio de extracción directa, transformación química y transformación microbiológica. Además del interés comercial, la generación de productos a partir de subproductos incide en la preservación de la calidad del ambiente, al tomar en cuenta nuevos métodos o tecnologías centrados en la transformación sustentable de los recursos naturales.

Uno de los factores fundamentales en el desarrollo de nuevos productos a partir de residuos agroindustriales, es la adquisición de las materias primas, es decir, que dichas materias sean accesibles tanto económica como físicamente [6].

Existen compuestos químicos sintetizados a partir de residuos agroindustriales, que son la base estructural de productos con capacidad adsorptiva, tal es el caso de la obtención de una membrana basada en acetato de celulosa a partir de la celulosa proveniente del bagazo de caña, muchos productos con orígenes similares tienen aplicaciones en construcción como la mejora de cementos con adición de SiO₂ obtenido de un residuo agroindustrial [7].

4.3. Sílice en cenizas de bagazo de caña y cascarilla de arroz.

El SiO₂ tiene un papel importante en varias partes de las plantas tales como, el endocarpio, espinas y tallo donde su función es reforzar la estructura, así también participa en el metabolismo y conformación de compuestos orgánicos, La sílice es obtenido del medio como un componente inerte y luego concentrado en las zonas mencionadas anteriormente. Fue hasta en 1934 que científicos japoneses determinaron la importancia del silicio en el desarrollo del arroz; se determinó que el contenido de sílice varía desde 2.63% y 13.3%, siendo la cascarilla de arroz la zona donde mayor cantidad de sílice se podía encontrar. La sílice obtenida de la cascarilla de arroz era muy diferente a la obtenida por otras fuentes (diatomeas y otras plantas) y fue clasificada como sílice opalina. Dicha

sílice posee una reactividad y tamaño de partícula que la industria del cemento la considera óptima en sus formulaciones [8].

La ceniza del bagazo de caña es considerada un material puzolánico por algunos científicos debido a su considerable contenido de SiO₂ [9].

La composición de la ceniza varía según la variedad de la caña y su edad, el tipo de suelo y la fertilización. Lo normal es que del 2% al 4% del bagazo de caña sea ceniza mientras que el contenido de SiO₂ en ceniza anda alrededor del 50% al 60% [10].

Propiedades químicas y físicas del SiO₂

Es un sólido cristalino amorfo insoluble y casi inerte con otras sustancias a excepción del HF y bases como NaOH, de apariencia vidriosa, los enlaces Silicio-Oxígeno le confieren una considerable estabilidad por lo que alcanza temperaturas que sobrepasan los 1000°C, posee una excelente capacidad de absorber humedad; su estructura porosa es excelente en la captura de materiales particulados, y su funcionalización altera cada una de las propiedades mencionadas anteriormente. En la siguiente tabla se muestran las principales propiedades de la sílice [11]:

Tabla 1. Propiedades físicas del SiO₂.

Propiedad	Valor
Punto de fusión (°C)	1713
Solubilidad en agua (g/L) a 37°C	0.076
Densidad Relativa (g/cm ³)	2.23
Peso Molecular (g/mol)	60.08
Tamaño de partícula (µm)	150

La solubilidad del gel de sílice aumenta a medida aumenta el pH, dicho aumento altera directamente la velocidad de engrosamiento del gel basado en SiO₂. La porosidad y su distribución pueden ser alteradas en base a la naturaleza de la sustancia que catalice la polimerización [12].

Estructura del SiO₂

Es un sólido cristalino de apariencia vítrea, puede ser obtenido a partir de silicato de sodio o por medio de polimerización de alcóxidos de silicio, sus estructura cristalina posee morfología tetraédrica, donde las uniones son puentes silano (Si-O-Si) , la superficie está recubierta por grupos silano los cuales permiten la versatilidad reactiva del sólido de interactuar con sustancias orgánicas e inorgánicas; el SiO₂ es la base estructural de los aerogeles, son sustancias porosas con características apreciables tales como, aislante de sonido, aislante térmico y eléctrico, además de ser los materiales más ligeros conocidos hasta la actualidad, la estructura en función de sus enlaces se muestra en la Figura 1 [13].

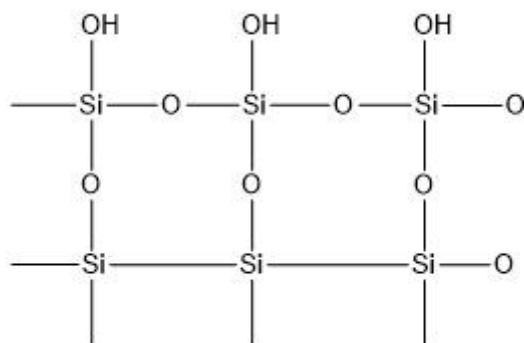


Figura 1. Distribución de enlaces en SiO₂ [13].

Métodos de síntesis de SiO₂

No se sabe con exactitud el primer antecedente de síntesis de SiO₂, pero si era conocido ya en 1640, no obstante, fue hasta 1919 que Walter Patrick lo patentó al haber realizado estudios de adsorción de vapores y gases, lo cual en dicho año era muy útil en el auge de la primera guerra mundial donde el SiO₂ fue empleado en las máscaras de gas.

En 1923 Patrick estableció una asociación con Grace Davison una compañía Industrial Química, denominada actualmente Grace and company, la cual se especializa en productos químicos para embalaje y aditivos para cemento, para empezar la producción y venta de SiO₂. En 1927 se comienza la construcción de una planta especializada en la producción de SiO₂, con la segunda guerra mundial aproximándose, el SiO₂ nuevamente fue de vital importancia en las máscaras de protección, no obstante, fue necesario una serie considerable de investigaciones acerca de nuevas aplicaciones para mantener la demanda del producto, antes de tener su auge comercial [14].

La versatilidad de la sílice y sus potenciales aplicaciones generó el interés de desarrollar métodos para obtenerlo ya sea mediante precursores orgánicos o inorgánicos tal como se menciona más adelante.

Métodos de Síntesis vía Sol-gel

El proceso Sol-gel se basa en la aglomeración de material particulado SiO₂, inicialmente es una suspensión coloidal la cual mediante el entrelazamiento de dichas partículas se forman aglomerados que van creciendo hasta obtener un gel uniforme, donde las partículas varían desde 0.5nm hasta 0.5 micras de radio, existen 2 métodos de obtención que son más usados, el primero consta de la acidificación de una solución de silicato sódico hasta formación del gel, el segundo método se basa en la hidrólisis de tetra alcóxidos de silicio empleando un ácido o una base, este último método posee 3 etapas principales (ver Figura 2) denominadas Hidrólisis, condensación del alcohol y condensación de agua [13].

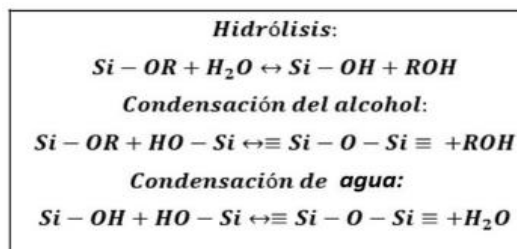


Figura 2. Etapas de obtención de SiO₂ a partir de tetraalcóxidos[13].

Inicialmente los grupos alcóxidos son reemplazados por oxhidrilos, mientras que en las reacciones de condensación se dan uniones Si-O-Si, generalmente se emplea como solvente un alcohol debido a su estrecha afinidad con los alcóxidos, un parámetro a tomar en cuenta es el pH, el cual permite controlar y monitorear el proceso de polimerización; la diferencia más notable entre el producto por polimerización ácida y la básica es que en la primera polimerización se obtiene un producto elástico (al estar húmedo) y rígido al estar seco, mientras que en la polimerización básica se obtiene un producto opaco y muy frágil. La ventaja de estos métodos es que se pueden llevar a cabo a temperatura ambiente [13].

4.4 Hidroxiapatita

La hidroxiapatita tiene una gran importancia a nivel biológico en el ser humano. La hidroxiapatita ha demostrado ser un material biocompatible con numerosas aplicaciones en medicina, en odontología, cirugías maxilofaciales y ortopedia; es común encontrarla en dientes y huesos como base fundamental de la estructura ósea a nivel de dureza, Como biomaterial se realizan investigaciones para determinar sus formas óptimas de aplicación [15].

La hidroxiapatita (HAp) es un material cristalino, formado por átomos de calcio, fósforo, e hidrógeno, de acuerdo con la fórmula Ca₁₀(PO₄)₆(HO)₂, presenta una estructura hexagonal, con el grupo espacial P6₃/m⁴ (Fig. 3). En la naturaleza las apatitas se pueden encontrar formando parte de las rocas sedimentarias y metamórficas. En los huesos está siempre acompañada de estructuras orgánicas como el colágeno. Otras apatitas de importancia biológica son la fluoroapatita y la cloroapatita. Los principales componentes químicos de la hidroxiapatita son el calcio y el fosfato. Sin embargo, la HAp natural contiene porcentajes mínimos de sodio, cloro, carbonatos y magnesio.

⁴ P6₃/m: Este grupo espacial se caracteriza por un eje c de seis pliegues perpendicular a tres ejes a equivalentes en ángulos de 120° entre sí, con dimensiones de celda de a = b = 9,418 Å y c = 6,884 Å.

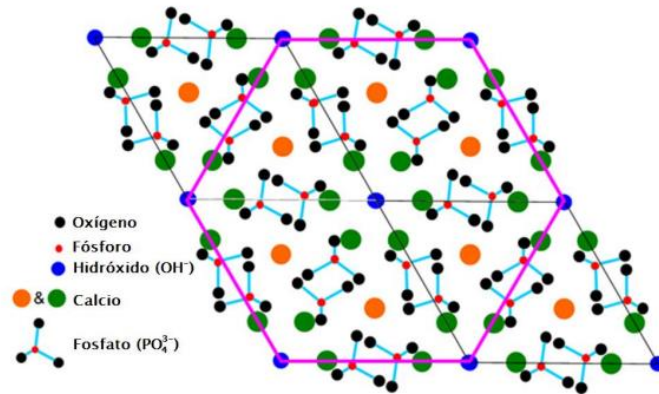


Figura 3. Orientación espacial de los átomos de HAp [16].

Propiedades físicas y químicas de la Hidroxiapatita

La Hidroxiapatita es un sólido de color blanco, que no posee olor específico, ni propiedades comburentes, empleado habitualmente en captura de metales contaminantes por sus propiedades quelantes, así como reconstituyente no reactivo de estructuras óseas [15], [17], [18]; posee un elevado punto de fusión (1100°C), en la tabla 2 se detallan algunas de las propiedades fisicoquímicas.

Tabla 2. *Propiedades físicas de la HAp*

Propiedad	Valor
Peso molecular (g/mol)	502.31
Punto de fusión (°C)	1100
Solubilidad en agua (g/L)	0.00657
Densidad (g/cm ³)	3.140
Densidad relativa	3.72 a 22 °
Constante de disociación	7.23 a 25°C

Estructura de la HAp

La HAp es una apatita comúnmente conocida como una de las formas más usuales del fosfato cálcico (Ca₁₀(PO₄)₆(HO)₂) la cual presenta a nivel estructural una considerable versatilidad en el intercambio iónico, los átomos de calcio y los iones fosfatos están organizados de manera compacta, donde los iones P⁵⁺ se encuentran centrados en tetraedros cuyas terminaciones están ocupadas por 4 átomos de oxígeno, cada tetraedro esta compartido y delimitado por 2 canales no conectados, el primer canal está rodeado de iones Ca²⁺, los cuales están en coordinación con 9 átomos de oxígeno formando así un poliedro(ver Figura 4a) ; el segundo canal contiene otros 6 iones Ca²⁺ ubicados periféricamente en dos dimensiones (1/4 y 3/4 de la celda unitaria) formando triángulos equiláteros alternados , dichos iones están rodeados de 6 átomos de oxígeno pertenecientes al tetraedro [XO₄] y un OH⁻; los iones HO⁻ delimitan el segundo canal al estar en columnas perpendiculares a la cara de la celda unitaria(ver Figura 4b); el oxígeno presente en el grupo OH⁻ se encuentra fuera del plano que forma el calcio (ver Figura 4c) [19].

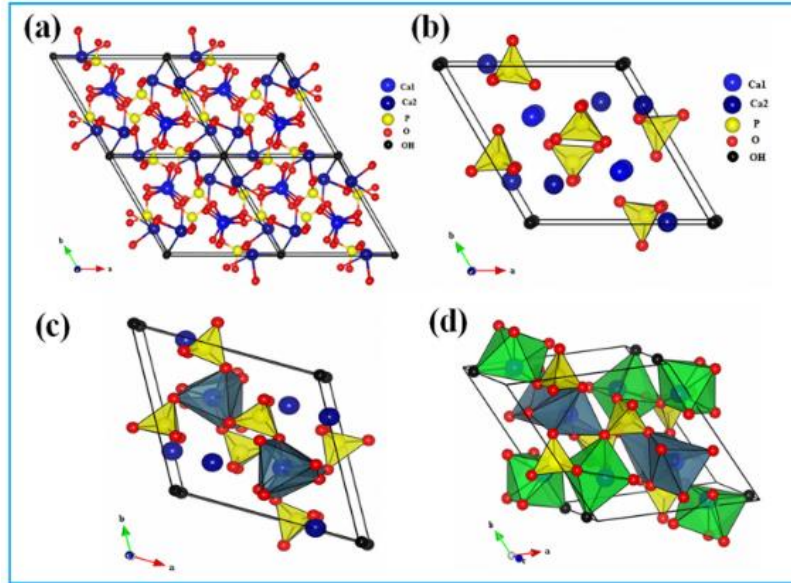


Figura 4. Proyección de celda Unitaria de la HAp [19].

Métodos de síntesis de la HAp

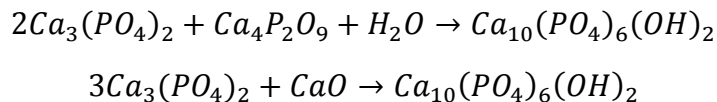
La síntesis de HAp tiene un amplio rango tanto de estructuras como morfologías, lo cual genera un particular interés en su uso en catálisis heterogéneas, dicho interés ha tenido como consecuencia el desarrollo de varios métodos de síntesis. En general se pueden dividir en dos grandes grupos.

1. Métodos secos o en fase solida
2. Métodos húmedos

Métodos secos o en fase solida

Se basan en el tratamiento térmico de precursores mixtos, finamente molidos, los cuales deben ser homogéneos; la pureza del producto final dependerá en gran medida de la precisión al pesar e incorporar de los precursores. En general, las reacciones en estado sólido suelen producir productos estequiométricos bien cristalizados. La desventaja de estos métodos es que se necesita una temperatura relativamente alta que puede determinar la porosidad del producto.

Tal como se menciona en [19], la hidroxiapatita puede obtenerse por calcinación de sus precursores, a una temperatura de 1050°C , se hace la comparación contra un método húmedo, tal como se muestra en la siguiente ecuación:



Métodos húmedos

Dichos métodos tienen variaciones metodológicas donde los precursores permiten la obtención ya sea por doble descomposición, co-precipitación, emulsión, hidrólisis o sol-gel tratado térmicamente. La versatilidad de los métodos húmedos es que además de ser simples también permiten un control sobre la morfología, textura y estructura de la HAp con rendimientos considerables.

En dichos métodos existen variables a considerar tal como la naturaleza de los solventes, la temperatura o el rango deseado, así como la presión; no obstante, en algunas ocasiones se generan productos cristalográficamente de baja pureza, destacando fases de fosfatos no deseadas o la incorporación de iones no deseados generando así trazas de impurezas en las muestras.

En el empleo de co-precipitación la forma más práctica es emplear una fuente de PO_4^{3-} y una de Ca^{2+} en presencia de soluciones ácidas o alcalinas, las variables principales serán pH y temperatura, y en algunos casos el uso de plantillas estructurales.

A diferencia de los métodos mencionados anteriormente, los métodos sol-gel se basan en precursores generalmente de origen organometálico, y se emplean en condiciones específicas denominadas condiciones de química blanda, es decir, a baja temperatura en comparación con las otras rutas de síntesis convencionales, esto limita la producción a escala industrial por lo que sus principales obstáculos son la escasez y el alto costo de los precursores, el minucioso proceso de combinación de precursores y el tiempo de reacción, ya que algunos procesos incluyen estructuración micelar y policondensaciones en redes inorgánicas. Así mismo, si no se controla adecuadamente el crecimiento de HAp, el pH y la pureza de los solventes, se corre el riesgo de obtener HAp contaminada con fases como CaO, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y CaCO_3 [20].

Mientras que los métodos por emulsión se desarrollaron para generar HAp porosa que no tuviese el problema de aglomeración de partículas, se emplea generalmente CaNO_3 y H_3PO_4 como precursores y componentes tensoactivos tales como sulfosuccinato de dioctilo y sodio entre otros; en estos métodos las variables a tomar en cuenta son la naturaleza del tensoactivo, proporción de solventes orgánicos o acuosos, pH y temperatura [15].

Asimismo, existen más métodos húmedos, basados en hidrólisis acuosa de fosfatos para formar cristallitos por medio de disolución/precipitación; métodos hidrotermales que emplean condiciones críticas de alta temperatura y presión que favorecen la condensación y aumento de reactividad creando los enlaces químicos deseados [21], [22].

Métodos asistidos por microondas

El gran aporte que generan estos métodos es la activación mediante radiación siendo muy influyentes dos factores principales los cuales son un origen puramente térmico y una interacción electrostática (interacciones dipolo-dipolo entre moléculas); esto contribuye en gran manera a un mayor rendimiento de HAp con características clave como homogeneidad en tamaño, porosidad y morfología, dichos métodos consisten en la exposición a radiación microondas, las soluciones precursoras que contienen los iones que conformarán la estructura de la HAp [23].

Métodos empleando molinos de esferas

También denominados métodos mecanoquímicos, se basan en la síntesis de HAp por medio de triboquímica de precursores donde las variables a tomar en cuenta son calidad de reactivos, medio de molienda, duración de molienda, la relación polvo/esfera y la relación masa/velocidad de rotación; su versatilidad se centra en lo fácil y reproducibles que resultan dichos métodos a escala industrial [24].

Métodos misceláneos

Además de los métodos anteriormente mencionados existen métodos basados en ultrasonido que generan productos fáciles de controlar a nivel morfológico y estructural y métodos basados en pirólisis por pulverización, los cuales dependen de reacciones exotérmicas en medios acuosos u orgánicos y posterior evaporación de los solventes para posterior sinterización al contacto con una llama o recipiente caliente [25].

4.5 Materiales Compuestos (Composites) basados en HAp.

Generalidades

La hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ es el componente mineral primario de los huesos y dientes humanos, es una biocerámica y se puede obtener a través de una variedad de reacciones químicas como la hidrólisis o el método sol-gel. Aunque este compuesto ha sido investigado para el reemplazo de tejido duro, existen varias características que restringen su uso en aplicaciones biomédicas: ausencia de propiedades antimicrobianas, fragilidad y contacto limitado con el tejido huésped. Siendo la fragilidad uno de los factores por los cuales es difícil establecer estructuras estables; la introducción de un material que le aporte resistencia permitiría la versatilidad de obtención de estructuras porosas con mayor superficie de contacto, al tener estructuras más estables se puede aprovechar la característica de la HAp en el intercambio de iones, en estudios biomédicos así como de biorremediación, un claro ejemplo de biorremediación sería emplear compuestos del tipo SiO_2 -HAp que permitan la versatilidad de obtener espumas homogéneas para el tratamiento de aguas contaminadas con metales tóxicos que resistan el entorno en el cual sean aplicadas.

El uso de silicato como componente de refuerzo en membranas flexibles ha sido investigado con éxito mejorando las características mecánicas de dichos materiales [26].

Se ha demostrado que materiales de HAp en la superficie de sílice u otros biomateriales que contienen gel de sílice como un componente importante, como los *bioglasses*, poseen sitios de aniones favorables disponibles en el gel de sílice los cuales son responsables de buena bioactividad del gel de sílice como sustrato nucleante de hidroxiapatita [27].

