

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



TRABAJO DE GRADUACIÓN:

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

PRESENTADO POR:

BR. JOSE ROBERTO GALICIA AYALA

PARA OPTAR AL GRADO DE:

LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

CIUDAD UNIVERSITARIA, SEPTIEMBRE 2022

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

TRABAJO DE GRADUACIÓN:

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

PRESENTADO POR:

BR. JOSE ROBERTO GALICIA AYALA

PARA OPTAR AL GRADO DE:

LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ASESOR:

LCDO. JOSÉ ALFREDO DÍAZ

CO-ASESOR:

DR. MARVIN CHÁVEZ SIFONTES

CIUDAD UNIVERSITARIA, SEPTIEMBRE DE 2022

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

Rector

MSC. ROGER ARMANDO ARIAS ALVARADO

Secretario General

MSC. FRANCISCO ANTONIO ALARCÓN SANDOVAL

Fiscal General

LCDO. RAFAEL HUMBERTO PEÑA MARÍN

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

Decano

LCDO. MAURICIO HERNAN LOVO

Secretario

LCDO. JAIME SALINAS ESPINOZA

Director Escuela de Química

LCDO. NELSON MAURICIO COTO MENDOZA

AGRADECIMIENTOS

A Dios todo poderoso por permitirme finalizar el proyecto de graduación.

A mi querida esposa Mariela Beatriz quien ha sido mi apoyo y mi inspiración en todo momento, mi hija Daniela Beatriz que me da la fortaleza y esperanza para seguir adelante a pesar de las adversidades. A mis Padres Ana Mercedes y José Roberto, mis hermanas Yenny y Lorena por apoyarme y motivarme a continuar con mi formación académica.

A mis profesores y asesores Lcdo. José Alfredo Díaz y Dr. Marvin Chávez Sifontes quienes han dedicado esfuerzo y tiempo para apoyarme en las diferentes actividades y gestiones con las que hemos logrado finalizar el presente trabajo, principalmente con la colaboración del Grupo de Investigación del Dr. Marcelo E. Domine del Instituto de Tecnología Química (ITQ – UPV/CSIC) en Valencia, España, para realizar los diferentes análisis de caracterización de los materiales sintetizados.

Al Dr. Alex Adonai Osorio quien fungiera como director de la Escuela de Química mientras me encontraba realizando el trabajo práctico, siempre me brindó su colaboración para realizar las actividades prácticas dentro del laboratorio.

ÍNDICE DE CONTENIDO

1.	RESUMEN.....	12
2.	INTRODUCCIÓN	13
2.1	Problemática Minera en El Salvador.....	14
2.2	Contaminación del Agua por Metales Tóxicos	15
2.3	Características del Cadmio.....	16
2.3.1	Efectos del Cadmio sobre la salud humana.....	16
2.3.2	Efectos del Cadmio sobre el medio ambiente	16
2.4	Propiedades, síntesis y caracterización de los biomateriales	17
2.5	El intercambio iónico	18
2.5.1	Mecanismo de intercambio iónico	18
2.5.2	Reglas de sustitución iónica	18
2.6	Estructura y propiedades de la hidroxiapatita	18
2.7	Métodos para la síntesis de materiales sólidos. El método de sol-gel.....	19
2.7.1	Procedimiento clásico del método sol-gel.....	20
2.8	Precusores de carbonato de calcio	21
2.8.1	Las Conchas de molusco	21
2.8.2	La Cáscara de huevo	21
2.9	Técnicas de análisis y caracterización de materiales sólidos.	21
2.9.1	Espectrometría absorción atómica (EAA).....	21
2.9.1.1	Descripción de la técnica de espectrometría de absorción atómica. (EAA)	24
2.9.2	Espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo. (EEA)	24
2.9.3	Espectroscopia infrarroja.....	26
2.9.3.1	Medidas por transmisión	27
2.9.3.2	Reflectancia total atenuada.....	27
2.9.4	Difracción de rayos X	28
2.9.5	Microscopia electrónica de barrido	29
2.9.6	Isotermas de adsorción de nitrógeno	30
3.	METODOLOGIA	31
3.1	Síntesis de materiales tipo fosfato de calcio por método sol-gel modificado	31

3.1.1	Precursores utilizados.....	31
3.2	Procedimiento de síntesis de materiales tipo fosfato de calcio utilizando precursores de la industria agroalimentaria.....	31
3.2.1	Preparación de disoluciones:.....	31
3.2.2	Preparación de espumas:.....	32
3.3	Ensayos de adsorción de Cd^{2+} en disoluciones acuosas.....	33
3.4	Estudio cinético de adsorción de Cd^{2+} en disoluciones acuosas.....	33
3.5	Técnicas para Caracterización de los Materiales Sintetizados.....	34
3.5.1	Espectrometría absorción atómica con horno de grafito.....	34
3.5.2	Análisis de principales grupos funcionales mediante espectroscopia infrarroja.....	34
3.5.3	Análisis de composición de fases mediante difracción de rayos X.....	35
3.5.4	Análisis de composición química mediante espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo.....	35
3.5.5	Análisis superficial mediante microscopia electrónica de barrido.....	35
3.5.6	Análisis textural mediante isothermas de adsorción de nitrógeno.....	36
4.	RESULTADOS	37
4.1	Caracterización mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR/ATR).....	37
4.1.1	Análisis de los espectros infrarrojos para las materias primas.....	37
4.1.2	Análisis de los espectros infrarrojos para los materiales sintetizados utilizando cascarón de huevo como fuente de carbonato de calcio.....	38
4.1.3	Análisis de los espectros infrarrojos para los materiales sintetizados utilizando concha de molusco como fuente de carbonato de calcio.....	40
4.2	Caracterización mediante difracción de rayos X (DRX).....	41
4.2.1	Análisis de difractogramas para las materias primas.....	41
4.2.2	Análisis del difractograma para una muestra de Hidroxiapatita comercial (HAp).....	43
4.2.3	Análisis de los difractogramas para los materiales sintetizados utilizando cascarón de huevo como fuente de carbonato de calcio.....	44
4.2.4	Análisis de los difractogramas para los materiales sintetizados utilizando concha de molusco como fuente de carbonato de calcio.....	45
4.3	Caracterización mediante microscopia electrónica de barrido (MEB).....	46
4.4	Prueba de los materiales sintetizados para la adsorción de cadmio en disolución acuosa.....	49

4.4.1	Estudio del efecto de la concentración de metal Cd^{2+} presente en la disolución	49
4.4.2	Estudio del efecto del tiempo de contacto para una disolución de Cd^{2+}	50
5.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	50
5.1	Efecto de la relación agente espumante/sol sobre las propiedades físicas y químicas de la HAp sintetizada a partir de cascarón de huevo.	50
5.2	Efecto de la relación agente espumante/sol sobre las propiedades físicas y químicas de la HAp sintetizada a partir de concha de molusco.	53
5.3	Efecto de la relación agente espumante/sol sobre la capacidad de adsorción de cadmio presente en disolución acuosa	55
6.	CONCLUSIONES	58
7.	RECOMENDACIONES	59
8.	REFERENCIAS	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Licencias otorgadas por el Ministerio de Economía, vigentes hasta marzo de 2004.	14
Tabla 2. Valores para sustancias químicas de tipo inorgánico de alto riesgo para la salud.	16
Tabla 3. Clasificación de los tipos de poro según su tamaño según la IUPAC.....	30
Tabla 4. Códigos de identificación para los materiales sintetizados en función de diferentes cantidades de agente espumante.....	32
Tabla 5. Bandas v4 y v2 utilizadas para identificar cada una de las fases de carbonato de calcio en comparación con los valores de referencia.	37
Tabla 6. Bandas identificadas por espectroscopía infrarroja (FT-IR/ATR) para los materiales sintetizados utilizando cascarón de huevo como materia prima.	39
Tabla 7. Bandas identificadas por espectroscopía infrarroja (FT-IR/ATR) para los materiales sintetizados utilizando concha de molusco como materia prima.	41
Tabla 8. Porcentaje de Cd ²⁺ removido utilizando HAp sintetizadas a partir de cascarón de huevo. Tiempo de contacto: 24 horas	49
Tabla 9. Porcentaje de Cd ²⁺ removido utilizando HAp sintetizadas a partir de concha de molusco. Tiempo de contacto: 24 horas	49
Tabla 10. Porcentaje de Cd ²⁺ removido usando HAp sintetizadas a partir de cascaron de huevo y concha de molusco en función del tiempo de contacto.	50
Tabla 11. Propiedades físicas y superficiales para los materiales preparados a partir de cascarón de huevo en función de diferentes cantidades de agente espumante utilizadas.	51
Tabla 12. Composición porcentual de las especies presentes en los materiales preparados utilizando cascarón de huevo como fuente de carbonato de calcio.....	52
Tabla 13. Propiedades físicas y superficiales de materiales preparados a partir de concha de molusco en función de las diferentes cantidades de agente espumante utilizadas.....	53
Tabla 14. Composición porcentual de las especies presentes en los materiales preparados utilizando concha de molusco como fuente de carbonato de calcio.	54
Tabla 15. Porcentaje de Cd ²⁺ removido usando materiales tipo carbonato/fosfato de calcio sintetizados a partir de cascarón de huevo y concha de molusco.....	56
Tabla 16. Porcentaje de Cd ²⁺ removido utilizando materiales tipo HAp, sintetizados a partir de cascaron de huevo y concha de molusco en función del tiempo de contacto.	57

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de los biomateriales en función de origen.....	17
Figura 2. Proceso de eliminación de dureza del agua (iones Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+) utilizando una resina polimérica catiónica.	18
Figura 3. Disposición atómica básica de hidroxiapatita que muestra: a) Ca (I) situado en los bordes de una celda unitaria hexagonal formando un anillo y b) Ca (II) muestra la disposición de los átomos unidos entre sí por PO_4 tetrahedros.	19
Figura 4. Modelos de fases entre las moléculas de un gel.....	20
Figura 5. Procedimiento general de síntesis de materiales por método sol-gel a partir de una suspensión coloidal (Sol) donde se pueden obtener diferentes tipos de materiales: películas, fibras, cerámicos densos y aerosoles.....	20
Figura 6. Representación de niveles de energía en un átomo, que muestra: A) estado fundamental, el cual adsorbe un fotón de energía y B) estado excitado..	22
Figura 7. Espectros continuo y discreto (atómico).	22
Figura 8. Las líneas oscuras características se deben principalmente a la absorción de la luz por diferentes elementos.....	23
Figura 9. Atenuación de un haz de radiación por una disolución absorbente..	23
Figura 10. Principales componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica de llama./..	24
Figura 11. Representación de las diferentes zonas de una llama de plasma..	25
Figura 12. Componentes principales y esquema típico de un espectrómetro ICP-OES.....	26
Figura 13. Tipos de vibraciones que pueden realizar las moléculas..	27
Figura 14. Esquema de la interacción del haz infrarrojo con la muestra a través de reflectancia total atenuada.....	28
Figura 15. Representación gráfica de la Ley de Bragg.....	28
Figura 16. Difracción de Rayos X: a) constructiva y b) destructiva..	29
Figura 17. Representación esquemática de un Microscopio Electrónico de Barrido.....	29
Figura 18. Clasificación de isotermas de adsorción de nitrógeno según la IUPAC..	30
Figura 19. Clasificación de los ciclos de histéresis según la IUPAC..	31
Figura 20. Sistema de reacción de disolución A y B.....	32
Figura 21. Espectrofotómetro Absorción Atómica Modelo AA-7000.....	34
Figura 22. Espectrofotómetro FT-IR ATR Nicolet Is5.	34

Figura 23. Difractómetro Cubix PANanalytical./	35
Figura 24. Espectrofotómetro Emisión Atómica modelo Varian 715-ES.	35
Figura 25. Microscopio Electrónico de Barrido modelo JSM-6300.	36
Figura 26. Micromeritics ASAP-2040.	36
Figura 27. Espectros FT-IR/ATR para, a) cascarón de huevo y b) calcita.	37
Figura 28. Espectros FT-IR/ATR para, a) concha de molusco y b) aragonito.	38
Figura 29. Espectros FT-IR/ATR de materiales sintetizados a partir del cascarón de huevo como fuente de carbonato de calcio (calcita).	38
Figura 30. Espectros FT-IR/ATR para material sintetizado a partir de a) cascarón de huevo como carbonato de calcio (relación 1.25/5) comparado con b) hidroxiapatita comercial.	39
Figura 31. Espectros FT-IR/ATR de materiales sintetizados a partir de la concha de molusco como fuente de utilizando carbonato de calcio (aragonito).	40
Figura 32. Espectros FT-IR/ATR para material sintetizado a partir de a) concha de molusco como carbonato de calcio (relación 1.25/5) comparado con b) hidroxiapatita comercial.	41
Figura 33. Difractograma para a) cascarón de huevo, y comparación con b) referencia de calcita.	42
Figura 34. Difractograma para a) concha de molusco, y comparación con b) referencia de aragonito.	42
Figura 35. Difractograma para a) muestra de HAp comercial, y comparación con b) referencia de HAp (base de datos).	43
Figura 36. Difractogramas de materiales sólidos sintetizados utilizando cascarón de huevo como fuente de carbonato de calcio. Relaciones de agente espumante/sol: a) 0.0, b) 0.25, c) 0.50, y d) 1.0.	44
Figura 37. Difractogramas de materiales sólidos sintetizados utilizando concha de molusco como fuente de carbonato de calcio. Relaciones de agente espumante/sol: a) 0.0, b) 0.25, c) 0.50, y d) 1.0.	45
Figura 38. Micrografías SEM para muestras de materias primas fuentes de carbonato de calcio, a) cascarón de huevo y b) concha de molusco.	46
Figura 39. Micrografías SEM y SEM-EDX para muestra de HAp comercial (Sigma-Aldrich), sintetizada por método clásico y colores mapeo químico, fósforo: verde, calcio: azul, y oxígeno: rojo.	46
Figura 40. Micrografías SEM y SEM-EDX para muestras de hidroxiapatita (HAp) sintetizada utilizando cascarón de huevo como fuente de carbonato de calcio.	47

Figura 41. Micrografías SEM y SEM-EDX para muestras de hidroxiapatita (HAp) sintetizada utilizando concha de molusco como fuente de carbonato de calcio.	48
Figura 42. Variación del área superficial de los materiales sintetizados a partir de cascara de huevo en función de la relación agente espumante/sol.	51
Figura 43. Modificación del porcentaje de HAp de los materiales sintetizados a partir de cascara de huevo en función de la relación agente espumante/sol.	52
Figura 44. Variación del área superficial de los materiales sintetizados a partir de concha de molusco en función de la relación agente espumante/sol.	54
Figura 45. Modificación del porcentaje de HAp de los materiales sintetizados a partir de concha de molusco en función de la relación agente espumante/sol.	55
Figura 46. Comparación del porcentaje de Cd^{2+} removido (250 ppm inicial, 24 horas) por materiales del tipo HAp sintetizados a partir de cascara de huevo y concha de molusco, en función de la relación de agente espumante/sol.	56
Figura 47. Comparación del porcentaje de Cd^{2+} removido (250 ppm) para los materiales tipo HAp, sintetizados a partir de cascara de huevo y concha de molusco en función de diferentes tiempos de contacto.	57

1. RESUMEN

El problema de la contaminación ambiental por metales tóxicos surge mayoritariamente como resultado de diversas actividades humanas, destacando las industriales y domésticas con sus desperdicios como aparatos en desuso, pilas, entre otros. Estos contaminantes son descargados al medio ambiente alcanzando concentraciones que superan los valores permisibles por las legislaciones vigentes en los distintos países, siendo los cuerpos de agua y acuíferos los de mayor riesgo debido a elevada velocidad de propagación. La calidad del agua de los efluentes procedentes de la actividad minera y de actividades industriales siempre ha sido materia de análisis por parte de investigadores, definiendo su postura con respecto a la necesidad de su remediación, dado que siempre se han encontrado diversos elementos tóxicos, como: Cromo (Cr^{6+}), Cadmio (Cd^{2+}), Plomo (Pb^{2+}), entre otros contaminantes. Ante esta problemática se han planteado alternativas para la eliminación de los estos, con el propósito de lograr la preservación y reaprovechamiento de las aguas contaminadas. Un aspecto importante es la existencia de residuos agroindustriales, potencialmente aprovechables como materia prima para la preparación de materiales aplicables a la eliminación de metales tóxicos presentes en el agua, tales como: cáscara de huevo de gallina, conchas marinas, cáscara de camarón, residuos agrícolas e industriales y más.

En el presente trabajo se formula un procedimiento alternativo para sintetizar materiales polifásicos basados en carbonato y fosfato, aprovechando materias primas de bajo costo y residuos provenientes de concha de moluscos y cáscara de huevo, ello representa ventaja tanto desde el punto de vista ecológico; así como también económico.

La síntesis implicó modificaciones al método sol-gel tradicional, el cual utiliza precursores químicos tóxicos, peligrosos para la salud humana y el medio ambiente; con mayor elevado costo económico. Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante distintas técnicas gracias al apoyo recibido en el Instituto de Tecnología Química (ITQ – UPV/CSIC) en Valencia, España.

También se determinó la capacidad de estos materiales para remover iones Cd^{2+} presentes en disolución acuosa. Se realizaron experimentos de adsorción en distintas condiciones, para los experimentos de adsorción se realizó determinación cualitativa y cuantitativa del contenido de Cd^{2+} , la determinación cualitativa se llevó a cabo por reacción de precipitación utilizando sulfuro de sodio y la determinación cuantitativa se realizó mediante la técnica de absorción atómica.

Mediante el estudio de distintas variables se concluyó que la relación agente espumante/sol influye sobre las propiedades morfológicas de los materiales sintetizados, dichas propiedades intervienen en la capacidad de adsorción de metales tóxicos presentes en agua. Los sólidos sintetizados a partir de cascara de huevo destacaron por su excelente capacidad para eliminar Cd^{2+} en disolución acuosa (290 ppm), 98% de adsorción en 1 hora; mientras que los materiales sintetizados a partir de concha de molusco mostraron moderada capacidad para eliminar Cd^{2+} .

2. INTRODUCCIÓN

El desarrollo vertiginoso de las nuevas tecnologías, la industrialización acelerada, y un mal manejo de los residuos industriales ha provocado la contaminación del suelo y del agua por diversos tipos de especies contaminantes. [1] Específicamente la contaminación del agua por metales tóxicos (Ejemplo: cadmio, mercurio, plomo, arsénico, etc.) ocasionada por vía antrópica está afectando drásticamente la seguridad alimentaria y salud pública. [2] A diferencia de las catástrofes medioambientales provocadas por sectores productivos como la actividad agrícola, las catástrofes medioambientales producidas por la actividad minero-metalúrgica se encuentran mucho más focalizadas. La causa de estos desastres está relacionada normalmente con la liberación al medio ambiente de importantes volúmenes de residuos. [3] El cadmio fue el causante de uno de los mayores desastres medioambientales conocidos que afectó gravemente a los habitantes de la cuenca del río Jinzū, en la prefectura de Toyama (Japón). El riego de los campos de arroz desde 1910 hasta 1960 con aguas contaminadas por metales pesados procedentes de minas cercanas supuso la intoxicación grave de parte de la población, en particular mujeres mayores de 50 años. La enfermedad, bautizada como *itai-itai*, se manifestaba con dolor en las articulaciones, osteomalacia y deterioro de la función renal. [4]

Para el tratamiento de aguas contaminadas y en específico para la eliminación de metales tóxicos, se utilizan actualmente métodos como el intercambio iónico, la ósmosis inversa y la precipitación, pero estos procesos presentan costos de operación y mantenimiento muy elevados. Sin embargo, en la última década el proceso de adsorción ha sido objeto de muchas investigaciones las cuales han demostrado que este proceso permite disminuir las cantidades de contaminantes en los efluentes, ya que es un método preciso, altamente efectivo y además económico en comparación con otros métodos. El proceso de adsorción emplea materiales tanto orgánicos como inorgánicos los que pueden ser de origen natural o sintético, la selección de un material adsorbente está basada en características de tipos estructurales, químicas, superficiales y morfológicas. Por lo tanto, recientemente se ha generado un gran interés por la preparación de materiales porosos y con particulares propiedades fisicoquímicas, para ser aplicados en el campo de la tecnología para eliminación de contaminantes en medios acuosos.

Dentro de los materiales inorgánicos podemos encontrar los fosfatos metálicos con estructura base tipo hidroxiapatita (HAp) estos materiales han demostrado poseer propiedades fisicoquímicas adecuadas para ser empleados como adsorbentes, dentro de estos, las hidroxiapatitas (HAp) de calcio $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ estroncio $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ o bario $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ han demostrado propiedades idóneas para ser empleadas en los procesos de adsorción de contaminantes tóxicos en medio acuoso. [5] La cáscara de huevo constituye entre 9 a 12 % del peso total de los huevos domésticos, este material es una potencial fuente natural de carbonato de calcio (CaCO_3) que podría ser utilizado en la síntesis de hidroxiapatita de calcio (HApCa). La cáscara de huevo es considerada generalmente como un material de desecho, aunque posee algunas aplicaciones como fertilizante o

para la producción de suplementos nutricionales para humanos y animales, fundamentalmente basados en su alto contenido de calcio y nitrógeno. [6]

Para este trabajo se propone el estudio de un método de síntesis y la caracterización de una espuma basada en fosfato de calcio, utilizando como precursor de carbonato de calcio proveniente de materiales residuales como: concha de moluscos y cáscara de huevo, y como precursor de iones fosfato: ácido fosfórico. Todo esto tiene como objetivo intentar disminuir la cantidad de contaminantes generados y los costos económicos que implican los métodos convencionales para la síntesis de materiales tipo hidroxiapatita de calcio (HApCa) a partir de reactivos convencionales como: nitrato de calcio, óxido de calcio, fosfato de calcio, pentóxido de fósforo (V), ácido hexafluorofosfórico, trietilfosfito, entre otros. Además, se propone ensayar los materiales sintetizados en la eliminación de cadmio presente en disoluciones acuosas.

2.1 Problemática Minera en El Salvador

El Salvador no se ha caracterizado por tener antecedentes de grandes proyectos de minería metálica, pero de igual forma registra significativas actividades de explotación minera desde 1870 hasta 1950, como los precedentes encontrados para la mina San Sebastián, ubicada en Santa Rosa de Lima (Departamento de La Unión) la cual a mediados de siglo XX produjo más de 32 toneladas de oro, por lo que en dicha época era considerada la más productiva de Centro América. En 1911 fueron registradas un total de 180 minas dedicadas a la extracción de hierro, cristal de roca, piedra de construcción, carbón, cobre, oro y plata. En Morazán se encontraba la mayor parte, teniendo un aproximado de 90 minas; 28 en Chalatenango, 28 en Santa Ana, entre otros. Debido al conflicto armado (1980 – 1992) muchas minas cerraron sus operaciones, entre ellas la Mina Montecristo, adquirida por Pavoni, S.A. (activa desde 1970 hasta 1982), la mina San Sebastián operada por San Sebastián Gold Mines, S.A. (de 1973 hasta 1982). La producción de oro y plata cesó completamente en nuestro país en 1985. [7].

El registro oficial de explotación minera es competencia del Ministerio de Economía de El Salvador (tabla 1), identificando su ubicación geográfica, operador, naturaleza y extensión.

Tabla 1. Licencias otorgadas por el Ministerio de Economía, vigentes hasta marzo de 2004.

