



Revista MINERVA

Plataforma digital de la revista: <https://minerva.sic.ues.edu.sv>




Propiedades físicas y químicas de materiales tipo hidroxiapatita sintetizados a partir de residuos de la industria alimentaria mediante el empleo de un método sol-gel modificado

Physical and chemical properties of hydroxyapatite-based materials synthesized from food industry residues by means of an improved sol-gel method

José Galicia Ayala¹
José Alfredo Díaz¹
Marvin Chávez-Sifontes^{1,2}

Correspondencia:
marvin.chavez@ues.edu.sv

Presentado: 19 de octubre de 2021
Aceptado: 8 de febrero de 2022

¹ Escuela de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad de El Salvador
²  orcid.org/0000-0001-8264-291X

RESUMEN

El aprovechamiento de residuos industriales es parte fundamental del paradigma de la economía circular. El presente trabajo muestra que pueden ser sintetizados materiales sólidos tipo hidroxiapatita a partir de residuos de la industria alimentaria (i.e. cascarón de huevo y concha de molusco) empleando una metodología experimental basada en el método sol-gel modificado. Para este trabajo han sido utilizadas materias primas menos tóxicas y menos costosas que las empleadas en las síntesis clásicas. También, se ha propuesto el uso de una sustancia natural como agente generador de porosidad para preparar materiales con distintas propiedades físicas y químicas. Mediante el empleo de distintas técnicas analíticas fueron caracterizados los materiales sintetizados, confirmando que la fase mayoritaria es hidroxiapatita acompañada por una fase secundaria de fosfato tricálcico, además, se identificaron residuos de carbonato de calcio y óxido de calcio, como producto de descomposición del carbonato. La temperatura de envejecimiento y la temperatura de calcinación son parámetros que otros autores han reportado que influyen sobre las propiedades físicas y químicas de los materiales sintetizados, en este trabajo se ha confirmado que la relación entre la cantidad de agente generador de porosidad y la cantidad de sol (Sol. C) influye sobre las propiedades de los materiales sintetizados; por ejemplo, determina como se ve afectado el porcentaje de fase de hidroxiapatita.

Palabras clave: hidroxiapatita, método sol-gel, residuos industriales, economía circular, propiedades físicas, propiedades químicas.

ABSTRACT

The utilization of industrial wastes is a fundamental part of the circular economy paradigm. The present work shows that solid hydroxyapatite-type

materials can be synthesized from food industry residues (*i.e.* eggshells and mollusk shells) utilizing an experimental methodology based on the modified sol-gel method. For this work, less toxic and less expensive raw materials than those used in classical syntheses have been used. It has also been proposed the use of a natural substance as a porosity generating agent to prepare materials with different physical and chemical properties. Through the use of different analytical techniques, the synthesized materials were characterized. It was confirmed the main phase as hydroxyapatite, in addition to a secondary phase of tricalcium phosphate, calcium carbonate residues of calcium oxide were also identified as residues. Aging temperature and calcination temperature are parameters that other authors have reported influencing the physical and chemical properties of the synthesized materials, in this work it has been confirmed the relationship between the amount of porosity generating agent and the amount of Sol. C also influences the properties of hydroxyapatite-type materials, as an example was determined how is modified the percentage of hydroxyapatite phase.

Keywords: hydroxyapatite, sol-gel method, industrial residues, circular economy, physical properties, chemical properties.

INTRODUCCIÓN

La hidroxiapatita (HAp) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ es un compuesto inorgánico de similar composición a la de huesos y dientes humanos, presenta excelente biocompatibilidad, y es termodinámicamente estable en el fluido corporal para ser utilizada como un material en diversas aplicaciones en el campo biomédico (Szcześ et al., 2017). Las características específicas de la HAp como baja solubilidad en agua y alta estabilidad en condiciones oxidantes y reductoras, hacen que este material sea adecuado como adsorbente en la

purificación de aguas residuales y eliminación de una variedad de metales pesados tales como, As^{3+} , Pb^{2+} , y Cd^{2+} (Chen et al., 2010).

La hidroxiapatita ha sido utilizada en reacciones catalíticas para sintetizar compuestos con diversas aplicaciones, estos tipos de materiales han sido ensayados en reacciones de acoplamiento (*i.e.* Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck), en reacciones de condensación (*i.e.* Claisen-Schmidt, Knoevenagel), así como también en reacciones de oxidación. Las moderadas propiedades ácido-base de estos materiales minimizan la generación de sub-productos; además, el intercambio de iones calcio por cationes divalentes o trivalente permite modificar las propiedades catalíticas (Fihri et al., 2017).

Se han desarrollado diversos métodos para sintetizar HAp: métodos químicos húmedos, hidrólisis, irradiación con microondas o métodos hidrotermales, etc. Sin embargo, la mayoría de metodologías requieren diseños experimentales complicados, 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, que no únicamente son nocivos para el medio ambiente sino implican costos elevados (Mohd Pu'ad et al., 2019).

La sustitución de iones PO_4^{3-} por iones hidrogeno fosfato HPO_4^{2-} permite que la relación atómica Ca/P oscile entre valores 9/6 y 10/6 generando hidroxiapatitas deficientes de calcio, $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$. Hidroxiapatitas deficientes de calcio pueden ser obtenidas mediante precipitación por métodos convencionales en fase acuosa y descomposición en una mezcla de HApCa y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ mediante calcinación a ≥ 700 °C. Esto permite producir materiales cerámicos bifásicos HApCa/ β -TCP (beta-fosfato tricálcico) evitando la etapa de mezcla física de polvos (Mostafa, 2005).

El método sol-gel consiste en varias etapas que involucran procesos físicos y químicos tales como hidrólisis, polimerización, envejecimiento, secado y calcinación. En la práctica, el proceso se puede iniciar a partir de la gelificación de disoluciones coloidales o a partir de la hidrólisis y condensación de sales inorgánicas o precursores organometálicos en agua o disolventes orgánicos.

Esta investigación trabaja con en el método sol-gel pero con modificaciones que lo vuelven un método alternativo para materiales tipo hidroxiapatita de calcio (HApCa). Se propone el uso de residuos de la industria alimentaria (*i.e.* cascarón de huevo y concha de molusco) como fuente de carbonato de calcio y ácido fosfórico como precursor de fosfato. Todo lo anterior tiene como objetivo el minimizar la cantidad de contaminantes generados y reducir los costos económicos que implica la síntesis por métodos convencionales. Además, se propone el uso de una sustancia de origen natural como agente generador de porosidad para generar materiales con distintas propiedades físicas y morfológicas. Se caracterizaron los materiales mediante distintas técnicas de análisis (*i.e.* FT-IR, DRX, SEM, ICP, etc.), lo que permitió validar los resultados y comparar las características y propiedades de los materiales tipo hidroxiapatita sintetizados a partir de dos materias primas provenientes de residuos de la industria alimentaria.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Procedimiento para la síntesis de materiales tipo hidroxiapatita utilizando residuos de la industria alimentaria y ácido fosfórico

En este trabajo se utilizaron reactivos químicos del proveedor Merck, se trabajó con los reactivos directamente del frasco sin previo tratamiento

o purificaciones, HNO_3 CAS 7697-37-2 (70 % grado reactivo ACS), H_3PO_4 CAS 7664-38-2 (85 % grado reactivo ACS).