Métodos de Preparación

Existen múltiples metodologías para preparar compuestos del tipo HAp/SiO₂, entre ellas la más común involucra usar Tetraetoxilano (TEOS⁵) como precursor para formar SiO₂, mientras que los reactivos para obtener la HAp pueden variar, desde emplear nitrato de calcio y pentóxido de fósforo o trietilfosfito mezclando las soluciones ya sea en medio etanólico o acuoso favoreciendo la coprecipitación en una fase homogénea, en otras metodologías se opta por adicionar sales que contengan iones fosfato, nitrato y calcio en soluciones de silicato sódico, para posteriormente efectuar una

⁵ TEOS: Tetraetoxisilano, silicato orgánico de fórmula $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

electrodeposición; en algunos casos se opta por la mezcla homogénea de SiO₂ en gel con HAp comercial; siendo la mayoría de procedimientos mezclas que contengan precursores de los iones, no así algunas metodologías optan por deposiciones superficiales o incluso la interacción de los iones en equipos con rociado de plasma [26]–[30].

Aplicaciones

La versátil compatibilidad de la HAp con los principales constituyentes óseos del cuerpo, le permite ser un biomaterial con fácil fijación en reconstitución de piezas dentales, permitiendo exitosamente la deposición de nuevo tejido óseo, así mismo la hidroxiapatita posee propiedades antibacterianas que pueden ser acentuadas al usarse en conjunto con compuestos como fosfato de zirconio y plata., o emplearla en nano reservorios en conjunto de extractos naturales con propiedades cicatrizantes[31], [32].

Existen estudios empleando HAp funcionalizada para poder liberar gradualmente fármacos, empleando nanoliposomas como vehículos en el tratamiento de enfermedades óseas, siendo la superficie de las mismas modificada con fluroroforos para su monitoreo óptico [33].

La estructura modificada de la hidroxiapatita como vitrocerámica le permite ser un efectivo agente captor de metales tóxicos en procesos de bio-remediación de plomo y cadmio, en el campo de la bioquímica la hidroxiapatita demuestra también tener una considerable capacidad adsortiva de proteínas siendo afín con los grupos básicos y ácidos de las superficies proteicas, todo esto gracias a la que la estructura superficial de la HAp contiene sitios ácidos y básicos, siendo altamente selectiva y activa; Así mismo en acoplamientos tipo Pd-HAp se observa un comportamiento catalítico mejor que otros catalizadores heterogéneos en reacciones de acoplamiento de cloruros de arilo, dando paso a la mejora de rutas reactivas de esta naturaleza[19], [34], [35].

4.6 Espectroscopía infrarroja

La técnica de espectroscopía se basa en el estudio de la absorción o emisión de radiación por medio de la interacción entre la misma y la sustancia de estudio; tomando en cuenta la capacidad que tienen las moléculas de rotar y vibrar en diferentes frecuencias, es decir una molécula absorbe fotones en un rango energético de Infrarrojo en resonancia con sus vibraciones, existen diferentes rangos energéticos en IR en los cuales se pueden caracterizar las vibraciones (ver tabla 3).

Tabla 3. Rangos de estudio en IR

Rango	cm ⁻¹
Lejano	10-650
Medio (IR)	650-4000
Próximo	4000-12,500

Las moléculas están en constante movimiento por ende en constante vibración molecular, generándose movimientos de contracción y estiramiento, donde los átomos se mueven hacia adelante y hacia atrás, siendo algunos de estos movimientos sobre el plano o fuera de este (ver Figura 5). La

energía que contiene una molécula no varía continuamente por lo que solo en frecuencias específicas correspondientes a niveles específicos de energía puede cuantificarse[36].

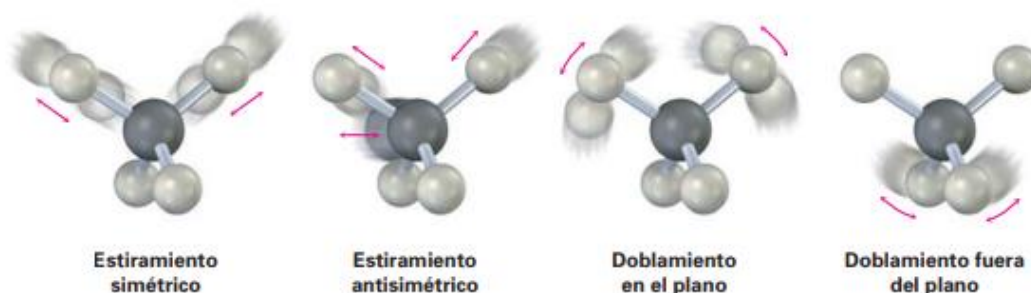


Figura 5. Estiramientos moleculares [36].

Las vibraciones de las moléculas al entrar en resonancia con un haz IR generan un intercambio energético característico obteniendo como resultado señales plasmados en un espectro(ver Figura 6), siendo este fenómeno de gran importancia en la identificación de enlaces específicos. Cuando un conjunto de vibraciones da como resultado un conjunto específico de señales se sostiene el término huella dactilar.

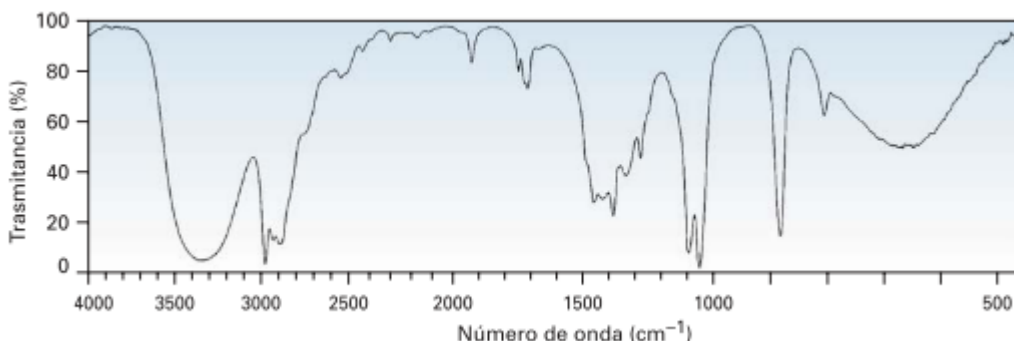


Figura 6. Representación gráfica de un espectro Infrarrojo [36].

Al realizar un análisis IR se mide la intensidad del haz IR antes (I_0) y después (I) de interactuar con la muestra, el resultado es expresado en función de la intensidad de dicho haz. Tomando en cuenta el modelo de Oscilador Armónico Simple (OAS) (ver Figura 7) las moléculas son consideradas como 2 masas en un resorte con una constante K (tal como la ley de Hooke).

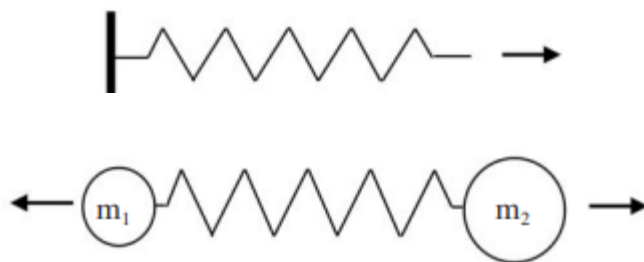


Figura 7. Comparativa de moléculas con la ley de Hooke en OAS [37].

En espectroscopía si existe resonancia entre la frecuencia de la vibración y la radiación absorbida, existirá un desplazamiento el cual generará una diferencia de potencial, de manera que la fórmula análoga a Hooke que interpreta este fenómeno es:

$$E = \frac{1}{2}ky^2$$

Donde se define E como la energía potencial obtenida en función de “y” la cual es la distancia de estiramiento de las moléculas.(Piqué & Vázquez, 2012). Si hay resonancia entre la frecuencia de la vibración, la luz es absorbida y se produce un desplazamiento que genera una energía potencial (E).

Al igual que otros equipos de análisis, los espectrofotómetros IR tienen el estudio de la zona UV-Visible del espectro. Es necesario además un elemento importante que permita aislar la radiación de regiones espectrales definidas y también diferenciar entre los distintos tipos de espectrofotómetros: no dispersivos, dispersivos y de transformada de Fourier (FT). En estos últimos se emplea un interferómetro que permite regular de la radiación dependiente de la longitud de onda. Así mismo es necesaria una fuente de radiación que aporte la mayor intensidad en la región de longitud de onda deseada, siendo las fuentes de radiación térmica las más empleadas, ya que proporcionan un flujo continuo de radiación, esta radiación es transmitida por el sistema óptico desde la fuente hacia el detector sin tener mayores pérdidas.

El sistema óptico posee un compartimiento porta-muestra dispuesto en el flujo de la radiación permitiendo realizar diferentes mediciones a la transmisión, un claro ejemplo es el uso de ATR (Attenuated Total Reflectance) que facilita la preparación de la muestra sin tener que preparar pastillas o láminas de muestra, solo usando la superposición de la muestra en el cristal ATR. (ver Figura 8) [38].

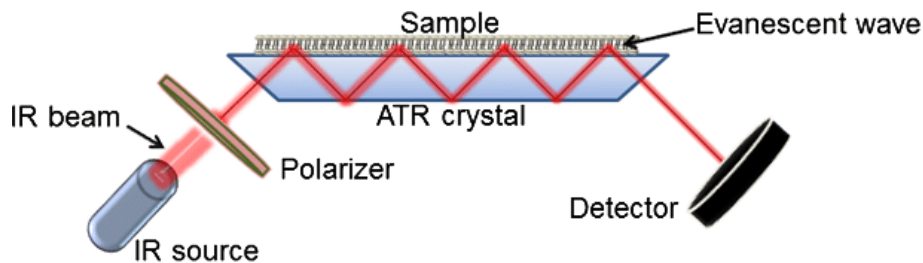


Figura 8. Representación esquemática de un sistema ATR-FTIR. El haz infrarrojo incide a través del cristal ATR cubierto en la parte superior, La muestra absorbe la onda evanescente reflejando un haz perpendicular polarizado [38].

4.7 Difracción de Rayos X

Los rayos X son producidos por freno rápido de partículas cargadas eléctricamente y considerable energía cinética, dichos rayos son una mezcla de diferentes longitudes de onda con intensidad variable dependiendo del voltaje aplicado; al interactuar con la materia ocurren dos fenómenos:

- 1) Algunos fotones del haz que incide son desviados sin pérdida alguna de energía, siendo energía dispersa con la misma λ del haz.
- 2) Se generan choques inelásticos entre los fotones al impactar sobre un blanco, generando aumento de temperatura o fluorescencia.

La Difracción de Rayos X es una de las técnicas fundamentales para la caracterización de materiales cristalinos; se basa en la relación entre el ángulo de la radiación incidente, longitud de onda y la distancia entre los planos cristalinos:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

Los materiales cristalinos presentan planos paralelos con una distancia entre ellos (d), al incidir la radiación se dan interferencias constructivas generando así máximos de difracción, a la diferencia en la longitud de la trayectoria entre los rayos difractados que provienen de planos sucesivos se le define como n (siendo de preferencia un número entero), mientras que λ es la radiación que incide [39].

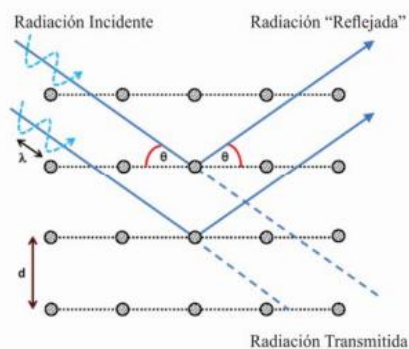


Figura 9. Esquema de difracción en redes periódicas cristalinas [39].

La información de difracciones es compilada en un diagrama denominado difractograma, el cual proporciona posición, intensidad y los perfiles de los picos en función de 2θ ; esta información nos permite identificar y cuantificar las fases cristalinas, tamaño de cristal, la simetría del mismo y resolución estructural policristalina.

En la Figura 10 se observa un difractograma típico. Las intensidades se toman como alturas de los picos o para trabajos de más precisión las áreas. Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se reescala respecto a éste.

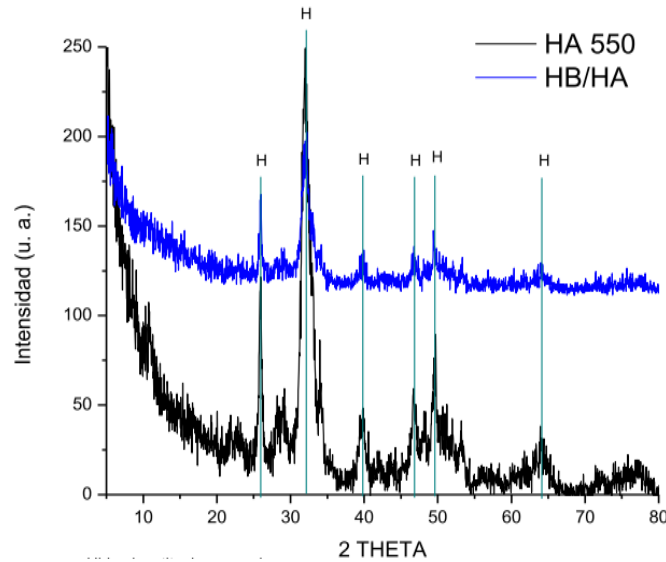


Figura 10. Difractograma típico en análisis DRX [32].

Con ayuda de la información obtenida de los Difractogramas es posible determinar el tamaño de las partículas analizadas gracias a las posiciones de las fases cristalográficas del material; para ello se ajustan los datos experimentales mediante un modelo empírico usando diferentes perfiles de distribución en picos simples. Esto con el objetivo de obtener parámetros como los son la intensidad, posición del pico, forma y FWHM (Full Width at Half Maximum). El ajuste a los datos de cada uno de los picos se realiza aplicando algún modelo de distribución matemática, entre los cuales se los más empleados son: el modelo de Gauss, Lorentz, Pseudo-Voighth y Pearson VII tal como explica [39].

5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1. Extracción de Sílice (SiO₂)

Se trabajaron dos muestras de cenizas provenientes de dos fuentes. La primera muestra de ceniza de cascarilla de arroz provista por arrocera San Francisco, Departamento de La Paz, y una segunda muestra de ceniza de bagazo de caña de azúcar obtenida del Ingenio Jiboa, Departamento de San Vicente.

El proceso de extracción comprendió 3 etapas, 1) preparación de materias primas, 2) obtención de silicato de sodio, y 3) precipitación de sílice.

Preparación de materias primas

Esta etapa a su vez comprendió un procedimiento de 4 pasos:

1. Eliminación preventiva de materia orgánica: tuvo como fin eliminar la presencia de materia orgánica residual, para ello se sometió la muestra a calcinación a 700 °C durante 24h.
2. Eliminación de iones metálicos: el objetivo de esta etapa fue eliminar trazas de elementos metálicos en la muestra y se realizó mediante reacción con una mezcla de ácidos concentrados HCl/HNO₃, posteriormente se efectuó lavado y filtrado de la muestra, controlando los filtrados con AgNO₃ lo que permitió detectar la presencia o ausencia de iones cloruro.
3. Eliminación de materia orgánica: La finalidad de esta etapa fue eliminar cualquier presencia de materia orgánica, empleando una mezcla de H₂SO₄/H₂O₂, lavando la muestra con agua destilada hasta ver que dichos lavados no reaccionaran con la adición de BaCl₂.
4. Etapa auxiliar a la eliminación de iones metálicos: como medida adicional la muestra se acidificó hasta pH igual a 1 con HNO₃, para eliminar cualquier leve presencia de metales, empleando la propiedad que tienen estos de ser solubles en medio ácido.

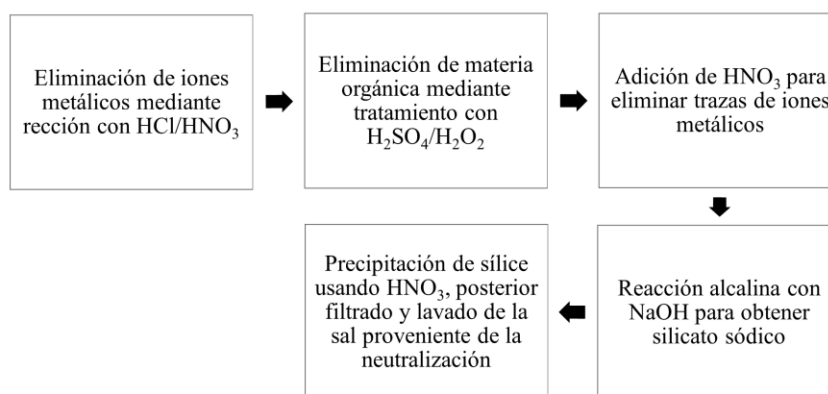
Obtención del silicato de sodio

El propósito de esta etapa fue extraer la mayor cantidad de sílice posible de la muestra mediante una reacción alcalina con NaOH empleando calentamiento; la muestra que no reaccionaba fue lavada, pesada y puesta a reflujo nuevamente bajo las mismas condiciones para obtener una segunda extracción, posteriormente se colectaron las extracciones.

Precipitación y obtención de gel de sílice

El objetivo de esta etapa fue neutralizar la solución alcalina de silicato sódico para favorecer la precipitación de SiO₂, y posteriormente poder cuantificarlo. Para ello la precipitación del gel de sílice se llevó a cabo en sistemas abiertos en vasos de precipitado de 250 mL, posteriormente se

filtró y se lavó con agua destilada para eliminar la sal producto de la neutralización, ver esquema 1.



Esquema 1. Método para extraer sílice de ambas muestras de cenizas de residuos agroindustriales.

5.2 Procedimiento experimental

Se colectaron 6 muestras (3 muestras de ceniza de cascarilla de arroz y 3 muestras de ceniza de bagazo de caña) de 10.00 g, 10.01 g y 10.04 g para ceniza de bagazo de caña; 10.00 g, 10.00 g, y 10.00 g para ceniza de cascarilla de arroz, las cuáles fueron tratadas con 133.33 mL de [HCl] concentrado y [HNO₃] concentrado en proporción de volumen 3:1 con agitación de 250 rpm por una hora a 25°C. Posterior al tratamiento, se efectuaron lavados con agua destilada colectando los lavados y adicionando gotas de solución de AgNO₃ (0.01N) hasta notar ausencia visual de AgCl (procedente de la reacción con cloruros presentes). Luego al filtrado se le sometió a secado durante 24 horas a 100°C y posterior pesado de la muestra.

Los pesos obtenidos posterior al primer tratamiento fueron 9.15 g, 9.31 g y 9.23 g para ceniza de bagazo de caña, mientras que para cenizas de cascarilla de arroz fueron 9.94 g, 9.60 g, 9.42 g respectivamente.

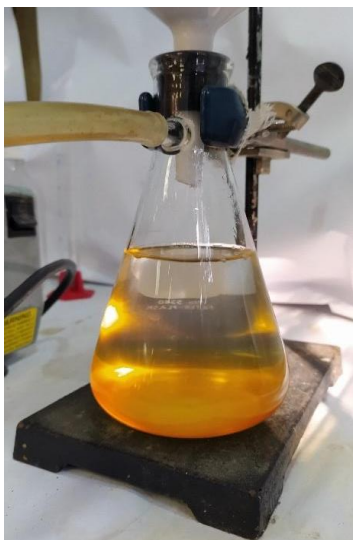


Figura 11. Filtración de muestra posterior a tratamiento con HCl/HNO₃.

Posteriormente a las muestras se les efectuó un segundo tratamiento, el cual consistió en la adición de una disolución de H₂O₂ (30% v/v) y H₂SO₄ concentrado en proporción de volumen 1:2 manteniendo agitación a 200 rpm y temperatura de 90°C durante 30 minutos. Al finalizar este tratamiento, se efectuaron lavados con agua destilada, colectando los lavados y analizando la reacción con la adición de BaCl₂ (4N) en disolución, para determinar la presencia de sulfatos mediante la formación de BaSO₄, nuevamente el filtrado fue lavado con agua destilada y secado a 90°C durante 24 horas para pesarlo posteriormente.

Obteniendo 8.78 g, 8.92 g, 8.70 g para las muestras de ceniza de bagazo de caña, mientras que para las muestras de ceniza de cascarilla de arroz se obtuvieron 9.58 g, 9.24 g y 8.80 g respectivamente.

Por último, se dispersaron las muestras en 60 mL de agua desionizada y con posterior adición gota a gota de [HNO₃] concentrado se llevó hasta pH≈1 con agitación a 250 rpm, durante 2 horas a 25°C. Posteriormente, se efectuaron lavados con agua destilada, filtrando con papel Whatman 42, secando y pesando las muestras después del secado.