Departamento	Derecho minero	Titular	Sustancia	Área (km ²)
Santa Ana	El Zapote	Minera Atlas, S.A de C.V.	Oro y otras	42.00
	San Juan Las Minas	CESSA S.A de C.V.	Caliza y otras	10.00
	Santa Ana	CESSA S.A de C.V.	Puzolana	12.00
	Ostúa	CESSA S.A de C.V.	Caliza y otras	12.00
	Metapán	Supercemento, S.A de C.V.	Caliza y otras	46.00
	Cerro Colorado	Cerro Colorado, S.A de C.V.	Oro y otras	29.00
	El Panal	CESSA S.A de C.V.	Caliza y otras	2.40
Cabañas	El Dorado Sur	Pacific Rim El Salvador, S.A de C.V.	Oro y plata	45.13
	El Dorado Norte	Pacific Rim El Salvador, S.A de C.V.	Oro y plata	29.87
	La Calera	Pacific Rim El Salvador, S.A de C.V.	Oro y plata	35.00

San Miguel	Olobart	Triada, S.A de C.V.	Oro y otras	49.00
	El Hormiguero	Triada, S.A de C.V.	Oro y otras	30.50
	El Potosí	Exploración Lucero, S.A de C.V.	Oro y otras	48.00
	Cerro Guapinol	Triada, S.A de C.V.	Oro y otras	28.00
Morazán	Las Conchas	Triada, S.A de C.V.	Oro y otras	45.00
	El Divisadero	Triada, S.A de C.V.	Oro y otras	40.50
	Cerro Pedernal	Monte y Selva, S.A de C.V..	Oro y otras	12.00
	San Pedro	Triada, S.A de C.V.	Oro y otras	10.50
La Unión	San Sebastián	Commerce Group Corp.	Oro y otras	40.77
	El Gaspar	Pacific Rim El Salvador, S.A de C.V.	Oro y otras	41.00
	El Carmen	Orlona, S.A de C.V.	Áridos	49.90
	El Cacalote	Pacific Rim El Salvador, S.A de C.V.	Oro y otras	41.00
	La Unión	Calichal, S.A de C.V.	Áridos	48.06

Teniendo en cuenta las ubicaciones geográficas de las minas, una de las áreas más frágiles y que requiere mayor atención es la zona norte del país, donde además nacen y confluyen muchos de los ríos tributarios del Río Lempa, este discurre aproximadamente a lo largo de dos terceras partes del territorio salvadoreño, considerado como la arteria principal para el abastecimiento de agua potable del país y el riego de muchas zonas agrícolas. [8]. Vulcanólogos del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad de El Salvador, han examinado el agua de siete ríos que desembocan en el Río Grande de San Miguel, provenientes de El Divisadero, Jocoro y San Carlos, antiguas zonas mineras en el sur de Morazán. Los investigadores encontraron cantidades de mercurio y cadmio que superan los estándares de la Agencia de Protección ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) y la Organización Mundial para la Salud (OMS), para el mercurio 36 veces más y para el cadmio 72 veces arriba de lo permitido. Esta problemática amerita acciones urgentes de protección y de planificación del uso de los recursos naturales del país para evitar un mayor deterioro [9].

2.2 Contaminación del Agua por Metales Tóxicos

La contaminación del agua es ocasionada por diferentes factores antropogénicos, tales como: urbanización, agricultura e industrialización. Los sectores industriales se caracterizan por la complejidad de sus procesos y el uso de productos tanto químicos como biológicos, entre quienes se identifican la productividad farmacéutica, textil, petroquímica, minera, metal-mecánica y metalúrgica, entre otras, generadoras de diversidad de residuos tóxicos que acaban o inutilizan los cuerpos de agua debido al inadecuado o nulo tratamiento de las aguas residuales provenientes de sus actividades industriales [10].

Algunos de los principales contaminantes del agua son los metales tóxicos debido a que son considerados nocivos, incluso a concentraciones bajas, ya que poseen elevada densidad, no pueden ser degradados y presentan un grado de toxicidad significativa para el ser humano [11]. Algunos de los metales pesados que se encuentran generalmente en las aguas contaminadas se presentan en la Tabla 2. De ellos se destaca al Cadmio (Cd) ya que es el metal tóxico seleccionado para ser removido en esta investigación. [12]

Tabla 2. Valores para sustancias químicas de tipo inorgánico de alto riesgo para la salud. [13]

Metal	Límite Máximo Permissible (mg/L)
Arsénico (As^{+3})	0.010
Bario (Ba^{+2})	0.700
Plomo (Pb^{+2})	0.010
Cadmio (Cd^{+2})	0.003
Cromo (Cr^{+6})	0.050

2.3 Características del Cadmio

2.3.1 Efectos del Cadmio sobre la salud humana

La contaminación de cadmio en humanos se debe mayoritariamente por la vía de ingestión. Los alimentos que son ricos en cadmio pueden incrementar la concentración de cadmio en los humanos. Ejemplos son: patés, champiñones, mariscos, mejillones, cacao y algas. [14] El cadmio se acumula en el organismo humano, fundamentalmente en los riñones, y causa hipertensión arterial. La absorción pulmonar es mayor que la intestinal, por lo cual el riesgo es mayor cuando el cadmio es aspirado. En humanos, la exposición prolongada se relaciona con la disfunción renal; también puede conducir a enfermedades pulmonares (se le ha relacionado con el cáncer de pulmón) y provocar osteoporosis en humanos y animales. [15]. El cadmio primero es transportado por la sangre hacia el hígado, allí se enlaza a proteínas formando complejos que viajan hacia los riñones donde se acumula causando daño en el mecanismo de filtración. Esto causa la excreción de proteínas esenciales y azúcares del cuerpo y el consecuente daño renal. Otros efectos sobre la salud que pueden ser causados por el cadmio son: diarreas, dolor de estómago y vómitos severos, fractura de huesos, fallos en la reproducción y posibilidad incluso de infertilidad, daño al sistema nervioso central, daño al sistema inmune, desordenes psicológicos, posible daño al ADN o desarrollo de cáncer. [16]

2.3.2 Efectos del Cadmio sobre el medio ambiente

De forma natural se liberan grandes cantidades de cadmio, 25.000 toneladas al año, la mitad de este cadmio en los ríos a través de la descomposición de rocas, una pequeña parte al aire a través de fuegos forestales y volcanes, y el resto por las actividades humanas (antropogenia). Las aguas residuales que contienen cadmio procedente de las industrias concluyen contaminando el suelo. Las causas de estas corrientes de residuos son por ejemplo la producción de zinc, minerales de fosfato y las bio-industrias del estiércol. Gracias a las regulaciones, actualmente sólo una pequeña cantidad de cadmio entra en el agua a través de vertidos residuales. [17] El cadmio de las corrientes residuales puede también entrar en el aire a través de la quema de residuos urbanos y de combustibles fósiles. Otra fuente importante de emisión de cadmio es la producción de fertilizantes fosfatados artificiales. Parte del cadmio terminará en el suelo después que el fertilizante se aplique en las granjas y el resto terminará en las aguas residuales de las compañías productoras. El cadmio es fuertemente adsorbido por la materia orgánica del suelo y puede ser transportado a grandes distancias cuando es absorbido por el lodo. Esto puede ser extremadamente peligroso ya que pasa a las plantas, llegando así a los animales que se alimentan de ellas acumulándose en sus cuerpos, como las vacas, y su consiguiente

efecto en humanos. [18] Lo anterior ha conducido a diseñar los biomateriales que son sometidos a tratamientos fisicoquímicos sencillos y de bajo costo; con el fin de mejorar su capacidad de adsorción en los procesos de aplicación como remoción de metales pesados o recuperación de especies metálicas en solución. La calidad del biomaterial está ligada a la cantidad de sorbato que pueda atraer y retener; en este sentido, la búsqueda de nuevos materiales biosorbentes de bajo costo y con gran potencial de adsorción de iones metálicos presentes en aguas residuales, se ha convertido en el objetivo principal de la ciencia. [19]

2.4 Propiedades, síntesis y caracterización de los biomateriales

Existen diversas definiciones para un biomaterial, evolucionando para adaptarse al desarrollo y aplicación de estructuras de distinta naturaleza. En la Conferencia de Chester de la Sociedad Europea de Biomateriales en 1986, se definió un biomaterial como aquel *material no vivo utilizado en un aparato médico y concebido para interactuar con sistemas biológicos*. Luego en 1991 fue redefinido como: *Un material destinado a interactuar con sistemas biológicos para evaluar, tratar, aumentar o reemplazar cualquier tejido, órgano o función del cuerpo*. [20]. Los biomateriales son aquellas estructuras que están en contacto con el organismo durante un tiempo, con el objetivo de conseguir una acción específica en el organismo para reemplazar total o parcialmente los tejidos dañados. En concreto los requisitos de los biomateriales tienen que ser biocompatibles, que presenten propiedades mecánicas, físicas, químicas adecuadas, que no generen reacciones adversas. [21]

Clasificación de los biomateriales

Tres generaciones de biomateriales son conocidas: los de la primera generación: se buscaba sustituir un tejido dañado, con la segunda el objetivo se centraba en reparar los tejidos y con la tercera el objetivo es llegar a regenerarlos. [22] La cerámica, los polímeros sintéticos y naturales son los tres grupos importantes de biomateriales que se utilizan en la fabricación de andamios, los cuales se pueden clasificar en diferentes secciones, como se muestra en la Figura 1. [23]

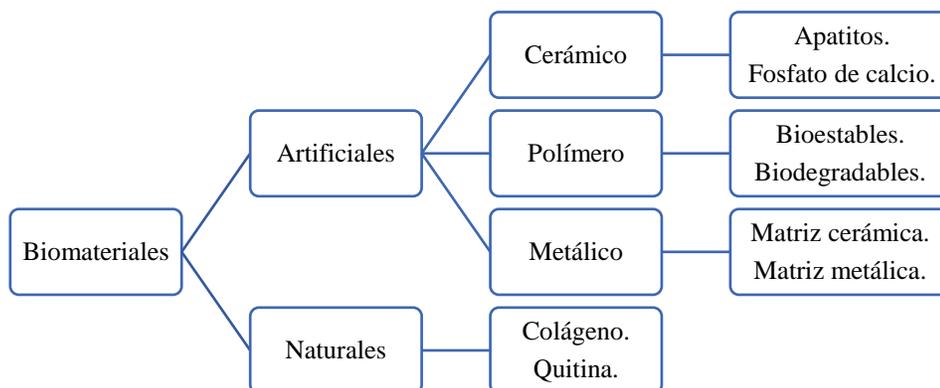
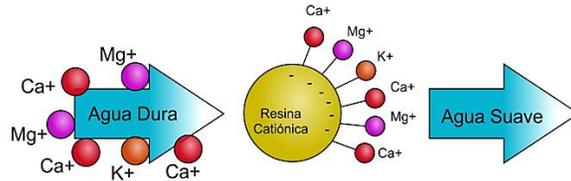


Figura 1. Clasificación de los biomateriales en función de origen. *Imagen adaptada del libro: M. Ansuja P., A. Robin, K. Nandakumar y T. Sabu, «Tissue Engineering: Principles, Recent Trends, and the Future,» de Nanomedicine and Tissue Engineering, Apple Academic Press, 2016, p. 52*

2.5 El intercambio iónico

El intercambio iónico es un fenómeno o proceso que implica la sustitución reversible de iones en disolución con los iones soportados en un material sólido, sin que se aprecien cambios en su estructura. Los más conocidos son los fenómenos de intercambio iónico en suelos y los procesos de intercambio iónico para el tratamiento del agua, tal como se muestra en la figura 2. [24]

Figura 2. Proceso de eliminación de dureza del agua (iones Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+) utilizando una resina polimérica catiónica. *Imagen tomada de:* <http://aspafiltros.com/suavizadores/>



2.5.1 Mecanismo de intercambio iónico

El fenómeno de intercambio iónico se explica a través de las siguientes etapas:

- Transporte de los iones intercambiables desde el seno de la disolución hacia la superficie del sólido.
- Transporte de los iones a través de los poros internos del intercambiador hacia los lugares activos en donde se realizará el intercambio de iones.
- Proceso de intercambio iónico.
- Los iones intercambiados se transportan hacia la superficie del sólido.
- Los iones intercambiados se transportan desde la superficie del sólido hacia el seno de la disolución. [25]

2.5.2 Reglas de sustitución iónica

Goldshmidts y Pauling's formularon una serie de reglas muy importantes para la sustitución iónica en estructuras cristalinas.

- El ión de un elemento puede sustituir a otro en cristales, si sus radios difieren por menos de aproximadamente un 15%.
- Para dos iones que compiten en sustitución, el que posea mayor potencial iónico (relación de carga/radio) es el preferido en la sustitución.
- La sustitución está limitada cuando los iones en competencia difieren en electronegatividad. [26]

2.6 Estructura y propiedades de la hidroxiapatita

La hidroxiapatita (HAp), con fórmula general $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, es el material cerámico más apropiado para la sustitución artificial de dientes y hueso, debido a su excelente biocompatibilidad, ya que es química y estructuralmente similar a la fase mineral del tejido duro y forma una unión directa con el tejido cuando es implantado (material bioactivo). [27]. Las características específicas de HAp, como baja solubilidad en agua y excelente reactividad hacen de ella un material adecuado

como adsorbente en la purificación de aguas residuales y eliminación de una variedad de metales pesados, tales como As^{3+} , Se^{4+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} . [28]

Tal como se muestra en la figura 3, la cristalografía de la HAp está constituida por un núcleo central que es el hidroxilo con fosfatos distribuidos formando ángulos de 60° entre ellos, definiendo un triángulo alrededor del hidroxilo. Formando otro triángulo tenemos a los iones calcio que también van a estar orientados a 60° unos de otros y finalmente toda la estructura está rodeada por una red hexagonal constituida por iones calcio que le da la forma de hexágono. [29]

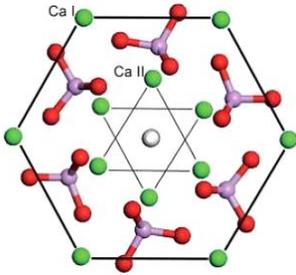


Figura 3. Disposición atómica básica de hidroxiapatita que muestra: a) Ca (I) situado en los bordes de una celda unitaria hexagonal formando un anillo y b) Ca (II) muestra la disposición de los átomos unidos entre sí por PO_4 tetraedros. Imagen tomada de: F. M. Amanca, *Artist, Síntesis y caracterización estructural de hidroxiapatita*. [Art]. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2018

La hidroxiapatita también ha sido utilizada en catálisis heterogénea, demostrando eficiencia en la deshidratación y deshidrogenación de 2-butanol, asignando su actividad deshidrogenante a su carácter básico. La incorporación de iones de metales de transición en fosfatos alcalinotérreos mejoró el rendimiento en deshidrogenación. El Cu^{2+} induce actividad en la deshidrogenación del ciclohexano. En ortofosfatos mixtos de cobalto-calcio, $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$, la transformación de 2-propanol en acetona se ve favorecida, en contraste con $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ y la actividad de deshidrogenación se le atribuye a la formación de iones Co^{3+} durante la activación térmica. [30]

Se han desarrollado diversos métodos para sintetizar HAp, y la mayoría emplea métodos químicos húmedos, hidrólisis, irradiación con microondas o métodos hidrotermales, entre otros. Sin embargo, la mayoría de las técnicas indicadas requieren configuraciones complicadas, como sistemas de reflujo o autoclave que implican altas temperaturas, presiones y reactivos como nitrato de calcio, óxido de calcio, fosfato de calcio, pentóxido de fósforo (V), ácido hexafluorofosfórico, trietilfosfito, etc., que no solo son nocivos para el medio ambiente sino implican costos elevados de producción. [31]

2.7 Métodos para la síntesis de materiales sólidos. El método de sol-gel

El sol-gel es la evolución de un sistema de suspensión-coloide, se inicia mediante la formación de una suspensión coloidal (denominada sol) seguido de un proceso de gelificación, formando una red en fase líquida continua (denominada gel) y posterior tratamiento térmico. Este método se emplea para la obtención de diferentes tipos de materiales (Ejemplo: partículas, recubrimientos, fibras, aerogeles, etc.) e incluso sólidos compactos en función del tratamiento térmico que se le dé al material. [32]

Un sol es una dispersión de partículas coloidales sólidas en una fase líquida donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento browniano. Un gel (Figura 4) es un sólido consistente de dos fases, en donde la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la parte líquida. [33]

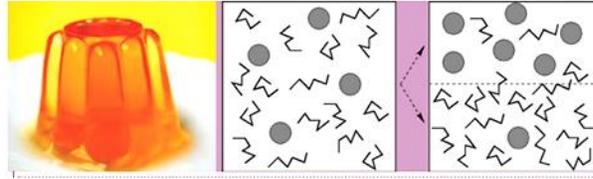


Figura 4. Modelos de fases entre las moléculas de un gel.
Imagen tomada de: T. M. López Goerne, El proceso sol-gel.

2.7.1 Procedimiento clásico del método sol-gel

El proceso sol-gel convencional implica la preparación de una red inorgánica por mezcla de alcóxidos (o de otros precursores adecuados), ya sea en una solución acuosa o una fase orgánica, seguido de envejecimiento a temperatura ambiente, la gelación, el secado en una placa caliente y finalmente la eliminación de los residuos orgánicos del gel seco resultante mediante un tratamiento post-térmico (calcinación). [34]. Dentro del método sol-gel se han propuesto diferentes rutas de síntesis (figura 5.), considerando los siguientes aspectos: diferentes tipos de precursores, influencia de la temperatura y del tiempo de envejecimiento, velocidad de agitación durante el mezclado de los precursores, diferentes temperaturas de secado y calcinación, y el uso de modificadores orgánicos sobre el tamaño de partícula y las fases encontradas en los diferentes productos finales obtenidos a partir de la variación de estos parámetros. [35]

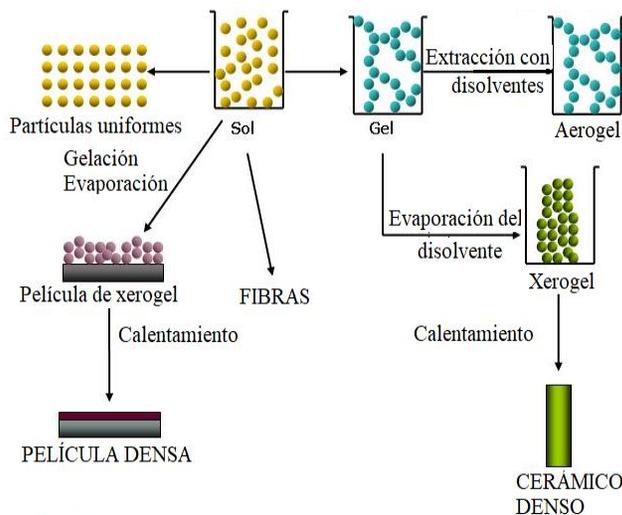


Figura 5. Procedimiento general de síntesis de materiales por método sol-gel a partir de una suspensión coloidal (Sol) donde se pueden obtener diferentes tipos de materiales: películas, fibras, cerámicos densos y aerosoles.
Imagen tomada de: J. A. Rivera, Artist, Procesamiento y caracterización de recubrimientos híbridos cerámico-polímero. [Art]. Centro de investigación y de estudios avanzados del IPN Cerámicos multifuncionales. Recuperado: <http://qro.cinvestav.mx/~ceramics/hibridos.htm>.

2.8 *Precusores de carbonato de calcio*

Definida la síntesis como el proceso de preparar estructuras químicas a partir de especies sencillas o precursores químicos, en la primera etapa del proceso, quienes actuaran como sustratos en las etapas siguientes. Estos precursores, en muchos casos, tienen origen natural, producidos por seres vivos; tal es el caso de los materiales empleados en este estudio como fuentes de carbonato de calcio que se detallan a continuación.

2.8.1 *Las Conchas de molusco*

El aprovechamiento alimenticio de la concha, *Anadara tuberculosa*, molusco bivalvo común en el ecosistema de manglar, por los habitantes del litoral en el Océano Pacífico centroamericano y suramericano, genera como desperdicio su coraza o exoesqueleto. El constituyente inorgánico de tal desecho es carbonato de calcio que forma la estructura básica de la concha (95%). Así, algunos análisis mineralógicos por difracción de rayos X muestran cristales de CaCO_3 con predominio de la fase aragonito (40%); seguido de Dolomita y Calcita entre 10% y 20%, respectivamente. [36]

2.8.2 *La Cáscara de huevo*

La cáscara constituye la cubierta protectora del huevo de las aves, es la pared que le protege de agentes externos y del medio, a través de ella realiza intercambios gaseosos y líquidos en el ambiente, constituyendo generalmente un desperdicio de poco o nulo aprovechamiento químico. La cáscara representa entre el 9–12 % del peso del huevo, según las razas de donde procede la cáscara se compone principalmente de sustancias minerales, entre las cuales el carbonato de calcio (94%) es una de las más importantes como componente estructural. [37]

2.9 **Técnicas de análisis y caracterización de materiales sólidos.**

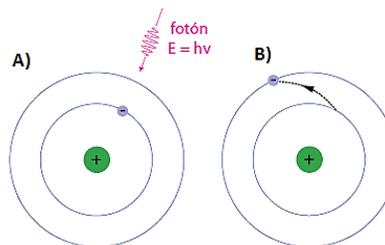
La caracterización de materiales sólidos implica la selección de métodos y técnicas adecuados, en los campos de la espectrofotometría, óptica física y óptica geométrica, de manera general, los cuales se especifican a continuación.

2.9.1 *Espectrometría absorción atómica (EAA)*

Los principios teóricos de la absorción atómica fueron establecidos en 1840 por Kirchoff y Bunsen en sus estudios del fenómeno de auto-absorción en el espectro de los metales alcalinos y alcalinos-térreos. La ley general de la absorción atómica (EAA) la formuló Kirchoff así: “*cualquier materia que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esa longitud de onda*”. [38].

Como se observa en la figura 6, cuando se suministra una determinada cantidad de energía a un átomo cualquiera, que se encuentre en su estado fundamental (estado energético basal o fundamental o E_0), esta energía es absorbida por el átomo, de tal forma que se incrementará el radio de giro de sus electrones de la capa externa, pasando el átomo a un nuevo estado energético E_1 al que se denomina estado excitado. [39]

Figura 6. Representación de niveles de energía en un átomo, que muestra: A) estado fundamental, el cual adsorbe un fotón de energía y B) estado excitado. *Imagen tomada de: <https://curiosoando.com/espectro-de-emision>.*



$$E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

$$\text{con } \lambda = \frac{c}{\nu}, \text{ por tanto: } \lambda \propto 1/\nu$$

Donde:

h = Constante de Planck = 6.626069×10^{-34} J/s.

ν = Frecuencia, dada en segundos (s^{-1}).

c = velocidad de luz = 2.997925×10^8 m/s.

λ = longitud de onda, dada en metros (m.)

Según la teoría atómica moderna, el átomo puede alcanzar diferentes estados (E_1, E_2, E_3 , etc.) y de cada uno de ellos emitir una radiación ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, etc.) característica al retornar a estados de menor energía, obteniéndose así un espectro atómico, caracterizado por presentar un gran número de líneas discretas, típicas de cada átomo, cuyas líneas corresponden a frecuencias específicas de absorción-emisión, a diferencia del espectro electromagnético total que es un continuo de frecuencias y longitudes de onda. Ello se observa al comparar la luz blanca (luz visible) y su descomposición al pasar por un prisma generando el arco iris, mientras los espectros atómicos son líneas en determinados colores (frecuencias), como se ve en la Figura 7.