Los materiales tipo hidroxiapatita fueron sintetizados con base en el procedimiento experimental descrito por Sánchez-Salcedo, S. et al. (Sánchez-Salcedo et al., 2016), y una serie de modificaciones propuestas para este trabajo. Las materias primas precursoras de carbonato de calcio (cascarón de huevo y concha de molusco) fueron lavados varias veces con agua del grifo, y con disolución de peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente para eliminar la materia orgánica, después fue lavado varias veces con agua destilada y secados en atmósfera de aire a 50-60 °C durante 12 horas. Finalmente, las materias primas fueron trituradas y tamizadas a un tamaño partícula $\phi=0.25 \mu\text{m}$.

Disolución A (Sol. A): 4 gramos de cáscara de huevo o concha de molusco ($\phi=0.25 \mu\text{m}$) fueron disueltos en 5.54 mL de HNO_3 (70 % ACS) y 25 mL de agua destilada, la mezcla fue agitada a temperatura ambiente durante el tiempo necesario hasta conseguir disolución completa (2-3 horas tiempo de agitación). Fue obtenida una disolución de nitrato de calcio de concentración $\approx 1.2 \text{ M}$.

Disolución B (Sol. B): 1.45 mL de ácido fosfórico (85 % ACS) fueron mezclados con 25 mL de agua destilada. Esta disolución fue agitada a 30 °C durante 0.5 horas.

Disolución C (Sol. C): la disolución de nitrato de calcio (Sol. A) fue adicionada a la disolución de ácido fosfórico (Sol. B) a una velocidad $2.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, la mezcla se mantuvo en agitación a 30 °C durante 0.5 horas. Luego, esta disolución fue envejecida en un horno a 60 °C durante 6 horas para obtener un sol.

La disolución C (Sol. C) fue mezclada con un volumen de albúmina de huevo (como agente generador de porosidad) en diferentes

proporciones, según: 0/5, 1.25/5, 2.5/5, y 5/5 (mL albúmina de huevo/mL Sol. C). La mezcla fue agitada vigorosamente para combinar el sol con la albúmina de huevo, durante la agitación se favoreció la formación de una espuma. Luego la espuma generada fue sometida a un proceso de secado en microondas casero durante 8 minutos registrado según el control automatizado del equipo. Finalmente, la espuma después de secar fue calcinada en mufla y atmósfera de aire a 700 °C durante 3 horas, tiempo estimado para calcinar toda la materia orgánica.

Caracterización de los materiales sintetizados

Los principales grupos funcionales presentes en los materiales tipo hidroxiapatita fueron identificados mediante análisis infrarrojo FT-IR en un equipo Thermo Scientific modelo Nicolet Is5 equipado con accesorio modelo iD7 para análisis por ATR. Los espectros fueron analizados mediante el programa OMNIC™ Specta™, para identificar las bandas de vibración y correlacionar con los distintos grupos funcionales.

Los análisis de difracción de rayos (XRD) fueron realizados en un equipo CUBIX de PANalytical con un detector PANalytical X'Celerator utilizando geometría Bragg-Bretano. Como fuente de radiación de rayos X $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$), 45 kV y 40 mA como voltaje e intensidad de tubo, respectivamente. El programa de análisis registró datos en el rango 2θ desde 2.0° hasta 90° cada 0.04° (velocidad 35 s). La identificación se realizó por comparación con bases de datos reportadas en referencias (*i.e.* ICDD) y el análisis de fases se realizó mediante el programa X'Pert HighScore Plus v2.1.

El área superficial y porosidad de los materiales

sintetizados fue determinado a partir de los datos de isoterma de adsorción de nitrógeno, realizadas en un equipo Micromeritics ASAP-2040 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Previo al análisis las muestras (masa $\approx 300 \text{ mg}$, tamaño de partícula: 0.4-0.8 mm) fueron sometidas a vacío utilizando una bomba turbo-molecular Micromeritics Edwards E2M0.7 durante 24 horas a $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Las propiedades texturales fueron determinadas a partir de los datos de isoterma adsorción/desorción, el área superficial fue calculada utilizando la ecuación BET (Brunauer-Emmett-Teller) en el rango P/P_0 desde 0.1 hasta 0.25, el volumen total de poro (poros menores a 3407 \AA diámetro a $P/P_0 = 0.994$) fue determinado mediante la ecuación de adsorción de punto único.

Las micrografías de los materiales sintetizados fueron hechas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JEOL JSM-6300 que opera a un voltaje de aceleración de 20 keV y con una resolución de 65 keV. El microscopio está acoplado con un detector de electrones secundarios que permite realizar fotografías en escala de blanco y negro. También tiene acoplado otro detector de rayos X (EDX) a partir del cual puede obtenerse información cualitativa y cuantitativa de la composición de elementos presentes en la muestra. La información fue obtenida mediante análisis de distintas regiones del sólido, aplicando distintas magnificaciones.

Para determinar la composición química de cada elemento se realizaron análisis de espectroscopía de emisión óptica mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) en un equipo Varian 715-ES. Las muestras sólidas (30-40 mg) fueron disgregadas en 5 mL de agua regia (HNO_3/HCl : 1/3 volumen) y posteriormente aforadas con agua destilada hasta un volumen de 50 mL, las muestras fueron analizadas por duplicado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

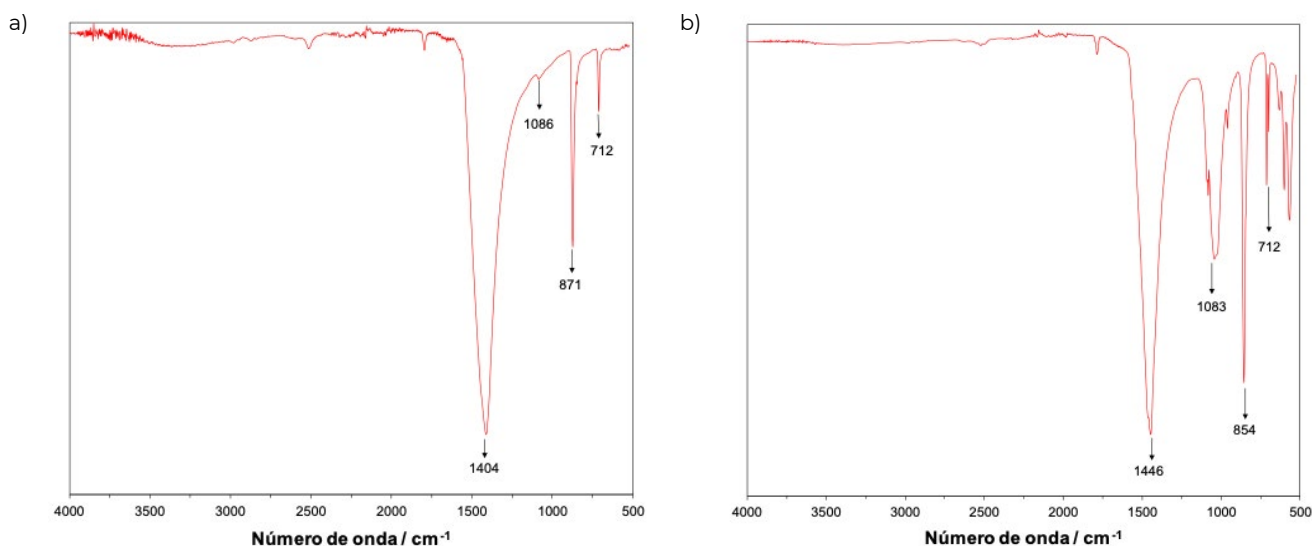
Espectros infrarrojos (FT-IR/ATR) de las materias primas fuente de carbonato de calcio, cascarón de huevo y de la concha de molusco