Los resultados de pesaje para este último procedimiento fueron 8.61 g, 8.76 g y 8.51 g para ceniza de bagazo de caña; para las muestras de ceniza de cascarilla de arroz los pesos obtenidos fueron 9.22 g, 9.11 g y 8.78 g respectivamente.

Las muestras se hicieron reaccionar con 60 mL de disolución de NaOH (1N) en un vaso de precipitado de 250 mL a 120°C durante 1 hora denominándose a la solución obtenida como “Primera extracción”, posteriormente se efectuó una segunda extracción, haciendo reaccionar el residuo de la primera extracción con 60 mL de disolución de NaOH (1N), efectuando lavados con agua destilada caliente al filtrado hasta obtener un filtrado oscuro; al recoger ambas extracciones, se procedió a llevar a un volumen de 500 mL con agua destilada.

La disolución proveniente de las extracciones de lavado fue neutralizada con una disolución de HNO₃ (1N) hasta pH 7; a este valor de pH se formó un gel, el cual se dejó envejecer durante 3 días a 90°C, almacenando separadamente el residuo.

El gel fue lavado con agua destilada y después filtrado para posteriormente ser secado a 100°C durante 72 horas, la sílice precipitada (gel llevado a sequedad) se sometió a calcinación a 600°C durante 24 horas con posterior pesaje.

5.3 Preparación de hidroxiapatita (HAp)

Siguiendo el procedimiento reportado por Galicia Ayala J. *et al*, para la preparación de espumas basadas en materiales tipo fosfato-carbonato de calcio, se preparó hidroxiapatita a partir de carbonato cálcico proveniente de una mina en el departamento de Metapán. El procedimiento para la preparación de HAp constó de dos etapas [1].

Se pesaron 4 g de CaCO₃, los cuales se hicieron reaccionar con 5.54 mL de [HNO₃] concentrado con adición lenta y agitación vigorosa a 400 rpm para obtener nitrato de calcio; mientras una segunda disolución de H₃PO₄ se preparó, disolviendo 1.45 mL de ácido fosfórico 85%v/v aforado a 25 mL en calentamiento a 30°C durante 30 minutos.

La disolución de nitrato de calcio se mezcló con la disolución de ácido fosfórico para obtener un sol empleando un baño de aceite a temperatura constante de 30°C, una vez hecha la adición, se mantuvieron las condiciones durante 30 minutos, para posteriormente colocar el sol homogéneo en estufa a 60°C durante 9 horas.

5.4 Cuantificación de Hidroxiapatita en el sol

Posteriormente, la disolución se llevó a sequedad a 60°C durante 48 h y luego a 100°C durante 48 h. Para cuantificar la cantidad de HAp obtenida, se tomaron cantidades específicas de la solución en este caso 5, 10, 15, y 20 mL, respectivamente, las que se llevaron a sequedad y posterior pesaje.

5.5. Preparación de materiales compuestos (composites) tipo sílice-hidroxiapatita.

Composites Sílice-Hidroxiapatita

A partir de la disolución de silicato de sodio y la disolución de HAp se prepararon seis muestras, tres obtenidas de las cenizas del bagazo de la caña de azúcar y tres de las cenizas obtenidas de la cascarilla de arroz, en las proporciones en peso siguientes:

Proporciones nominales:

Tabla 4. Proporciones en %p/p

Proporciones	HAp	SiO ₂
Primera	67%	33%
Segunda	50%	50%
Tercera	33%	67%

Las muestras se obtuvieron por co-precipitación mezclando las disoluciones de silicato sódico con las disoluciones de HAp manteniendo agitación constante de 400 rpm durante 1 hora a 30°C. Para favorecer la homogeneidad, las muestras se sometieron a tratamiento con ultrasonido durante 10 min. Posteriormente éstas se llevaron a sequedad en dos periodos, siendo el primer periodo a 60°C durante

69 h y el segundo periodo a 100°C durante 24 h. Una vez secadas y pesadas las muestras, se sometieron a calcinación a 600°C durante 24 h para posteriormente realizar caracterización por espectroscopía FT-IR/ATR, y DRX.

Preparación de espumas

Para preparar las espumas de los seis materiales compuestos (3 a partir de cada residuo agroindustrial), las proporciones en peso de SiO₂/HAp fueron mencionadas en el párrafo anterior. Se optó por emplear ovoalbúmina natural como agente espumante, las cantidades empleadas fueron de ovoalbúmina resultaron equivalente a ≈60% en relación al volumen total de la mezcla de sol (base de HAp) junto con la disolución de silicato (base de SiO₂).

El sol precursor de HAp y la disolución precursora de SiO₂ fueron mezcladas en un proceso de co-precipitación, se mantuvieron en agitación durante 1 hora a 30°C. Luego esta mezcla se sometió a un tratamiento por ultrasonido durante 10 minutos. Posterior al tratamiento con ultrasonido, se incorporaron 5 mL de ovoalbúmina a la mezcla agitando mecánicamente hasta obtener una espuma consistente. Una vez se mantuvo estable la estructura de la espuma; se sometió a calentamiento vía microondas durante 15 min en sesiones de 1 min; esto permitió obtener una espuma más densa la que fue retirada de los vasos de precipitado y calcinada a 600°C durante 6 horas en una mufla hasta obtener estructuras sólidas (Figura 12).



Figura 12. Estructura de espuma de un *composite* al finalizar el proceso de calcinación.

Caracterización de los composites mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR).

Para la caracterización de los sólidos (espumas de *composite*) mediante FT-IR/ATR se utilizó un equipo Thermo Scientific modelo Nicolet Is5 ubicado en la Escuela de Química, de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática. La técnica de espectroscopia empleada, permitió identificar las tensiones presentes y así respaldar la naturaleza esperada de los sólidos; las muestras previamente se molturaron hasta obtener un polvo fino, que posteriormente se colocó en el portamuestra del equipo, y se realizó el respectivo análisis.

5.7. Análisis de difracción de rayos X

El análisis de Difracción con rayos X, se llevó a cabo utilizando un difractómetro de rayos X (XRD) Marca Rigaku-Miniflex 300/600, en el CIAN (Centro de Investigaciones y Aplicaciones Nucleares) de la Facultad de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de El Salvador. Esta técnica se utilizó para determinar la estructura cristalina de las fases presentes en los *composites*. Se analizaron 12 muestras que fueron molturadas previamente: ceniza de bagazo de caña y ceniza de cascarilla de arroz (materias primas), sílice obtenida a partir de cenizas de bagazo de caña y sílice de ceniza de cascarilla de arroz, CaCO_3 (origen mineral) y HAp, y seis muestras de *composites* correspondientes a las proporciones elaboradas de SiO_2 -HAp (tres de SiO_2 proveniente de ceniza de cascarilla de arroz y tres de SiO_2 proveniente de ceniza de bagazo de caña)

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Caracterización de cenizas de cascarilla de arroz y ceniza de bagazo de caña con FT-IR/ATR y DRX

Análisis mediante espectroscopia infrarroja

Cada muestra de ceniza se pulverizó previamente, llevándose a cabo su análisis mediante FT-IR/ATR en un equipo Thermo Scientific modelo Nicolet Is5; en un rango de radiación infrarrojo de 4000 a 500 cm^{-1} , obteniéndose los espectros correspondientes que se muestran en la Figura 13.

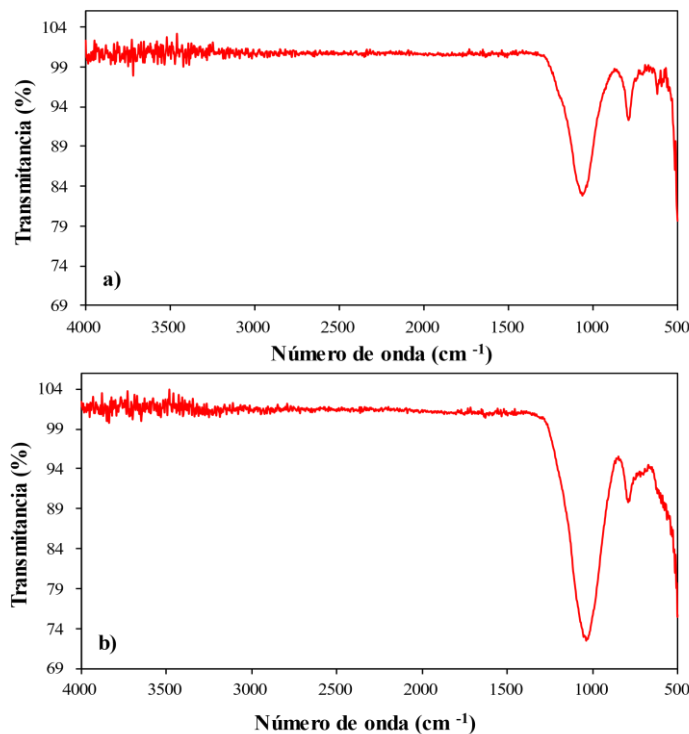


Figura 13. Espectros infrarrojos (FT-IR/ATR) para las muestras de a) ceniza de cascarilla de arroz y b) ceniza de bagazo de caña.

En el caso del espectro FT-IR/ATR para ceniza de cascarilla de arroz, la Figura 13a muestra una banda ancha en 1062 cm^{-1} , que de igual manera corresponden al enlace Si-O-Si. También se aprecia una señal de la sílice en 780 cm^{-1} la cual corresponde a la flexión simétricas de SiO_2 y determina la fase de cuarzo [40], [41].

En el análisis para ceniza de bagazo de caña de azúcar se detectaron dos señales pronunciadas en el espectro: una banda ancha fuerte en 1040 cm^{-1} y una banda media aguda en 792 cm^{-1} (ver Figura 13b). La señal detectada en 1040 cm^{-1} corresponde a una tensión asimétrica (Si-O-Si) la cual está asociada a una de sus fases vítreas, la banda de menor intensidad localizadas en 792 cm^{-1} corresponde a las principales vibraciones de tensión simétrica Si-O-Si y a los enlaces Si-O característica de la fase de cuarzo. La banda principal 1040 cm^{-1} indica que el tratamiento térmico favorece la formación de tetrámeros de silicio unidos linealmente y a la conformación de una red tridimensional debido a la unión de los tetraedros de silicio [8].

Análisis mediante Difracción de rayos X (DRX)

El difractograma de la muestra de ceniza obtenida por combustión de bagazo de caña de azúcar mostró ser cristalina en la que se pudo identificar como fase mayoritaria el cuarzo y fase minoritaria cristobalita. Los picos entorno de $2\theta = 28.10^\circ$ (principal), y 50.90° se asociaron a la presencia de SiO_2 en su polimorfo “Cuarzo” [42], [43].

Se determinó para esta estructura un sistema cristalino de tipo hexagonal y parámetros de la celda unitaria: $a = 4.9145(6)\text{ \AA}$, $b = 4.9145(6)\text{ \AA}$ y $c = 5.4062(7)\text{ \AA}$, con base en información de base de datos (JCPDS 0-083-0542). También, se observan picos residuales picos entorno de $2\theta = 21.94^\circ$ (principal), 28.44° , 31.35° , y 36.10° , serie de picos que coincide con el polimorfo “Cristobalita” (JCPDS 01-077-1317) [44].

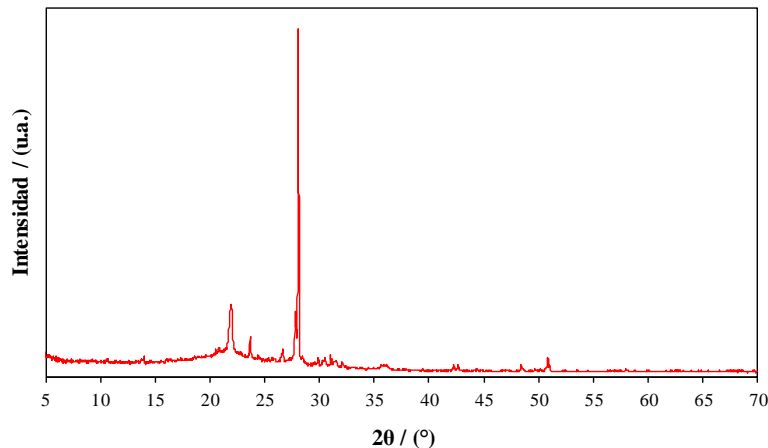


Figura 14. Difractograma de rayos X para la muestra de ceniza de bagazo de caña de azúcar utilizada en este trabajo como fuente de sílice. Se identificó SiO_2 en su fase “Cuarzo” como el polimorfo principal.

La ceniza obtenida por combustión de cascarilla de arroz presentó un difractograma que evidencia una muestra cristalina de dióxido de silicio en la que se destacan picos entorno de $2\theta = 21.94^\circ$ (principal), 28.44° , 31.35° , y 36.10° , esta serie de picos se asocia con SiO_2 en su polimorfo “Cristobalita”[44].

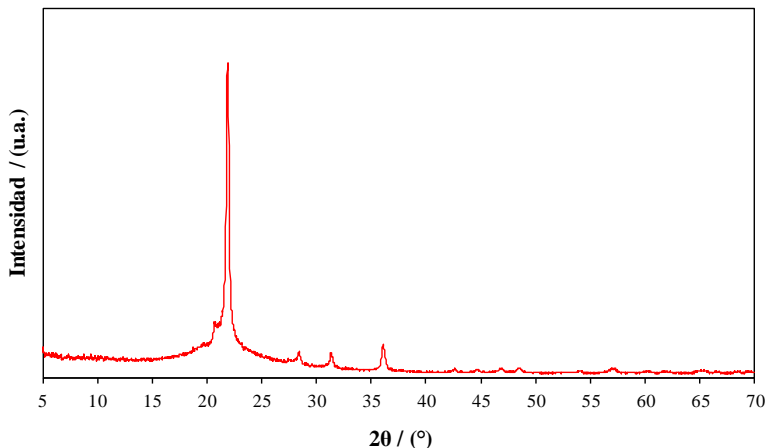


Figura 15. Difractograma de rayos X para la muestra de ceniza de cascarilla de arroz utilizada en este trabajo como fuente de sílice. Se identificó SiO_2 en su fase “Cristobalita” como el polimorfo principal.

Comparación con valores de base de datos (JCPDS 01-077-1317) permitió determinar una estructura con sistema cristalino de tipo tetragonal y parámetros de la celda unitaria: $a = 4.9713(1) \text{ \AA}$, $b = 4.9713(1) \text{ \AA}$ y $c = 6.9327(4) \text{ \AA}$. Además, se observa un pico residual entorno de $2\theta = 20.86^\circ$, el cual se asocia al pico principal del polimorfo “Tridimita” para SiO_2 (JCPDS 01-086-0681) [45].

Al contrastar los espectros FT-IR/ATR de la ceniza de la caña de azúcar con su difractograma de DRX, podemos ver que existe una coincidencia, ya que tanto el espectro IR como la DRX muestran la presencia de la fase de cuarzo, en la misma línea se combinaron los resultados de ambas técnicas de análisis para concluir que la ceniza proveniente de la cascarilla de arroz presentaba como fase principal cristobalita.

6.2 Cuantificación de SiO_2 obtenido a partir de cenizas de cascarilla de arroz y bagazo de caña de azúcar.

La tabla 5, muestra los resultados obtenidos para la extracción de SiO_2 ; a partir de ceniza de cascarilla de arroz. Al igual que la tabla 5, la tabla 6 muestra los datos obtenidos para la extracción de sílice a partir de cenizas de bagazo de caña. El rendimiento porcentual se calculó restando el promedio de la masa 3 al promedio de la masa 2, esto nos da en promedio la masa que ha reaccionado, la cual al efectuarle la relación porcentual con respecto a la masa 1, nos muestra el porcentaje de sílice obtenida.

Tabla 5. Extracción de sílice a partir de cenizas de cascarilla de arroz.

Replica	Masa 1/(g)	*Masa 2 /(g)	**Masa 3/(g)	***Rendimiento (%masa)
1	10.00	9.22	4.74	50.32

2	10.01	9.11	4.31
3	10.04	8.78	4.42

* peso de la muestra posterior a los tratamientos con HCl/HNO₃, H₂SO₄/H₂O₂ y acidificación final con HNO₃

** peso de la muestra posterior a la primera extracción

*** Rendimiento promedio calculado con base en la primera extracción.

NOTA: Masa 1 corresponde a la masa inicial de muestra, sin ningún proceso de limpieza o reacción.

Tabla 6. Extracción de sílice a partir de cenizas de bagazo de caña de azúcar.

Replica	Masa 1/(g)	*Masa 2 /(g)	**Masa 3/(g)	***Rendimiento (%masa)
1	10.00	8.61	6.35	
2	10.00	8.77	6.48	25.32
3	10.00	8.51	6.49	

* peso de la muestra posterior a los tratamientos con HCl/HNO₃, H₂SO₄/H₂O₂ y acidificación final con HNO₃

** peso de la muestra posterior a la primera extracción

*** Rendimiento promedio calculado con base en la primera extracción.

NOTA: Masa 1 corresponde a la masa inicial de muestra, sin ningún proceso de limpieza o reacción.

En relación al método empleado, se observó mayor rendimiento de SiO₂ cuando se utilizó ceniza de cascarilla de arroz que con ceniza de bagazo de caña de azúcar. El rendimiento basado en la primera extracción fue de 50.32% de sílice extraída de ceniza de cascarilla de arroz y 25.32% para sílice extraída de ceniza de bagazo de caña en función de masa de sílice.

Según la literatura varios factores pueden influir el contenido de sílice cuando se utiliza cenizas de bagazo de caña de azúcar; la variedad de caña de azúcar, las condiciones climáticas, los métodos de fertilización, la calidad del agua de riego, el manejo de suelos, la fracción de cenizas de su estructura elemental y por el agregado de tierra externa en la etapa de recolección del material del suelo.

Adicionalmente, puede considerarse que al hacer el filtrado hay sílice de partícula más pequeña (inferior a 2.5 µm) que no puede ser retenido por el papel filtro utilizado ya que, se observó turbidez en los filtrados donde se empleó papel filtro Whatman 42 tanto para los filtrados de cascarilla de arroz como los de ceniza de bagazo de caña de azúcar, dejando ver que dicha medida fue insuficiente para capturar toda la sílice formada. Algunos autores realizan doble filtración, primero a través de papel de filtro cuantitativo con la mayoría de los poros de 12 µm de diámetro, seguido de la filtración a través de un papel de filtro de banda azul cuantitativo con la mayoría de los poros de 8 µm. de diámetro [46] .

El método de extracción con base fuerte para extraer sílice de la ceniza de la cáscara de arroz o de ceniza de bagazo de caña de azúcar se efectuó teniendo en consideración las propiedades de solubilidad de la sílice amorfa. La solubilidad de la sílice en condiciones básicas permite extraer este componente de materiales que contienen sílice amorfa. Recientemente, se ha demostrado que la concentración de NaOH afecta el rendimiento de sílice que se puede sintetizar a partir de la ceniza de cáscara de arroz. Cuanto mayor es la concentración de NaOH, mayor será el rendimiento producido. El estudio de Zuwana I *et al.*, tuvo el rendimiento más alto con una concentración de NaOH 3N. El resultado del análisis FTIR mostró que los grupos funcionales de silanol (Si-OH) y siloxano (Si-O-

Si) (poco apreciables debido al ruido espectral) aumentaron con la concentración de NaOH, facilitando que las partículas de sílice reaccionaran con otras sustancias[47], [48].

Channoy C *et al.*, evidenciaron otro factor que afecta el rendimiento de sílice a partir del bagazo de caña de azúcar y es que este se puede ver influenciado por la temperatura y el tiempo. El bagazo después de quemarse a 700 °C durante 6 h presentó mayor cantidad de contenido de sílice 80.81% en peso. En comparación con la ceniza de bagazo obtenida a 500 °C durante 3 horas donde se obtuvo 63.12% en peso[49].

6.3. Análisis por infrarrojo (FT-IR/ATR) de sílice obtenido a partir de residuos agroindustriales

Se realizó el análisis FT-IR/ATR de las muestras de sílice obtenido tanto para ceniza de arroz como para ceniza de bagazo de caña de azúcar, los espectros correspondientes se muestran en las Figuras 16 y 17.

La tabla 7, muestra los valores de referencia de las señales características para SiO₂, con las que se comparó los resultados obtenidos por el análisis de FT-IR/ATR de las muestras de SiO₂ obtenido tanto de cenizas de bagazo de caña como de cenizas de cascarilla de arroz[50].