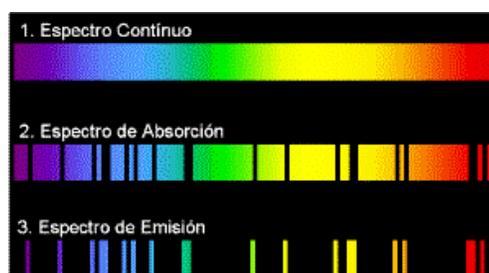


Figura 7. Espectros continuo y discreto (atómico). *Imagen tomada de: <https://www.ugr.es/~amaro/radiactividad/tema2/node4.html>.*

A partir de la ecuación de Planck se tiene que un átomo podrá absorber solamente radiación de una longitud de onda (o frecuencia) específica. En absorción atómica interesa medir la magnitud de resonancia de la radiación absorbida al hacerla pasar a través de una población de átomos libres en estado fundamental. En los espectros de absorción de todos los elementos del sistema periódico se observa que presentan máximos de energía a diferentes longitudes de onda (Figura 8). [40]

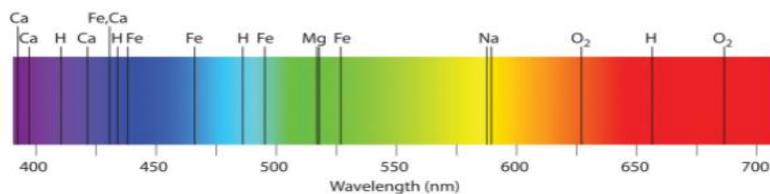


Figura 8. Las líneas oscuras características se deben principalmente a la absorción de la luz por diferentes elementos. *Imagen tomada de: https://chem.libretexts.org/Courses/Solano_Community_College/Chem_160/Chapter_07%3A_Atomic_Structure_and_Periodicity/7.03_The_Atomic_Spectrum_of_Hydrogen.*

Otra propiedad espectroscópica es la transmitancia que se define como la razón de la intensidad final con la intensidad inicial de la radiación. La cual se expresa mediante la relación:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

Dónde: T : Transmitancia, I_0 : Intensidad de la luz incidente, I : Intensidad de la luz transmitida.

Cuando un haz de radiación monocromática de una determinada longitud de onda, atraviesa una capa de disolución que contiene una especie absorbente, la intensidad del haz incidente I_0 , se atenúa, disminuyendo hasta una intensidad I , como se observa en la figura 9.

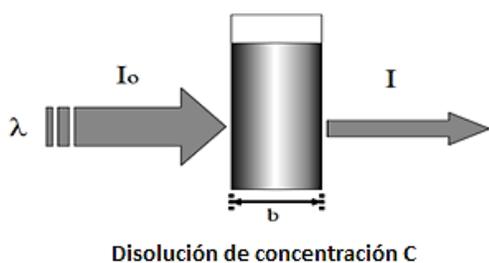


Figura 9. Atenuación de un haz de radiación por una disolución absorbente. *Imagen tomada de: A. M. Remache Txe, Artist, Validación de métodos para el análisis de metales en diferentes matrices por espectrometría de absorción atómica. [Art]. Universidad Central del Ecuador, 2013.*

La transmitancia (T) se define como la fracción de radiación incidente que consigue atravesar la muestra, de modo que la absorbancia $A = -\log T$. Para una capa de disolución absorbente de espesor infinitamente pequeño (db), denominado camino óptico, la disminución de la intensidad (dI), viene dada por la ecuación de Lambert – Beer, que parte de la ecuación 3:

$$dI = KICdb \quad (3)$$

donde K es una constante de proporcionalidad y C es la concentración de la especie absorbente. Separando variables e integrando se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{I} &= -KCb \\ \int_{I_0}^I \frac{dI}{I} &= - \int_0^b KCb \\ \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) &= -KCb = 2.3 \log\left(\frac{I}{I_0}\right) \end{aligned}$$

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T = A$$

$$A = \epsilon b C \quad (4)$$

Donde: A: Absorbancia.

T: Transmitancia.

ϵ : Coeficiente de absorptividad molar.

b: Espesor de la celda o camino óptico.

C: Concentración de la especie absorbente

Como el camino óptico de la radiación permanece constante y el coeficiente de absorptividad es característico para cada elemento, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes. Si a un átomo se le aplica energía de una magnitud apropiada, ésta será absorbida por los electrones transfiriéndolos a orbitales externos. Este átomo excitado no es estable por lo que se producirá la liberación de la energía absorbida inicialmente y los electrones regresarán a su estado inicial. [41]

2.9.1.1 Descripción de la técnica de espectrometría de absorción atómica. (EAA)

La técnica de absorción atómica en flama (figura 10) en una forma concisa consta de los siguientes procesos: la muestra en estado líquido es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a una flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida estará en función de su concentración. La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador, cuya finalidad es discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés típicas de cada elemento químico. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura. [42]

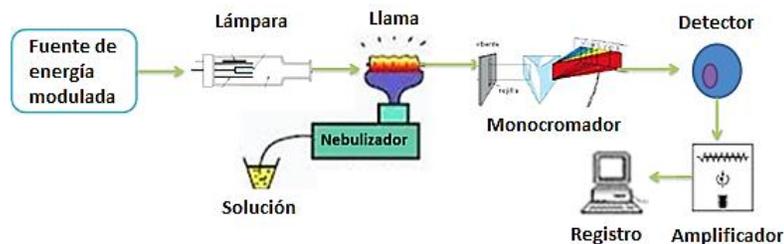


Figura 10. Principales componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica de flama. Imagen tomada de: Y. A. Zapata García, I. M. de la Garza Rodríguez, E. M. Colunga Urbina y J. Amador Hernández, «CienciAcierta,» 20 marzo 2016.

2.9.2 Espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo. (EEA)

El gas que se emplea para generar el plasma es el argón; gas noble monoatómico, químicamente inerte que, al proveerle energía externa, es ionizado y confinado en un campo electromagnético a

través de una bobina de inducción. El generador que produce el campo de alta frecuencia debe tener la suficiente potencia para asegurar la estabilidad del plasma, existiendo un equilibrio entre partículas cargadas y neutras, además de compensar cualquier variación de la impedancia del plasma debido a cambios en su carga durante la inyección de los estándares, blancos y soluciones acuosas u orgánicas. El argón emite un espectro simple en comparación con una llama donde se observan espectros moleculares. El argón tiene la capacidad para excitar e ionizar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. [43]

En la figura 11 se muestra un esquema de la antorcha donde se genera el plasma y las principales zonas que se distinguen en un plasma ICP.

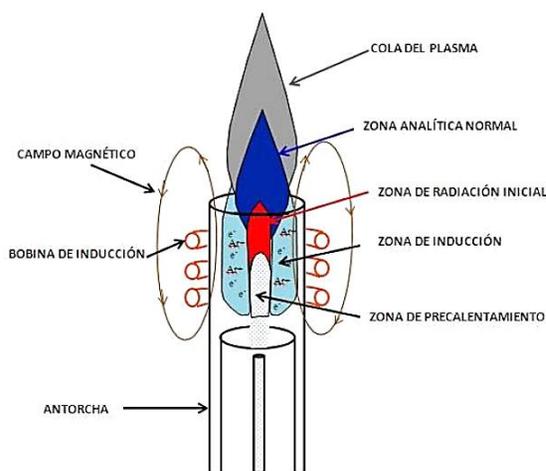


Figura 11. Representación de las diferentes zonas de una llama de plasma. *Imagen tomada de: D. I. Jacobo Mora, Artist, Caracterización química y espectroscópica de molibdenita y óxido de molibdeno procedente de Chile, Comparativo a minerales mexicanos, usando espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivamente (ICP-OES).. [Art]. Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.*

La zona de inducción (núcleo del plasma) es la parte donde la energía de la bobina de inducción es acoplada. Esta es la zona más caliente del plasma. El núcleo del plasma suministra energía a las otras zonas del plasma, particularmente al aerosol de la muestra, la cual es introducida a través del gas de transporte (gas nebulizador). La muestra y el gas de transporte ingresan al plasma a la temperatura ambiente aproximadamente y son calentadas muy rápidamente. La primera zona del plasma, se denomina zona de precalentamiento, en esta zona, la muestra ingresada como aerosol pasa por los procesos de desolvatación, sublimación y atomización. La siguiente zona es denominada zona de radiación inicial, en esta zona los átomos formados son excitados y emiten una radiación característica del analito. En esta zona también ocurre la ionización, los iones excitados también emiten radiaciones características del analito. Las transiciones iónicas predominan en la zona analítica normal, la cual está localizada fuera del núcleo del plasma. Finalmente, los iones se recombinan con los electrones para formar átomos y los átomos reaccionan con otros para formar moléculas. Esta zona es denominada cola del plasma. [44]

Un esquema de un espectrómetro ICP-OES se muestra en la figura 12. Mediante una bomba peristáltica se introduce la muestra líquida hacia el nebulizador, el cual genera un aerosol suspendido en argón. Este aerosol es transportado por una corriente de argón hacia el plasma para su desolvatación, vaporización, atomización y/o ionización y excitación de los analitos presentes en la muestra. Los átomos e iones excitados emiten radiaciones características, las cuales son dirigidas hacia el sistema óptico para su separación de acuerdo con sus longitudes de onda. Finalmente, estas radiaciones son transmitidas hacia el detector, el cual convierte la energía luminosa en corriente eléctrica, para su cuantificación. [45]

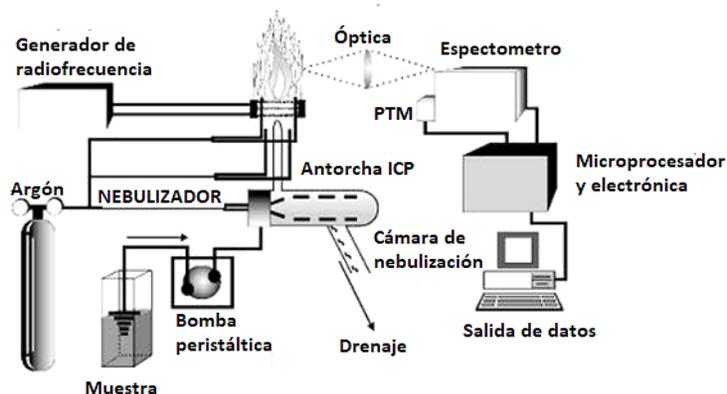


Figura 12. Componentes principales y esquema típico de un espectrómetro ICP-OES. Imagen tomada de: M. M. Ambrocio, Artist, *Estudio de la Actividad Fotocatalítica de Au/ZnO Nanoestructurado Bajo Irradiación Visible*. [Art]. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2017.

2.9.3 Espectroscopia infrarroja.

La parte del espectro electromagnético que se corresponde con transiciones vibracionales, denominada infrarrojo (IR), se divide habitualmente en tres regiones como consecuencia de su diferente uso en aplicaciones prácticas, la instrumentación que se requiere para su generación y detección, y la naturaleza de las transiciones vibracionales implicadas. Estas tres regiones son: *IR cercano* entre 13000 y 4000 cm^{-1} (NIR), denominado así porque se encuentra a continuación de la región visible del espectro; *IR medio* entre 4000 y 400 cm^{-1} e *IR lejano* (FIR) entre 400 y 10 cm^{-1} [46]

El número de vibraciones diferentes que puede presentar una molécula depende de los grados de libertad vibracionales de ésta. Una molécula no lineal de N átomos tiene $3N-6$ modos fundamentales de vibración. Para una molécula lineal, los modos de vibración son $3N-5$. Cada uno de estos modos de vibración está representado por una curva de energía potencial diferente y da lugar a una banda fundamental y sus correspondientes sobretonos en el infrarrojo. Los modos de vibración que se pueden mencionar: cambios en la distancia de enlace (elongaciones que pueden ser simétricas o asimétricas) y cambios en el ángulo de enlace (simétricas en el plano, asimétricas en el plano, simétricas fuera del plano y asimétricas fuera del plano) [47]

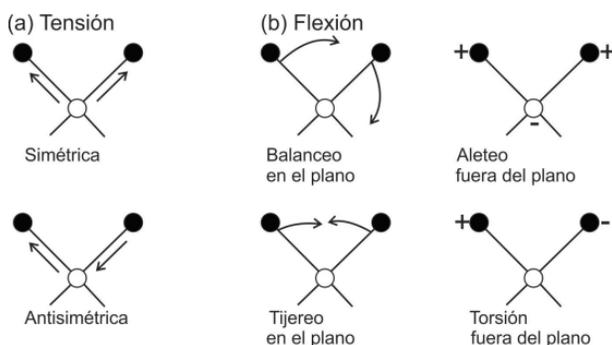


Figura 13. Tipos de vibraciones que pueden realizar las moléculas. *Imagen tomada de O. S. Romero, Artist, Obtención y caracterización espectroscópica de un compuesto de cobre. [Art]. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2015.*

La espectroscopia IR permite la obtención de espectros de una gran variedad de materiales. En ocasiones es necesario obtener el espectro del material en su forma original, ya sea líquido, sólido o gas, simple o complejo, químicamente inerte o muy reactivo. Existen varias opciones para conseguir espectros útiles de una muestra en su forma original. En relación con lo anterior se pueden considerar los siguientes modos de medida: i) Medidas por transmisión. ii) Medidas por reflectancia. [48]

2.9.3.1 *Medidas por transmisión*

La forma clásica de análisis de una muestra por infrarrojo es a modo de transmitancia, en donde se utiliza un portamuestra que no absorba en las longitudes de onda de estudio, por ejemplo la pastilla de bromuro de potasio (KBr). Pero dado que las muestras son múltiples y variadas se han implementado algunos accesorios que permiten su análisis a modo de reflexión. [49]

2.9.3.2 *Reflectancia total atenuada.*

Es una técnica utilizada en muestras que presentan dificultad para su análisis por medio de otras técnicas, como son los sólidos de poca solubilidad, partículas, fibras, telas, hilos, pastas, adhesivos, polvos, suspensiones, polímeros, cauchos, etc.

El principio de funcionamiento se basa en la reflexión que sufre el haz de infrarrojo, cuando incide sobre una superficie, esta reflexión se presenta cuando el haz pasa de un medio menos denso (muestra) a un medio más denso. La fracción del haz incidente es mayor conforme aumenta el ángulo de incidencia; después de cierto ángulo crítico la reflexión será completa.

Durante el proceso de reflexión, el haz penetra una distancia determinada en la muestra antes de ser reflejado. Tal como se muestra en la figura 14 la cantidad de penetración depende de la longitud de onda, el índice de refracción de los materiales y del ángulo entre el haz incidente y la interfase. Dicha radiación que penetra es llamada onda evanescente. En las longitudes de onda en las que la muestra absorbe radiación evanescente, ocurre una atenuación del haz, esto es lo que se conoce como reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). [50]

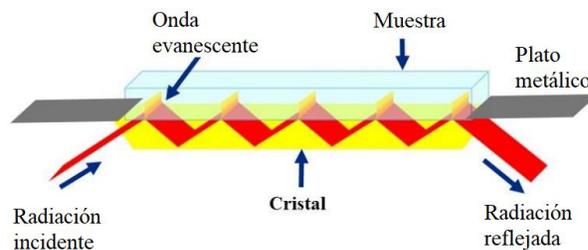


Figura 14. Esquema de la interacción del haz infrarrojo con la muestra a través de reflectancia total atenuada. *Imagen tomada de A. J. Angela Lizeth, Artist, Espectroscopía vibracional e imágenes hiperespectrales aplicadas a la clasificación quimiométrica de residuos de disparo [Art]. Universidad de Concepción, Chile, 2019.*

2.9.4 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos x es una técnica no destructiva fundamental en la caracterización de materiales. Midiendo la difracción se puede obtener información del estado físico de las muestras, tamaño de cristal, parámetros de red, grado de perfección cristalina y espaciado interplanar, entre otros. Sin embargo, tal como se muestra en la figura 15, en determinadas condiciones, debido al orden periódico de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen mutuamente dando origen al fenómeno de difracción. Esto se cumple cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia “d”, presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero de la longitud de onda del haz incidente. Esto se traduce matemáticamente como la ley de Bragg (Ec. 5). [51]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5)$$

Donde:

n : es un entero

λ : es la longitud de onda

d : es la distancia interplanar de la estructura de la muestra

θ : el ángulo de incidencia de los rayos x

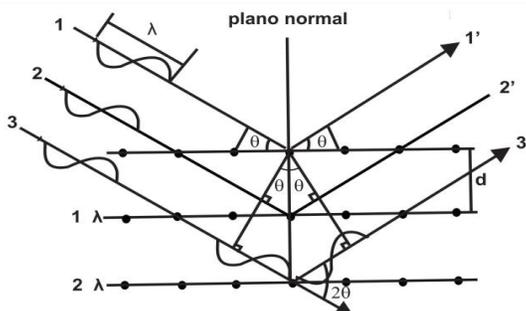


Figura 15. Representación gráfica de la Ley de Bragg. *Imagen tomada de: R. Omar Soriano, Artist, Obtención y caracterización espectroscópica de un compuesto de cobre[Art]. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2015.*

Como resultado de la interferencia de dos ondas completamente en fase se produce una nueva onda, cuya amplitud es la suma de las amplitudes de los componentes, es decir se produce un máximo en el movimiento ondulatorio. En la Figura 16 se aprecia las partes de una onda

electromagnética además de los fenómenos de interferencia constructiva que se produce cuando están en fase y destructiva cuando las ondas no lo están. [52]

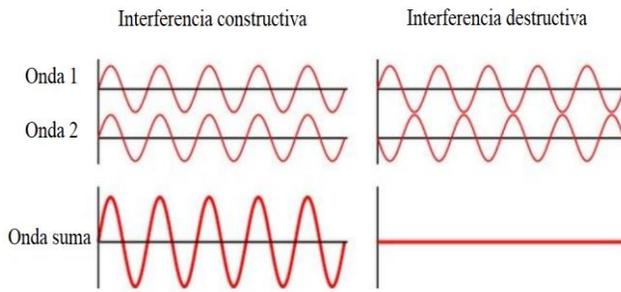


Figura 16. Difracción de Rayos X: a) constructiva y b) destructiva. *Imagen tomada de: V. U. Gabriel Alejandro, Artist, Validación del método para el análisis de cristalinidad y amorfos por difracción de rayos X en muestras sólidas [Art]. Pontificia Universidad Católica de Ecuador, 2014.*

2.9.5 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis de superficies que utiliza un haz de electrones de gran energía que interactúa con una muestra opaca a los electrones. Esta técnica permite obtener resultados de la topología, la composición química y la estructura cristalina de muestras, es por esto que se usa para estudiar micro y nanoestructuras. [53]

En el Microscopio Electrónico de Barrido, en lugar de usar haces de luz, se emplean haces de electrones, los cuales son tratadas por lentes condensadoras y de objetivo (todas las lentes son lentes magnéticas, para posteriormente utilizar el haz de electrones para realizar un barrido a lo largo de la pieza por medio de las bobinas de barrido, esto da como resultado la emisión de diversos tipos de electrones, de los cuales un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie.

La imagen de la superficie de la muestra se forma en un monitor, al utilizar la señal procedente del detector de electrones secundarios (retrodispersados) para modular la intensidad del haz de electrones del monitor. La figura 17 muestra los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido, el cual consiste en un haz fino de electrones (de hasta 40 kV) que es enfocado y barrido sobre la superficie de la muestra. [54]

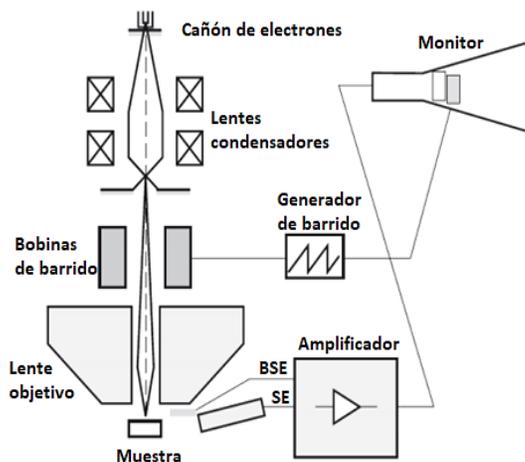


Figura 17. Representación esquemática de un Microscopio Electrónico de Barrido. *Imagen tomada de: M. C. Sergio Ricardo de Jesús; P. M. Jesús; R. A. José Laureano. Artist, Caracterización de Nanofibras de Óxido de Vanadio sintetizadas por el método de Electrohilado [Art]. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Departamento de estudios de Posgrado, 2014.*

2.9.6 Isotermas de adsorción de nitrógeno

La adsorción física de gases es una de las técnicas más adecuadas para la caracterización de la estructura porosa de materiales. Una isoterma de adsorción suministra información de tipo cualitativo sobre la porosidad del material que es accesible a la molécula de gas que se adsorbe, y permite también obtener información de tipo cuantitativo, como la superficie específica y la distribución de tamaños de poro. La clasificación de las isotermas de adsorción más aceptada es la propuesta por la IUPAC (1985), presentadas en la figura 18 que distingue seis tipos de isotermas. [55]

De la misma manera la IUPAC, los poros pueden ser clasificados en 3 grupos (tabla 3) según su tamaño promedio, denominándose: microporos, mesoporos y macroporos. [56]

Tabla 3. Clasificación de los tipos de poro según su tamaño según la IUPAC.

Tipo de Poro	Tamaño (nm)
Microporo	0.7 – 2.0
Mesoporo	2.0 - 50
Macroporo	>50

Cada tipo de isoterma es representativo de un tipo de sólido poroso, con unas características peculiares que definen la forma de la isoterma en los distintos intervalos de presión estudiados. Así, las isotermas denominadas I y II son características de sólidos microporosos, III y IV son propias de sólidos macroporosos, y V y VI de estructuras mesoporosas. [57]

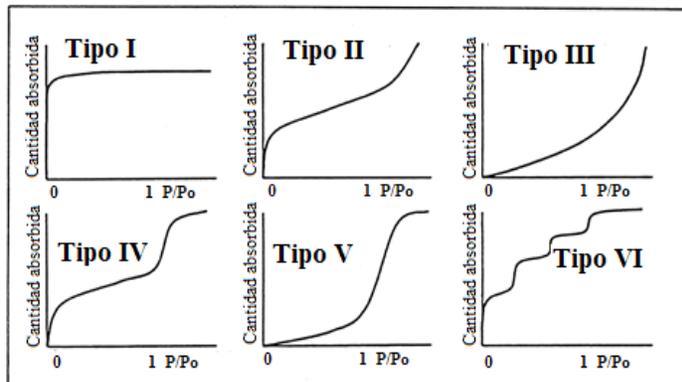


Figura 18. Clasificación de isotermas de adsorción de nitrógeno según la IUPAC. Imagen tomada de: G. P. Jessica. Artist, Empleo de adsorbentes como aditivos en cemento caracterización y aplicación en la eliminación de contaminantes ambientales [Art]. Universidad de Oviedo, 2014.