Los espectros infrarrojos de las materias primas (cascarón de huevo y de la concha de molusco) mostraron bandas características que corresponden a cuatro modos vibracionales de los iones carbonato (CO_3)²⁻ (ν_1 , ν_2 , ν_3 , y ν_4) presentes en las muestras como carbonato de calcio. Así el espectro infrarrojo del cascarón de huevo (Figura 1a) evidenció bandas de acuerdo

con el tipo calcita, una banda intensa a 1404 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración ν_3 , y dos bandas de intensidad media a 871 and 712 cm^{-1} que corresponden a los modos ν_2 y ν_4 , respectivamente (Sow, 2016). El espectro infrarrojo de la concha de molusco (Figura 1b) mostró bandas de acuerdo con el tipo aragonito, una banda intensa a 1446 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración ν_3 , y dos bandas de media intensidad a 854 and 712 cm^{-1} que corresponde al modo ν_2 y el modo ν_4 , respectivamente. Se puede evidenciar que la banda correspondiente al modo de vibración ν_1 resultó más intensa en la concha de molusco (1083 cm^{-1}) que en el cascarón de huevo (1086 cm^{-1}) (Sow, 2016).

Figura 1.

Espectros FT-IR/ATR para las materias primas fuente de carbonato de calcio. a) cascarón de huevo y b) concha de molusco



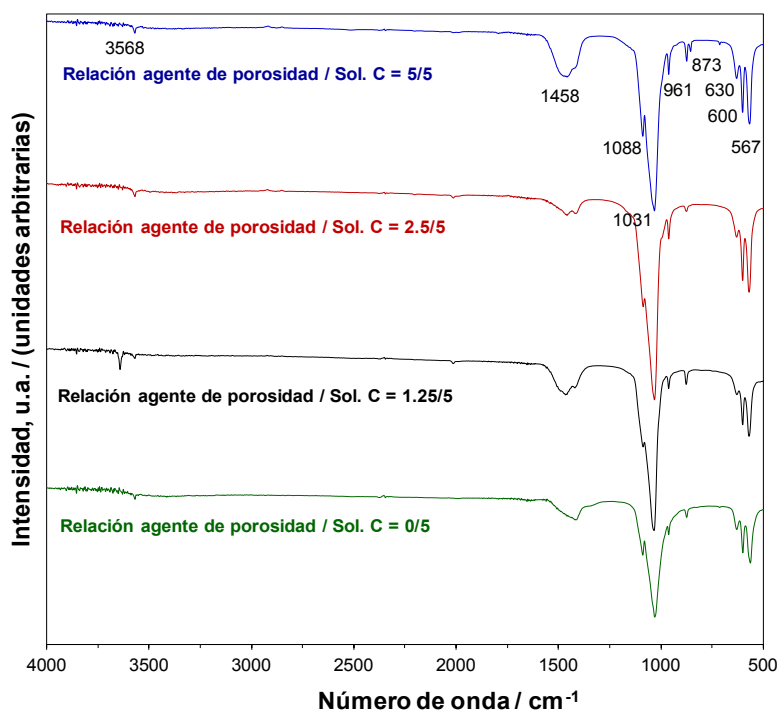
Espectros infrarrojos (FT-IR/ATR) de los materiales tipo hidroxiapatita sintetizados a partir de cascarón de huevo y concha de molusco

La siguiente figura muestra los espectros de análisis infrarrojo para los materiales sólidos preparados a partir de carbonato de calcio

presente en el cascarón de huevo. En la figura 2 se muestra la comparación de los distintos espectros infrarrojos para los materiales sintetizados a partir de distintas relaciones de cantidad de agente generador de porosidad (albúmina de huevo) vs. Sol. C. Por ejemplo, 5/5 se refiere a 5 mL de agente generador de porosidad vs. 5 mL de Sol. C.

Figura 2.

Espectros FT-IR/ATR para los materiales sintetizados a partir de carbonato de calcio presente en el cascarón de huevo.



Nota. Diferentes relaciones de agente generador de porosidad vs. Sol. C, 0/5, 1.25/5, 2.5/5, y 5/5

Como puede observarse en la figura previa, los espectros infrarrojos muestran bandas principales a 3568 y 630 cm^{-1} para grupo hidroxilo (OH^-), estas bandas corresponden a vibraciones tipo estiramiento y flexión. Las bandas respectivas a grupos fosfato (PO_4^{3-}) se identifican entre 1030, 961, 600 y 565 cm^{-1} debido a estiramiento y cambios de ángulo de enlace. Además, son identificables bandas a 1465 cm^{-1} tipo flexión asignadas a iones carbonato (CO_3^{2-}) resultado del intercambio entre iones hidroxilo (HO^-). También, fueron identificadas señales asignadas a iones hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) a 875 cm^{-1} bandas de tipo estiramiento (Ozhukil Kollath et al., 2015).

La Figura 3 muestra los espectros infrarrojos de los materiales sólidos preparados a partir de carbonato de calcio presente en la concha de molusco. En la siguiente figura se muestra

la comparación de los distintos espectros infrarrojos para los materiales sintetizados a partir de distintas relaciones de cantidad de agente generador de porosidad (albúmina de huevo) vs. Sol. C. Por ejemplo, 5/5 se refiere a 5 mL de agente generador de porosidad vs. 5 mL de Sol. C.