Tabla 7. Señales de caracterización FT-IR/ATR para sílice[40], [41].

Señales características SiO ₂				
Banda	OH proveniente de H ₂ O absorbida	Estiramiento asimétrico	Si-O	Si-O
Señal (cm ⁻¹)	1612	1095	898	796

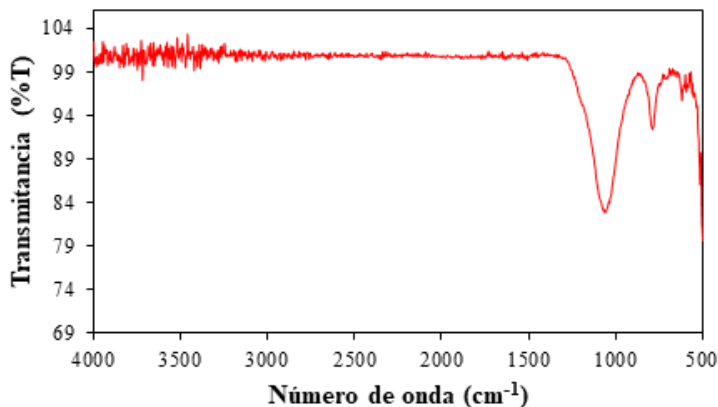


Figura 16. Espectro infrarrojo (FT-IR/ATR) para sílice obtenida a partir de ceniza de cascarilla de arroz.

Llevando a cabo un contraste de las señales de referencia contra las obtenidas de las muestras a partir de ceniza de cascarilla de arroz, se logró determinar que la muestra obtenida (Figura 16), contenía las señales características en 1060 cm⁻¹, 995 cm⁻¹ y 794 cm⁻¹; valores muy cercanos a los de referencia para sílice.

En la Figura 17, se puede apreciar que la muestra obtenida a partir de ceniza de bagazo de caña de azúcar.

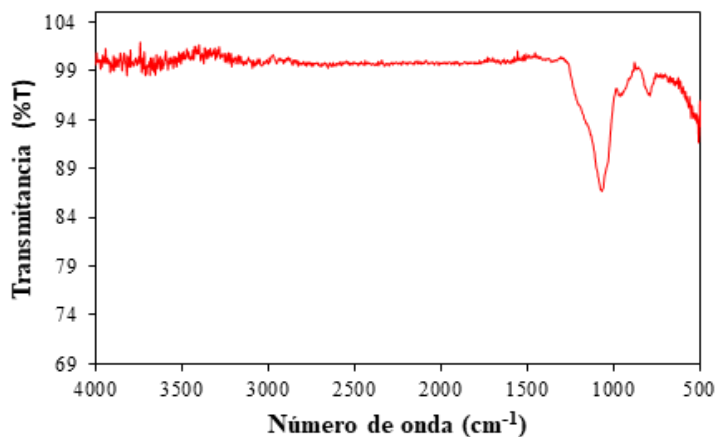


Figura 17. Espectro infrarrojo (FT-IR/ATR) de SiO₂ procedente de cenizas de bagazo de caña de azúcar.

Donde se denota la presencia de señales, 1070 cm⁻¹, 964 cm⁻¹ y 792 cm⁻¹, las cuales son cercanas a las señales de referencia. No obstante, se resalta la ausencia de la señal característica en 1600 cm⁻¹ la cual es característica de la interacción superficial de SiO₂ con el H₂O proveniente del ambiente (ver Figura 17). Dicha ausencia es fundamental ya que indica la ausencia de interacción -OH, mismo comportamiento se expresa en la muestra obtenida a partir de ceniza de cascarilla de arroz, según Zuwana I *et al.*, a medida aumenta la presencia de interacciones -OH en la sílice obtenida, indica aumento de grupos silanol (SiOH) facilitando la reactividad superficial.

Al comparar los espectros obtenidos, se logró ver diferencias marcadas tanto para la sílice extraída a partir de ceniza de cascarilla de arroz (ver Figura 16) como la sílice extraída de la ceniza de bagazo de caña (ver Figura 17). En contraste, el sílice obtenido a partir de ceniza de cascarilla de arroz las señales son más limpias y más cercanas a las reportadas en la literatura [51].

6.4. Análisis por difracción de rayos X (DRX) de sílice obtenido a partir de residuos agroindustriales

Las Figuras siguientes se muestran los difractogramas para el SiO₂ obtenido a partir de las cenizas del bagazo de caña de azúcar, y de la cascarilla de arroz, mediante un procedimiento de extracción alcalina fuerte usando una disolución acuosa de NaOH.

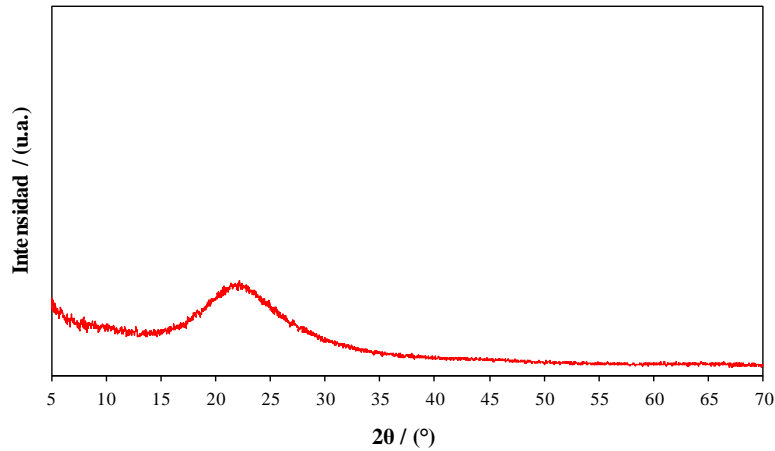


Figura 18. Difractograma de rayos X para la muestra de SiO₂ preparado a partir de residuos de bagazo de caña de azúcar utilizada en este trabajo como fuente de sílice. Se identificó SiO₂ tipo amorfo.

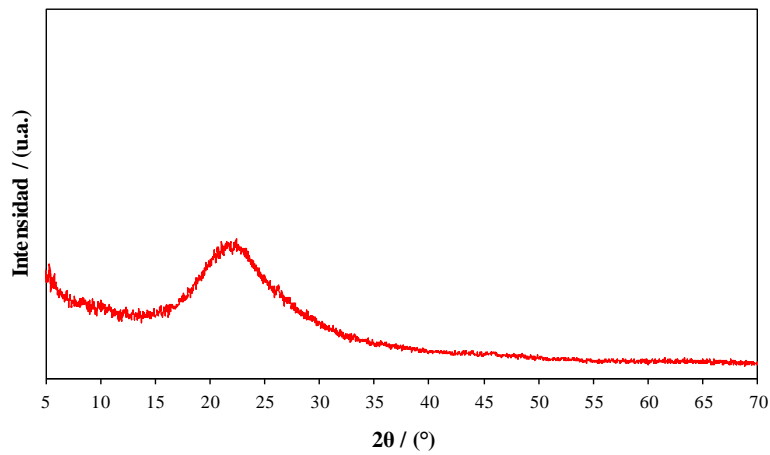


Figura 19. Difractograma de rayos X para la muestra de SiO₂ preparado a partir de residuos de cascarilla de arroz utilizados en este trabajo como fuente de sílice. Se identificó SiO₂ tipo amorfo.

En ambas difractogramas se puede observar un perfil típico para un sólido amorfo de dióxido de silicio, destacable por la elevación de la línea base formando un domo entre $2\theta = 15 - 35^\circ$ y centrado en torno a $2\theta = 22.10^\circ$, característico de SiO₂ amorfo que coincide con lo reportado previamente por otros investigadores que han trabajado en el aprovechamiento de residuos agroindustriales para la síntesis de materiales sólidos tipo SiO₂ [52], [53].

6.5 Análisis Morfológico al Estereomicroscopio de Sílice obtenido a partir de Residuos Agroindustriales

De acuerdo a los resultados obtenidos, se les efectuó observación en el estereomicroscopio y microscopio óptico en inmersión (MO) de las muestras obtenidas por dicho método, notándose marcadas diferencias estructurales y morfología de los cristales, donde la SiO₂ obtenida a partir de

ceniza de cascarilla de arroz presentó una morfología tipo aglomerada (ver Figura 20) mientras que la SiO₂ extraída a partir de ceniza de bagazo de caña de azúcar se caracterizó por la presencia de agregados en forma acicular (Figura 21).

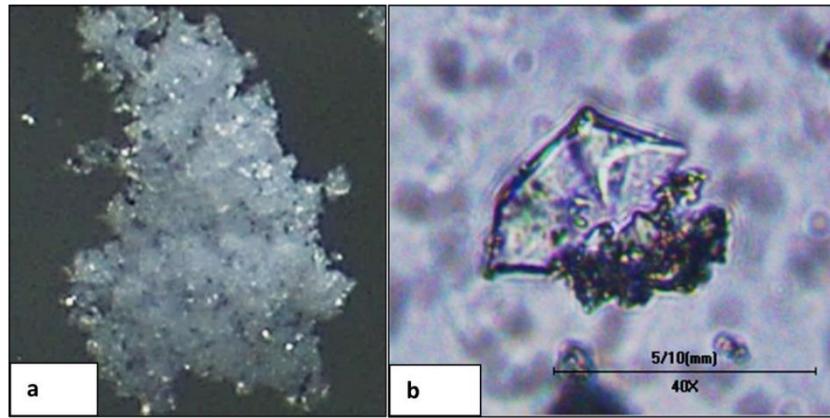


Figura 20. Análisis microscópico para una muestra de SiO₂ obtenido a partir de ceniza de cascarilla de arroz. a) Estereoscopia al 35X y b) micrografía óptica al 40X.

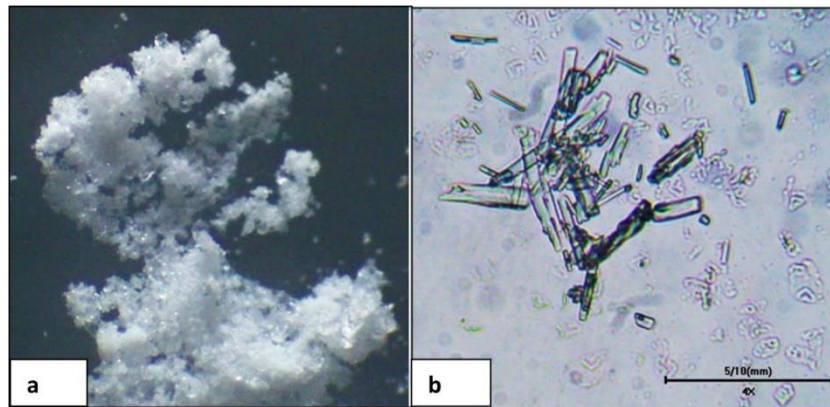


Figura 21. Análisis microscópico para una muestra de SiO₂ obtenido a partir de ceniza de bagazo de caña de azúcar. a) Estereoscopia al 35X y b) micrografía óptica al 40X

6.6. Análisis por infrarrojo (FT-IR/ATR) y por difracción de rayos X (DRX) de la roca caliza utilizada como fuente de carbonato de calcio

En la Figura 22 se logra apreciar la presencia de las señales características del CaCO₃ las cuales en comparación con bibliografía corresponden respectivamente a $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ en 1400 cm⁻¹, $\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$ en 870 cm⁻¹, $\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$ en 712 cm⁻¹, siendo estas señales pronunciadas evidenciando la pureza de la caliza.

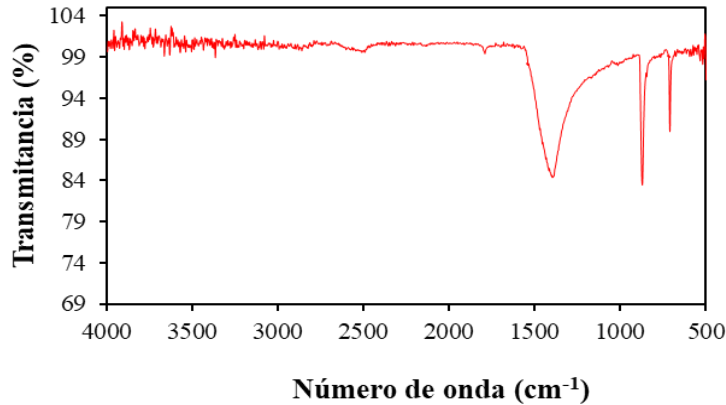


Figura 22. Espectro infrarrojo (FT-IR/ATR) para una muestra de roca caliza comercial (CaCO_3) proveniente de una mina localizada en Metapán, Santa Ana.

A partir de difracción de rayos X (DRX) y su comparación con datos de referencias resulta posible discriminar entre polimorfos de CaCO_3 , calcita vs. aragonito. Tomando como base los picos principales o de máxima intensidad de difracción, es decir valores entorno de $2\theta \approx 30^\circ$ vs. $2\theta \approx 27^\circ$ que se relacionan con calcita y aragonito, respectivamente.

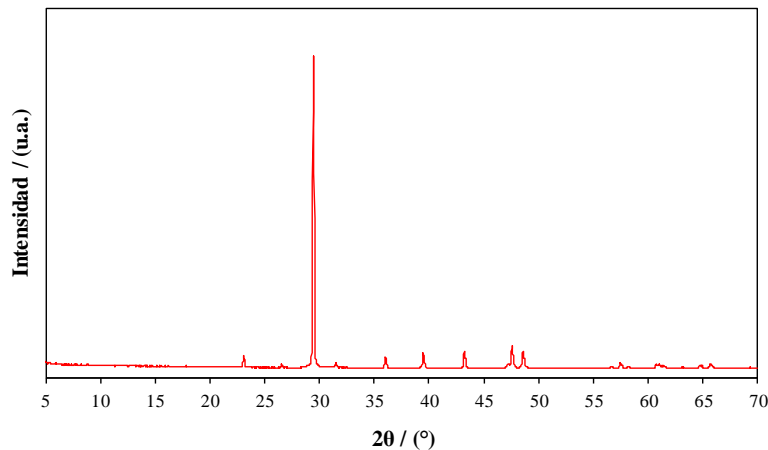


Figura 23. Difractograma de rayos X para la muestra de roca caliza utilizada en este trabajo como fuente de calcio. Se identificó como principal componente CaCO_3 tipo calcita.

Para la muestra de roca caliza utilizada en este trabajo se obtuvo difractograma (Figura 23) en el que se destaca el pico principal a $2\theta = 29.5^\circ$ característico de calcita, comparando con valores de base de datos (JCPDS 01-086-2339) y referencias se determinó una estructura de tipo romboédrico con un grupo espacial $R\bar{3}C$. Los parámetros de celda unitaria: $a = 4.9901(8) \text{ \AA}$, $b = 4.9901(8) \text{ \AA}$, y $c = 17.0690(3) \text{ \AA}$. A partir de valores de distancia interreticular permitieron concluir que la muestra de roca se compone de calcita en un porcentaje $\approx 99\%$, porque no se destacó rastro alguno de otra fase [17], [54].

6.7 Obtención de hidroxiapatita (HAp)

La hidroxiapatita (HAp) es un biomaterial estable a temperaturas normales y pH entre 4 y 12. Es un compuesto de gran interés en catálisis, industria de fertilizantes y productos farmacéuticos, aplicaciones de cromatografía de proteínas, procesos de tratamiento de agua, preparación de materiales biocompatibles con el cuerpo humano, entre otros. Entre las fuentes minerales que contienen calcio, la piedra caliza es uno de los minerales naturales utilizados para sintetizar hidroxiapatita. Naturalmente, la piedra caliza se forma a partir de la precipitación de conchas o esqueletos de animales, foraminíferos o algas que son ricas en CaCO_3 . La abundancia de piedra caliza la convierte en una de las posibles fuentes de calcio para la síntesis de hidroxiapatita [55].

Rendimiento de HAp por volumen de solución

Para la obtención de HAp se siguió el procedimiento propuesto por Galicia Ayala J., y col. utilizando como materia prima CaCO_3 de origen comercial. La Figura 24 muestra la proporción de HAp obtenida por volumen de sol. Se aprecia una relación proporcional entre el volumen de sol a evaporar y los pesos de HAp obtenidos después de la evaporación [1].

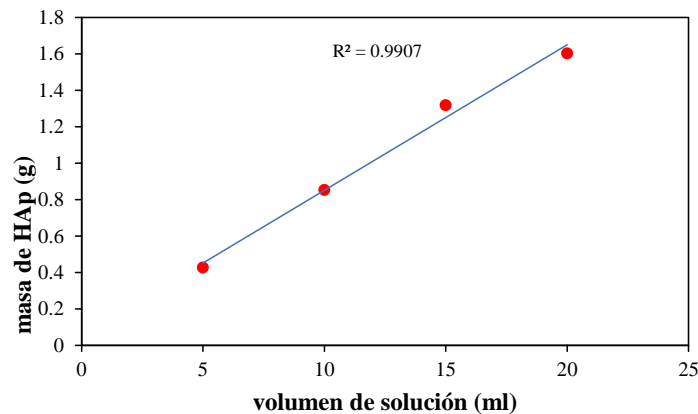


Figura 24. Gráfica que representa la relación entre la masa de HAp sólida obtenida y el volumen de sol.

Nótese en la Figura 24 la proporcionalidad directa que guarda la relación de volumen de sol respecto a la cantidad de HAp obtenida por sequedad, logrando un coeficiente de correlación 0.9907. Lo anterior permitió con fundamento determinar la cantidad de HAp incorporada a la mezcla en combinación con una determinada cantidad de sol.

Caracterización de HAp mediante FT-IR/ATR

La caracterización con FTIR/ATR y su respectivo espectro fueron contrastados con datos de referencia bibliográfica y la HAp obtenida con la metodología de referencia. En el primer análisis, se contrastaron el espectro de la muestra contra los datos de referencia que se muestran en la tabla [56], [57].

Tabla 8. Bandas de caracterización para HAp.

Señales específicas para HAp

Banda	CO_3^{2-}	$\nu_1(\text{HPO}_4^{2-})$	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$
Señal (cm^{-1})	1400	1020	600-544

Al contrastar el espectro que muestra la Figura. 25, contra las señales de referencia se denota la presencia de interacciones tipo $\nu_1(\text{HPO}_4^{2-})$ en 1050 cm^{-1} , dos bandas de tipo $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ en 580 cm^{-1} y 600 cm^{-1} , señales cercanas a las reportadas en bibliografía.

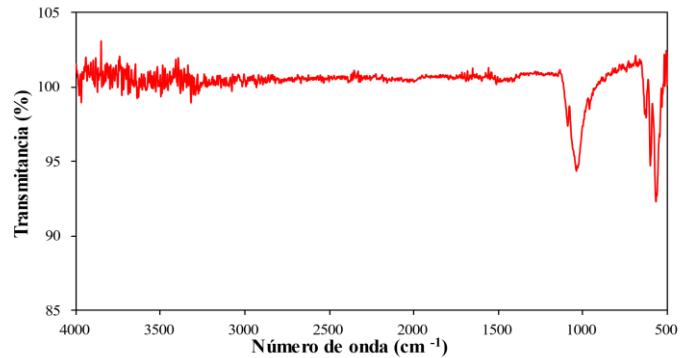


Figura 25. Espectro infrarrojo (FT-IR/ATR) para una muestra de HAp preparada a partir de roca caliza como fuente de CaCO_3 .

Así mismo se contrastó el espectro de la HAp obtenida a partir de roca caliza versus una HAp obtenida a partir de concha de moluscos como fuente de CaCO_3 . (ver Figura 26).