Las representaciones anteriores de las isotermas muestran el modo en que un determinado sólido adsorbe el gas (N_2 en nuestro caso) durante el proceso de adsorción. También resulta muy interesante conocer cómo tiene lugar el proceso inverso o desorción. Ocurre que no todos los sólidos desorben de manera inversa las moléculas adsorbidas en su superficie, originándose de esta forma el denominado ciclo de histéresis. En la figura 19 se representan los distintos tipos de histéresis establecidos por la IUPAC. Cada uno responde a unas propiedades específicas del material que dan lugar a esas formas características del proceso de desorción del gas. [58]

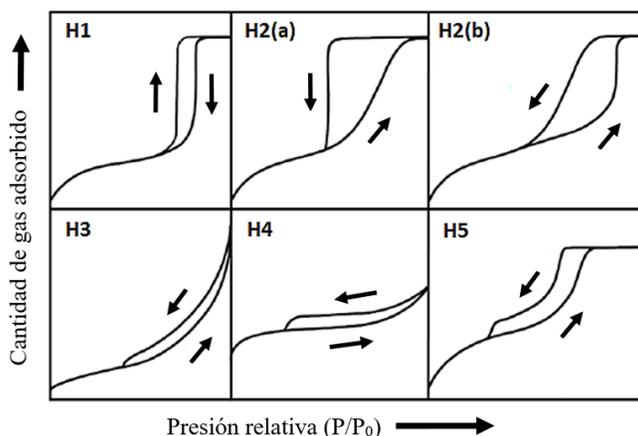


Figura 19. Clasificación de los ciclos de histéresis según la IUPAC. *Imagen tomada de: J. B. Elena María. Artist, Utilización de la espectroscopía infrarroja para el estudio de catalizadores heterogéneos [Art]. Universidad de Sevilla, 2017.*

3. METODOLOGIA

Entendida la metodología como la secuencia de pasos o fases a seguir en la investigación, ésta se divide en dos grandes secuencias, identificadas como: a) Investigación documental y b) Metodología experimental, en los siguientes apartados se presenta las distintas metodologías experimentales utilizadas para el desarrollo del presente trabajo.

3.1 Síntesis de materiales tipo fosfato de calcio por método sol-gel modificado

Los materiales basados en fosfato de calcio fueron obtenidos a partir de una adaptación del método sol-gel y utilizando precursores de bajo costo; como materia prima fuente de carbonato de calcio se utilizaron conchas de moluscos y cáscara de huevo, ambos materiales fueron obtenidos como desechos de la industria alimentaria.

A continuación, se describe de manera detallada el proceso experimental para la síntesis y caracterización estructural de los materiales de fosfato de calcio.

3.1.1 Precursores utilizados

- Precursor de carbonato de calcio (CaCO_3): concha de molusco y cascarón de huevo.
- Ácido nítrico concentrado (HNO_3).
- Precursor de fosfato: ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4)
- Agua destilada.
- Albúmina de huevo (agente espumante), se utiliza clara de huevo.

3.2 Procedimiento de síntesis de materiales tipo fosfato de calcio utilizando precursores de la industria agroalimentaria.

3.2.1 Preparación de disoluciones:

Se prepararon 25 mL de disolución 1.66 M de nitrato de calcio: (disolución A), disolviendo 4.0 gramos de concha de molusco o cascarón de huevo pulverizado en la cantidad necesaria de ácido nítrico y agua destilada. Por otra parte, también se prepararon 25 mL de disolución 1 M de ácido

fosfórico: (disolución B), diluyendo la cantidad necesaria de ácido fosfórico en agua destilada. La disolución B se colocó dentro de un erlenmeyer en agitación magnética durante 30 minutos a 30°C.

Las disoluciones de nitrato de calcio (disolución A) y ácido fosfórico (disolución B) se mezclaron utilizando el sistema de la figura 20. Una vez concluida la adición de la disolución B sobre la A, la mezcla se mantiene en agitación durante 30 minutos a 30°C.



Figura 20. Sistema de reacción de disolución A y B. *Imagen Tomada de: L. Conecctions, «Labconusa,» [En línea]. Available: <https://www.labconusa.com/Titration-Set-100-mL-Glass-Stopcock-Buret-with-Hot-Plate-Stirrer.html>. [Último acceso: 22 febrero 2021].*

A la mezcla obtenida a partir de la combinación de la disolución A y B, se le denomina disolución C (sol). Esta disolución se somete a una etapa de envejecimiento dentro de una estufa durante un tiempo y temperatura determinada.

3.2.2 Preparación de espumas:

Transcurrido el tiempo de envejecimiento del sol (disolución C), ésta se mezcló con diferentes cantidades de agente espumante (clara de huevo). A continuación, se presenta el procedimiento para la preparación de un material a partir de una relación agente espumante/sol 1.25/5.0.

Se colocan 5 mL de clara de huevo en un beaker, se mezcla con una batidora hasta obtener consistencia de espuma. Posteriormente se adiciona lentamente 20 mL de sol sobre la espuma manteniendo agitación constante para no perder la consistencia inicial. La espuma obtenida se deshidrata en un horno microondas de 1000W de potencia durante 8 minutos (hasta que se carboniza completamente). La espuma pulverizada se calcina durante 3 horas a una temperatura de 700°C.

Siguiendo el procedimiento anterior fueron preparadas dos espumas más, con las siguientes relaciones de agente espumante/sol: 2.5/5.0 y 5.0/5.0. Además, se preparó un material tipo fosfato de calcio sin utilizar agente espumante, es decir 0.0/5.0.

La tabla 4, muestra los distintos materiales preparados utilizando cascarón de huevo y concha de molusco para las distintas relaciones agente espumante/sol.

Tabla 4. Códigos de identificación para los materiales sintetizados en función de diferentes cantidades de agente espumante.

Relación agente espumante/sol	Código de identificación	
	Concha de molusco	Cascarón de huevo
0.0/5	HApC 0.00	HApH 0.00
1.25/5	HApC 0.25	HApH 0.25
2.5/5	HApC 0.50	HApH 0.50
5.0/5	HApC 1.00	HApH 1.00

3.3 Ensayos de adsorción de Cd²⁺ en disoluciones acuosas

Para los ensayos de adsorción, se preparan concentraciones de 150, 200 y 250 ppm de Cd²⁺ con reactivo de sulfato de cadmio octahidratado (3CdSO₄·8H₂O).

A continuación, se presenta el procedimiento para el ensayo de adsorción del material HApC 0.0

En 3 erlenmeyers de 50 mL se pesan 100 mg del material tipo hidroxiapatita y se mezclan con 35 mL de 150, 200 y 250 ppm Cd²⁺, respectivamente, en agitación magnética a 350 rpm durante 24 horas. El contenido de cada erlenmeyer se filtra utilizando filtro de nylon 0.45 µm y 3 mL de cada disolución filtrada se colocan en tubos de ensayo para realizar prueba de identificación cualitativa agregando a cada uno de los tubos 2 gotas de disolución de sulfuro de sodio al 18.6% p/p. Evidencias de la prueba (presencia de Cd²⁺), resultado positivo: precipitado color amarillo de sulfuro de cadmio. Siguiendo el procedimiento anterior se realizaron los ensayos de adsorción para todas las relaciones de materiales restantes.

Además, se realizaron determinaciones cuantitativas del contenido de Cd²⁺ mediante la técnica de adsorción atómica, estos análisis fueron realizados en el laboratorio del departamento de química agrícola de la Facultad de Agronomía de la Universidad de El Salvador.

3.4 Estudio cinético de adsorción de Cd²⁺ en disoluciones acuosas

El estudio cinético se realizó con los materiales que presentaron el porcentaje de remoción de iones Cd²⁺ más alto después de 24 horas de contacto, estos materiales corresponden a la relación albumina/disolución C: 2.5/5 y 1.25/5 de carbonato de calcio de concha y huevo respectivamente (HApC0.5 y HApH0.25).

A continuación, se presenta el procedimiento para el estudio cinético de adsorción del material HApC 0.5.

En 5 erlenmeyers de 50 mL se pesan 100 mg del material HApC0.5 y cada uno se mezclan con 35 mL de 200 ppm Cd²⁺ en agitación magnética a 350 rpm, cada sistema de reacción, se estudia a diferentes tiempos de contacto: 1, 3, 6, 9 y 15 horas. Finalizado el tiempo de agitación, el contenido de cada erlenmeyer se filtra utilizando filtro de nylon 0.45 µm y 3 mL de cada disolución filtrada se colocan en tubos de ensayos para realizar prueba de identificación cualitativa agregando a cada uno de los tubos, 2 gotas de disolución de sulfuro de sodio al 18.6% p/p. Evidencias de la prueba (presencia de Cd²⁺), resultado positivo: precipitado color amarillo de sulfuro de cadmio. Siguiendo el procedimiento anterior se realiza el estudio cinético de adsorción para el material HApH0.25 con 35 mL de 250 ppm Cd²⁺.

Al igual que el apartado anterior se realizaron determinaciones cuantitativas del contenido de Cd²⁺ mediante la técnica de adsorción atómica, realizados en el laboratorio del departamento de química agrícola de la Facultad de Agronomía de la Universidad de El Salvador.

3.5 Técnicas para Caracterización de los Materiales Sintetizados

3.5.1 Espectrometría absorción atómica con horno de grafito.

La cuantificación de Cd^{2+} se realizó por medio de la técnica de espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito, empleando el Espectrómetro de Absorción Atómica marca Shimadzu, Modelo AA-7000, de la Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de El Salvador, como se muestra en la figura 21.



Figura 21. Espectrofotómetro Absorción Atómica Modelo AA-7000.

El método se fundamenta en la destrucción de materia orgánica usando horno de grafito, realizando la digestión de la muestra en medio ácido (ácido nítrico concentrado, grado analítico), en vasos específicos, controlando en forma precisa la temperatura, digiriéndola en tiempos previamente programados; obteniéndose una disolución acuosa ácida, con la liberación de cadmio adecuada para su posterior análisis.

Condiciones instrumentales: Corriente de la lámpara de bajo (Pico) 8.00 mA, longitud de onda 228.80 nm, ancho de abertura 0.70 nm, modo de la lámpara BGC-D2.

3.5.2 Análisis de principales grupos funcionales mediante espectroscopia infrarroja

Para la caracterización de los sólidos por FTIR-ATR (Espectrofotometría Infrarroja con Transformada de Fourier – Reflectancia Total Atenuada) se utilizó equipo ThermoScientific Modelo Nicolet Is5, de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, Universidad de El Salvador, como se muestra en la figura 22.



Figura 22. Espectrofotómetro FT-IR ATR Nicolet Is5.

La muestra se coloca sin ningún tratamiento previo sobre el portaobjetos del espectrómetro, se baja el cabezal de punta plana y se inicia el barrido para la obtención del espectro infrarrojo. La caracterización de las muestras se realiza comparando cada espectro obtenido con los de librería del equipo y del programa OMNIC, identificando las bandas de vibración características de los grupos funcionales.

3.5.3 *Análisis de composición de fases mediante difracción de rayos X*

Las muestras en polvo se dispusieron en un porta-muestras especial, las medidas fueron realizadas mediante un difractómetro CUBIX de PANalytical, como se muestra en la figura 23, equipado con un detector PANalytical X'Celerator ubicado en el laboratorio de difracción de rayos X del Instituto de Tecnología Química (ITQ – UPV/CSIC) en Valencia, España.



Figura 23. Difractómetro Cubix PANalytical. *Imagen adaptada de: M. Panalytical, «DKSH,» [En línea]. Available: <https://www.dksh.com/en/products/ins/malvernpanalytical-cubix3>. [Último acceso: 22 febrero 2021].*

Se usó radiación de rayos X de Cu K α y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. Para estas muestras se utilizó el programa “General” con un área de muestra irradiada de 2.5 mm, un rango de medida fue de 2.0° a 90.0° (2 θ) y con un paso de 0.040° (2 θ).

3.5.4 *Análisis de composición química mediante espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo*

La composición química de las muestras sólidas fue determinada mediante análisis de Espectrometría de Masas de Plasma abreviada como ICP-OES (Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry), en un equipo Varian 715-ES, como se muestra en la figura 24. ubicado en el laboratorio de difracción de rayos X del Instituto de Tecnología Química (ITQ – UPV/CSIC) en Valencia, España.



Figura 24. Espectrofotómetro Emisión Atómica modelo Varian 715-ES. *Imagen tomada de: Instrument Lab, «Concordia Collage,» [En línea]. Available: <https://www.concordiacollege.edu/academics/programs-of-study/chemistry/instrument-lab/> [Último acceso: 22 febrero 2021]*

Para la digestión de los sólidos sintetizados, se colocaron 30 - 50 mg de muestra en 5 mL de una mezcla de ácidos minerales (HF:HNO₃:HCl) en una proporción volumétrica de 1:1:3 y posterior dilución a 50 mL con agua desionizada calidad MiliQ.

3.5.5 *Análisis superficial mediante microscopia electrónica de barrido*

Los análisis fueron llevados a cabo mediante un Microscopio de Barrido Electrónico (SEM, Scanning Electron Microscope) JEOL JSM-6300, como se muestra en la figura 25, ubicado en el laboratorio de difracción de rayos X del Instituto de Tecnología Química (ITQ – UPV/CSIC) en Valencia, España.



Figura 25. Microscopio Electrónico de Barrido modelo JSM-6300. Imagen tomada de: U. P. d. Valencia, «Instituto de restauración del patrimonio,» 04 septiembre 2018. [En línea]. Available: <https://irp.webs.upv.es/es/microscopio-electronico-de-barrido/>. [Último acceso: 22 febrero 2021]

Para llevar a cabo los análisis superficiales de las muestras sintetizadas mediante microscopia electrónica de barrido es necesario fijar las muestras sobre cintas de grafito, a su vez adheridas a soportes de latón o carbono.

Las muestras siendo suficientemente conductoras pueden ser analizadas directamente tras haber sido sometidas a desecación del disolvente orgánico utilizado para preparar la suspensión. El equipo opera a un voltaje acelerador de 20 keV y con una resolución de 65 keV. La información colectada es de varias zonas del sólido elegidas de forma aleatoria y sobre las que se aplican distintas magnificaciones.

3.5.6 *Análisis textural mediante isotermas de adsorción de nitrógeno*

Las isotermas de adsorción de nitrógeno de los materiales sintetizados se determinaron con un equipo Micromeritics ASAP-2040, como se muestra en la figura 26, ubicado en el laboratorio de difracción de rayos X del Instituto de Tecnología Química (ITQ – UPV/CSIC) en Valencia, España.

El equipo permite determinar el área superficial de los materiales, relacionada con la porosidad, y su adsorción de gases en un flujo.



Figura 26. Micromeritics ASAP-2040.

Entre 200-300 mg de muestra (con una granulometría de entre 0,4-0,8 mm) fueron sometidos a pre-tratamiento térmico durante 24 horas a 250°C y a vacío mediante una bomba turbo-molecular. La presión de saturación de nitrógeno se midió continuamente durante todo el tiempo de análisis. El valor utilizado para el área ocupada por una molécula de nitrógeno es de 0.162 nm² y su diámetro cinético tiene un valor de 3.65 Å, constituyendo datos de referencia para la adsorción del gas en flujo.

4. RESULTADOS

4.1 Caracterización mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR/ATR)

4.1.1 Análisis de los espectros infrarrojos para las materias primas

Los espectros infrarrojos de las materias primas utilizadas, cascarón de huevo y concha de molusco muestran bandas características correspondientes a cuatro modos vibraciones (tabla5), identificadas como frecuencias: ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4 ; fundamentales del ion carbonato (CO_3^{2-}), las cuales sirven para identificar el tipo de carbonato de calcio presente en cada una de las muestras, fijando la atención en las frecuencias 4 y 2.

Tabla 5. Bandas ν_4 y ν_2 utilizadas para identificar cada una de las fases de carbonato de calcio en comparación con los valores de referencia.

Fase carbonato de calcio	ν_4 (cm^{-1})		ν_2 (cm^{-1})	
	Materia prima	Referencia	Materia prima	Referencia
Calcita (Cascarón de huevo)	712.38	712.00	874.08	872.00
Aragonito (Concha de molusco)	712.78 y 699.92	713.00 y 700.00	856.67	853.00

El espectro IR del cascarón de huevo (Figura 27a) presenta una banda intensa a 1412.78 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración ν_3 y 2 bandas de mediana intensidad a 874.08 y 712.38 cm^{-1} para los modos de vibración ν_2 y ν_4 , respectivamente.

Estos resultados coinciden con los reportados para la forma de carbonato de calcio denominada “calcita” (Figura 27b), con un sistema cristalográfico trigonal-hexagonal Scalenohedral y parámetros de celda: $a = b = 4.9896 \text{ \AA}$ y $c = 17.0610 \text{ \AA}$, volumen de celda unitaria: 367.85 \AA^3 y Volumen molar: $36.93 \text{ cm}^3/\text{mol}$. [59]

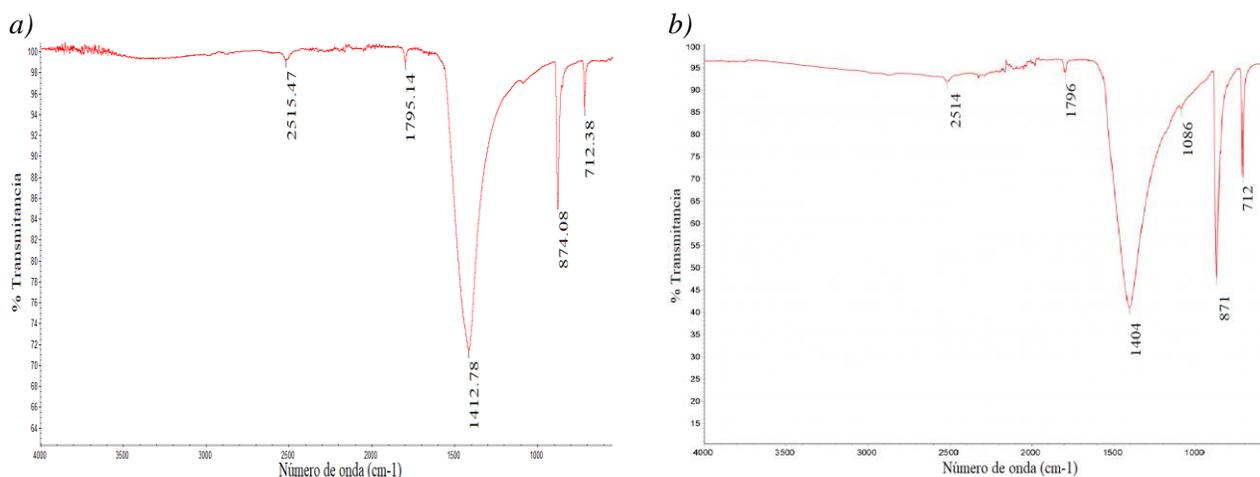


Figura 27. Espectros FT-IR/ATR para, a) cascarón de huevo y b) calcita.

En la figura 28a se muestra el espectro IR de la concha de molusco, se observan y destacan una serie de bandas que coinciden con los reportados para la forma de carbonato de calcio denominada “aragonito” (Figura 28b). Una banda intensa a 1446.96 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración

ν_3 y 3 bandas de mediana intensidad a 856.67 cm^{-1} (modo de vibración ν_2), 712.78 y 699.92 cm^{-1} , (modos de vibración ν_4); estas últimas 3 bandas sirven para diferenciar los carbonatos correspondientes a aragonito y calcita.

El aragonito posee sistema cristalográfico y parámetros de celda: $a = 4.9611$, $b = 7.9672$, $c = 5.7404$, volumen de celda unitaria: 226.90 \AA^3 y Volumen molar: $34.17\text{ cm}^3/\text{mol}$. [60]

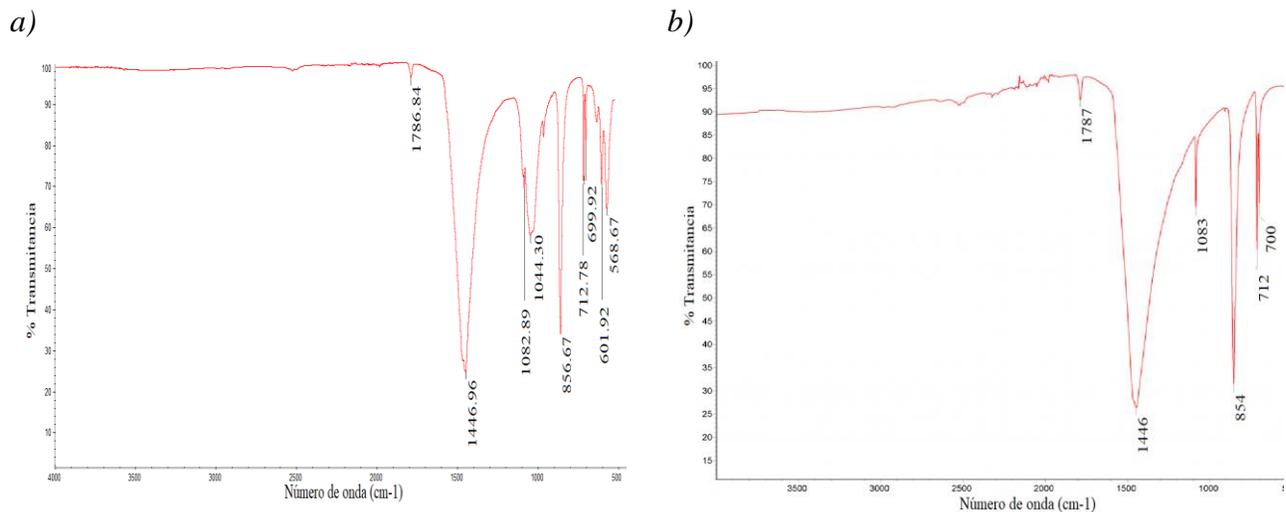


Figura 28. Espectros FT-IR/ATR para, a) concha de molusco y b) aragonito.

4.1.2 *Análisis de los espectros infrarrojos para los materiales sintetizados utilizando cascarón de huevo como fuente de carbonato de calcio.*

La figura 29 presentan los espectros IR de los materiales sintetizados utilizando cascarón de huevo como fuente de carbonato calcio. Se muestran cuatro espectros correspondientes a cada una de las relaciones entre cantidad de agente espumante (albumina de huevo) y cantidad de sol (mezcla de nitrato de calcio-ácido fosfórico). Ej. 5/5 indica: 5 mL de agente espumante y 5 mL de sol.

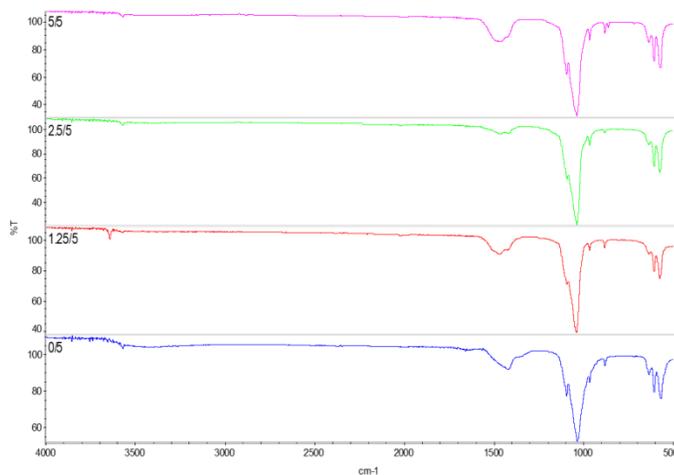


Figura 29. Espectros FT-IR/ATR de materiales sintetizados a partir del cascarón de huevo como fuente de carbonato de calcio (calcita).