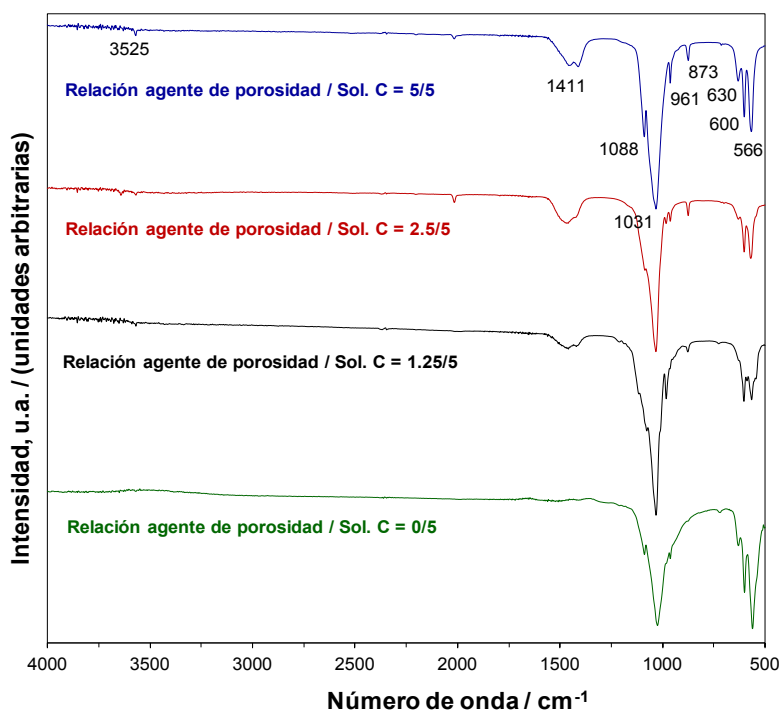
Este grupo de materiales sintetizados a partir de concha de molusco igualmente presentó bandas que corresponden a vibraciones tipo estiramiento y flexión que correlacionan a grupos hidroxilo (OH^-), 3600, 3578, and 633 cm^{-1} . Bandas de vibración relativas a grupos fosfato (PO_4^{3-}), 566, 604, 630, 1032 \approx 1087, 1092, 1040 cm^{-1} , y bandas características a grupos carbonato (CO_3^{2-}), 1480, 1420, and 870 cm^{-1} , fueron también identificadas. El análisis de los desplazamientos, de cada una de las bandas, permitió identificar que correlacionan con

espectros de hidroxiapatita tipo B, en que la estructura cristalina muestra sustitución parcial de grupos fosfato por grupos carbonato

(Pham Minh et al., 2014).

Figura 3.

Espectros FT-IR/ATR para los materiales sintetizados a partir de carbonato de calcio presente en la concha de molusco



Nota. Diferentes relaciones de agente generador de porosidad vs. Sol. C, 0/5, 1.25/5, 2.5/5, y 5/5.

Difracción de rayos X (DRX) de las materias primas fuente de carbonato de calcio, cascarón de huevo y de la concha de molusco

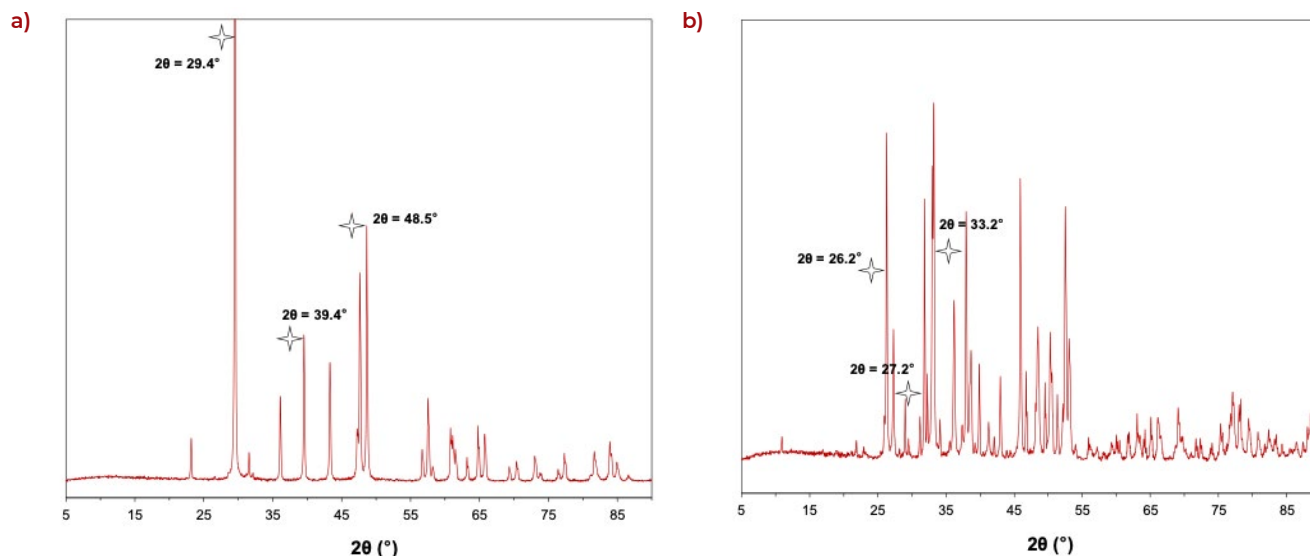
El análisis de difracción de rayos X de polvos fue utilizado para estudiar las características estructurales de los precursores e identificar el tipo de carbonato de calcio presente. En la Figura 4a se muestra el difractograma de rayos X para el cascarón de huevo, en el cual se evidenciaron picos a $2\theta = 29.4, 39.4, 48.5^\circ$, comparados con datos de referencias se pudo identificar como carbonato de calcio en su polimorfo calcita (Choudhary et al., 2015; Wu et

al., 2016).

La calcita presenta un sistema cristalográfico trigonal-hexagonal, con parámetros de celda $a = b = 4.9896 \text{ \AA}$, y $c = 17.0610 \text{ \AA}$, volumen de celda: 367.85 \AA^3 , y volumen molar: $36.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and Their Structural Analogues, n.d.). Para la muestra de cascarón de huevo se realizó el cálculo del porcentaje relativo de fase calcita, utilizando los picos de mayor intensidad para las especies mayoritarias, calcita ($2\theta=29.4^\circ$), y aragonito ($2\theta=26.6^\circ$). Basado en la siguiente fórmula, $\% \text{ calcita} = \frac{I_{\text{calcita}}}{(I_{\text{calcita}} + I_{\text{aragonito}})}$ se calculó un porcentaje relativo de 97% de calcita y 3% de aragonito.

Figura 4.

Evaluación de los difractogramas de rayos X de polvos para a) el cascarón de huevo, b) concha de molusco



Nota. Los picos más importantes identificados de acuerdo con el patrón de rayos X para calcita y aragonito, respectivamente.

En la Figura 4b se presenta el difractograma de la concha de molusco, en el que se identificaron picos a $2\theta = 26.6, 27.2, 33.1^\circ$. Estos valores correlacionan con los reportados previamente para el polimorfo de carbonato de calcio tipo aragonito, pudiendo diferenciar de otros como calcita y vaterita.

Para la muestra de concha de molusco se calculó la composición de fase de aragonito empleando la intensidad de los picos de especies mayoritarias, aragonito ($2\theta=26.6^\circ$) y calcita ($2\theta=29.4^\circ$). La aragonito presenta un sistema cristalográfico y parámetros de celda, $a = 4.9611$, $b = 7.9672$, $c = 5.7404$, volumen de celda: 226.90 \AA^3 y, volumen molar: $34.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. (Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and Their Structural Analogues, n.d.) Basado en la siguiente fórmula, $\% \text{aragonito} = \frac{I_{\text{aragonito}}}{(I_{\text{aragonito}} + I_{\text{calcita}})}$ se calculó un porcentaje relativo de 92 % de aragonito y 8 % de calcita.