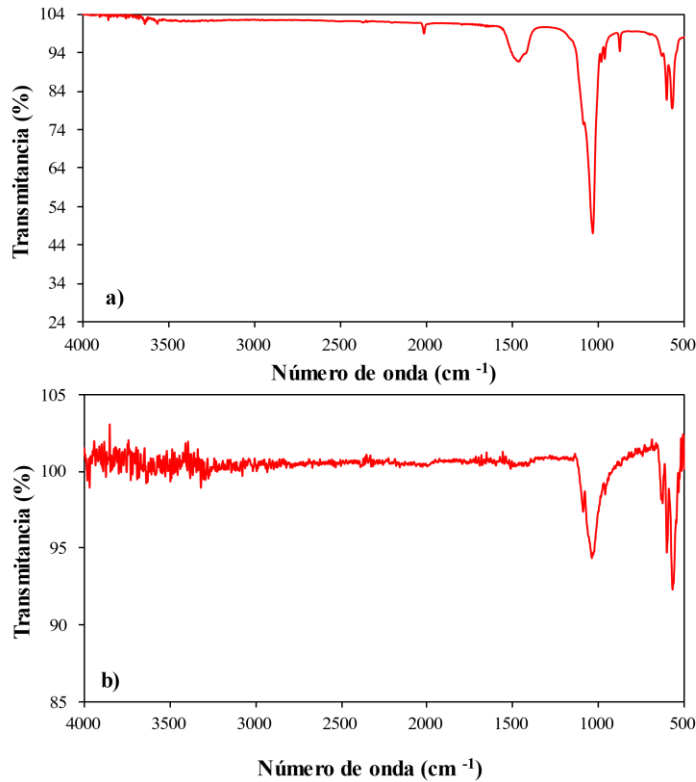


Figura 26. Espectros infrarrojos (FT-IR/ATR) para muestras de HAp preparadas a partir de distintas materias prima como fuente de CaCO_3 . a) concha de moluscos y b) roca caliza.

Se observan considerables similitudes en las señales características lo cual fundamenta aún más la naturaleza de la muestra preparada en esta tesis, es decir independientemente de la muestra la metodología.

Sobresale la ausencia de la señal en 3570 cm^{-1} la cual corresponde a vibraciones de los grupos OH^- , lo cual es debido a las condiciones en las que se obtuvo la HAp, no permitiendo rehidratación alguna tal como se demuestra en estudios de influencia de la atmosfera en la sinterización de HAp [58], [59].

Caracterización de la hidroxiapatita (HAp) mediante difracción de rayos X (DRX)

El difractograma de la Figura 27, corresponde a la muestra de HAp sintetizada siguiendo el procedimiento desarrollado por Ayala J. R., *et al* [60]. La relación de agente generador de porosidad (albúmina de huevo) vs. Solución C (2.5/5), donde 2.5/5 se refiere a 2.5 mL de agente generador de porosidad vs. 5 mL de Sol. C.

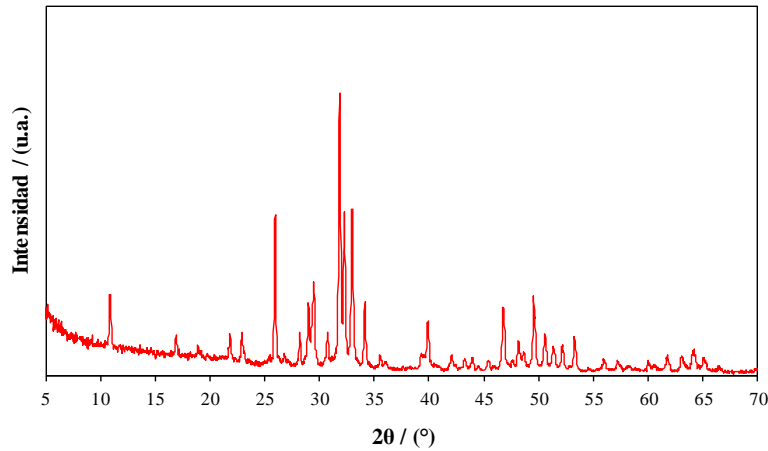


Figura 27. Difractograma para la muestra de HAp sintetizada a partir de carbonato de calcio presente en la roca caliza. Los picos de mayor intensidad respectivos a especies, A: aragonito, C: calcita, β : β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, HAp: hidroxiapatita, y O: CaO.

La Figura 27 muestra un difractograma con un pico intenso a $2\theta = 31.85^\circ$ correspondiente a los planos (211), uno de intensidad media a $2\theta = 25.96^\circ$ relativo al plano (201), picos útiles para identificar la fase de hidroxiapatita en la muestra sintetizada (JCPDS 01-084-1998), además de otros picos de menor intensidad también relativos a la estructura de HAp, $2\theta = 33.00$, y 49.60° (Castro et al., 2020). Correlacionando las señales del difractograma con la información de la base de datos se determinó que la HAp tiene una estructura con sistema cristalino de tipo hexagonal y parámetros de celda unitaria: $a = 9.4193(9) \text{ \AA}$, $b = 9.4193(9) \text{ \AA}$ y $c = 6.8792(1) \text{ \AA}$. Además, fue posible identificar picos principales correspondientes a fases de carbonato de calcio residual (calcita y aragonito), fosfato tricálcico (β -TCP), y óxido de calcio [60].

Caracterización de la hidroxiapatita (HAp) mediante análisis Morfológico al Estereomicroscopio y Microscopio Óptico

Como recurso adicional se dispuso de un análisis morfológico al estereomicroscopio y microscopio óptico MO, (ver Figuras 28); pudiéndose notar la presencia de gránulos en la superficie de la HAp obtenida, los cuales presentaron geometría irregular, con diferentes tamaños, y diferente grado de distribución.

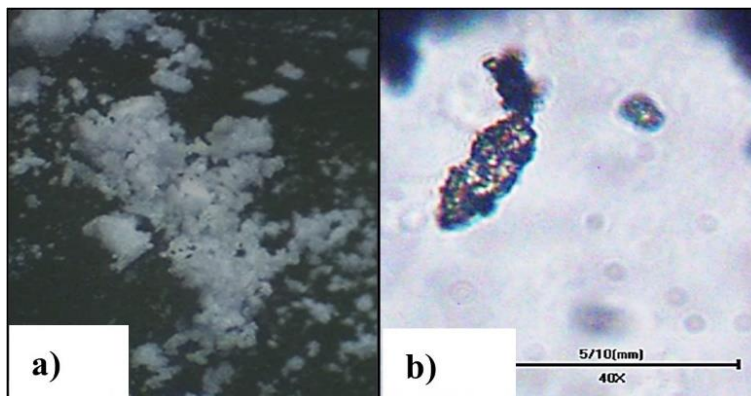


Figura 28. Análisis microscópico para una muestra de HAp preparada a partir de roca caliza como fuente de calcio. a) Estereoscopia al 35X y b) micrografía óptica al 40X.

6.8. Síntesis de materiales compuestos (composites) de HAp/SiO₂

Preparación de composites a partir de SiO₂ extraído de ceniza de cascarilla de arroz.

Análisis infrarrojo (FT-IR/ATR) para la muestra del composite 1

El *composite 1* está conformado por 67% p/p de Hidroxiapatita y 33% p/p de sílice en función de silicato sódico y HAp a partir de sol de HAp, presentando una consistencia frágil de un tono blanquecino. Durante su preparación la estructura porosa proporcionada por la ovoalbúmina no se vio alterada por el pH de la solución, sin embargo, el sólido resultó ser levemente higroscópico por lo que se le efectuó trituration y posteriormente se dejó a 100°C durante 24 horas para poder obtener su respectivo espectro infrarrojo.

En la Figura 29 se denota el contraste de espectros obtenidos para la sílice obtenida a partir de cenizas de cascarilla de arroz, HAp y el *composite 1*; se resalta la pronunciación de 4 señales características (ver tabla 9) de HAp en 1470 cm⁻¹(proveniente de la presencia de CO₃⁻²), 1019 cm⁻¹(perteneciente a la banda ν₁(HPO₄⁻²)), 617 cm⁻¹(señal cercana a 632 cm⁻¹ la cual es referente a interacción con enlace tipo OH) y 575 cm⁻¹ característica de ν₄(PO₄⁻³).

Tabla 9. Comparativa de señales de los componentes puros: SiO₂, HAp, y para el composite 1

<i>Señales características vs muestra</i>		
Sílice	HAp	<i>Composite 1</i>
1612 cm ⁻¹ (OH, H ₂ O)	-	-
	1400 cm ⁻¹	1470 cm ⁻¹
1095 cm ⁻¹ (Si-O-Si)	-	-
-	1020 cm ⁻¹	1019 cm ⁻¹
898 cm ⁻¹ (Si-O)	-	-
796 cm ⁻¹ (Si-O)	-	-
-	600-544 cm ⁻¹	575 cm ⁻¹

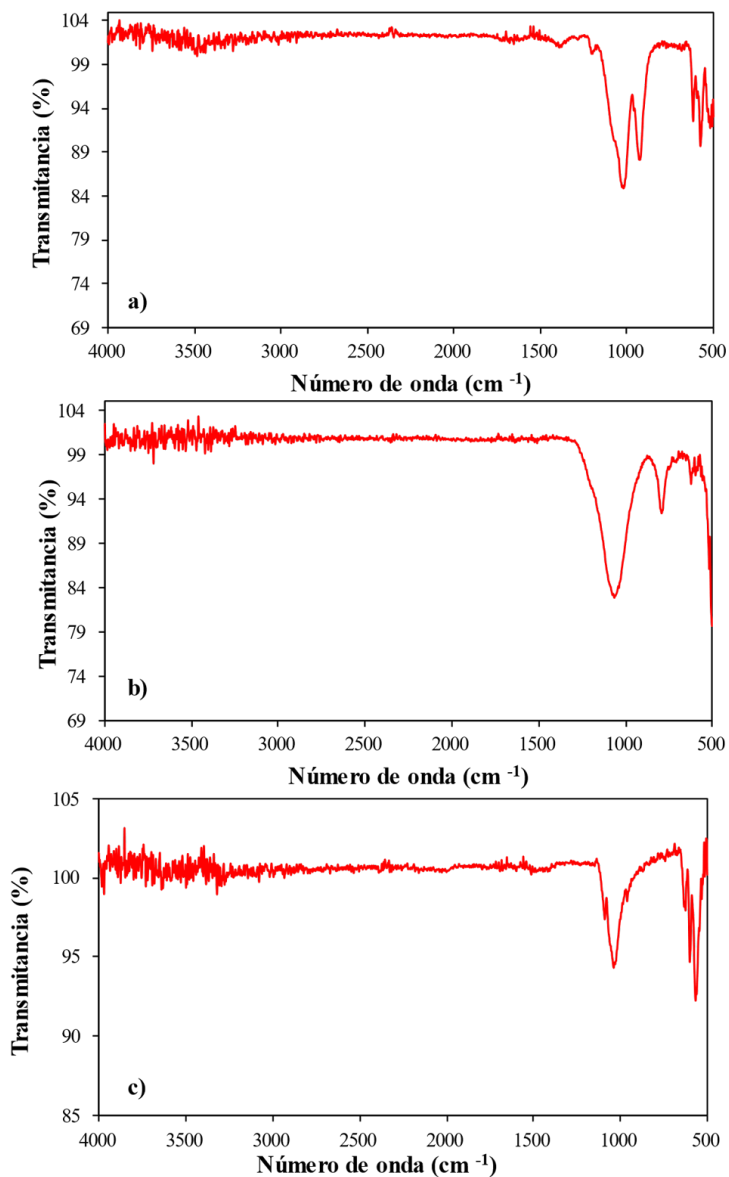


Figura 29. Comparación de los espectros infrarrojo para las muestras de a) *composite 1*, b) SiO₂ a partir de cenizas de cascarilla de arroz, y c) HAp preparada utilizando roca caliza como fuente de calcio.

Respecto a las señales identificadas, es lógico que se denoten más señales correspondientes a HAp por ser el componente en mayor proporción, también se logra distinguir el pronunciamiento de la señal en 922 cm⁻¹ la cual no se resalta al comparar con *composites* tipo HAp/SiO₂, dicha señal es indeterminada y no procede de contaminaciones previas de las soluciones precursoras puesto que tanto en HA p como SiO₂ no se logra distinguir.

Análisis de difracción de rayos X (DRX) para la muestra del *composite 1*

Se puede observar en la Figura 30 que la muestra del *composite 1* presenta un difractograma de polvo con características de sólido cristalino, el análisis preliminar del difractograma permitió identificar fases principales que corresponden a distintas especies entre ellas (en paréntesis pico principal), O: Óxido de calcio hidratado $\text{CaO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$. ($2\theta=16.20^\circ$) residuo obtenido debido al carbonato de calcio que no reaccionó con iones fosfato o silicato presentes en el medio, la hidratación se debe a la exposición de la muestra a la humedad del ambiente antes y durante el análisis de DRX, β -fosfato tricálcico $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($2\theta=30.50^\circ$) según ha sido reportado por Galicia Ayala J. R., *et al.* (Galicia Ayala et al., 2022) este compuesto se obtiene como producto paralelo durante la síntesis de HAp en las condiciones experimentales aquí empleadas, HAp: Hidroxiapatita $\text{Ca}_{8.8}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1.92}$ ($2\theta=31.69^\circ$) obtenida como producto principal del método sol-gel que combina disoluciones de carbonato de calcio (*i.e.* cascarón de huevo) y ácido fosfórico.

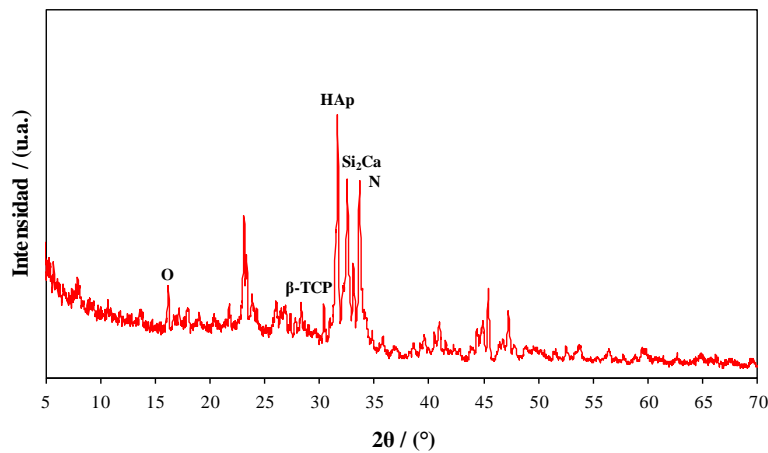


Figura 30. Difractograma de rayos X para el *Composite 1*, preparado a partir de proporciones nominales de HAp y SiO_2 , 67:33 en relación %p/p.

Los picos de mayor intensidad se han asociado a especies, CaO: Óxido de calcio hidratado $\text{CaO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$. ($2\theta = 16.20^\circ$), β -TCP: β -fosfato tricálcico $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($2\theta=30.50^\circ$), HAp: Hidroxiapatita $\text{Ca}_{8.8}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1.92}$ ($2\theta = 31.69^\circ$), Si_2Ca : silicato dicálcico Ca_2SiO_4 ($2\theta = 32.50^\circ$), y N: Nagelschmidtita $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ ($2\theta = 33.66^\circ$). La interacción de los iones silicato y iones calcio generó silicato dicálcico Ca_2SiO_4 según se pudo identificar picos a $2\theta = 32.50^\circ$ (principal) y 33.20° , asociado a N: Nagelschmidtita $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ ($2\theta=33.66^\circ$) especie química producto de la combinación de los iones fosfato y silicato con iones calcio. El compuesto anterior resulta interesante ya que es una cerámica que ha mostrado buenas propiedades de biocompatibilidad y actividad relativa a la regeneración ósea vía estimulación de la expresión de genes OCN y OPN [61].

Análisis infrarrojo (FT-IR/ATR) para la muestra del composite 2

El *composite 2* estuvo constituida por 50% p/p de HAp y 50% p/p de SiO₂, durante su obtención se logró ver una consistencia similar a la muestra 1.

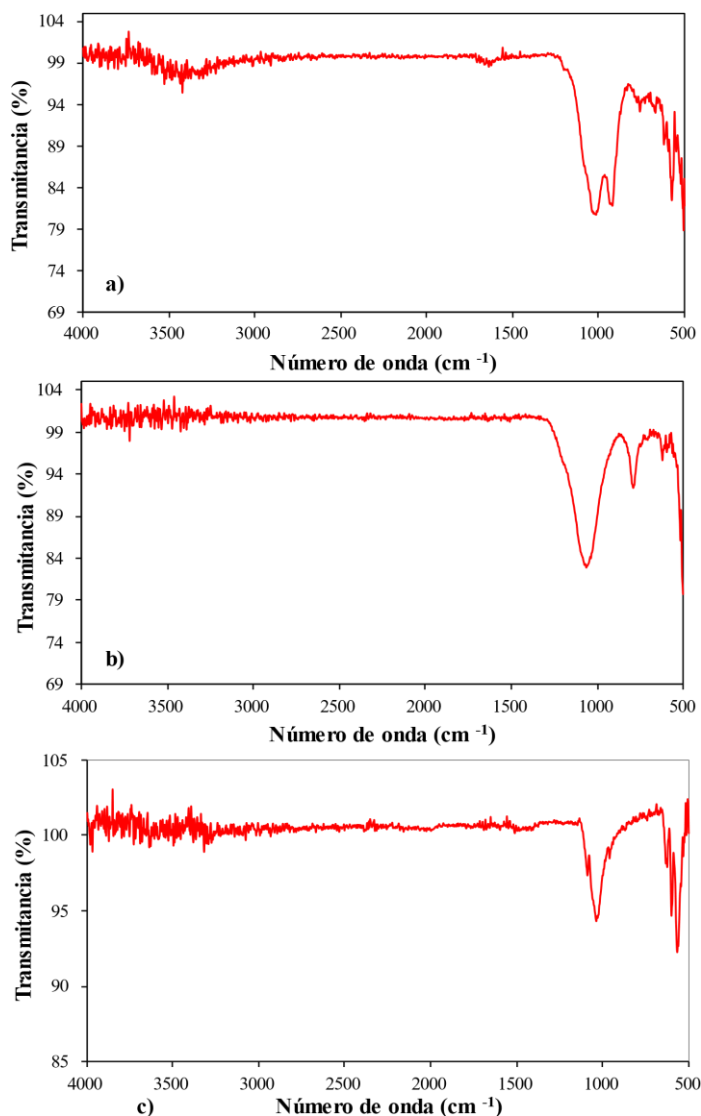


Figura 31. Comparación de los espectros infrarrojo para las muestras de a) *composite 2*, b) SiO₂ a partir de cenizas de cascarilla de arroz, y c) HAp preparada utilizando roca caliza como fuente de calcio.

No obstante, pasado el periodo de calcinación se resaltó la firmeza estructural que proporciona el aumento de SiO₂ en el *composite*, siendo su trituración levemente más ardua, con un nivel inferior de higroscopicidad. Su coloración fue de un tono crema (color hueso); y de consistencia más dura que la muestra del *composite 1*.

En contraste con el espectrograma de SiO₂ (ver Figura 31) se observan 2 señales, una localizada en 1612 cm⁻¹ (referente a interacción tipo OH) y la otra en 920 cm⁻¹ la cual es cercana a la reportada en 898 cm⁻¹ que corresponde a interacción tipo Si-O (ver tabla 10); mientras que en comparativa con las señales de HAp se tienen 2 señales que encajan en valores cercanos a los de referencia, señalando la presencia de interacción tipo CO₃⁻² en 1470 cm⁻¹, en 1013 cm⁻¹ v₁(HPO₄⁻²) y v₄(PO₄⁻³) en 572 cm⁻¹, la existencia de señales de SiO₂ indica que la cantidad de SiO₂ en la muestra (50%) es suficiente para favorecer su cristalización, caso contrario visto anteriormente en el *composite 1*.

En comparación con HAp y SiO₂ cabe resaltar la pronunciación de la banda OH⁻ comprendida entre 3000 cm⁻¹ y 3500 cm⁻¹ lo cual indica que la naturaleza de la muestra es de carácter higroscópico. Así mismo se denota la presencia de una banda en 759 cm⁻¹ la cual no es lo suficiente cercana tanto a SiO₂ como a HAp como para asumir que son interacciones de dichos precursores.

Tabla 10. Comparativa de señales de los componentes puros: SiO₂, HAp, y para el *composite 2*

Señales características vs muestra		
Sílice	HAp	Composite 2
1612 cm ⁻¹ (OH, H ₂ O)	-	1612 cm ⁻¹
	1400 cm ⁻¹	1470 cm ⁻¹
1095 cm ⁻¹ (Si-O-Si)	-	
-	1020 cm ⁻¹	1013cm ⁻¹
898 cm ⁻¹ (Si-O)	-	920 cm ⁻¹
796 cm ⁻¹ (Si-O)	-	
-	600-544 cm ⁻¹	572 cm ⁻¹

Análisis de difracción de rayos X (DRX) para la muestra del composite 2

En la Figura 32 se presenta el difractograma del *composite 2* preparado a partir de relaciones nominales de HAp y SiO₂, 50:50 en relación p/p.