En estos se observan bandas principales similares aproximadamente en 3568 y 630 cm^{-1} del grupo hidroxilo (OH^-), correspondientes a vibraciones de tipo estiramiento y flexión, respectivamente; las bandas de los grupos fosfato (PO_4^{3-}), localizadas a 1030, 961, 600, 565 cm^{-1} , se deben a vibraciones de tipo estiramiento y cambio en el ángulo de enlace. Impurezas como carbonatos (CO_3^{2-}) muestran bandas del tipo flexión en 1465 producto del intercambio de OH^- por CO_3^{2-} ; impurezas del tipo hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) vibran en forma de flexión aproximadamente en 875 cm^{-1} . [61].

En la figura 30 se presentan los espectros IR de uno de los materiales sintetizados con la relación agente espumante/sol: 1.25/5, y el de una hidroxiapatita (HAp) comercial.

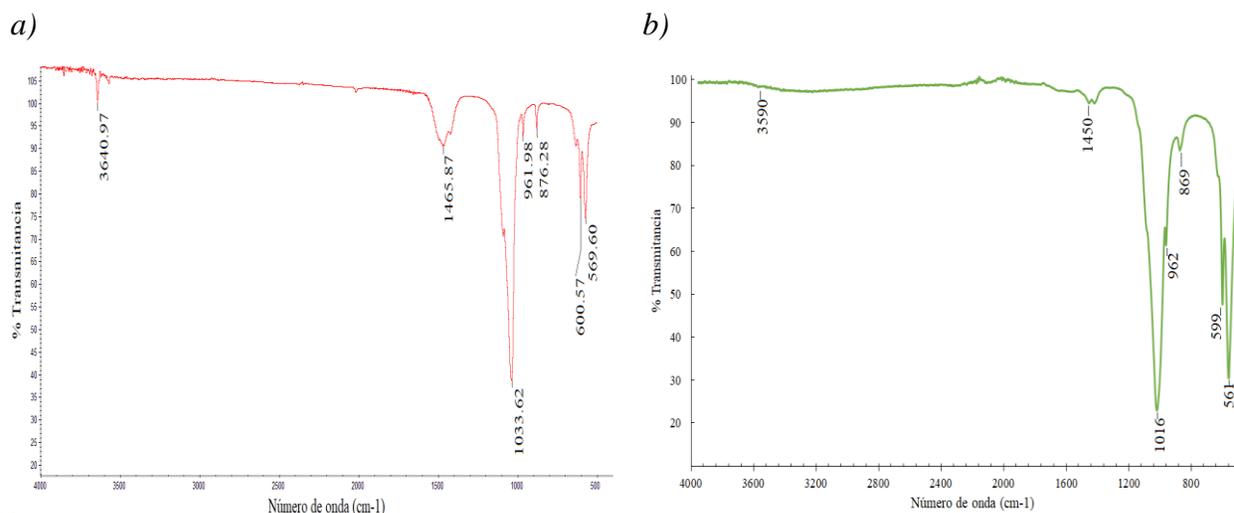


Figura 30. Espectros FT-IR/ATR para material sintetizado a partir de a) cascarón de huevo como carbonato de calcio (relación 1.25/5) comparado con b) hidroxiapatita comercial.

Se deduce que los materiales sintetizados presentan bandas correspondientes al grupo fosfato (PO_4^{3-}) en torno a 560, 600, 1032 cm^{-1} y grupo (OH^-) en torno a 3500, y 3600 cm^{-1} característicos de la HAp estequiométrica. Adicionalmente, se identificaron las bandas pertenecientes al grupo carbonato (CO_3^{2-}) en torno a 870, y 1450 cm^{-1} (tabla 6), resultados que indican que las hidroxiapatitas sintetizadas son del tipo B, referidas a una hidroxiapatita carbonatada, en las cuales los grupos carbonato (CO_3^{2-}) se encuentran sustituyendo parcialmente al grupo fosfato en la estructura cristalina. [62]

Tabla 6. Bandas identificadas por espectroscopía infrarroja (FT-IR/ATR) para los materiales sintetizados utilizando cascarón de huevo como materia prima.

Frecuencia IR (cm^{-1})	Relación agente espumante/sol			
	0.0	0.25	0.5	1.0
OH^-	3568.02	3640.97	-	3568.74
$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	1419.29	1465.87	1458.24	1458.11
	1088.33	-	1086.51	1088.26

$\nu_3(\text{PO}_4^{3+})$	1029.82	1033.62	1031.46	1031.70
$\nu_1(\text{PO}_4^{3+})$	961.90	961.98	961.70	961.81
$\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$	873.99	876.28	-	873.97
OH^-	629.54	-	-	630.16
$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$	599.82	600.57	600.64	600.90
	563.17	569.60	569.38	567.07

4.1.3 Análisis de los espectros infrarrojos para los materiales sintetizados utilizando concha de molusco como fuente de carbonato de calcio.

A continuación, en la Figura 31, se presentan los espectros IR de los distintos materiales sintetizados utilizando concha de molusco como fuente de carbonato calcio. Se muestran cuatro espectros correspondientes a cada una de las relaciones entre cantidad de agente espumante (albumina de huevo) y cantidad de sol (mezcla de nitrato de calcio-ácido fosfórico). Ej. 5/5 indica: 5 mL de agente espumante y 5 mL de sol.

En este grupo de materiales se identificaron bandas principales similares aproximadamente en 3568 y 630 cm^{-1} grupo hidroxilo (OH^-), correspondientes a vibraciones de tipo estiramiento y flexión, respectivamente; las bandas de los grupos fosfato (PO_4^{3-}) entre 1030 , 961 , 600 , 565 cm^{-1} (tabla 7) son debido a vibraciones de tipo estiramiento y cambio en el ángulo de enlace ambos característicos de la HAp estequiométrica.

Identificándose nuevamente bandas características al grupo carbonato (CO_3^{2-}) aproximadamente en 1450 cm^{-1} , resultados que indican que las hidroxiapatitas sintetizadas son del tipo B, que se refieren a hidroxiapatita carbonatada, en las cuales los grupos carbonato (CO_3^{2-}) se encuentran sustituyendo parcialmente al grupo fosfato en la estructura cristalina.

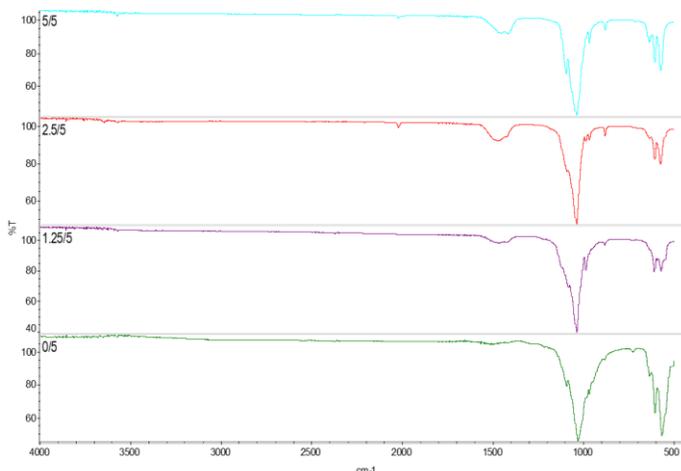


Figura 31. Espectros FT-IR/ATR de materiales sintetizados a partir de la concha de molusco como fuente de utilizando carbonato de calcio (aragonito).

En la figura 32 se presenta la comparación de los espectros IR para uno de los materiales sintetizados de relación agente espumante/sol: 1.25/5 y una hidroxiapatita (HAp) comercial.

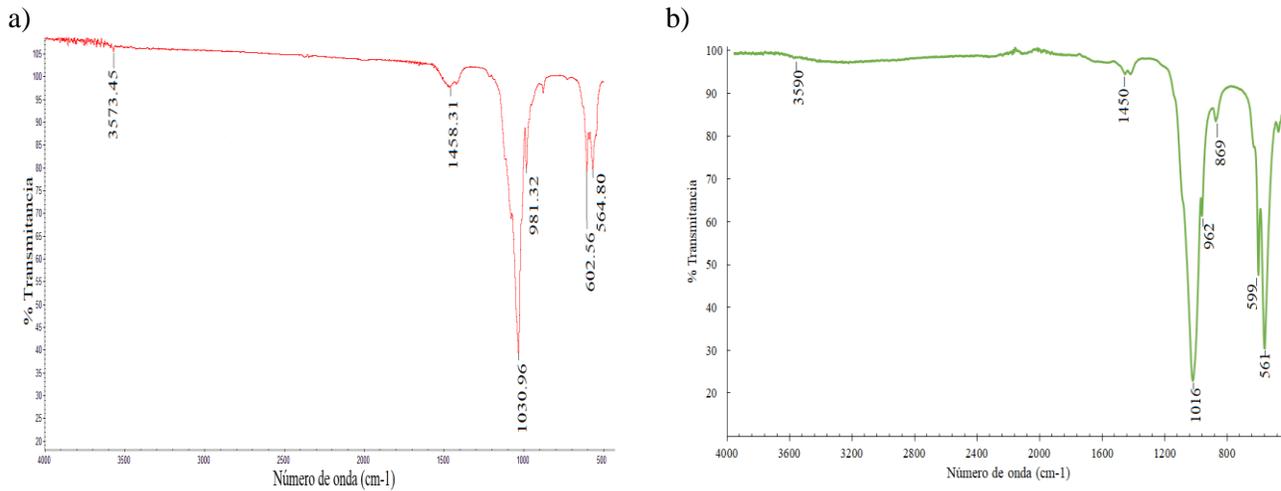


Figura 32. Espectros FT-IR/ATR para material sintetizado a partir de a) concha de molusco como carbonato de calcio (relación 1.25/5) comparado con b) hidroxiapatita comercial.

Tabla 7. Bandas identificadas por espectroscopía infrarroja (FT-IR/ATR) para los materiales sintetizados utilizando concha de molusco como materia prima.

Frecuencia IR (cm ⁻¹)	Relación agente espumante/sol			
	0.0	0.25	0.5	1.0
OH ⁻	3512.35	3573.45	-	3525.04
ν ₃ (CO ₃ ²⁻)	1508.34	1458.31	1465.91	1411.02
	1087.02	-	-	1088.43
ν ₃ (PO ₄ ³⁻)	1024.02	1030.96	1031.64	1031.28
ν ₁ (PO ₄ ³⁻)		981.32	961.67	961.74
ν ₂ (CO ₃ ²⁻)	-	-	874.18	873.89
OH ⁻	628.96	-	-	630.46
ν ₄ (PO ₄ ³⁻)	-	602.56	6001.16	600.72
	560.03	564.80	569.030	566.29

4.2 Caracterización mediante difracción de rayos X (DRX)

4.2.1 Análisis de difractogramas para las materias primas

La técnica de difracción de rayos X se aplicó para estudiar las características estructurales de la materia prima utilizada y para identificar la composición de fases de los materiales sintetizados.

El siguiente difractograma corresponde al polvo proveniente de la cáscara de huevo (figura 33a) en el cual se identifican los picos principales y se comparan con el patrón de referencia de carbonato de calcio denominado calcita (Figura 33b) correspondientes a los siguientes valores de ángulo 2θ = 29.4°, 39.43° y 48.53°. [63]

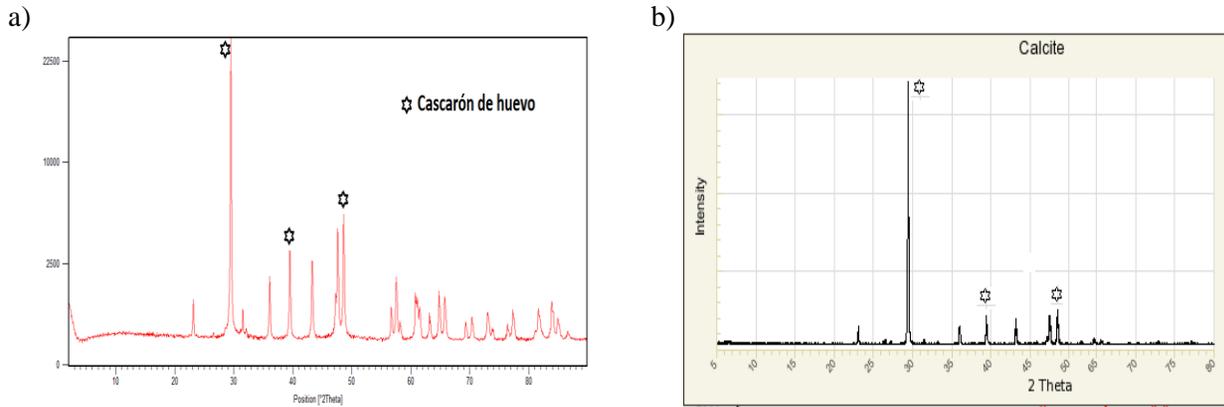


Figura 33. Difractograma para a) cascarón de huevo, y comparación con b) referencia de calcita.

Para la muestra de cascarón de huevo el porcentaje relativo a la fase de calcita fue calculado utilizando la intensidad de los picos característicos para cada una de las especies: calcita ($2\theta = 29.4^\circ$) y aragonito ($2\theta = 26.6^\circ$). Con base en la ecuación 6

$$\%Calcita = \frac{I_{Calcita}}{I_{Calcita} + I_{Aragonito}} \quad (6)$$

Se determinó que la muestra de cascarón de huevo contiene un 97% de calcita, y 3% aragonito.

En la figura 34a se muestra el difractograma de la concha de molusco, en el cual se identifican los picos principales de ángulo $2\theta = 26.23^\circ$, 27.24° y 33.16° que coinciden con los reportados para la forma de carbonato de calcio denominada “aragonito” (figura 34b), los cuales permiten diferenciarlo del polimorfo calcita y vaterita. [64] Para la muestra obtenida a partir de la concha de molusco el porcentaje relativo a la fase de aragonito fue calculado con el mismo criterio que en el caso del cascarón de huevo, así: aragonito ($2\theta = 26.6^\circ$) y calcita ($2\theta = 29.4^\circ$). Con base en la ecuación 7

$$\%Aragonito = \frac{I_{Aragonito}}{I_{Aragonito} + I_{Calcita}} \quad (7)$$

Encontrándose que la muestra de la concha de molusco contiene un 90% de aragonito y 10% calcita.

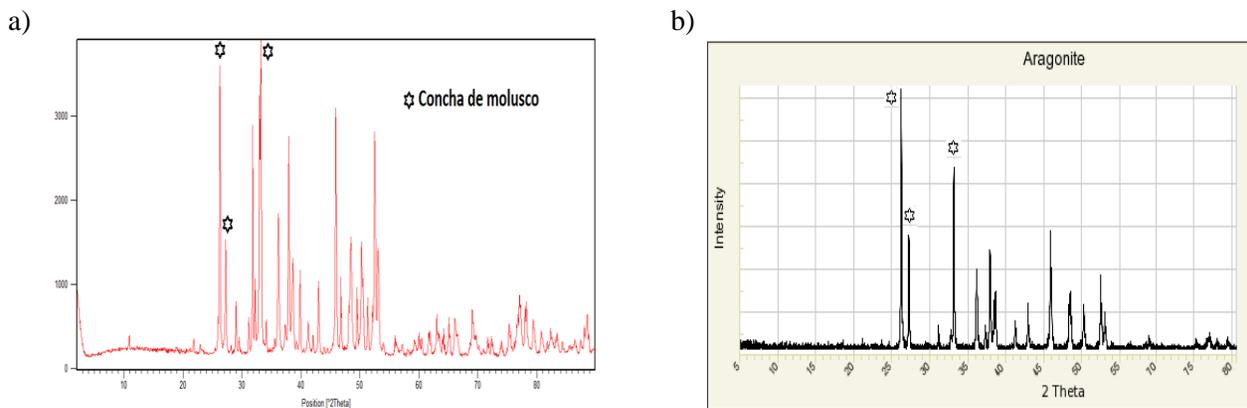


Figura 34. Difractograma para a) concha de molusco, y comparación con b) referencia de aragonito.

4.2.2 Análisis del difractograma para una muestra de Hidroxiapatita comercial (HAp)

El difractograma de la figura 35a corresponde a una muestra comercial de hidroxiapatita (Sigma-Aldrich) donde se observa el pico principal a $2\theta = 31.74^\circ$ correspondiente al plano (211), acompañados por dos de menor intensidad a $2\theta = 32.1^\circ$ y 33° correspondientes a los planos (112) y (300), respectivamente, y algunos picos secundarios (no indicados) a $2\theta = 25.8^\circ$ (002), $2\theta = 34^\circ$ (202), $2\theta = 39.7^\circ$ (310), $2\theta = 42^\circ$ (222) y $2\theta = 49.5^\circ$ (213); caracterizando este fosfato como una hidroxiapatita que cristaliza en un sistema hexagonal, con valores de red $a = b = 9,432 \text{ \AA}$ y $c = 6,88 \text{ \AA}$. También se puede observar la presencia de picos de menor intensidad a $2\theta = 26.6^\circ$, 29.4° , 30.7° y 37.9° correspondientes a aragonito, calcita, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\beta\text{-TCP}$) y óxido de calcio, respectivamente. [65] El porcentaje de pureza para la muestra de hidroxiapatita comercial fue calculado utilizando la intensidad de los picos característicos para cada una de las especies: aragonito ($2\theta = 26.6^\circ$), calcita ($2\theta = 29.4^\circ$), $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($2\theta = 30.7^\circ$), hidroxiapatita ($2\theta = 31.7^\circ$) y óxido de calcio ($2\theta = 37.9^\circ$). Con base en la ecuación 8

$$\%HAp = \frac{I_{HAp}}{I_{Aragonito} + I_{Calcita} + I_{\beta\text{-TCP}} + I_{HAp} + I_{CaO}} \quad (8)$$

Los resultados evidencian que la muestra de HAp comercial contiene un 91% de pureza, y partículas cuyo tamaño de cristal es de 54 nm, cálculo realizado utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 9), la cual relaciona el tamaño de cristal en un sólido con el ensanchamiento de los picos en su patrón de difracción. [66]

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

Donde:

τ : tamaño medio de los dominios ordenados (cristalinos), K : un factor de forma adimensional, λ : longitud de onda de los rayos X, β : la línea que se ensancha a la mitad de la intensidad máxima, θ : ángulo de Bragg

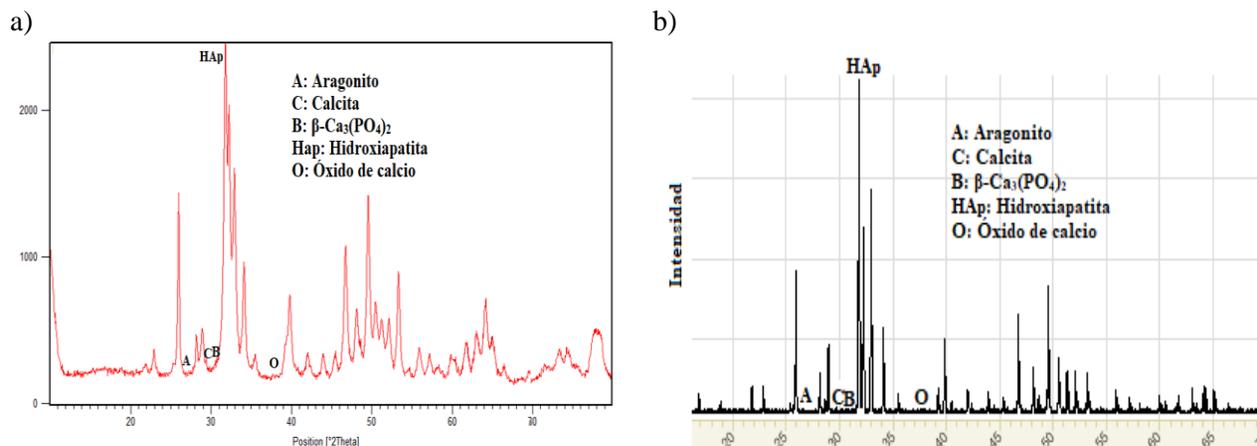


Figura 35. Difractograma para a) muestra de HAp comercial, y comparación con b) referencia de HAp (base de datos).

El carácter iónico de la hidroxiapatita la hace una cerámica dura, refractaria, con punto de fusión mayor que 1500 °C. Además, este carácter iónico le proporciona la capacidad de la sustitución parcial o completa de iones de la red por otros de tamaño similar, así: PO_4^{3-} por HPO_4^{2-} , Ca^{2+} por K^+ o Mg^{2+} , OH^- por F^- , Cl^- , Br^- . La relación ideal Ca/P en la hidroxiapatita es 10:6 (≈ 1.67), su densidad calculada es de 3.2 g/cm^3 y sus propiedades mecánicas varían de acuerdo con el procedimiento de preparación, la hidroxiapatita policristalina tiene un módulo elástico alto, 40 - 117 GPa. [67]

4.2.3 Análisis de los difractogramas para los materiales sintetizados utilizando cascarón de huevo como fuente de carbonato de calcio

La figura 36 muestra cuatro difractogramas correspondientes a cada uno de los materiales preparados, utilizando distintas relaciones entre cantidad de agente espumante (albumina de huevo) y cantidad de sol (disolución mezcla de nitrato de calcio-ácido fosfórico). Ej. 5/5 indica: 5 mL de agente espumante y 5 mL de sol.

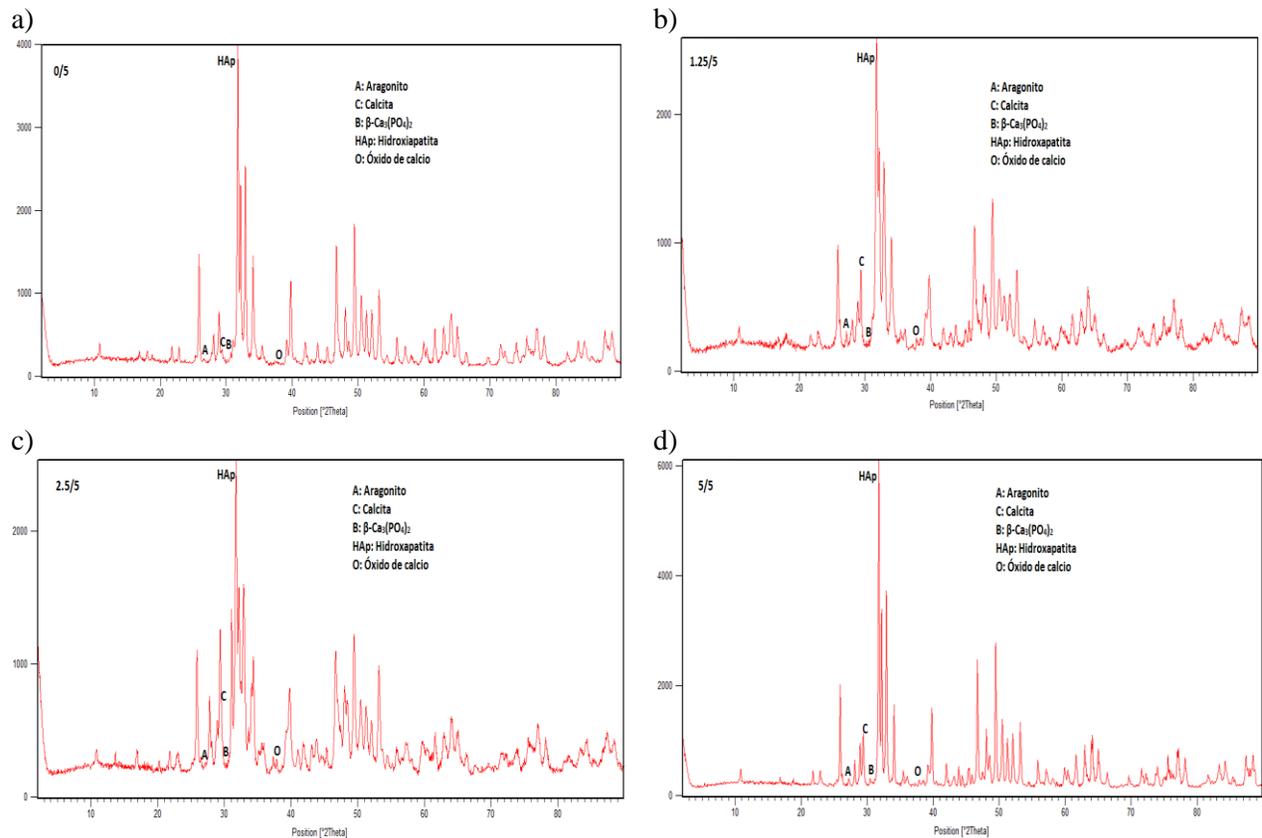


Figura 36. Difractogramas de materiales sólidos sintetizados utilizando cascarón de huevo como fuente de carbonato de calcio. Relaciones de agente espumante/sol: a) 0.0, b) 0.25, c) 0.50, y d) 1.0.