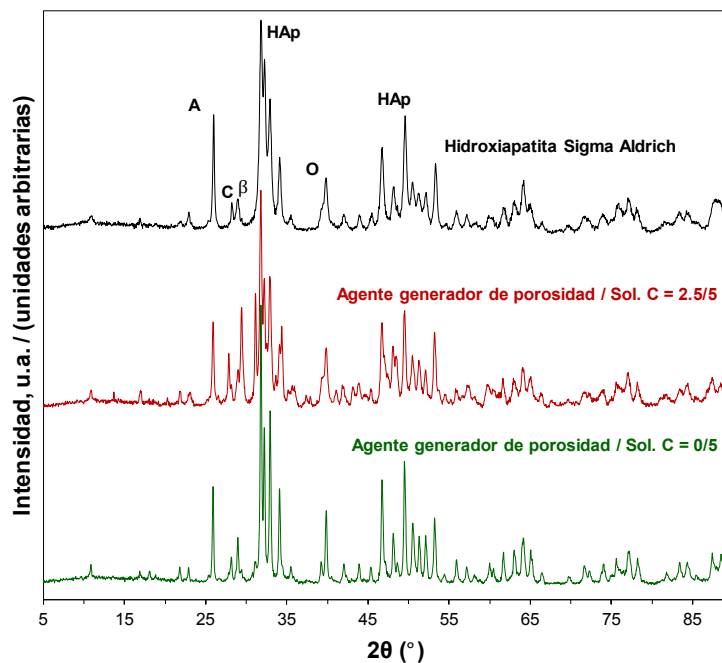
Difracción de rayos X (DRX) para los materiales tipo hidroxiapatita sintetizados a partir de carbonato de calcio de cascarón de huevo y concha de molusco

En la siguiente figura se muestran dos difractogramas que corresponden a materiales sintetizados empleando dos relaciones entre agente generador de porosidad (albúmina de huevo) vs. Sol. C (0/5 y 2.5/5). Por ejemplo, 2.5/5 se refiere a 2.5 mL de agente generador de porosidad vs. 5 mL de Sol. C. Los difractogramas de los materiales sintetizados son comparados con el difractograma de una hidroxiapatita sintetizada por método clásico (HAp) disponible a través de Sigma Aldrich.

Como se puede observar, los difractogramas resultaron muy similares. Estos se caracterizan por un pico intenso a $2\theta=31.7^\circ$ correspondiente al plano (2 1 1) y un pico de intensidad media a $2\theta=25.8^\circ$ que corresponde al plano (0 0 2), estos picos resultan útiles para identificar la fase de hidroxiapatita en los materiales sintetizados

Figura 5.

Difractograma de rayos X de polvos para los materiales sintetizados a partir de carbonato de calcio presente en el cascarón de huevo



Nota. Los picos de mayor intensidad respectivos a especies, A: aragonito, C: calcita, β : $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, HAp: hidroxiapatita, y O: CaO.

(JCPDS 09-0432), además de otros picos de menor intensidad también representativos de HAp, $2\theta=33$ and 49° (Castro et al., 2020). En los difractogramas fue posible identificar picos principales correspondientes a fases de carbonato de calcio residual (calcita y aragonito), fosfato tricálcico (β -TCP), y óxido de calcio. La composición de las distintas fases resultó dependencia de la relación entre cantidad de agente generador de porosidad vs. Sol. C. (ver Sección 3.7)

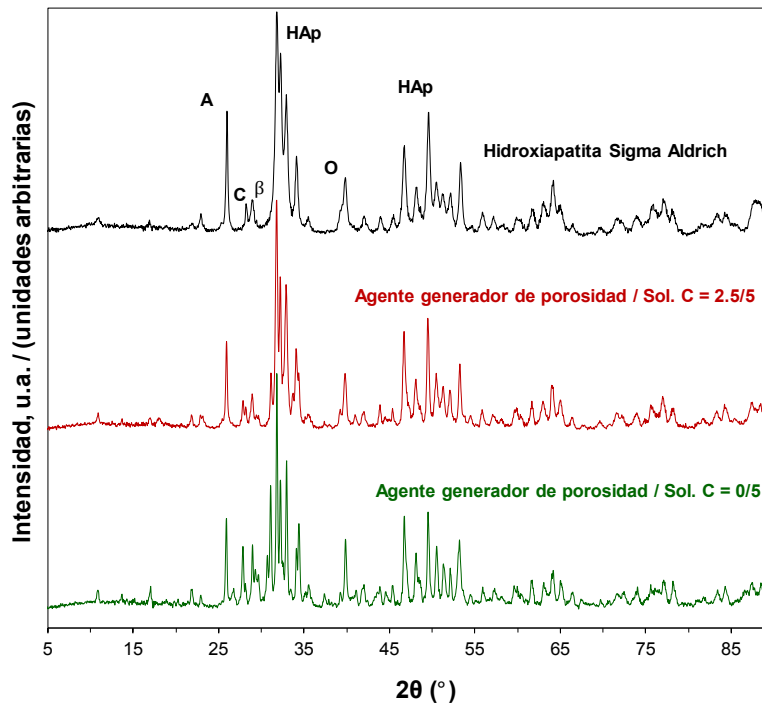
A continuación, se muestra una figura con difractogramas que corresponden a materiales sintetizados empleando dos relaciones entre agente generador de porosidad (albúmina de huevo) vs. Sol. C (0/5, y 2.5/5). Por ejemplo, 2.5/5 se refiere a 2.5 mL de agente generador de porosidad vs. 5 mL de Sol. C. De manera similar a los materiales sintetizados a partir de cascarón de huevo, los difractogramas de los materiales sintetizados son comparados con el difractograma de una hidroxiapatita

sintetizada por método clásico (HAp) y disponible comercialmente a través de Sigma Aldrich.

Similar al grupo de difractogramas de los materiales obtenidos a partir de cascarón de huevo, los difractogramas de estos materiales muestran muchas similitudes entre ellos. Ha sido posible identificar el pico intenso a $2\theta=31.7^\circ$ que corresponde al plano (211) y un pico menos intenso a $2\theta=25.8^\circ$ correspondiente al plano (0 0 2) acorde con la fase de hidroxiapatita (JCPDS 09-0432). Además, los picos de menor intensidad fueron identificados a $2\theta = 33$ and 49° (Castro et al., 2020). Así mismo, fue posible identificar picos principales asignados a fases de carbonato de calcio residual (calcita y aragonito), fosfato tricálcico (β -TCP), y óxido de calcio, se encontró distinta composición para estas fases en función de la relación de agente generador de porosidad vs. Sol. C. (ver Sección 3.8)

Figura 6.

Difractograma de rayos X de polvos para los materiales sintetizados a partir de carbonato de calcio presente en la concha de molusco



Nota. Los picos de mayor intensidad respectivos a especies, A: aragonito, C: calcita, β : β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, HAp: hidroxiapatita, y O: CaO .

Microscopia electrónica de barrido (SEM) de las materias primas fuente de carbonato de calcio, cascarón de huevo y de la concha de molusco

A continuación, se presentan las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido para las muestras de materia prima utilizadas como fuente de carbonato de calcio: a) cascarón de huevo y b) concha de molusco.