El análisis de este material permitió encontrar similitudes respecto al difractograma del *composite 1* (Figura 30), se identificaron picos principales los cuales se asociaron a especies como, óxido de calcio hidratado CaO. (H₂O)_x. (2θ = 16.37°), β-fosfato tricálcico (2θ=30.50°), hidroxiapatita (2θ = 31.71°), y el silicio-fosfato de calcio “Nagelschmidita” (2θ=33.62°) [62]. Como principales diferencias se destacan señales en torno a 2θ = 32.42° (principal) y 33.28° asociadas con silicato dicálcico Ca₂SiO₄, se denota el incremento en intensidad de picos en torno a 2θ = 31.69° y 45.45°[63], además, se destaca un pico intenso en torno a 2θ=28.38° asociado con otro pico de menor intensidad a 2θ=22.24°, estos han sido relacionados con óxido de silicio en su fase cristalina tipo “cuarzo”.

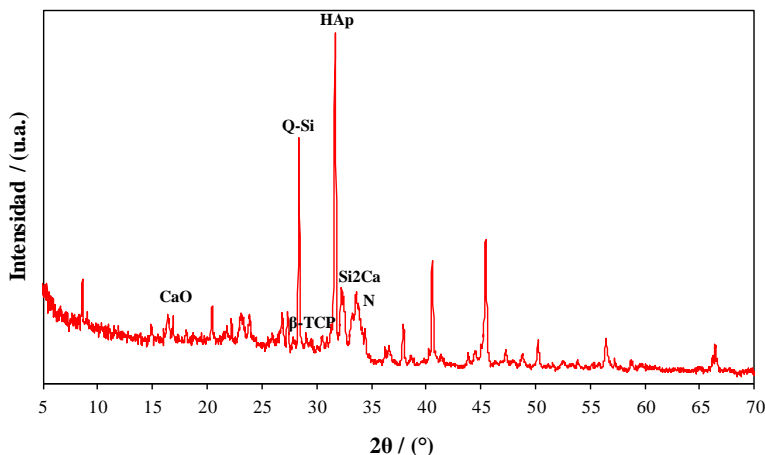


Figura 32. Difractograma de rayos X para el *Composite 2*, preparado con proporciones nominales de HAp en SiO₂, 50:50 en relación %p/p.

Los picos de mayor intensidad respectivos a especies, CaO: Óxido de calcio hidratado CaO.(H₂O)_x. (2θ = 16.37°), Q-Si: Óxido de silicio Cuarzo-SiO₂ (2θ=28.38°), β-TCP: β-fosfato tricálcico β-Ca₃(PO₄)₂ (2θ=30.50°), HAp: Hidroxiapatita Ca_{8.8}(PO₄)₆(OH)_{1.92} (2θ = 31.71°), Si₂Ca: silicato dicálcico Ca₂SiO₄ (2θ = 32.42°), y N: Nagelschmidtit Ca₇(PO₄)₂(SiO₄)₂ (2θ = 33.62°).

Análisis infrarrojo (FT-IR/ATR) para la muestra del composite 3

El *composite 3* estuvo constituida por 33.27%p/p de HAp y 66.77%p/p de SiO₂ durante su obtención se logró apreciar la desnaturalización de la estructura de espuma. Después del tratamiento de microondas y la calcinación se observó una consistencia levemente vítrea, debido al aumento en el porcentaje de sílice incorporada como silicato sódico, siendo su trituración más ardua, con un nivel muy bajo de higroscopicidad visual; su coloración fue de color crema más intensa que la muestra 2 y de estructura laminar no de espuma esto debido a la desnaturalización del agente espumante por parte de la alcalinidad de la solución de silicato sódico.

Al llevar a cabo la comparación de espectros del *composite 3* con SiO₂ (ver tabla 11) obtenido de la misma materia prima, se acentuó la presencia de las señales características en 1637 cm⁻¹(OH⁻), 1009 cm⁻¹(tensión asimétrica Si-O-Si), 934 cm⁻¹(tensión Si-O) y 757 cm⁻¹(tensión Si-O-Si), notándose un solapamiento más pronunciado entre las señales de 1009 cm⁻¹ y 934 cm⁻¹(ver Figura 33), aun así, son distinguibles, cabe destacar que a medida aumenta la proporción de SiO₂ en la muestra, es cada vez más pronunciado el solapamiento de dichas señales.

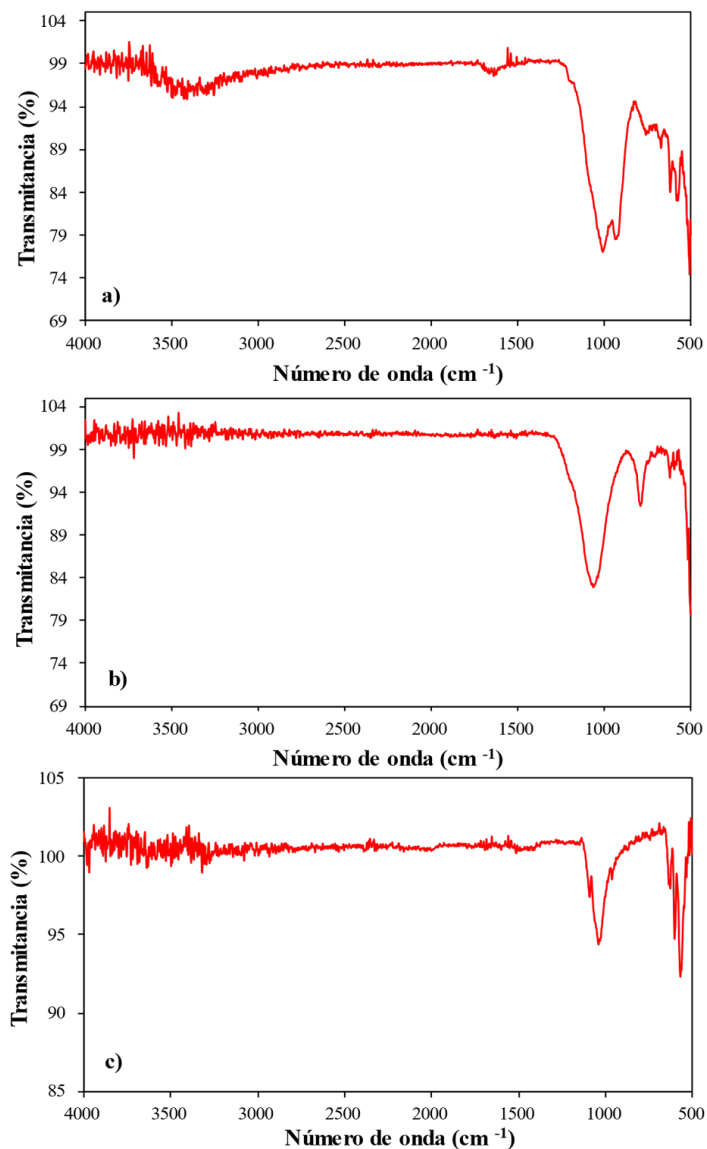


Figura 33. Comparación de los espectros infrarrojo para las muestras de a) *composite 3*, b) SiO_2 a partir de cenizas de cascarilla de arroz, y c) HAp preparada utilizando roca caliza como fuente de calcio.

En comparación con HAp, las señales características de HAp presentan ciertos cambios considerables, en el rango 1450 cm^{-1} a 1420 cm^{-1} hay ausencia de la señal característica para CO_3^{2-} , para el rango de 1020 cm^{-1} a 900 cm^{-1} se denota solapamiento de al menos 2 señales, caso similar en las muestras anteriores, denotando mayor solapamiento en dicha muestra; en 1009 cm^{-1} la señal característica para $\nu_1(\text{HPO}_4^{2-})$ es perjudicada por el solapamiento, mientras que en 572 cm^{-1} la señal correspondiente a tipo $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ está bien definida, pero presentan una disminución en comparación con el espectro de HAp (ver Figura 33). Así mismo se denota la pronunciación de OH- correspondiente a absorción de humedad en el rango comprendido entre 3000 y 3500 cm^{-1} lo cual explica la higroscopicidad al triturar la muestra.

Tabla 11. Comparativa de señales de los componentes puros: SiO₂, HAp, y para el composite 3

Señales características vs muestra		
Sílice	HAp	Composite 3
1612 cm ⁻¹ (OH, H ₂ O)	-	1637 cm ⁻¹
	1400 cm ⁻¹	-
1095 cm ⁻¹ (Si-O-Si)	-	-
-	1020 cm ⁻¹	1009 cm ⁻¹
898 cm ⁻¹ (Si-O)	-	934 cm ⁻¹
796 cm ⁻¹ (Si-O)	-	757 cm ⁻¹
-	600-544 cm ⁻¹	-

Análisis de difracción de rayos X (DRX) para la muestra del composite 3

El difractograma siguiente corresponde al análisis de la muestra del *composite 3* preparado a partir de proporciones de HAp y SiO₂, 33%:67% en relación %p/p. Si comparamos este difractograma con el del *composite 1*, en este se evidencia una disminución tanto en la cantidad de picos como también en la intensidad de los mismos lo cual puede estar asociado al incremento en la concentración de precursores de óxido de silicio. Respecto a los picos son destacables el pico en torno a $2\theta = 31.69^\circ$ que corresponde a la hidroxiapatita ($\text{Ca}_{8.8}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1.92}$), pico a $2\theta = 33.64^\circ$ correspondiente al silicio-fosfato de calcio “Nagelschmidtitá” (Ca_2SiO_4) [63], y dos señales entorno a $2\theta = 20.86^\circ$ y 26.96° (principal) relacionadas con óxido de silicio libre en su fase de “cuarzo tipo α ”. Se puede también evidenciar que el difractograma muestra indicios de un domo entre $2\theta = 15.50^\circ$ y 40.00° , este domo se asocia con presencia de SiO₂ de tipo amorfo en correlación con lo descrito para las Figuras 16 y 18 con difractogramas de SiO₂ obtenido a partir de residuos agroindustriales (cascarilla de arroz y bagazo de caña de azúcar) [52], [53].

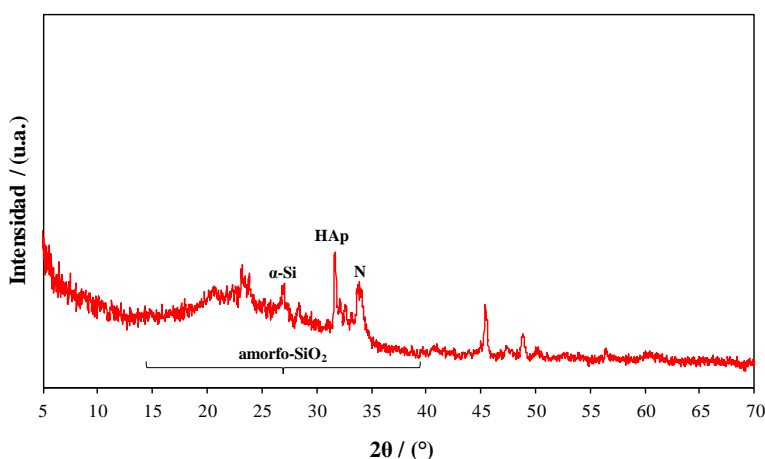


Figura 34. Difractograma de rayos X para el *composite 3*, preparado a partir de proporciones nominales de HAp en SiO₂, 33:67 en relación %p/p.

Los picos de mayor intensidad respectivos a especies, Am-Si: Óxido de silicio amorfo-SiO₂ ($2\theta = 15.50-40.00^\circ$). α -Si: Óxido de silicio α -SiO₂ ($2\theta = 26.96^\circ$), HAp: Hidroxiapatita Ca_{8.8}(PO₄)₆(OH)_{1.92} ($2\theta = 31.69^\circ$), Si₂Ca: silicato dicálcico Ca₂SiO₄ ($2\theta = 32.64^\circ$), y N: Nagelschmidtit Ca₇(PO₄)₂(SiO₄)₂ ($2\theta = 33.70^\circ$).

Preparación de composites a partir de SiO₂ extraído de ceniza de bagazo de caña

Análisis infrarrojo (FT-IR/ATR) para la muestra del composite 4

La muestra 4 contenía la misma proporción que la muestra 1, es decir 67%p/p de HAp y 33%p/p de SiO₂, siendo el SiO₂ incorporado como silicato sódico extraído de cenizas de bagazo de caña. La muestra fue de un tono blanquecino similar a la muestra 1 y estructura de espuma frágil.

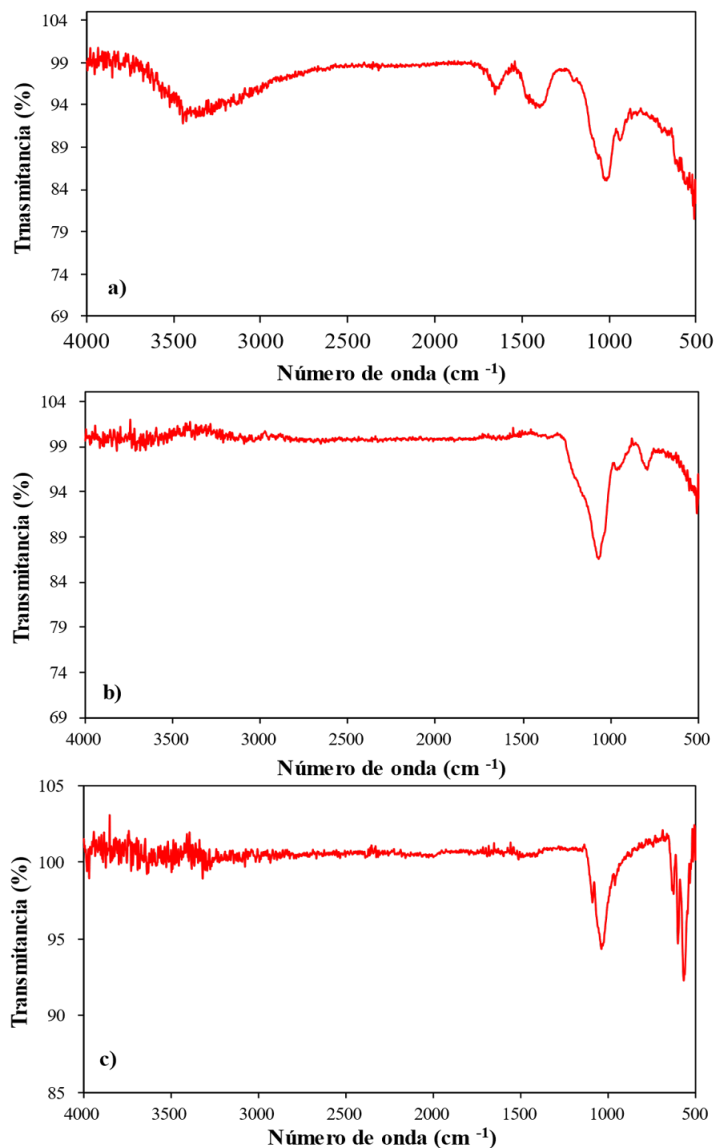


Figura 35. Comparación de los espectros infrarrojo para las muestras de a) *composite 4*, b) SiO₂ a partir de cenizas de bagazo de caña de azúcar, y c) HAp preparada utilizando roca caliza como fuente de calcio.

La muestra presentó propiedades higroscópicas considerables por lo que, aunque se le efectuó un tratamiento térmico similar a la muestra 1, se logró apreciar en el espectro la banda característica de humedad ambiental cercana a 3500 cm^{-1} (ver Figura 35).

Respecto a las señales características de SiO_2 se pudo apreciar las señales en 1646 cm^{-1} (interacción OH^-), 1052 cm^{-1} (tensión asimétrica) a penas apreciable, pero siendo distinguible, y 933 cm^{-1} (tensión tipo Si-O), sin embargo, la señal correspondiente a la interacción “Si-OH” que debió aparecer alrededor de 790 cm^{-1} no logró ser distinguida (ver Figura 35 y tabla 12).

Al contrastar las señales de la HAp obtenida con la muestra 4 se puede distinguir que las señales de fácil identificación fueron las 1418 cm^{-1} (tensión tipo CO_3^{2-}), e interacciones tipo $\nu_1(\text{HPO}_4^{2-})$ en 1010 cm^{-1} , las cuales fueron cercanas a las señales del espectro de HAp, por último, las señales clave entre 600 cm^{-1} y 544 cm^{-1} no fueron identificables debido parcialmente al ruido y presencia de señales ajenas que opacan la identificación.

Tabla 12. Comparativa de señales de los componentes puros: SiO_2 , HAp, y para el composite 4

Señales características vs muestra		
Sílice	HAp	Composite 4
1612 cm^{-1} (OH, H_2O)	-	1646 cm^{-1}
	1400 cm^{-1}	1418 cm^{-1}
1095 cm^{-1} (Si-O-Si)	-	
-	1020 cm^{-1}	1010 cm^{-1}
898 cm^{-1} (Si-O)	-	868 cm^{-1}
796 cm^{-1} (Si-O)	-	-
-	$600\text{-}544\text{ cm}^{-1}$	-

Análisis de difracción de rayos X (DRX) para la muestra del composite 4

El difractograma siguiente corresponde al análisis de la muestra del *composite 4* preparado a partir de proporciones nominales de HAp en SiO_2 , 67:33 en relación %p/p.

Los picos de mayor intensidad respectivos a especies, Am-Si: Óxido de silicio amorfo- SiO_2 ($2\theta = 15.00\text{-}40.00^\circ$), α -Si: Óxido de silicio α - SiO_2 ($2\theta = 26.85^\circ$), Q-Si: Óxido de silicio Cuarzo- SiO_2 ($2\theta=28.40^\circ$), HAp: Hidroxiapatita $\text{Ca}_{8.8}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1.92}$ ($2\theta = 31.64^\circ$), Si_2Ca : silicato dicálcico Ca_2SiO_4 ($2\theta = 32.62^\circ$), y N: Nagelschmidtita $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ ($2\theta = 33.68^\circ$).

El difractograma del *composite 4* muestra un domo entre $2\theta = 15.00^\circ$ y 40.00° siendo más marcado en comparación con el difractograma del *composite 3*, esto es indicativo de la presencia de SiO_2 de tipo amorfo, y la mayor intensidad puede asociarse a que se ha incrementado la concentración de disolución de silicato de sodio como precursor de sílice. También se puede destacar la presencia de picos principales relacionados a dos tipos de SiO_2 cristalino según, α - SiO_2 ($2\theta = 26.85^\circ$) (JCPDS 0-083-2467) y Cuarzo- SiO_2 ($2\theta=28.40^\circ$) (JCPDS 0-083-0542) [64].

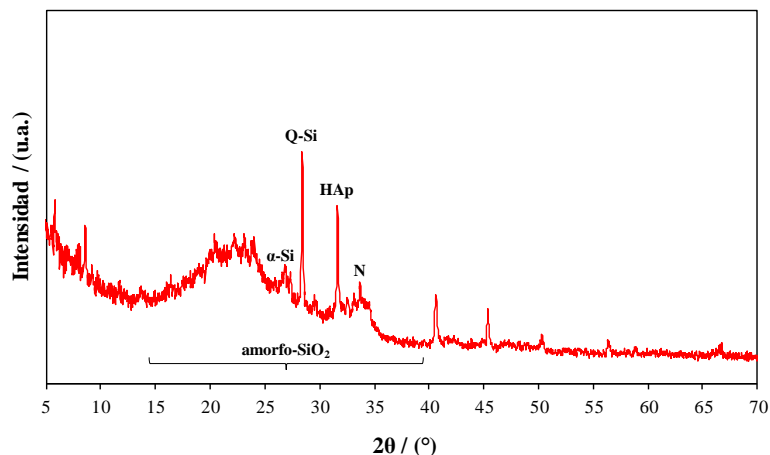


Figura 36 Difractograma de rayos X para el *Composite 4*, preparado con proporciones nominales de HAp en SiO₂, 67:33 en relación %p/p.

Además de las señales anteriores asociadas a formas de SiO₂ fueron identificados picos principales relacionados a la presencia de otras especies químicas como, hidroxiapatita Ca_{8.8}(PO₄)₆(OH)_{1.92} con pico a $2\theta = 31.64^\circ$, silicato dicálcico Ca₂SiO₄ con pico a $2\theta = 32.62^\circ$, y Nagelschmidita Ca₇(PO₄)₂(SiO₄)₂ con pico a $2\theta = 33.68^\circ$. Lo anterior es indicativo que el *composite 4* es un material sólido en el cual el SiO₂ actúa como soporte sobre el cual han sido dispersadas las especies químicas antes mencionadas.