Se observa que los difractogramas son muy similares entre sí y se caracterizan por picos intensos a $2\theta = 31.74^\circ$, correspondiente al plano (211) y $2\theta = 25.8$ para el plano (002) con los cuales se identifica la fase de hidroxiapatita en los materiales sintetizados. Además de los picos de menor intensidad a $2\theta = 33^\circ$ y 49° , representativos de la hidroxiapatita. En los difractogramas también se

aprecian picos característicos para las fases: aragonito, calcita, β -TPC y oxido de calcio, cuyas proporciones varían con respecto a la relación masa/volumen: agente espumante/cantidad de sol.

4.2.4 Análisis de los difractogramas para los materiales sintetizados utilizando concha de molusco como fuente de carbonato de calcio

A continuación, la figura 37 muestra cuatro difractogramas correspondientes a cada uno de los materiales preparados en función de la relación entre cantidad de agente espumante (albumina de huevo) y cantidad de sol (disolución mezcla de nitrato de calcio-ácido fosfórico). Ej. 5/5 indica: 5 mL de agente espumante y 5 mL de sol.

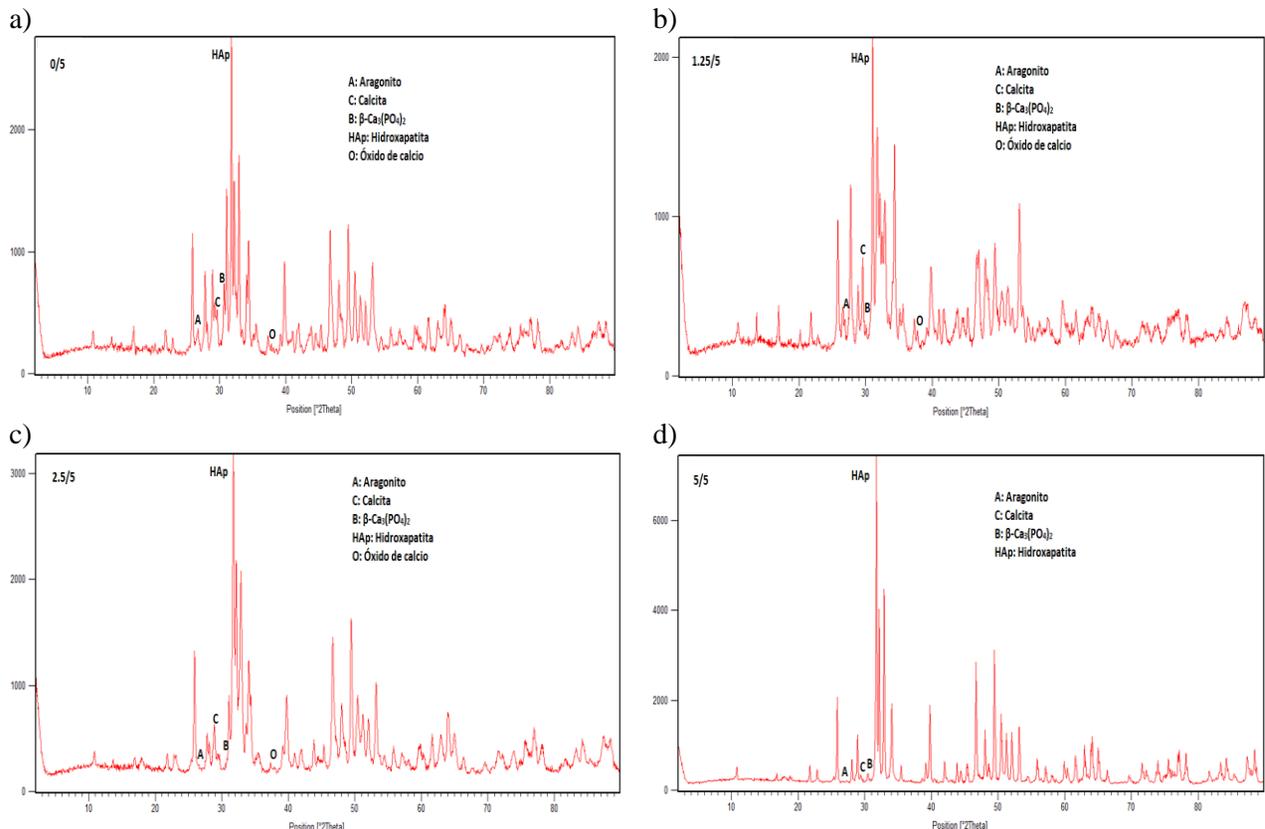


Figura 37. Difractogramas de materiales sólidos sintetizados utilizando concha de molusco como fuente de carbonato de calcio. Relaciones de agente espumante/sol: a) 0.0, b) 0.25, c) 0.50, y d) 1.0.

De manera similar, los difractogramas de materiales obtenidos a partir de cascarón de huevo muestran muchas similitudes entre sí, mostrando picos intensos a $2\theta = 31.74^\circ$ correspondiente al plano (211) y $2\theta = 25.8$ para el plano (002), con los cuales se identifica la fase de hidroxapatita en ellos. Además, los picos de menor intensidad a $2\theta = 33^\circ$ y 49° también son representativos de la hidroxapatita. En los difractogramas también se han identificados picos característicos de las especies: aragonito, calcita, β -TPC y oxido de calcio en diferentes proporciones.

4.3 Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)

A continuación, se muestran las imágenes (figura 38) obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) para muestras de materia prima utilizadas como fuente de carbonato de calcio: a) cascarón de huevo y b) concha de molusco.

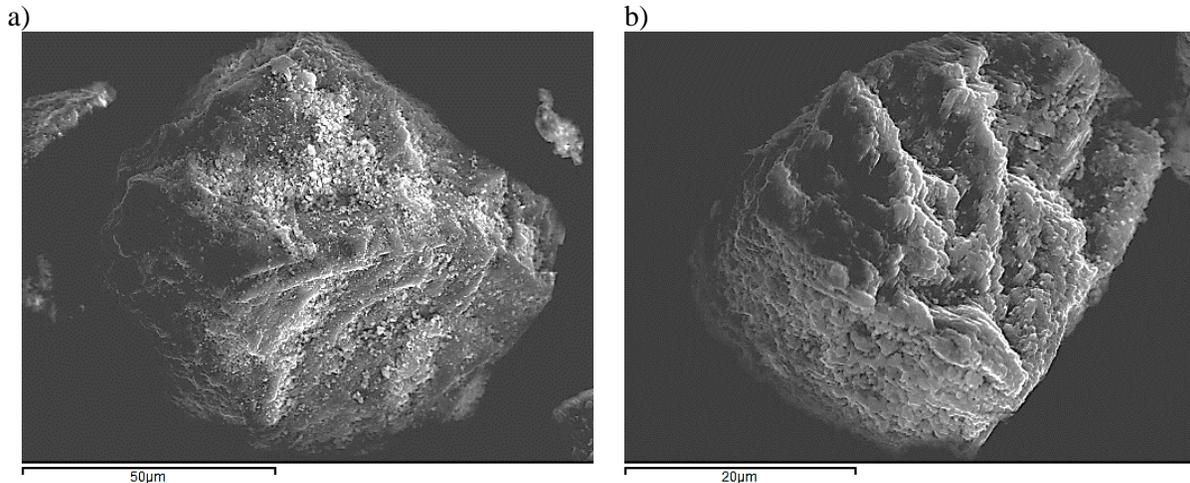


Figura 38. Micrografías SEM para muestras de materias primas fuentes de carbonato de calcio, a) cascarón de huevo y b) concha de molusco.

Ambas micrografías presentan partículas con una morfología compacta, los tamaños de partícula resultaron superiores a 20 µm, en las partículas pueden apreciarse una serie de bordes y esquinas irregulares como resultado del método físico utilizado para pulverizarlas. En ninguna de estas resulta evidente la presencia de porosidad de ningún tipo, en esta misma línea, tampoco existe evidencia de cavidades interpartículas.

A continuación (figura 39), se muestran imágenes SEM para una muestra de HAp disponible comercialmente (proveedor Sigma-Aldrich).

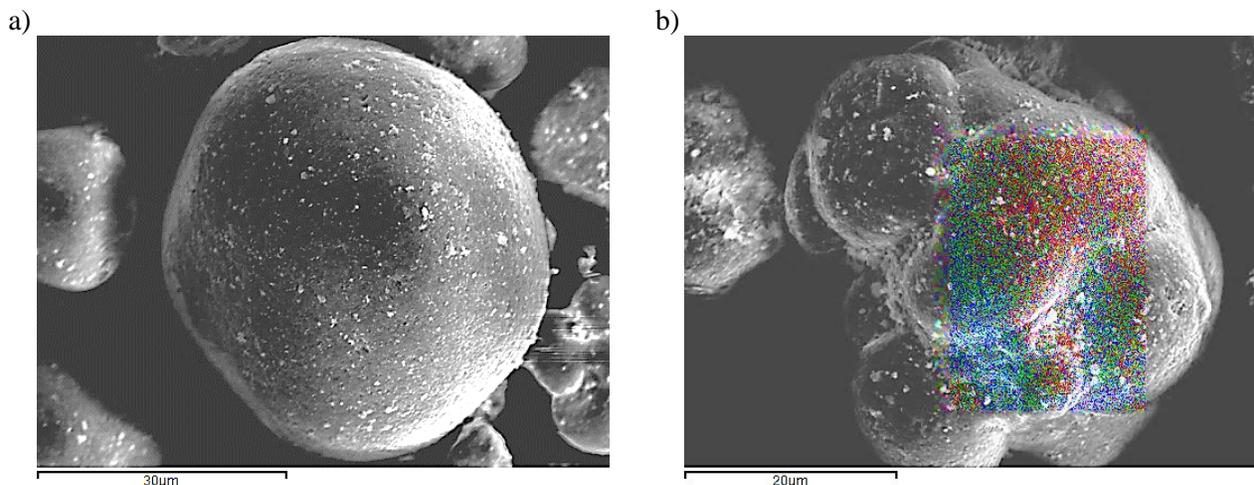


Figura 39. Micrografías SEM y SEM-EDX para muestra de HAp comercial (Sigma-Aldrich), sintetizada por método clásico y colores mapeo químico, fósforo: verde, calcio: azul, y oxígeno: rojo.

Las micrografías evidencian que la muestra de HAp comercial está conformada por partículas muy bien definidas, de forma esférica, con tamaños superiores a 20 μm . Son sólidas sin evidentes poros, tanto a nivel de partícula como a nivel interpartícula. Además, se realizó un mapeo químico aplicando la técnica de espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) que permitió identificar una distribución homogénea para los elementos: fósforo, calcio y oxígeno. Además de identificarlos como únicos elementos presentes en la muestra.

En la figura 40 se muestran las micrografías para las muestras de HAp preparadas a partir de cascaron de huevo como fuente de carbonato calcio. Permiten observar que utilizar un agente espumante en este caso albúmina de huevo ayuda a generar porosidad en los materiales así preparados. Las imágenes obtenidas muestran aglomerados de partículas, en su mayoría con tamaños superiores a 50 μm ; estas estructuras exhiben morfología globular con poros de tamaño y forma irregular, su formación es atribuida al mecanismo de pirolisis del agente espumante. Debido a que la pirolisis del agente espumante es un proceso no controlado, la porosidad observada en estas muestras es de tipo irregular, y con una distribución arbitraria.

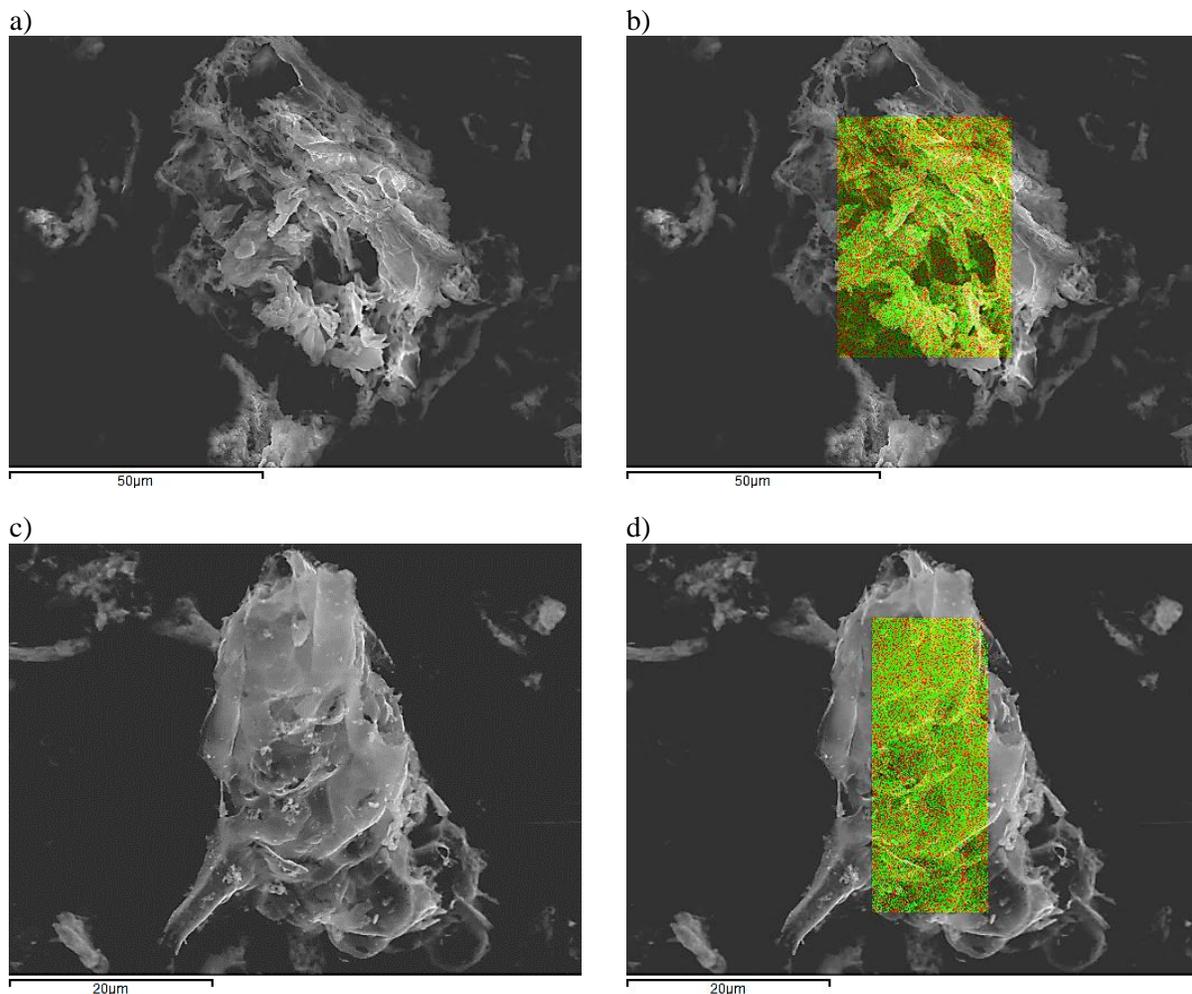


Figura 40. Micrografías SEM y SEM-EDX para muestras de hidroxiapatita (HAp) sintetizada utilizando cascarón de huevo como fuente de carbonato de calcio.

El microanálisis por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) reveló la presencia a nivel porcentual de fósforo, calcio y oxígeno como elementos principales, así como la presencia de sodio y magnesio como elementos secundarios. La aplicación de la técnica de mapeo químico mediante EDX muestra la distribución de la composición química de las muestras, revelando ser homogéneas e identificando fósforo (color rojo) y calcio (color verde).

Las siguientes micrografías (figura 41) corresponden a los análisis realizados para las muestras de HAp preparadas a partir de concha de molusco como fuente de carbonato de calcio. De manera similar a lo sucedido con las muestras sintetizadas a partir de cascarón de huevo, resulta evidente que el uso de albúmina de huevo como agente espumante genera un efecto de porosidad en los materiales. De forma mayoritaria, las muestras de HAp presentan una serie de aglomerados de partículas con tamaños superiores a $\approx 50 \mu\text{m}$, destacando una morfología de tipo globular y con poros debido a las cavidades generadas como producto de la pirolisis del agente espumante.

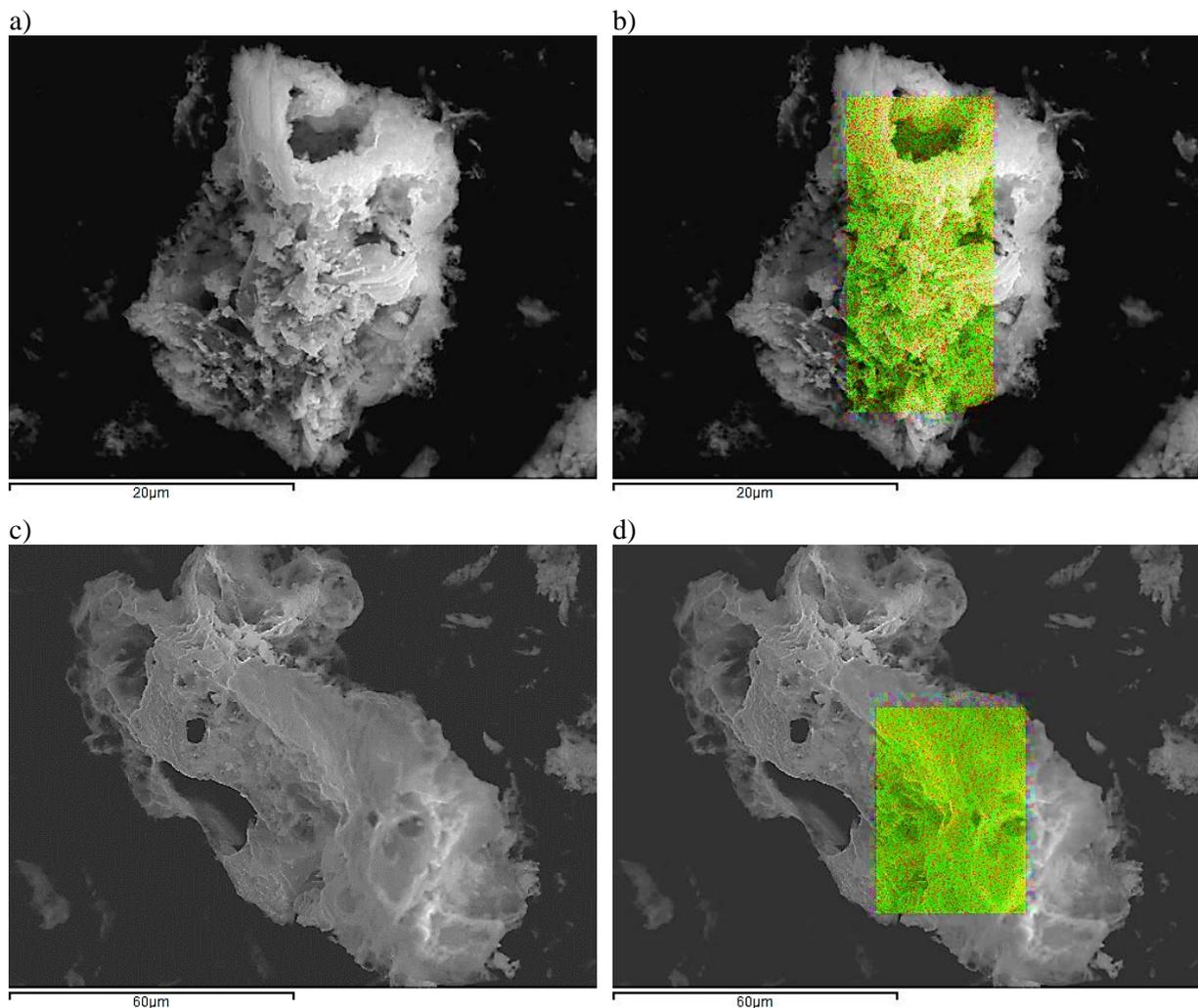


Figura 41. Micrografías SEM y SEM-EDX para muestras de hidroxiapatita (HAp) sintetizada utilizando concha de molusco como fuente de carbonato de calcio.

Mediante microanálisis por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) se confirmó la presencia de elementos principales a nivel porcentual: fósforo, calcio y oxígeno, y la presencia de

elementos secundarios como, sodio y magnesio. La aplicación de la técnica de mapeo químico mediante EDX muestra la distribución de la composición química de las muestras, revelando homogeneidad (fósforo: color rojo y calcio: color verde).

4.4 Prueba de los materiales sintetizados para la adsorción de cadmio en disolución acuosa

4.4.1 Estudio del efecto de la concentración de metal Cd^{2+} presente en la disolución

Se realizaron ensayos de adsorción para los distintos materiales sintetizados a partir de distintas relaciones de agente espumante/sol (mL/mL): 0/5, 1.25/5, 2.5/5 y 5/5; utilizando cascara de huevo y conchas de molusco como fuentes no convencionales de carbonato de calcio. Los tres sistemas de adsorción se prepararon empleando 0.1 g de HAp sintetizada en cada uno y colocando 35 mL de disolución acuosa de Cd^{2+} en cada Erlenmeyer de 150 ml, con concentraciones de 150, 200 y 250 ppm, aplicando agitación constante de 350 rpm durante 24 horas, controlando la correcta dispersión y mejor suspensión del sólido durante el tiempo del experimento. Finalizados los ensayos, la HAp fue separada de la disolución mediante filtración y la concentración remanente de Cd^{2+} se determinó mediante análisis adsorción atómica. En la tabla 8 se presentan los porcentajes de adsorción de Cd^{2+} empleando hidroxiapatitas sintetizada a partir de cascara de huevo, con diferentes relaciones de agente espumante/sol.

Tabla 8. Porcentaje de Cd^{2+} removido utilizando HAp sintetizadas a partir de cascara de huevo. Tiempo de contacto: 24 horas

Concentración inicial Cd^{2+} (ppm)	Relación agente espumante/sol			
	0	0.25	0.5	1.0
160	99	99	99	99
191	93	99	98	85
254	80	99	94	67

Los cuatro materiales preparados a partir de cascara de huevo mostraron buena capacidad de adsorción del metal Cd^{2+} a la concentración de 160 ppm, al incrementar la concentración del metal se observó que el material con la relación agente espumante/sol de 1.0 no fue capaz de remover por completo el Cd^{2+} en disolución. Cuando se incrementó la concentración de Cd^{2+} hasta 254 ppm este último material resulta $\approx 30\%$ menos efectivo para remover el Cd^{2+} que los otros dos materiales con adición de agente espumante, relación 0.25 y 0.5. En la tabla 9 se presentan los porcentajes de adsorción de Cd^{2+} empleando hidroxiapatitas sintetizada a partir de concha de molusco, con diferentes relaciones de agente espumante/sol.