Como puede observarse, ambas micrografías presentan partículas con una morfología compacta, los tamaños de partícula variados, en las partículas pueden apreciarse una serie de bordes y esquinas irregulares como resultado del método físico utilizado para pulverizar dichas materias primas. En ninguna de las materias primas resulta evidente la presencia de porosidad de ningún tipo, en esta misma

línea tampoco existe evidencia de cavidades interpartículas.

A continuación, se muestran imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido para una muestra de hidroxiapatita (HAp) disponible comercialmente (proveedor Sigma-Aldrich).

Al observar las micrografías resulta evidente que la muestra de HAp comercial está conformada por partículas muy bien definidas de forma esférica con tamaños entre 10-20 μm . Las partículas son sólidas sin poros evidentes, tanto a nivel de partícula como a nivel interpartícula. Se realizó un mapeo químico aplicando la técnica de espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) lo que permitió identificar una distribución homogénea para los elementos de fósforo, calcio y oxígeno. Y también identificar los anteriores como únicos

Figura 7.

Micrografías SEM para las materias primas utilizadas como fuente de carbonato de calcio, a) cascarón de huevo, y b) concha de molusco.

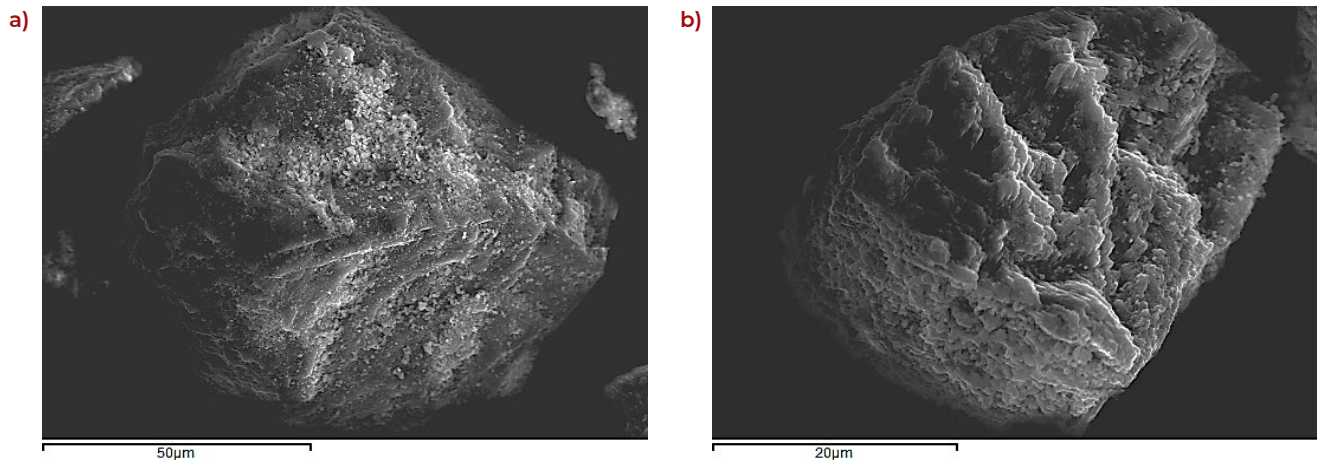
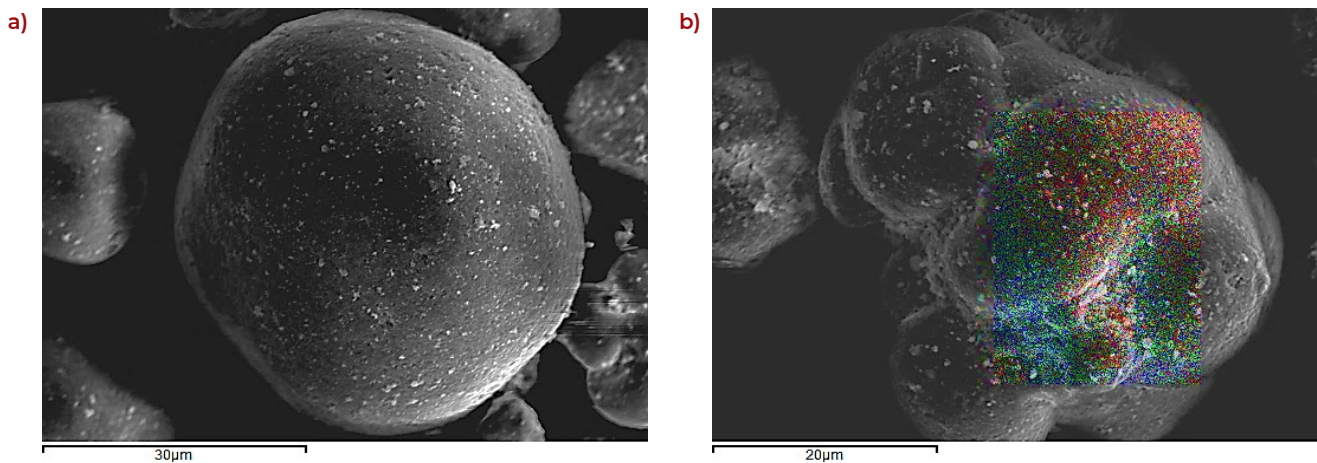


Figura 8.

Micrografías SEM para una muestra HAp comercial (proveedor Sigma Aldrich)



Nota. Mapeo químico por SEM-EDX permite identificar los elementos, fósforo (verde), calcio (azul), y oxígeno (rojo)

elementos presentes en la muestra.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) para los materiales tipo hidroxiapatita sintetizados a partir de carbonato de calcio de cascarón de huevo y concha de molusco

En la siguiente figura se muestran las micrografías para las muestras de HAp preparadas a partir de cascarón de huevo como fuente de carbonato calcio, resulta evidente la