Análisis infrarrojo (FT-IR/ATR) para la muestra del composite 5

La muestra 5 estuvo compuesta por 50%p/p de HAp y 50%p/p de SiO₂; fue de consistencia más dura pero frágil comparada con la muestra similar de arroz (muestra 2) y la muestra 4, de coloración blanquecina-grisácea.

Al analizar los espectros de la muestra 5 (ver Figura 37) resulta interesante resaltar el acervo de señales que a pesar de sufrir solapamiento al igual que las muestras anteriores, se logra distinguir la pronunciación de la mayoría de ellas. En contraste contra el espectrograma de SiO₂ se advirtió la pronunciada señal en 1629 cm⁻¹ (H₂O absorbida), y 893 cm⁻¹ (tensión tipo Si-O), aun así, la señal de 790 cm⁻¹ que en los casos anteriores se vino presentando levemente, en este caso no se logró apreciar, dicha señal es característica de una de las interacciones tipo “Si-OH”.

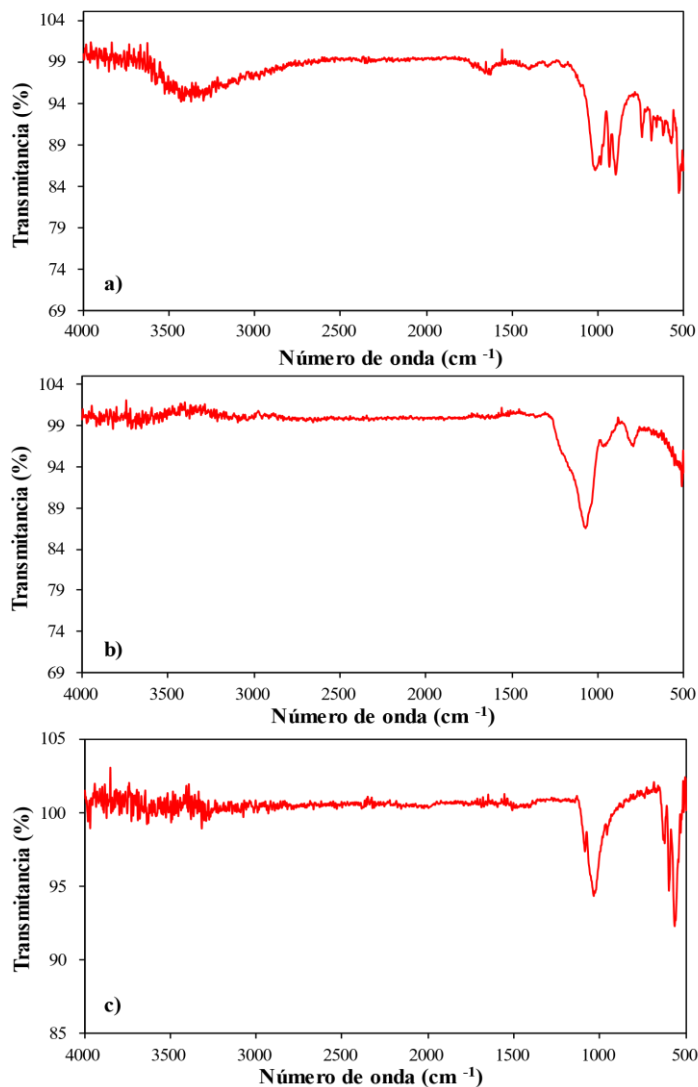


Figura 37. Comparación de los espectros infrarrojo para las muestras de a) *composite 5*, b) SiO_2 a partir de cenizas de bagazo de caña de azúcar, y c) HAp preparada utilizando roca caliza como fuente de calcio.

Al contrastar el espectro del *composite* de la muestra 5 contra las señales de HAp, se logró estimar una banda OH^- entre 3570 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} , las señales características de HAp se encontraron en los valores 1400 cm^{-1} (tensión tipo CO_3^{2-}), 1013 cm^{-1} ($\nu_1(\text{HPO}_4^{2-})$) y 570 cm^{-1} correspondiente a $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$; cabe mencionar que en comparación con el *composite* de la muestra 4 en el rango de 1500 cm^{-1} a 900 cm^{-1} resaltó un solapamiento menor en este *composite* (ver Figura 35).

Tabla 13. Comparativa de señales de los componentes puros: SiO₂, HAp, y para el composite 5

Señales características vs muestra		
Sílice	HAp	Composite 5
1612 cm ⁻¹ (OH, H ₂ O)	-	1629 cm ⁻¹
	1400 cm ⁻¹	1400 cm ⁻¹
1095 cm ⁻¹ (Si-O-Si)	-	
-	1020 cm ⁻¹	1013 cm ⁻¹
898 cm ⁻¹ (Si-O)	-	893 cm ⁻¹
796 cm ⁻¹ (Si-O)	-	
-	600-544 cm ⁻¹	570 cm ⁻¹

Cabe resaltar que a pesar del aumento de SiO₂ respecto a la muestra 4, predominan en mayor número señales características de HAp, lo cual en las muestras de sílice a partir de ceniza de cascarilla de arroz no ocurre dicho fenómeno.

Análisis de difracción de rayos X (DRX) para la muestra del composite 5

En la Figura 38 se presenta el difractograma de la muestra de polvo para el *composite 5* preparado a partir de proporciones nominales de HAp en SiO₂, 50:50 en relación %p/p. Este *composite* al igual que los *composites 3* y *4* mostró un difractograma con evidencia de un domo entre $2\theta = 15.00^\circ$ y 40.00° asociado a la presencia mayoritaria de SiO₂ amorfo, sobre este rango fue posible evidenciar picos principales relacionados con especies también identificadas en los *composites 3* y *4* según, $2\theta = 26.84^\circ$, $2\theta = 31.62^\circ$, $2\theta = 32.39^\circ$, y $2\theta = 33.90^\circ$, estos picos son asociados con α -Si: α -SiO₂, HAp: hidroxiapatita, Si₂Ca: silicato dicálcico, y N: Nagelschmidtita, respectivamente.

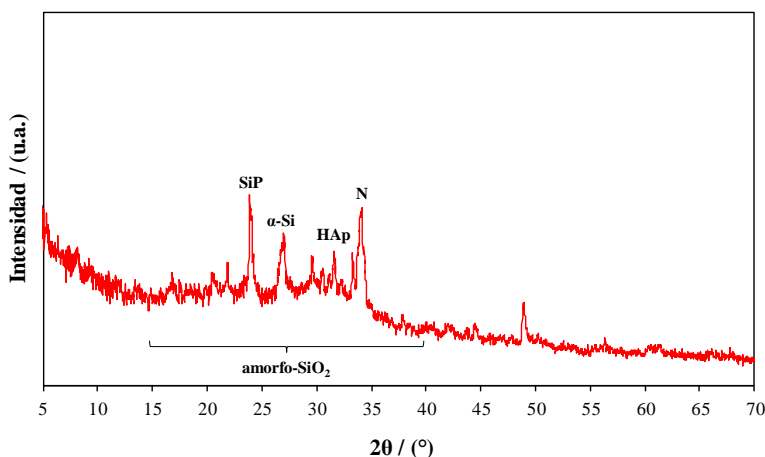


Figura 38. Difractograma de rayos X para el *Composite 5*, preparado con proporciones nominales de HAp en SiO₂, 50:50 en relación %p/p.

El difractograma del *composite 5* muestra un pico intenso a $2\theta = 23.98^\circ$ el cual se asocia con fosfato de silicio $(\text{SiO}_2)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_y$ (JCPDS 0-022-1321) [65]. Los picos de mayor intensidad respectivos a especies, Am-Si: Óxido de silicio amorfo- SiO_2 ($2\theta = 15.00\text{-}40.00^\circ$), SiP: Fosfato de silicio $(\text{SiO}_2)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_y$ ($2\theta = 23.90^\circ$), α -Si: Óxido de silicio α - SiO_2 ($2\theta = 26.84^\circ$), HAp: Hidroxiapatita $\text{Ca}_{8.8}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1.92}$ ($2\theta = 31.62^\circ$), Si_2Ca : silicato dicálcico Ca_2SiO_4 ($2\theta = 32.39^\circ$), y N: Nagelschmidtit $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ ($2\theta = 33.90^\circ$). Tal y como se mencionó anteriormente, las características del difractograma son evidencia que el *composite 5* es un material sólido que contiene dispersas las especies químicas descritas sobre el SiO_2 que actúa como soporte.

Análisis infrarrojo (FT-IR/ATR) para la muestra del composite 6

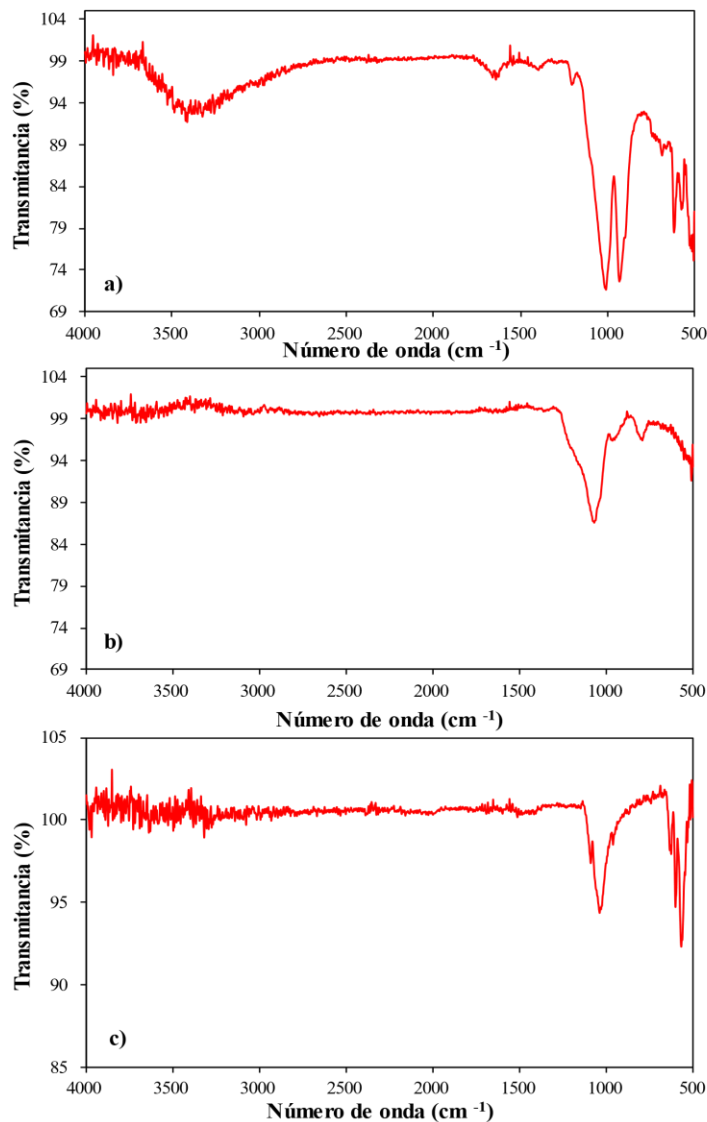


Figura 39. Comparación de los espectros infrarrojo para las muestras de a) *composite 6*, b) SiO_2 a partir de cenizas de bagazo de caña de azúcar, y c) HAp preparada utilizando roca caliza como fuente de calcio.

La muestra 6 consistió de un *composite* análogo del *composite 3* empleando en esta muestra sílice a partir de ceniza de bagazo de caña, siendo un 33%p/p HAp y 67%p/p SiO₂. Su coloración siguió siendo blanco-grisácea pero su consistencia fue más dura y estructura laminar.

En el análisis de FT-IR/ATR se cotejó el espectro de dicha muestra contra el análisis de SiO₂ de su materia prima respectiva, se logra apreciar la presencia de señales en 1639 cm⁻¹ (H₂O absorbida), en 1012 cm⁻¹ (tensión asimétrica Si-O-Si) y 933 cm⁻¹ (tensión tipo Si-O), las cuales aparecieron de manera considerable sin embargo al igual que los dos *composites* anteriores, cabe resaltar la similitud con las muestras 4 y 5 se distingue como a medida aumenta la proporción de SiO₂ las señales entre 1050 y 800 cm⁻¹ tienden a disgregarse considerablemente, adicionalmente, al igual que el *composite 4*, la señal en 790 cm⁻¹ (correspondiente a la tensión “Si-OH”) desapareció por completo (ver Figura 39).

En contraste, con las señales de HAp, se tuvo el mismo comportamiento en las bandas en 3570 cm⁻¹ y 3400 cm⁻¹ que los 2 *composites* anteriores (muestras 4 y 5) denotando la presencia de OH⁻ en la estructura, además de presentar señales características en 1410 cm⁻¹ (señal respectiva a CO₃⁻²), mientras en 1012 cm⁻¹ la cual es característica de (ν₁(HPO₄⁻²)) y una señal en 574 cm⁻¹ característica de (ν₄(PO₄⁻³)) dichas interacciones se denotan en la tabla 14; en retrospectiva debería haber mayor presencia de señales de SiO₂ que de HAp, sin embargo desde la muestra 4 se denota el fenómeno contrario, lo cual está relacionado con la poca afinidad de la sílice de ceniza de bagazo de caña de precipitar como tal.

Tabla 14. Comparativa de señales de los componentes puros: SiO₂, HAp, y para el *composite 6*

Señales características vs muestra		
Sílice	HAp	Composite 6
1612 cm ⁻¹ (OH, H ₂ O)	-	1639 cm ⁻¹
	1400 cm ⁻¹	1410 cm ⁻¹
1095 cm ⁻¹ (Si-O-Si)	-	-
-	1020 cm ⁻¹	1012 cm ⁻¹
898 cm ⁻¹ (Si-O)	-	933 cm ⁻¹
796 cm ⁻¹ (Si-O)	-	-
-	600-544 cm ⁻¹	574 cm ⁻¹

Análisis de difracción de rayos X (DRX) para la muestra del *composite 6*

A continuación, se muestra la Figura 40 del difractograma para el *composite 6* preparado a partir de proporciones nominales de HAp en SiO₂, 33:67 en relación %p/p.

Este *composite* presenta una estrecha similitud con el difractograma del *composite 5*, características como el domo entre 2θ = 15.00-40.00° evidencia de SiO₂ amorfo, y una serie de picos relativos a especies químicas como, (SiO₂)_x(P₂O₅)_y, Ca_{8.8}(PO₄)₆(OH)_{1.92}, y Ca₇(PO₄)₂(SiO₄)₂ distribuidas sobre una matriz de SiO₂ como soporte, a diferencia de lo reportado por otros investigadores quienes han

orientado sus trabajos hacia la sustitución de grupos PO_4^{3-} por grupos SiO_4^{4-} en la estructura de hidroxiapatita [66]

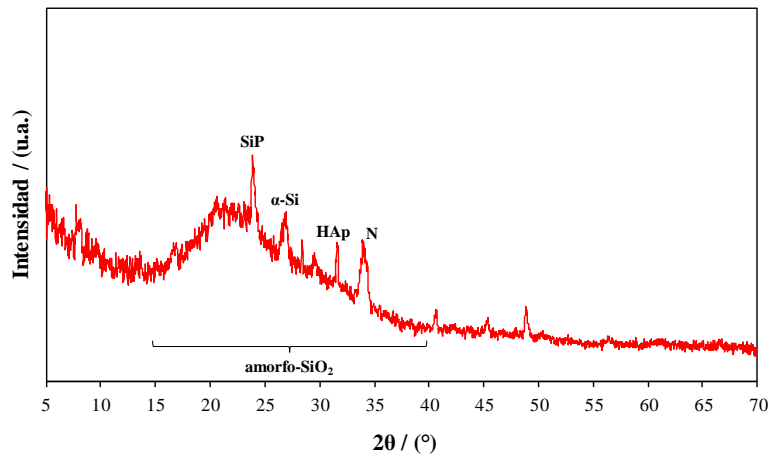


Figura 40. Difractograma de rayos X para el *Composite 6*, preparado con proporciones nominales de HAp en SiO_2 , 33%:67% en relación %p/p.

Los picos de mayor intensidad respectivos a especies, Am-Si: Óxido de silicio amorfo- SiO_2 ($2\theta = 15.00\text{-}40.00^\circ$), SiP: Fosfato de silicio $(\text{SiO}_2)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_y$ ($2\theta = 23.94^\circ$), α -Si: Óxido de silicio α - SiO_2 ($2\theta = 26.79^\circ$), HAp: Hidroxiapatita $\text{Ca}_{8.8}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1.92}$ ($2\theta = 31.60^\circ$), y N: Nagelschmidtit $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ ($2\theta = 33.88^\circ$).

Para este *composite* se evidencia incremento en la intensidad del domo centrado en torno a $2\theta \approx 22^\circ$, lo que está relacionado con la mayor proporción de SiO_2 presente en este material comparado con los *composites 4* y *5*. También se puede observar la presencia de óxido de silicio tipo α - SiO_2 ($2\theta = 26.79^\circ$). Como consecuencia de la mayor proporción de SiO_2 se puede también evidenciar una disminución en la intensidad del pico principal relativo a hidroxiapatita ($2\theta = 31.60^\circ$), incluso no fue posible evidenciar el pico relativo a silicato dicálcico en torno a $2\theta \approx 32.4^\circ$. Para finalizar se identificó el pico principal asociado a silico-fosfato cálcico a $2\theta = 33.88^\circ$ (Nagelschmidtit).

Tanto la HAp como el SiO_2 pueden ser obtenidos de fuentes económicas como es el caso del presente proyecto donde se obtuvo SiO_2 de cenizas de bagazo de caña y de ceniza de cascarilla de arroz mientras que la HAp se sintetizó a partir de material comercial de una mina en Metapán, todo ello con metodologías relativamente no laboriosas y a bajo costo. En este estudio, la HAp se modificó con SiO_2 a varias concentraciones con el método de coprecipitación. Este método es sencillo, económico y de gran éxito.

La Figura 41 muestra los *composites* a base de SiO_2 provenientes de ceniza de cascarilla de arroz, los presentan una apariencia más granular; en contraste los *composites* con SiO_2 proveniente de ceniza de bagazo de caña se ven más cristalinos y es apreciable partículas a manera de acículas (ver Figura 42).



Figura 41. Estereoscopias de los composites 1,2 y 3 (a, b y c respectivamente) sintetizados a partir de roca caliza y ceniza de cascarilla de arroz.

Mientras en la Figura 42, se muestran los *composites* obtenidos a partir de ceniza de bagazo de caña, las cuales presentan aglomerados menos granulados y más aciculares. Las muestras 41a y 42a contenían la misma proporción de SiO_2/HAp , y presentaban la misma apariencia granular; caso contrario se pudo observar en las muestras de composites 2 y 5 (41b y 42b respectivamente) a pesar de tener las mismas proporciones SiO_2/HAp , la muestra 42b muestra mayor presencia de estructuras aciculares.

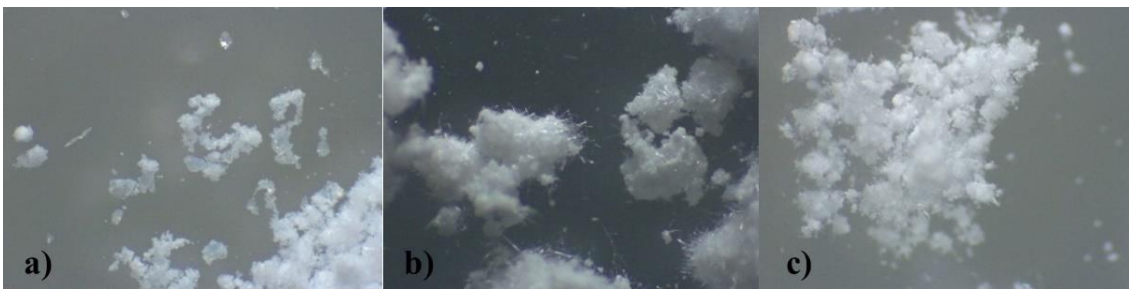


Figura 42. Estereoscopias de los composites 4,5 y 6 (a, b y c respectivamente) sintetizados a partir de roca caliza y ceniza de bagazo de caña de azúcar.