Tabla 9. Porcentaje de Cd^{2+} removido utilizando HAp sintetizadas a partir de concha de molusco. Tiempo de contacto: 24 horas

Concentración inicial Cd^{2+} (ppm)	Relación agente espumante/sol			
	0	0.25	0.5	1.0
160	22	46	99	20
191	19	38	92	23
254	15	30	68	11

Los resultados muestran que tres de los cuatro materiales preparados a partir de concha de molusco, relación agente espumante/sol 0.0, 0.25 y 1.0 mostraron muy baja capacidad de adsorción

del metal Cd^{2+} a la concentración de 160 ppm, al incrementar la concentración del metal se observó que los cuatro materiales continúan disminuyendo significativamente la capacidad de remover el Cd^{2+} en disolución. Cuando se incrementó la concentración de Cd^{2+} hasta 254 ppm el material de relación agente espumante/sol de 0.5 resulta con actividad superior al resto, removiendo $\approx 70\%$ el Cd^{2+} en disolución. Mostrando además diferencias notables con los materiales sintetizados a partir de cascarón de huevo, evidenciando menor capacidad adsortiva.

4.4.2 Estudio del efecto del tiempo de contacto para una disolución de Cd^{2+}

De las tablas 8 y 9 se eligieron los materiales con los mejores resultados de adsorción de Cd^{2+} , representativos de cada fuente de CaCO_3 . Se prepararon 2 sistemas de adsorción empleando 0.1 g de HAp sintetizada y 35 mL de disolución acuosa de Cd^{2+} a concentraciones: 290, y 215 ppm, en erlenmeyers de 150 mL, con agitación constante de 350 rpm, durante distintos tiempos de contacto: 1, 3, 6, 9 y 15 horas. Al finalizar cada tiempo de adsorción fue separada la HAp de la disolución mediante filtración y la concentración remanente de Cd^{2+} se determinó mediante análisis adsorción atómica, cuyos resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Porcentaje de Cd^{2+} removido usando HAp sintetizadas a partir de cascaron de huevo y concha de molusco en función del tiempo de contacto.

Materia prima CaCO_3 *	$[\text{Cd}^{2+}]_0/\text{ppm}$	1 hora	3 horas	6 horas	9 horas	15 horas
Cascarón de huevo (0.25)	292.5	98	99	99	99	99
Concha de molusco (0.5)	214.91	53	53	59	60	71

* El valor entre paréntesis indica la relación agente espumante/sol (mL/mL)

Los resultados obtenidos en esta etapa permiten diferenciar la capacidad de adsorción de los materiales en función del tipo de materia prima empleada como fuente de CaCO_3 , observándose una marcada diferencia en la velocidad de adsorción del Cd^{2+} . El material preparado a partir de cascarón de huevo destaca por su efectividad al adsorber el Cd^{2+} (elevada capacidad y velocidad después de 1 h), mientras que el material a partir de concha de molusco tiene una capacidad $\approx 50\%$ menor a cortos tiempos de contacto.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Efecto de la relación agente espumante/sol sobre las propiedades físicas y químicas de la HAp sintetizada a partir de cascarón de huevo.

Mediante un análisis cualitativo a los difractogramas de la figura 36 se puede apreciar diferencias en la anchura y definición de los picos, esto suele estar relacionado con la cristalinidad entre las muestras de materiales preparados, específicamente la muestra de relación 1.25/5 muestra picos de difracción más anchos, lo cual indica un menor tamaño de cristal, confirmado mediante cálculos con el programa X'pert Highscore Plus basados en la ecuación de Scherrer, esta muestra también posee un área superficial específica mayor como se confirmará más adelante en este apartado. En la tabla 11 se presentan los valores calculados de tamaño de partícula para los cuatro materiales sintetizados. Así como parámetros de área superficial y volumen de poro a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno.

Tabla 11. Propiedades físicas y superficiales para los materiales preparados a partir de cascarón de huevo en función de diferentes cantidades de agente espumante utilizadas.

Relación agente espumante/sol	Tamaño de partícula (nm) ^a	Área superficial BET (m ² /g) ^b	Volumen de poro (cm ³ /g) ^b
0.0	116	6	0.09
0.25	39	16	0.11
0.5	37	24	0.15
1.0	815	8	0.06
HAp comercial ^c	54	No reportado	No reportado

a. Calculado utilizando el programa X'pert Highscore Plus y la ecuación de Scherrer. b. Obtenidos a partir de isotermas de adsorción de N₂ y calculados por el método BET y el método de punto único, respectivamente. c. valor reportado por el fabricante.

La figura 42 muestra como la relación entre agente espumante y sol tiene incidencia sobre el área superficial del material obtenido, la muestra sin agente espumante exhibe menor área superficial que aquellas con adición de dicho agente. Particularmente a partir del cascaron de huevo se obtuvo un material con mayor área superficial (24 m²/g) y menor tamaño de cristal (37 nm) para la relación agente espumante/sol de 0.25 (1.25/5), la muestra de material con más alta relación agente espumante/sol presentó una reducción significativa en su área superficial (8 m²/g) con respecto a los otros dos materiales con adición de agente espumante. Lo anterior puede asociarse al mayor contenido de materia orgánica la cual al calcinarse produce mayor temperatura al interior del material favoreciendo la sinterización de las partículas de HAp, lo cual vendría a correlacionarse con el elevado tamaño de partícula calculado a partir del difractograma de rayos X y la ecuación de Scherrer.

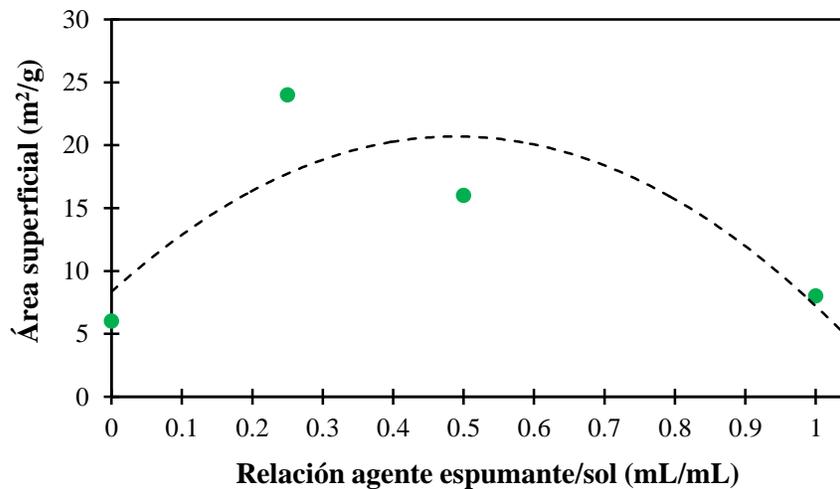


Figura 42. Variación del área superficial de los materiales sintetizados a partir de cascaron de huevo en función de la relación agente espumante/sol.

Con base en los difractogramas de los materiales sólidos sintetizados (ver figura 36) y considerando los picos más intensos como referencia para cada una de las especies identificadas en dichos materiales (Fases identificadas: aragonito $2\theta = 26.60^\circ$, calcita $2\theta = 29.40^\circ$, β -TCP $2\theta =$

30.74°, HAp 2θ = 31.74°, y CaO 2θ = 37.85°), fueron calculados los porcentajes relativos a cada una de las especies.

La presencia de β-TCP ha sido considerada como producto de la descomposición de HAp que ocurre a causa de la temperatura de síntesis (700°). Además, el contenido de CaO presente en las muestras es una ventaja al no ser tan elevado, pues dicho compuesto disminuye la biocompatibilidad de la hidroxiapatita [68]. En la tabla 12 se muestran los resultados obtenidos al respecto.

Tabla 12. Composición porcentual de las especies presentes en los materiales preparados utilizando cascarón de huevo como fuente de carbonato de calcio.

Relación agente espumante/sol	Fase (porcentaje relativo, % Rel.)				
	HAp	CaCO ₃ Aragonito	CaCO ₃ Calcita	Ca ₃ (PO ₄) ₂ β-TCP	CaO
0.0	91.5	1.1	3.9	3.0	0.4
0.25	74.8	1.1	19.1	2.2	2.8
0.5	63.4	3.0	28.8	2.2	2.6
1.0	83.9	0.5	13.3	0.8	1.5

En la figura 43 se representan las relaciones de ajuste de agente espumante/sol para sintetizar materiales con distintas composiciones respecto al porcentaje relativo de hidroxiapatita (HAp).

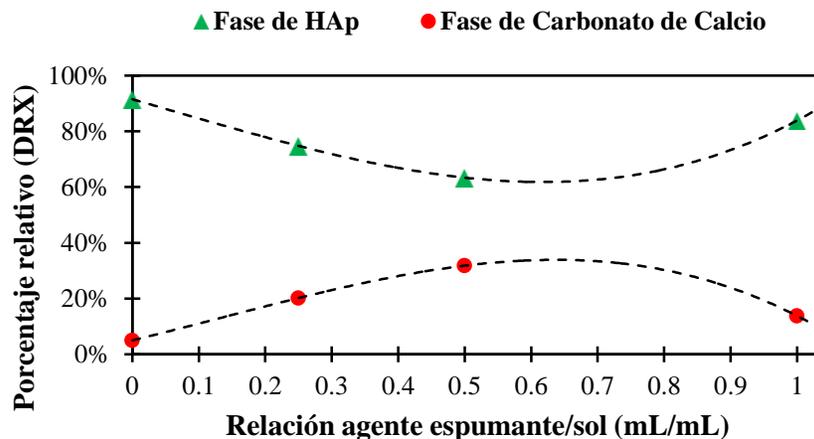


Figura 43. Modificación del porcentaje de HAp de los materiales sintetizados a partir de cascaron de huevo en función de la relación agente espumante/sol.

Analizando los datos de la tabla 12 puede observarse en la gráfica anterior que es posible obtener materiales con elevados porcentajes de HAp (≈91%) si no se utiliza agente espumante; así también si se utiliza agente espumante en una relación equivalente a la del sol (≈84%). Pero se debe considerar que estos materiales presentan baja área superficial y restringida porosidad (ver tabla 11). Al trabajar con relaciones agente espumante/sol de 0.25-0.5 se obtuvieron materiales con contenidos de HAp que oscilan entre ≈60-70%, y valores de área superficial más elevados (ver tabla 12).

Este comportamiento para el contenido de HAp puede estar relacionado al hecho que la presencia de materia orgánica requiere de una temperatura más elevada al interior del material para poder conseguir que el carbonato de calcio interaccione formando el fosfato de calcio y otras especies como la HAp, lo anterior se coteja al observar que a medida el contenido de HAp es menor, se incrementa el porcentaje de CaCO_3 presente en el material sintetizado. Mediante resultados de análisis de ICP y correlacionado con la composición de fases se pudo determinar que la relación agente espumante/sol incide sobre la composición elemental de las HAp sintetizadas. A través del control de la cantidad de agente es posible preparar HAp con similar relación molar de Ca y P, o bien HAp ricas en Ca. Valores para la relación molar Ca/P de 1.1 y 1.7 se obtuvieron para relaciones agente espumante/sol de 0.25 y 1.0, respectivamente.

5.2 Efecto de la relación agente espumante/sol sobre las propiedades físicas y químicas de la HAp sintetizada a partir de concha de molusco.

De manera similar a las muestras HAp preparadas a partir de carbonato de calcio de cascara de huevo, mediante un análisis cualitativo a los difractogramas de la figura 37 se puede apreciar diferencias en la anchura y definición de los picos, siendo evidente en la muestra de relación 1.25/5 que presenta picos de difracción más anchos, lo cual indica un menor tamaño de cristal, confirmado mediante cálculos con el programa X'pert Highscore Plus basados en la ecuación de Scherrer, esta muestra también posee un área superficial específica mayor como se confirmará más adelante en este apartado. En la tabla 13 se presentan los valores calculados para los cuatro materiales sintetizados. También se pueden observar propiedades físicas de los materiales sintetizados, mediante la técnica de isotermas de adsorción de nitrógeno se determinaron los parámetros de área superficial y volumen de poro.

Tabla 13. Propiedades físicas y superficiales de materiales preparados a partir de concha de molusco en función de las diferentes cantidades de agente espumante utilizadas.

Relación agente espumante/sol	Tamaño de partícula (nm) ^a	Área superficial BET (m^2/g) ^b	Volumen de poro (cm^3/g) ^b
0.0	101	3	0.06
0.25	43	14	0.09
0.5	63	17	0.11
1.0	815	5	0.04
HAp comercial	54	No reportado	No reportado

a. Calculado utilizando el programa X'pert Highscore Plus y la ecuación de Scherrer. b. Obtenidos a partir de isotermas de adsorción de N_2 y calculados por el método BET y el método de punto único, respectivamente. c. valor reportado por el fabricante.

La gráfica siguiente (figura 44) representa como la relación agente espumante/sol influye sobre el área superficial del material obtenido, el material preparado sin agente espumante muestra menor área superficial que los sintetizados con adición de agente. Para la materia prima de concha de molusco se obtuvo un material con mayor área superficial ($17 \text{ m}^2/\text{g}$) para la relación agente espumante/sol de 0.5 (2.5/5), la muestra de material con más alta relación agente espumante/sol 1.0

(5/5) mostró una reducción significativa en su área superficial con respecto a los otros dos materiales con adición de agente espumante (ver tabla 13). Lo anterior es un comportamiento similar a los materiales tipo HAp preparados a partir de carbonato de calcio obtenido de cascarón de huevo; y de similar forma puede ser asociado al mayor contenido de materia orgánica la cual al calcinarse produce mayor temperatura al interior del material, favoreciendo la sinterización de las partículas de HAp, correlacionado con el elevado tamaño de partícula calculado (ver tabla 13).

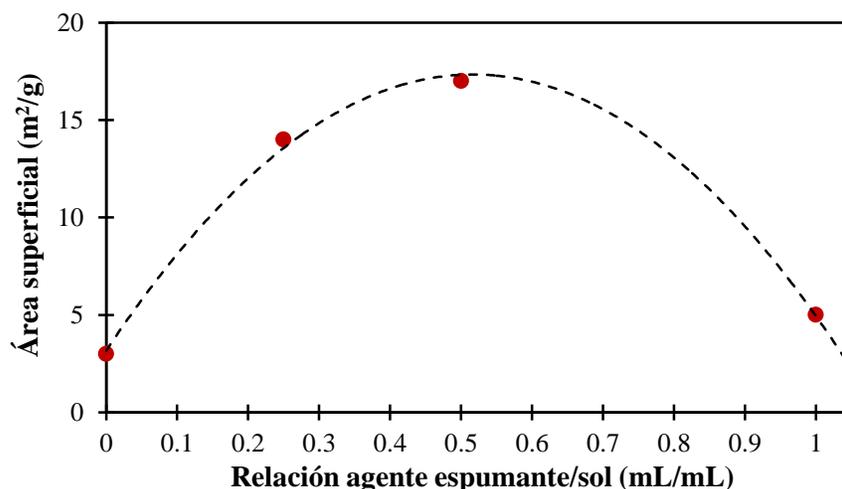


Figura 44. Variación del área superficial de los materiales sintetizados a partir de concha de molusco en función de la relación agente espumante/sol.

Basados en los difractogramas de los materiales sólidos sintetizados (ver figura 37) y considerando los picos más intensos como referencia para cada una de las especies identificadas en ellos (Fases identificadas: aragonito $2\theta = 26.60^\circ$, calcita $2\theta = 29.40^\circ$, β -TCP $2\theta = 30.74^\circ$, HAp $2\theta = 31.74^\circ$, y CaO $2\theta = 37.85^\circ$), fueron calculados los porcentajes relativos a cada una de las especies. De similar forma que los materiales obtenidos a partir de cascarón de huevo, en este caso la presencia de β -TCP se considera impureza producto de la descomposición de HAp, mientras que el bajo contenido de CaO (ver tabla 14) es una ventaja ya que como se mencionó anteriormente dicho compuesto disminuye la biocompatibilidad de la hidroxiapatita.

Tabla 14. Composición porcentual de las especies presentes en los materiales preparados utilizando concha de molusco como fuente de carbonato de calcio.

Relación agente espumante/sol	Fase (porcentaje relativo, % Rel.)				
	HAp	CaCO ₃ Aragonito	CaCO ₃ Calcita	Ca ₃ (PO ₄) ₂ β -TCP	CaO
0.0	95.4	0.2	2.1	2.4	0.0
0.25	63.0	8.4	18.4	6.5	3.6
0.5	62.6	2.9	28.4	3.7	2.5
1.0	67.4	5.6	9.5	15.1	2.4

En la figura 45 se representa que mediante el ajuste de la relación agente espumante/sol se pueden sintetizar materiales con distintas composiciones con respecto al porcentaje relativo de hidroxiapatita (HAp).

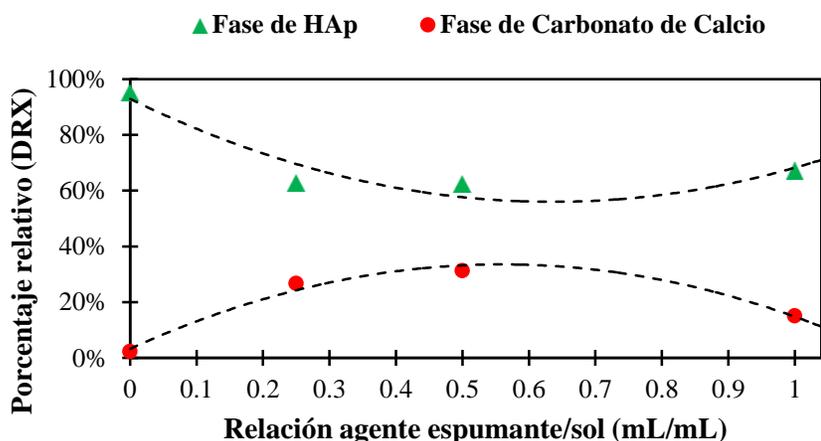


Figura 45. Modificación del porcentaje de HAp de los materiales sintetizados a partir de concha de molusco en función de la relación agente espumante/sol.

De los resultados mostrados en la tabla 14 y su representación en la gráfica anterior, podemos inferir que sin utilizar agente espumante es posible obtener materiales con elevado porcentaje de HAp ($\approx 95\%$). Mientras que los materiales para los que se utilizó agente espumante, mostraron un contenido de HAp que oscila entre $\approx 60-70\%$. Se debe tener en cuenta que estos materiales presentan baja área superficial y restringida porosidad (ver tabla 13) en comparación a los valores mostrados por los materiales obtenidos a partir de cascarón de huevo. Al igual que los materiales sintetizados a partir de cascarón de huevo, este comportamiento en el contenido de HAp puede estar relacionado al hecho que la presencia de materia orgánica requiere de una temperatura más elevada al interior del material para poder conseguir que el carbonato de calcio interaccione formando el fosfato de calcio y otras especies como la HAp, lo anterior se coteja al observar que a medida el contenido de HAp es menor, se incrementa el porcentaje de CaCO_3 presente en el material sintetizado. Mediante resultados de análisis de ICP y correlacionado con la composición de fases se pudo determinar que la relación agente espumante/sol incide sobre la composición elemental de las HAp obtenidas. A través del control de la cantidad de agente es posible preparar HAp con similar relación molar de Ca y P, o bien HAp ricas en Ca. Valores Ca/P de 1.6 y 1.3 se obtuvieron para relaciones agente espumante/sol de 0.0 y 0.5 respectivamente.

5.3 Efecto de la relación agente espumante/sol sobre la capacidad de adsorción de cadmio presente en disolución acuosa

Los resultados obtenidos mediante adsorción atómica después del proceso de remoción de 250 ppm de Cd^{2+} durante 24 de contacto para los materiales sintetizados a partir de carbonato de calcio de cascarón de huevo (tabla 15) presentaron una efectividad $\approx 99\%$ removiendo el metal Cd^{2+} para los materiales de relación agente espumante/sol: 0.0, 0.25 y 0.5. Mientras que la capacidad de remoción del material que contiene agente espumante en una relación equivalente a la del sol (5/5), se ve reducida considerablemente hasta un 67%. Este comportamiento en la efectividad de remoción

para los materiales sintetizados a partir de carbonato de calcio de concha de molusco se ve mucho más afectado para las relaciones agente espumante/sol de 0.0, 0.25 y 1.0, siendo por debajo del 30% en la capacidad de remoción de Cd^{2+} en disolución. Mientras que el material con relación agente espumante/sol: 0.5 reportó una capacidad de adsorción cercana al 70%.

Tabla 15. Porcentaje de Cd^{2+} removido usando materiales tipo carbonato/fosfato de calcio sintetizados a partir de cascarón de huevo y concha de molusco.

Materia prima de CaCO_3	Relación agente espumante/sol			
	0	0.25	0.5	1.0
Cascarón de huevo	80	99	94	67
Concha de molusco	15	30	68	11

*Concentración de Cd^{2+} : 250 ppm, y tiempo de contacto: 24 horas

En la figura 46 se muestra el porcentaje de remoción de Cd^{2+} para los materiales sintetizados a partir de carbonato de calcio del cascarón de huevo y concha de molusco.

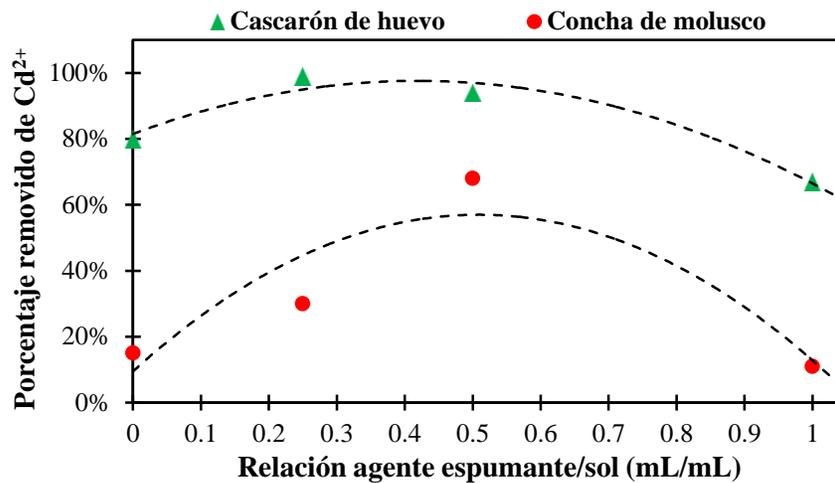


Figura 46. Comparación del porcentaje de Cd^{2+} removido (250 ppm inicial, 24 horas) por materiales del tipo HAp sintetizados a partir de cascarón de huevo y concha de molusco, en función de la relación de agente espumante/sol.