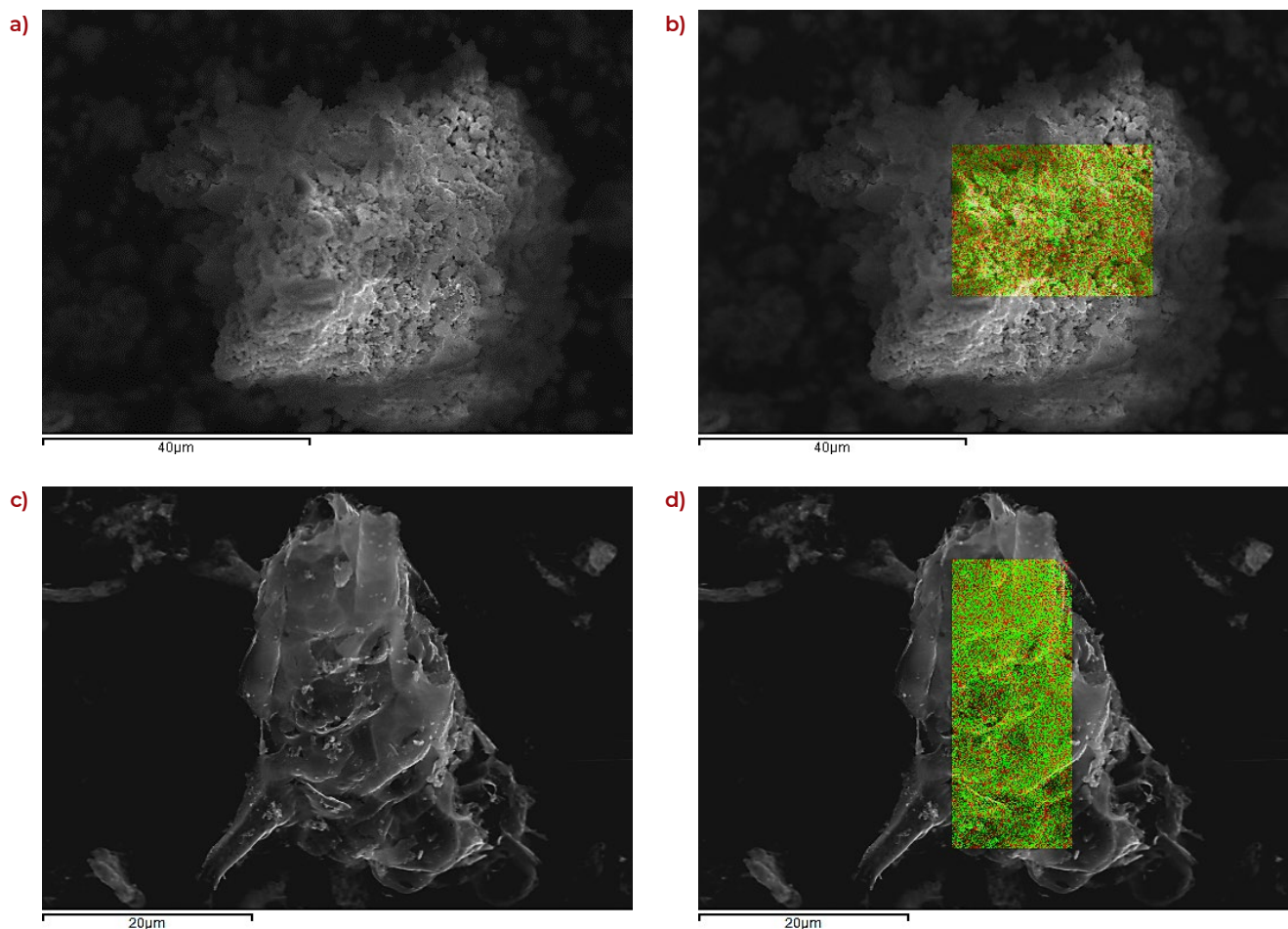
morfología compacta de la muestra de HAp sintetizada sin utilizar agente generador de porosidad (Figura 9 a y b). Es posible apreciar que utilizar agente generador de porosidad (Figura 9 c y d) ayuda a generar porosidad en los materiales aquí preparados. Las imágenes obtenidas muestran aglomerados de partículas en su mayoría con tamaños entre 10 y 50 μm, estos aglomerados de partículas exhiben una morfología globular con poros de tamaño y forma irregular, la formación de estos poros es atribuida al mecanismo de pirólisis del

agente espumante. Debido a que la pirólisis del agente generador de porosidad es un proceso no controlado, la porosidad observada en estas muestras es de tipo irregular, y con una distribución arbitraria. También, resulta evidente la diferencia morfológica entre el material sintetizado sin utilizar agente generador de porosidad (Relación agente

generador de porosidad vs. Sol. C: 0/5) y uno de los materiales utilizando agente generador de porosidad (Relación agente generador de porosidad vs. Sol. C: 2.5/5), se evidencia coalescencia de las partículas del sólido reduciendo así el área superficial y el volumen de poro del material.

Figura 9.

Micrografías SEM para los materiales sintetizados a partir de carbonato de calcio de cascarón de huevo.



Nota. Relación agente generador de porosidad vs. Sol. C: 0/5 (a y b) y 2.5/5 (c y d). Mapeo químico por SEM-EDX permite identificar elementos, fósforo (rojo), y calcio (verde).

El microanálisis por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) reveló la presencia de fósforo, calcio y oxígeno como elementos principales, y la presencia de sodio y magnesio como elementos secundarios. Finalmente, la

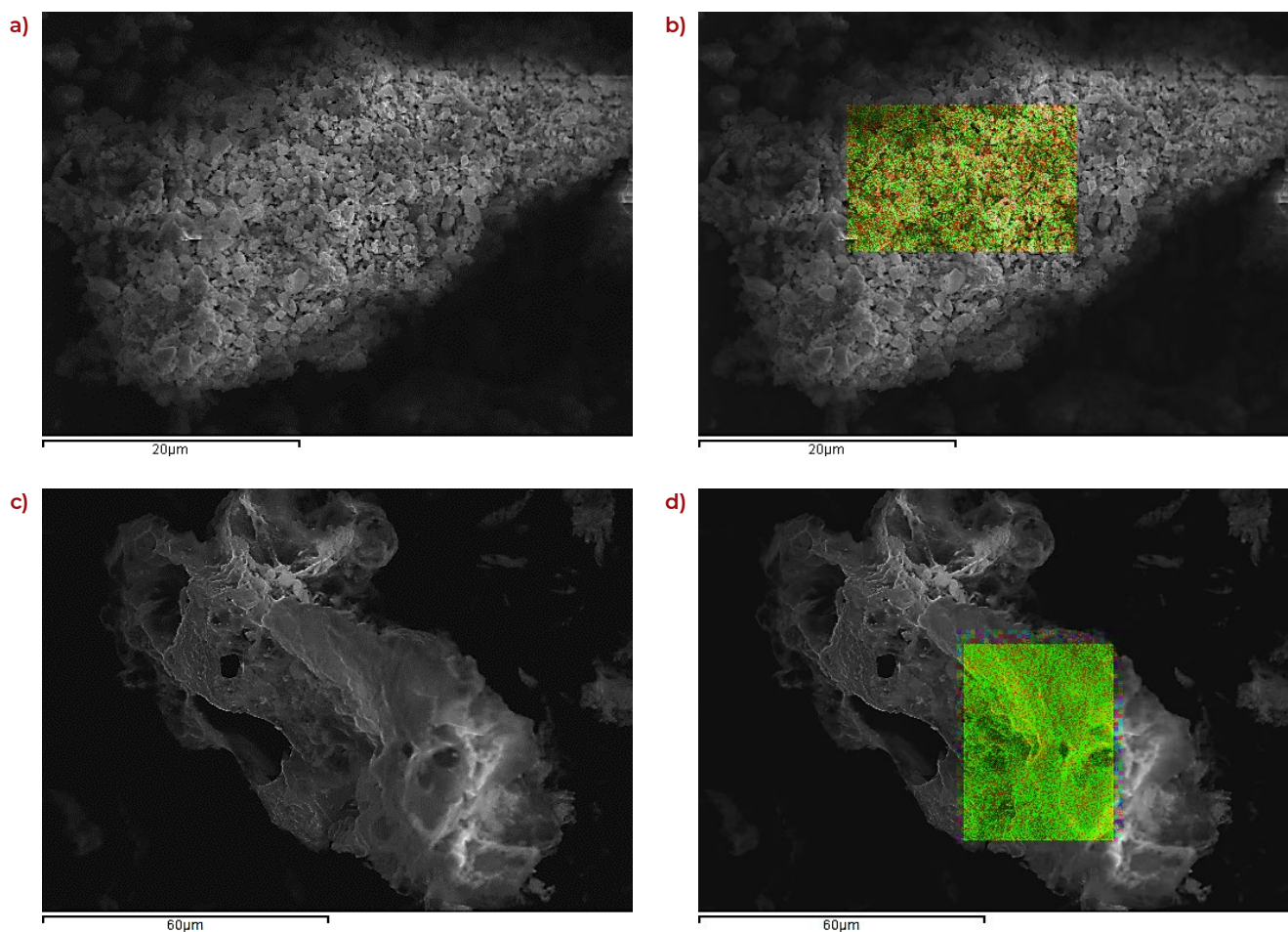
aplicación de la técnica de mapeo químico mediante EDX muestra la distribución de la composición química de las muestras, las cuales revelaron ser homogéneas (fósforo: color rojo y calcio: color verde).