La adición de SiO_2 reduce el tamaño y la densidad promedio de los cristalitas de HAp, así también medida aumenta el porcentaje de SiO_2 en las muestras, se resalta un aumento en la dureza al tacto de las mismas; dependiendo del objetivo o para que será utilizado el *composite* en este caso a base de SiO_2/HAp se requerirá evaluar no sólo la composición química del mismo, sino que adicionalmente evaluar las propiedades mecánicas tales como densidad, resistencia a la compresión y dureza; que no fueron evaluadas rigurosamente por no contarse con la instrumentación adecuada.

7. CONCLUSIONES

1. El aprovechamiento de los residuos agroindustriales para la preparación de materiales compuestos tipo sílice-hidroxiapatita ($\text{SiO}_2\text{-HAp}$) depende de las características químicas deseadas en el sólido final, y estas se relacionan con la proporción de los precursores utilizados en la síntesis.
2. Mediante la metodología de co-precipitación han sido sintetizados seis *composites*. Estos presentaron diferentes características físicas y químicas (Ej. morfología y composición de fases) que pueden ser importantes para su aplicación. Ejemplo aquellos *composites* donde se resalta la

presencia de una fase tipo Nagelschmidtitita, la cual es interesante en el área de investigación biocerámica.

3. La DRX de los *composites* basados en sílice extraída a partir de cenizas de cascarilla de arroz, evidencian que cuando existe una mayor proporción de HAp respecto a SiO₂ (Ej. *composite 3*) la interacción de los precursores favorece la formación de silicato dicálcico y Nagelschmidtitita Ca₇(PO₄)₂(SiO₄)₂. Mientras que para la proporción HAp:SiO₂ (1:1), destaca la formación del silico-fosfato de calcio, Nagelschmidtitita (Ej. *composite 1*).
4. El análisis de los difractogramas de rayos X obtenidos para los *composites* basados en sílice extraída a partir de cenizas de bagazo de caña tienen la particularidad que el *composite* con mayor proporción de HAp denota la presencia de Nagelschmidtitita y silicato dicálcico al igual que su análogo (*composite 1*) pero se acentúan señales referentes a sílice amorfa y cuarzo las cuales no son observadas en el *composite 1*.
5. El análisis de los difractogramas de rayos X obtenidos para los *composites* basados en sílice extraída a partir de cenizas de bagazo de caña, al disminuir la proporción hasta un 50% HAp (*composite 5*) se reconoce la presencia de fosfato de silicio (SiO₂)_x(P₂O₅)_y adicional a las especies identificadas en el *composite 4*, por último al disminuir más la proporción de HAp (*composite 6*) desaparece la señal característica de silicato dicálcico manteniéndose evidencia de la presencia de Nagelschmidtitita.
6. Con base en los resultados obtenidos se determina de manera exitosa la adaptación experimental de un procedimiento para extraer sílice de los residuos agroindustriales: ceniza de cascarilla de arroz y ceniza de bagazo de caña, así mismo la preparación de materiales compuestos (*composites*) tipo SiO₂-HAp mediante coprecipitación con un sol-gel de hidroxiapatita sintetizada a partir de roca caliza.

8. RECOMENDACIONES

1. Se logró sintetizar diferentes *composites*. Sin embargo, se tuvo mucha dificultad para la etapa de caracterización, ya que no se dispone en la Facultad de la instrumentación necesaria para tal fin. Ejemplo, equipos y bases de datos que permitan el análisis de compuestos inorgánicos como es el caso de DRX y FT-IR. En esta misma línea, no se cuenta con instrumentación que permita determinar propiedades físicas y mecánicas de los *composites* tales como, área superficial, volumen de poro, estructura superficial, dureza, etc.
2. Se recomienda generar varios ejes de trabajo a partir del presente estudio, caracterización de materias primas (tanto a nivel de desechos de bagazo de caña, como de cascarilla de arroz), obtención de precursores con alta calidad, evaluación de propiedades físico-mecánicas de *composites* tipo SiO₂/HAp, y estudio de agentes generadores de porosidad.
3. La presencia de Nagelschmidtitita en los diferentes *composites* merece un estudio más profundo para determinar potenciales aplicaciones en áreas de como la biomedicina (Ej. reconstrucción ósea). Así también el resto de *composites* deben ser investigados como posibles materiales para el intercambio iónico en procesos de descontaminación de agua por metales tóxicos.

9. REFERENCIAS

- [1] J. R. Galicia, “Síntesis de materiales polifásicos basados en carbonato y fosfato a partir de materias primas de bajo costo. estudio de su aplicación para la remoción cadmio en agua.,” Universidad de El Salvador, San Salvador, 2020.
- [2] T. R. Hughes, J. R. Acosta, and J. Lochhead, “Producción a Gran Escala de Caña,” San Salvador, May 2016.
- [3] G. A. Alfaro Gómez and F. B. González Juárez, “Elaboración de plan de negocios para el desarrollo de línea de producción de arroz precocido en el centro de negocios y servicios de granos básicos de ACAASS de R.L,” Universidad de El Salvador, San Vicente, 2016.
- [4] Y. A. Vargas Corredor and L. I. Pérez Pérez, “Aprovechamiento de residuos agroindustriales para el mejoramiento de la calidad del ambiente,” *Rev. Fac. ciencias básicas*, vol. 14, no. 1, pp. 59–72, Apr. 2018.
- [5] S. Saval, “Aprovechamiento de Residuos Agroindustriales: Pasado, Presente y Futuro,” *BioTecnología*, vol. 16, no. 2, pp. 14–46, Jul. 2012.
- [6] B. E. Huerta Blanca, T. Díaz Yolotli Azucena, and L. Trinidad Adriana, “Utilización de residuos agroindustriales,” *Rev. Sist. Ambient.*, vol. 2, no. 1, Jan. 2008.
- [7] T. R. Benavides Martínez, “Síntesis y caracterización de membranas de acetato de celulosa, obtenidas a partir de desechos agroindustriales.,” Universidad de El Salvador, San Salvador, 2014.
- [8] C. A. Arcos, D. M. Pinto, and J. E. Rodríguez Páez, “La cascarilla de arroz como fuente de SiO₂,” *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, vol. 41, no. 1, pp. 7–20, Sep. 2007.
- [9] D. V. Vidal, J. Torres, and L. O. González, “Ceniza de bagazo de caña para elaboración de materiales de construcción: estudio preliminar.,” *Rev. Física*, vol. 48, no. 1, Jul. 2014.
- [10] U. Hernández Jaén, “Comportamiento mecánico y físico del mortero a base de CBCA como árido en aplanados en muros,” Universidad Veracruzana, Xalapa, 2011.
- [11] Sigma-Aldrich, “Ficha de datos de seguridad de sílice,” 2022.
- [12] C. Robert Helms and Bruce E. Deal, “The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface,” in *Symposium on the Physics and Chemistry of SiO₂*, C. Robert Helms and Bruce E. Trato, Eds., Santa Clara: Springer US, May 1988, pp. 159–166. doi: 10.1007/978-1-4899-0774-5.
- [13] A. B. Toledo, “Nuevas rutas de síntesis,” Universidad del país vasco, Lejona, 2014.
- [14] M. Feldman and P. Desrochers, “Research universities and local economic development: Lessons from the history of the Johns Hopkins University,” *Ind. Innov.*, vol. 10, no. 1, pp. 5–24, Jul. 2010, doi: 10.1080/1366271032000068078.
- [15] M. V. García Garduño and J. Reyes Gasga, “La Hidroxiapatita, su importancia en los tejidos mineralizados y su aplicación biomédica,” *Rev. Espec. en Ciencias Químico-Biológicas*, vol. 9, no. 2, pp. 90–95, Dec. 2006.

- [16] F. J. Vouilloz, M. A. Fanovich, and M. S. Castro, “Desarrollo de Materiales Compuestos de Hidroxiapatita y Titanato de Bario Proyecto Final presentado por :,” 2013.
- [17] A. Sanda Bawa, M. Sani Ousmane, O. Sanda Mamane, A. Chaibou Yacouba, and I. Natatou, “XRD and Infrared study of limestone from Chadawanka (Tahoua, Niger),” *J. Mater. Environmental Sci.*, vol. 2021, no. 5, pp. 664–672, May 2021.
- [18] Sigma-Aldrich, *Ficha de datos de seguridad HAp sintética*. 2022, pp. 1–10.
- [19] A. Fihri, C. Len, R. S. Varma, and A. Solhy, “Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 347, pp. 48–76, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.ccr.2017.06.009.
- [20] G. Emtiazi, F. A. Shapoorabadi, and M. Mirbagheri, “Chemical and Biological Synthesis of Hydroxy Apatite: Advantage and Application,” *Int. J. Microbiol. Curr. Res.*, vol. 1, no. 1, pp. 20–22, Mar. 2019, doi: 10.18689/ijmr-1000103.
- [21] H. Cao, L. Zhang, H. Zheng, and Z. Wang, “Hydroxyapatite nanocrystals for biomedical applications,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 43, pp. 18352–18357, Nov. 2010, doi: 10.1021/jp106078b.
- [22] G. Zhang, J. Chen, S. Yang, Q. Yu, Z. Wang, and Q. Zhang, “Preparation of amino-acid-regulated hydroxyapatite particles by hydrothermal method,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 3, pp. 572–574, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2010.10.078.
- [23] A. Farzadi, M. Solati-Hashjin, F. Bakhshi, and A. Aminian, “Synthesis and characterization of hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate nanocomposites using microwave irradiation,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 1, pp. 65–71, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2010.08.021.
- [24] H. El Briak-BenAbdeslam, M. P. Ginebra, M. Vert, and P. Boudeville, “Wet or dry mechanochemical synthesis of calcium phosphates? Influence of the water content on DCPD-CaO reaction kinetics,” *Acta Biomater.*, vol. 4, no. 2, pp. 378–386, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.actbio.2007.07.003.
- [25] P. Klumdong, A. Hassadee, and P. Pankaew, “Effect of Nickel Ferrite Addition on Characteristics of Nanostructured Nickel Ferrite/Hydroxyapatite Ceramic,” *Mater. Today Proc.*, vol. 17, no. 1, pp. 1752–1760, Sep. 2019.
- [26] J. Alberto Garibay-Alvarado, L. Francisco Espinosa-Cristóbal, S. Yobanny Reyes-López, and S. Yobanny Reyes, “Fibrous silica-hydroxyapatite composite by electrospinning,” *Int. J. Res.*, vol. 5, no. 2, pp. 39–47, Feb. 2017, doi: 10.5281/zenodo.345439.
- [27] S. . Latifi, M. H. Fathi, and M. A. Golozar, “Preparation and characterization of hydroxyapatite-silica composite nanopowders,” *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.*, vol. 05, no. 1, pp. 630–637, Jan. 2012, doi: 10.1142/s2010194512002565.
- [28] F. Dimasruhin, M. Ichwan, A. Nur, M. Yuwana, and H. Setyawan, “Electrodeposition of hydroxyapatite-SiO₂ composite particles for biomedical applications,” in *AIP Conference Proceedings*, Surabaya: American Institute of Physics Inc., Feb. 2015, pp. 119–123. doi: 10.1063/1.4866743.
- [29] E. Kivitz, R. Georke, A. F. Schilling, J. Zhang, and J. G. Heinrich, “Influence of processing

parameters on microstructure and biocompatibility of surface laser sintered hydroxyapatite-SiO₂ composites,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 101, no. 4, pp. 568–575, Dec. 2013, doi: 10.1002/jbm.b.32858.

- [30] M. F. Morks, “Fabrication and characterization of plasma-sprayed HA / SiO₂ coatings for biomedical application,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 105–111, May 2008, doi: 10.1016/j.jmbbm.2007.04.003.
- [31] K. Kowalyszyn, A. Silva, and Q. Torres, “La hidroxiapatita como biomaterial para la reconstrucción de rebordes alveolares,” *Invest Odont IADR*, vol. 1, no. 1, pp. 1–5, May 2013.
- [32] M. K. Pablo Alvarado, “Caracterización del extracto de Haematoxylum brasiletto encapsulado en hidroxiapatita para evaluar su efecto cicatrizante,” Puebla, Aug. 2018.
- [33] D. J. Pérez Enríquez, “Nanosistemas recubiertos con fosfato de calcio para la entrega controlada de fármacos en hueso,” *Investig. Joven*, vol. 6, no. 1, Nov. 2019.
- [34] A. M. García, J. M. Villora, D. A. Moreno, C. Ranninger, P. Callejas, and M. F. Barba, “Aplicación de un material vitrocerámico a la biorremediación de metales pesados,” *Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 43, no. 1, pp. 59–62, Jan. 2004.
- [35] M. Ibrahim, M. Labaki, J. M. Giraudon, and J. F. Lamonier, “Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 383, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121139.
- [36] J. McMurry, *QUÍMICA ORGÁNICA*, 7th ed., vol. 1. Ithaca: Cengage learning, 2009.
- [37] T. M. Piqué and A. Vázquez, “Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento.” 2012.
- [38] A. Ausili, M. Sánchez, and J. C. Gómez-Fernández, “Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins,” *Biomed. Spectrosc. Imaging*, vol. 4, no. 2, pp. 159–170, Oct. 2015, doi: 10.3233/bsi-150104.
- [39] O. Cortázar Martínez, “Caracterización de Nanocristales de Silicio Obtenidos a Temperatura Ambiente,” Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, Puebla, 2015.
- [40] R. Al-Oweini and H. El-Rassy, “Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R’Si(OR’)₃ precursors,” *J. Mol. Struct.*, vol. 919, no. 1–3, pp. 140–145, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.molstruc.2008.08.025.
- [41] M. K. Naskar, D. Kundu, and M. Chatterjee, “Study of Husk Ash by Infrared Spectroscopy,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 9, no. 101, pp. 925–930, Jun. 2020, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04988.x.
- [42] F. V. Adams, B. D. Ikotun, D. O. Patrick, and A. F. Mulaba-Bafubiandi, “Characterization of rice hull ash and its performance in turbidity removal from water,” *Part. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 4, pp. 329–333, May 2014, doi: 10.1080/02726351.2013.867001.
- [43] C. Torres Agredo *et al.*, “Characterization of sugar cane bagasse ash as supplementary material for Portland cement,” *Ing. E Investig.*, vol. 34, no. 1, pp. 5–10, Apr. 2014, [Online]. Available:

<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=64330696002>

- [44] S. K. Milonjić, L. S. Čerović, D. M. Čokeša, and S. Zec, “The influence of cationic impurities in silica on its crystallization and point of zero charge,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 309, no. 1, pp. 155–159, May 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2006.12.033.
- [45] Y. Shinohara and N. Kohyama, “Quantitative Analysis of Tridymite and Cristobalite Crystallized in Rice Husk Ash by Heating,” *Ind. Health*, vol. 42, no. 2, pp. 277–285, Feb. 2004, doi: 10.2486/indhealth.42.277.
- [46] J. A. Santana Costa and C. M. Paranhos, “Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes,” *J. Clean. Prod.*, vol. 192, no. 1, pp. 688–697, May 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.05.028.
- [47] S. Affandi, H. Setyawan, S. Winardi, A. Purwanto, and R. Balgis, “A facile method for production of high-purity silica xerogels from bagasse ash,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 20, no. 5, pp. 468–472, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.appt.2009.03.008.
- [48] I. Zuwana, M. Riza, and S. Aprilia, “The impact of solvent concentration on the characteristic of silica from rice husk ash using sol gel method,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1087, no. 1, p. 012060, Feb. 2021, doi: 10.1088/1757-899x/1087/1/012060.
- [49] C. Channoy, S. Maneewan, C. Punlek, and S. Chirarattananon, “Preparation and Characterization of Silica Gel from Bagasse Ash,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 1145, pp. 44–48, Mar. 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.1145.44.
- [50] S. Azat, A. V. Korobeinyk, K. Moustakas, and V. J. Inglezakis, “Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan,” *J. Clean. Prod.*, vol. 217, no. 1, pp. 352–359, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.142.
- [51] M. Catauro, F. Bollino, and F. Papale, “Surface modifications of titanium implants by coating with bioactive and biocompatible poly (ϵ -caprolactone)/SiO₂ hybrids synthesized via sol–gel,” *Arab. J. Chem.*, vol. 11, no. 7, pp. 1126–1133, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.arabjc.2015.02.010.
- [52] F. Farirai, M. Mupa, and M. O. Daramola, “An improved method for the production of high purity silica from sugarcane bagasse ash obtained from a bioethanol plant boiler,” *Part. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 2, pp. 252–259, Mar. 2021, doi: 10.1080/02726351.2020.1734700.
- [53] N. Setyawan, Hoerudin, and A. Wulanawati, “Simple extraction of silica nanoparticles from rice husk using technical grade solvent: Effect of volume and concentration,” in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Atlanta: The Electrochemical Society, Jul. 2019, pp. 1–8. doi: 10.1088/1755-1315/309/1/012032.
- [54] S. S. Al-Jaroudi, A. Ul-Hamid, A. R. I. Mohammed, and S. Saner, “Use of X-ray powder diffraction for quantitative analysis of carbonate rock reservoir samples,” *Powder Technol.*, vol. 175, no. 3, pp. 115–121, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.powtec.2007.01.013.
- [55] N. A. S. Mohd Pu’ad, P. Koshy, H. Z. Abdullah, M. I. Idris, and T. C. Lee, “Syntheses of hydroxyapatite from natural sources,” *Heliyon*, vol. 5, no. 5, pp. 1–12, May 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01588.
- [56] Y. Fan *et al.*, “Novel amelogenin-releasing hydrogel for remineralization of enamel artificial

- caries,” *J. Bioact. Compat. Polym.*, vol. 27, no. 6, pp. 585–603, Sep. 2012, doi: 10.1177/0883911512458050.
- [57] H. S. Roh, S. W. Myung, S. C. Jung, and B. H. Kim, “Fabrication of 3D scaffolds with nano-hydroxyapatite for improving the preosteoblast cell-biological performance,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 8, pp. 5585–5588, Aug. 2015, doi: 10.1166/jnn.2015.10451.
- [58] S. M. Duarte Chávez, “Síntesis y caracterización de fosfatos de calcio por el método sol-gel,” Universidad Nacional de Asunción, San Lorenzo, 2012.
- [59] T. M. Piqué and A. Vázquez, “Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento,” *Concreto y Cem. Investig. y Desarro.*, vol. 3, no. 2, pp. 62–71, Jun. 2012.
- [60] J. Galicia Ayala, J. A. Díaz, and M. Chávez-Sifontes, “Propiedades físicas y químicas de materiales tipo hidroxiapatita sintetizados a partir de residuos de la industria alimentaria mediante el empleo de un método sol-gel modificado,” *Rev. Minerva UES*, vol. 5, no. 2, pp. 1–18, Feb. 2022.
- [61] C. Wu *et al.*, “Nagelschmidite bioceramics with osteostimulation properties: Material chemistry activating osteogenic genes and WNT signalling pathway of human bone marrow stromal cells,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 1, no. 6, pp. 876–885, Feb. 2013, doi: 10.1039/c2tb00391k.
- [62] C. W. Song *et al.*, “In situ synthesis of silicon-substituted biphasic calcium phosphate and their performance in vitro,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 73, no. 1, pp. 39–45, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.jpcs.2011.09.021.
- [63] Y. Tan, Y. Liu, Z. Zhang, M. Hofmann, and L. Grover, “Comparing three methods for the synthesis of pure β -dicalcium silicate,” in *2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, iCBBE 2010*, Jun. 2010, pp. 1–4. doi: 10.1109/ICBBE.2010.5515290.
- [64] Munasir, Triwikantoro, M. Zainuri, and Darminto, “Synthesis of SiO₂ nanopowders containing quartz and cristobalite phases from silica sands,” *Mater. Sci. Pol.*, vol. 33, no. 1, pp. 47–55, Mar. 2015, doi: 10.1515/msp-2015-0008.
- [65] V. Bokade, H. Moondra, and P. Niphadkar, “Highly active Brønsted acidic silicon phosphate catalyst for direct conversion of glucose to levulinic acid in MIBK–water biphasic system,” *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–9, Dec. 2020, doi: 10.1007/s42452-019-1827-z.
- [66] Z. Matamoros-Veloza, J. C. Rendon-Angeles, K. Yanagisawa, T. Ueda, K. Zhu, and B. Moreno-Perez, “Preparation of silicon hydroxyapatite nanopowders under microwave-assisted hydrothermal method,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 6, Jun. 2021, doi: 10.3390/nano11061548.