Como se muestra en la figura anterior, los materiales sintetizados a partir de carbonato de calcio de cascarón de huevo presentan una mayor efectividad que los materiales sintetizados a partir de concha de molusco. Como puede observarse en cada una de las curvas la capacidad en el proceso de remoción disminuye (curva verde) o se mantiene (curva roja) a medida que la relación agente espumante/sol aumenta. Este comportamiento está relacionado al contenido de materia orgánica proveniente del agente espumante y que, no solo afecta considerablemente en la disminución del área superficial, sino también disminuyendo el número de sitios activos superficiales disponibles para retener el Cd^{2+} en solución. Lo anterior se puede verificar al comparar el porcentaje de remoción de ambos materiales sintetizados a partir de cascarón de huevo con 99% de efectividad y concha de molusco con 30% de efectividad, ambos de relación 0.25 (1.25/5), cuyos valores de área superficial son 24 y 14 m^2/g respectivamente. De los resultados anteriores fueron elegidos los dos materiales con los mejores resultados de adsorción de Cd^{2+} , cada uno a partir de ambas materias primas utilizadas como fuente de CaCO_3 , con las que se realizó un estudio de la cinética de adsorción

a diferentes tiempos de contacto. A continuación, en la tabla 16 se muestran los resultados obtenidos mediante análisis adsorción atómica y su respectiva representación gráfica (figura 47)

Tabla 16. Porcentaje de Cd^{2+} removido utilizando materiales tipo HAp, sintetizados a partir de cascarron de huevo y concha de molusco en función del tiempo de contacto.

Materia prima CaCO_3	$[\text{Cd}^{2+}]_0/\text{ppm}$	1 hora	3 horas	6 horas	9 horas	15 horas
Cascarron de huevo (0.25)	292.5	98	99	99	99	99
Concha de molusco (0.5)	214.91	53	53	59	60	71

* Materia prima CaCO_3 : el valor entre paréntesis indica la relación agente espumante/sol (mL/mL)

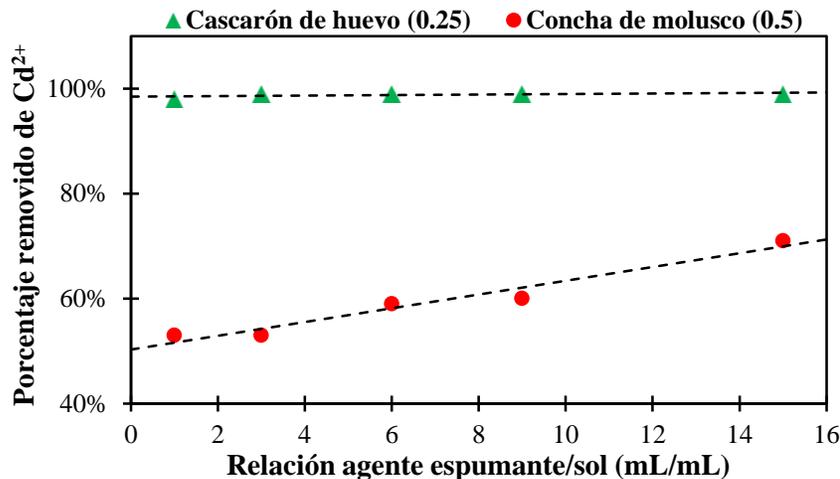


Figura 47. Comparación del porcentaje de Cd^{2+} removido (250 ppm) para los materiales tipo HAp, sintetizados a partir de cascarron de huevo y concha de molusco en función de diferentes tiempos de contacto.

La figura anterior muestra el efecto del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de Cd^{2+} por el material sintetizado relación agente espumante/sol 0.25 (1.25/5) a partir de carbonato de calcio de cascarrón de huevo (curva verde), siendo la velocidad de remoción del 98% en la primera hora de contacto, manteniéndose casi constante la capacidad de remoción en las siguientes horas. Se observa un comportamiento similar en el material sintetizado relación agente espumante/sol 0.5 (2.5/5) a partir de carbonato de calcio de concha de molusco (curva roja), específicamente en la primera hora de contacto, ya que se adsorbe rápidamente, pero con una mejor efectividad de remoción un 52% del Cd en solución, incrementando significativamente en 53, 59, 60 y 71% durante las siguientes, 3, 6, 9 y 15 horas de contacto respectivamente. Como ya se mencionó anteriormente, la capacidad de remoción está relacionada con el área superficial (ver tablas 11 y 13).

Entre mayor sea el área superficial, mayor la disponibilidad de sitios activos en la superficie del material. De esta manera el material sintetizado a partir de carbonato de calcio de cascarrón de huevo no solo alcanza mucho más rápido el equilibrio sino posee una mayor capacidad de remoción de Cd respecto al material sintetizado a partir de carbonato de calcio de concha de molusco.

6. CONCLUSIONES

- Partiendo del método sol-gel modificado ha sido posible sintetizar materiales sólidos tipo carbonato/fosfatos de calcio (principalmente hidroxiapatita, HAp) utilizando dos tipos de residuos de la industria alimentaria: cascarón de huevo y concha de molusco, como fuente de carbonato de calcio (CaCO_3), y ácido fosfórico (H_3PO_4). Este proceso resulta novedoso, menos contaminante y más económico en comparación a los procesos tradicionales para la síntesis de HAp.
- Para este proceso se plantea utilizar albúmina de huevo como agente generador de porosidad durante el proceso de síntesis, y mediante el control de la relación entre la cantidad de sol/albúmina resultó posible preparar materiales con diferentes porosidades y tamaños de cristal.
- Los espectros infrarrojos de los materiales sintetizados a partir de ambos tipos de materias primas evidenciaron bandas que corresponden a vibraciones de tipo estiramiento y flexión del grupo -OH, las bandas debido a vibraciones tipo estiramiento y cambio en el ángulo de enlace relativas a grupos fosfato (PO_4^{3-}) y carbonato (CO_3^{2-}). Dichos resultados indican que todos los materiales sintetizados son del tipo B, que se refieren a la carbohidroxiapatita en la cual los grupos carbonato (CO_3^{2-}) se encuentran sustituyendo parcialmente al grupo fosfato en la estructura cristalina.
- Los materiales sintetizados a partir de ambas materias primas evidenciaron picos en Difracción de Rayos X (DRX) característicos para distintas fases, identificadas como: CaCO_3 -aragonito, CaCO_3 -calcita, fosfato tricálcico (β -TCP), hidroxiapatita (HAp), y óxido de calcio (CaO). El porcentaje relativo de la fase HAp resultó ser función de la relación sol/agente espumante, concluyendo que a medida incrementa la cantidad de materia orgánica se interfiere en la reacción del carbonato de calcio para formar fosfato de calcio y otras especies como la HAp, a medida el contenido de HAp es menor se incrementa el porcentaje de CaCO_3 presente en el material sintetizado.
- La capacidad de adsorción de Cd^{2+} resultó ser una variable afectada por el tipo de materia prima fuente de CaCO_3 . Los materiales sintetizados a partir de cascaron de huevo exhibieron elevada capacidad de adsorción de Cd^{2+} , mientras que los materiales sintetizados a partir de concha de molusco mostraron capacidades de adsorción de Cd^{2+} moderadas.
- Los materiales sintetizados a partir de cascaron de huevo presentan propiedades físicas superficiales y químicas particulares que favorecen la capacidad de adsorción de Cd^{2+} en comparación a los materiales preparados a partir de concha de molusco. El material sintetizado a partir de cascaron de huevo presenta mayor capacidad de adsorción de Cd^{2+} , y una mayor velocidad de equilibrio de adsorción.
- El proceso propuesto se basa en el paradigma de la economía circular y permite aprovechar residuos de la industria alimentaria para preparar materiales tipo HAp. Estos materiales solidos resultaron aplicables para descontaminar agua contaminada con metales tóxicos.

7. RECOMENDACIONES

- Durante el proceso de síntesis de los materiales es importante tener control sobre el tiempo y velocidad de mezclado, así como también de la temperatura de secado para asegurar la generación de espumas con una consistencia lo más homogénea y resistente posible.
- Resultaría interesante estudiar variables del proceso de calcinación (Ej. temperatura y tiempo) para valorar su influencia en la formación de distintas fases. También en consecuencia una modificación de estas variables conllevaría efectos sobre propiedades morfológicas como el tamaño de partícula y la porosidad.
- Con el propósito de comprobar la versatilidad en la eficiencia de los materiales preparados es recomendable realizar ensayos de adsorción aplicados a otros metales tóxicos (Ej. Pd^{2+} , Pd^{2+} , Cr^{3+}) perjudiciales para la salud y el medioambiente.
- En la misma línea de la recomendación previa resultaría un avance significativo para la investigación el realizar ensayos de adsorción de especies de metales tóxicos presentes en aguas de efluentes naturales como ríos y lagos.
- Dado que la adsorción tiene lugar a nivel superficial y al interior de los poros, puede resultar interesante desarrollar un método para generar mayor estabilidad física a los materiales preparados, por ejemplo, realizando recubrimiento con polímeros, o bien preparando composites.
-

8. REFERENCIAS

- [1] A. Calderón, F. Guridi, E. García, E. Rosado, R. Valdés, J. Pimentel y A. Nils, «Material de origen natural que retiene cationes de metales pesados,» *Revista Iberoamericana de Polimeros*, pp. 218-228, 2007.
- [2] Y. Reyes, I. Vergara, O. Torres, M. Díaz y E. González, «Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria,» *Revista Ingeniería Investigación y Desarrollo*, pp. 66-67, 2016.
- [3] R. Rodríguez, L. Oldecop, R. Linares y V. Salvadó, «Los grandes desastres medioambientales producidos por la actividad minero-metalúrgica a nivel mundial: causas y consecuencias ecológicas y sociales,» *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG*, pp. 7-25, 2009.
- [4] G. Sánchez Barrón, Artist, *Ecotoxicología del cadmio, riesgo para la salud de la utilización de suelos ricos en cadmio*. [Art]. Universidad Complutense, 2016.
- [5] J. Vilchis Granados, Artist, *Adsorción de Pb (II) presente en solución acuosa sobre hidroxapatitas de calcio, estroncio y bario*. [Art]. Universidad Autónoma del Estado de México, 2013.

- [6] J. L. Torres Fuentes, Artist, *Obtención y Caracterización de Hidroxiapatita porosa a partir de cáscara de huevo y tunicina*. [Art]. Universidad de Chile, 2010.
- [7] G. Castillo Sosa, A. Campos Mendoza y D. Díaz Aguilar, Artists, *La explotación minera y sus repercusiones ambientales en la mina El Dorado municipio de San Isidro Cabañas*. [Art]. Universidad de El Salvador, 2009.
- [8] D. Larios de López, H. Guzmán y E. Mira, «Riesgos y posibles impactos de la minería metálica en El Salvador,» *Estudios Centroamericanos*, pp. 77-91, 2008.
- [9] D. d. C. Acosta Orellana, Artist, *Determinación de la calidad del agua del río San Sebastián y su impacto en la salud y calidad de vida de los habitantes del caserío San Sebastián, municipio de Santa Rosa de Lima, departamento de La Unión*. [Art]. Universidad de El Salvador, 2015.
- [10] S. Taha, S. Ricordel y I. Cisse, «Kinetic study and modeling of heavy metals removal by adsorption onto peanut husks incinerated residues,» *Energy Procedia*, pp. 143-152, 2011.
- [11] L. Mart, H. Rutzel, L. Sipos, U. Platzek, P. Valenta y H. Nurnberg, «Comparative studies on the distribution of heavy metals in the oceans and coastal waters,» *Science of The Total Environment*, pp. 1-17, 1982.
- [12] F. Tillman, S. Bartelt-Hunt, V. Craver, J. Smith y G. Alther, «Relative Metal Ion Sorption on Natural and Engineered Sorbents: Batch and Column Studies,» *Environmental Engineering Science*, pp. 400-410, 2005.
- [13] Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), «Agua. Agua potable (segunda actualización),» San salvador, 2008.
- [14] M. Arnaiz Pérez, Artist, *Valoración de rapa como bioadsorbente para la eliminación de plomo de efluentes acuosos*. [Art]. Universitat Politècnica de Catalunya, 2006.
- [15] D. R. Heredia, «Intoxicación ocupacional por metales pesados,» *MEDISAN*, vol. 21, n° 12, 2017.
- [16] M. R. Hueso, Artist, *Bioadsorción de cadmio por biomasa de*. [Art]. Universidad Politécnica de Cartagena, 2013.
- [17] E. d. C. M. Quijano y R. S. C. Funes, Artists, *Evaluación de los medios de vida y la calidad y cantidad del agua de la subcuenca del río Jupula, Chalatenango, El Salvador..* [Art]. Universidad de El Salvador, 2008.
- [18] C. J. Morales, Artist, *Estudio para la remoción de metales pesados en los lixiviados*.

- [Art]. Universidad Nacional de Colombia, 2007.
- [19] C. Tejada-Tovar, Á. Villabona-Ortiz y L. Garcés-Jaraba, «Adsorción de metales pesados en agua residuales usando materiales de origen biológico,» *Tecno Lógicas*, vol. 18, n° 34, pp. 109-123, 2015.
- [20] B. M. Almeida, Artist, *Estudio del comportamiento "in vivo" de una placa para ensayos dinámicos*. [Art]. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 2010.
- [21] E. A. Piciorang, Artist, *Nuevas estrategias basadas en biomateriales para el*. [Art]. Universidad Complutense, 2019.
- [22] M. Vallet-Regí, «Biocerámicas: evolución y aplicación.,» *Real Sociedad Española de Química*, vol. 107, n° 1, pp. 28-35, 2011.
- [23] M. Ansuja P., A. Robin, K. Nandakumar y T. Sabu, «Tissue Engineering: Principles, Recent Trends, and the Future,» de *Nanomedicine and Tissue Engineering*, Apple Academic Press, 2016, p. 52.
- [24] S. D. Salvador, Artist, *Estudio, desarrollo y caracterización de resinas quelantes de iones metálico, aplicación en sistemas de impacto ambiental y en diseño de nuevos metodos cromatograficos..* [Art]. Universitat Autònoma de Barcelona, 1994.
- [25] J. Armijo C., «Cinética de intercambio iónico en sistemas agitados parte I: Modelo de difusión cuasi homogéneo,» *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, pp. 3-8, 2002.
- [26] Docsity, 2 Febrero 2020. [En línea]. Available: <https://www.docsity.com/en/goldschmidts-rules-geochemistry-lecture-slides/382379/>.
- [27] A. B. M. Valencia, Artist, *Biomateriales híbridos: poliuretano-nanohidroxiapatita, síntesis y caracterización..* [Art]. Centro de investigaciones en materiale avanzados s.c., 2011.
- [28] A. A. Avram, T. Frentiu, O. Horovitz, A. Mocanu, F. Goga y M. Tomoaia-Cotisel, «Hydroxyapatite for removal of heavy metals from,» *stidia ubb chemia*, vol. 4, n° 1, pp. 93-104, 2017.
- [29] F. M. Amanca, Artist, *Síntesis y caracterización estructural de hidroxiapatita*. [Art]. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2018.
- [30] Á. Cortázar Bahón, Artist, *Síntesis, caracterización y actividad catalítica de Cobalto-Hidroxiapatita en la oxidación de 1,2 dicloroetano*. [Art]. Universidad del País Vasco, 2016.

- [31] J. Kamieniak, E. Bernalte, C. W. Foster, A. M. Doyle, . P. J. Kelly y C. E. Banks, «High Yield Synthesis of Hydroxyapatite (HAP) and Palladium Doped HAP via a Wet Chemical Synthetic Route,» *Catalyst*, vol. 6, n° 119, pp. 1-15, 2016.
- [32] M. Y. Hernández Sánchez, Artist, *Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales: Técnica Sol-Gel*. [Art]. Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [33] V. B. Salas Arcos, Artist, *Efecto de diferentes parámetros de la fabricación de matrices sol-gel en su porosidad*. [Art]. Universidad Autónoma de México, 2014.
- [34] A. d. I. L. Pedro, Artist, *Estudio de la obtención de hidroxiapatita a partir de roca fosfórica, para la remoción de flúor en aguas de pozo*. [Art]. Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, s.c., 2015.
- [35] S. J. M. D. Chávez, Artist, *Síntesis y caracterización de fosfatos de calcio por el metodo sol-gel*. [Art]. Universidad Nacional de Asunción, 2012.
- [36] H. Paz, E. Lozano, S. Ortiz, J. Valverde y H. Cortéz, «Obtención de carbonato de calcio de conchas de piangua.,» *Acta Agronómica*, vol. 54, n° 3, 2005.
- [37] M. d. J. Valdés Figueroa, «La cáscara de huevo ¿Desecho o valor agregado para la salud humana y la producción avícola? Una experiencia cubana,» *Revista cubana de ciencia avícola*, pp. 137-154, 2006.
- [38] J. A. Rodríguez y R. J. Reyes Valverde, Artists, *Lixiviación de minerales auríferos por agitación con sales de cloruro y nitrato de sodio en medio ácido, versus cianuración, en iberominas, somotillo, municipio de chinandega – nicaragua*. [Art]. Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, 2008.
- [39] F. Gil Hernández, A. Pla Martínez, A. Hernández Jerez, L. R. Conde-Salazar y O. López Guarnido, «Deartamento de Medicina Legal, Toxicología y Psiquiatría,» 01 06 2014. [En línea]. Available: <https://www.ugr.es/~fgil/proyecto/index.html>. [Último acceso: 31 Noviembre 2021].
- [40] B. Razmilic, «Merck Química Chilena Soc. Ltda.,» Noviembre 1993. [En línea]. Available: <https://www.fao.org/3/ab482s/ab482s04.htm>. [Último acceso: Noviembre 2021].
- [41] A. M. Remache Txe , Artist, *Validación de métodos para el análisis de metales en diferentes matrices por espectrometria de absorción atómica*. [Art]. Universidad Central del Ecuador, 2013.
- [42] R. L. Castañeda Arias, Artist, *Determinación de metales por absorción aómica a la llama*. [Art]. Universidad Mayor de San Andrés, 2010.

- [43] D. I. Jacobo Mora, Artist, *Caracterización química y espectroscópica de molibdenita y óxido de molibdeno procedente de Chile, Comparativo a minerales mexicanos, usando espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivamente (ICP-OES)*. [Art]. Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.
- [44] M. R. Lagos Orovilla, Artist, *Uso de nebulizador ultrasónico con el espectrómetro de emisión óptica por plasma inducido (ICP OES) para mejorar los límites de detección en la cuantificación de metales en muestras de agua y agua residual*. [Art]. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2016.
- [45] M. M. Ambrocio, Artist, *Estudio de la Actividad Fotocatalítica de Au/ZnO Nanoestructurado Bajo Irradiación Visible*. [Art]. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2017.
- [46] K. U. Hernandez, Artist, *Desarrollo de modelos quimiométricos mediante espectroscopía FT-IR-MIR y NIR para la detección de residuos de antibióticos en miel de abeja*. [Art]. Instituto Politécnico Nacional Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, 2015.
- [47] S. M. Aparicio, Artist, *Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica*. [Art]. Universitat Rovira i Virgili, 2002.
- [48] J. F. V. Gayete, Artist, *Desarrollo de Métodos analíticos medioambientales sostenibles por espectrometría FTIR*. [Art]. Universitat de Valencia, 2007.
- [49] D. Montaña Agudelo y J. E. Vargas Vásquez, Artists, *Estudios sobre el uso de espectrometría en el infrarrojo para medición de concentración de glucosa en sangre*. [Art]. Universidad Autónoma de Occidente, Santiago de Cali, 2009.
- [50] L. A. Pacheco Galindo, Artist, *Aplicaciones de la espectrometría de infrarrojo en la caracterización y tificación de aditivos para la industria petrolera*. [Art]. Instituto Politécnico Nacional, México D.F., 2014.
- [51] F. F. Chalé Lara, Artist, *Estudio de la transición de la fase cúbica a hexagonal en películas de CdS*. [Art]. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. Unidad Altamira., 2005.
- [52] G. A. Vicaíno Urquiza, Artist, *Validación del método para el análisis de cristalinidad y amorfos por difracción de rayos X en muestras sólidas*. [Art]. Pontificia Universidad Católica de Ecuador, 2014.
- [53] F. N. Domenech Gordillo, Artist, *Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata usando extracto de hojas de *Ambrosia arborescens* (marco) como reductor químico*. [Art].

Pontificia Universidad Católica de Ecuador, 2017.

- [54] S. R. d. J. Medina Cámara, J. Peét Manzón y J. L. Rodríguez Alonzo, Artists, *Caracterización de Nanofibras de Óxido de Vanadio sintetizadas por el método de Electrohilado.* [Art]. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Departamento de estudios de Posgrado, 2014.
- [55] J. Gallego Punzano, Artist, *Empleo de adsorbentes como aditivos en cemento caracterización y aplicación en la eliminación de contaminantes ambientales.* [Art]. Universidad de Oviedo, 2014.
- [56] D. Gutiérrez Montes de Oca, Artist, *Síntesis y caracterización de sistemas de Ti-Zr para el almacenamiento de hidrógeno.* [Art]. Instituto Politécnico Nacional, 2017.
- [57] P. M. Cantor Campos, Artist, *Preparación y caracterización de carbón activado y sílice mesoestructurada tipo SBA-15 magnetizados para explorar su capacidad de adsorción de fenol y 4 nitrofenol.* [Art]. Universidad de ciencias aplicadas y ambientales, Bogota. Colombia, 2020.
- [58] E. M. Jiménez Barrera, Artist, *Utilización de la espectroscopía infrarrojoa para el estudio de catalizadores heterogéneos.* [Art]. Universidad de Sevilla, 2017.
- [59] I. o. E. Mineralogy, «Crystallographic and crystallochemical database for minerals and their structural analogues.,» 20 febrero 2012. [En línea]. Available: http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?CALCITE+706. [Último acceso: 12 marzo 2021].
- [60] i. o. e. Mineralogy, «Crystallographic and crystallochemical,» 08 Enero 2013. [En línea]. Available: http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?ARAGONITE+7294. [Último acceso: 12 marzo 2021].
- [61] L. G. Sequeda, J. M. Díaz, S. J. Gutiérrez y S. J. Perdomo, «Obtención de hidroxiapatita sintética por tres métodos diferentes y su caracterización para ser utilizada como sustituto óseo,» *Revista colombiana de ciencias químico-farmacéuticas*, pp. 50-66, 2012.
- [62] D. Pham Minh, A. Nzihou y P. Sharrock, «Carbonated hydroxyapatite starting from calcite and different orthophosphates under moderate hydrothermal conditions: Synthesis and surface reactivity in simulated body fluid,» *Materials Research Bulletin*, pp. 292-299, 2014.
- [63] I. Camacho, M. Vela, L. Villanueva y A. Borja, «Hidroxiapatita sintetizada a partir de la cáscara de huevo como potencial sustituto óseo en defectos periodontales y periimplantarios.,» *Odontología Sanmarquina*, pp. 296-299, 2018.

- [64] A. Paz, Y. Martín, L. Pazos, M. Parodi, G. Ybarra y J. González, «Obtención de recubrimientos de hidroxiapatita sobre titanio mediante el método biomimético,» *Revista de Metalurgia*, vol. 47, nº 2, 2011.
- [65] M. W. Bilton, Artist, *Nanoparticulate hydroxyapatite and calcium-based CO2 sorbents*. [Art]. The University of Leeds, 2008.
- [66] L. Martínez Goyeneche, Artist, *Determinación del tamaño de partícula mediante difracción de rayos X*. [Art]. Universidad de Cantabria, 2018.
- [67] M. Londoño, A. Echavarría y F. De la Calle, «Características cristaloquímicas de la hidroxiapatita sintética a diferentes temperaturas,» *Revista IEA Escuela Ingeniería de Antioquia*, pp. 109-118, 2006.
- [68] M. Bahrololoom, M. Javidi y S. Javadpour, «Characterisation of natural hydroxyapatite extracted from bovine cortical bone ash,» *Journal of Ceramic Processing Research*, pp. 129-138, 2009.