Las siguientes micrografías corresponden a los análisis realizados para las muestras de HAp preparadas a partir de concha de molusco como fuente de carbonato de calcio. Puede evidenciarse una diferencia significativa en la morfología entre el material sintetizado sin utilizar agente generador de porosidad (Figura 10 a y b) y uno de los materiales utilizando agente generador de porosidad (Figura 10 c y d), el material sólido muestra coalescencia de las partículas reduciendo así el área superficial y un sólido con menor porosidad a nivel de partícula e interpartícula.

De manera análoga a lo sucedido con las muestras de HAp preparadas 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 preparados. Las muestras de HAp de forma mayoritaria presentan una serie de aglomerados de partículas con tamaños 10-50 μm , una morfología de tipo globular es destacable en las muestras, y con poros formados debido a las cavidades generadas producto de la pirolisis del agente generador de porosidad.

Figura 10.

Micrografías SEM para los materiales sintetizados a partir de carbonato de calcio de concha de molusco. Relación agente generador de porosidad vs. Sol. C: 0/5 y 2.5/5



Nota. Mapeo químico por SEM-EDX permite identificar elementos, fósforo (rojo), y calcio (verde).

Mediante microanálisis por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) se confirmó la presencia de elementos principales fósforo, calcio y oxígeno, y la presencia de elementos secundarios como, sodio y magnesio. Finalmente, la aplicación de la técnica de mapeo químico mediante EDX muestra la distribución de la composición química de las muestras, las cuales revelaron ser homogéneas (fósforo: color rojo, calcio: color verde).

Propiedades físicas y propiedades químicas de los materiales tipo hidroxiapatita sintetizados a partir de carbonato de calcio de cascarón de huevo

Por medio de un análisis cualitativo de los difractogramas fue posible apreciar diferencias relativas a la definición y anchura de picos entre las muestras de hidroxiapatita sintetizada a partir de cascarón de huevo. Esto generalmente se relaciona con propiedades como el tamaño de cristal, y que a su vez influyen en el área superficial de los materiales sólidos. Mediante cálculos aplicando la ecuación de Scherrer y utilizando el programa X'pert Highscore

Plus se determinó el tamaño de partícula de las muestras de hidroxiapatita sintetizadas. Se complementó mediante análisis por isothermas de adsorción de N₂ para calcular área superficial y volumen de poro. En la siguiente tabla pueden observar los valores para las distintas propiedades físicas de las muestras de hidroxiapatita sintetizada.

En la tabla 2 se muestran los porcentajes relativos para las distintas fases identificadas en las muestras de HAp sintetizada. El porcentaje relativo para las distintas fases fue calculado con base a los datos de los difractogramas de las distintas muestras de hidroxiapatita sintetizada, se tomaron en cuenta los picos de mayor intensidad para cada especie según, aragonito $2\theta=26.6^\circ$; calcita $2\theta=29.4^\circ$; β -TCP $2\theta=30.7^\circ$; hidroxiapatita (HAp) $2\theta=31.7^\circ$; y CaO $2\theta=37.9^\circ$. La presencia de β -TCP ha sido considerada como una posible descomposición de la HAp a la temperatura de calcinación (700 °C). (Guo et al., 2013; Toibah et al., 2019). Además, el bajo contenido de CaO en las muestras es una ventaja ya que este compuesto reduce la biocompatibilidad de la HAp pues resulta ser soluble en medio acuoso (Pokhrel, 2018).

Tabla 1.

Propiedades físicas y superficiales para las HAp sintetizadas a partir de cascarón de huevo

Relación agente generador de porosidad vs. Sol. C (mL/mL)	Tamaño de partícula (nm) ^a	Área superficial BET (m ² /g) ^b	Volumen de poro (cm ³ /g) ^b
0.0 (0/5)	116	6	0.09
0.25 (1.25/5)	37	24	0.15
0.5 (2.5/5)	39	16	0.11
1.0 (5/5)	815	8	0.06
HAp comercial	200	9	---

Nota. Se comparan en función de distintas relaciones de agente generador de porosidad vs. Sol. C. **a.** Calculada utilizando el programa X'pert Highscore Plus y la ecuación de Scherrer, **b.** Calculada a partir de datos de isothermas de adsorción de N₂ aplicando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la ecuación de punto único, respectivamente.

Tabla 2.

Composición de fases para las hidroxiapatitas sintetizadas a partir de carbonato de calcio proveniente de cascarón de huevo

Relación agente generador de porosidad vs. Sol. C (mL/mL)	Porcentaje de fase (%Relativo)				
	Hidroxiapatita HAp	CaCO ₃ Aragonito	CaCO ₃ Calcita	Ca ₃ (PO ₄) ₂ β-TCP	CaO
0.0 (0/5)	91.5	1.1	3.9	3.0	0.4
0.25 (1.25/5)	74.8	1.1	19.1	2.2	2.8
0.5 (2.5/5)	63.4	3.0	28.8	2.2	2.6
1.0 (5/5)	83.9	0.5	13.3	0.8	1.5

Propiedades físicas y propiedades químicas de los materiales tipo hidroxiapatita sintetizados a partir de carbonato de calcio de concha de molusco

Las hidroxiapatitas sintetizadas a partir de concha de molusco mostraron características similares a las hidroxiapatitas sintetizadas a partir de cascarón de huevo. En función de la relación entre cantidad de agente generador de

porosidad vs. Sol. C se evidenciaron diferencias en la definición de los difractogramas, así como también en la anchura de picos. Para confirmar estas diferencias se realizó el cálculo del tamaño de cristal utilizando la ecuación de Scherrer y el programa X'pert Highscore Plus. También, a partir de los datos de las isothermas de adsorción de N₂ se calcularon valores para área superficial y volumen de poro. Los resultados son presentados en la siguiente tabla.

Tabla 3.

Propiedades físicas y superficiales para las HAp sintetizadas a partir de concha de molusco

Relación agente generador de porosidad vs. Sol. C (mL/mL)	Tamaño de partícula (nm) ^a	Área superficial BET (m ² /g) ^b	Volumen de poro (cm ³ /g) ^b
0.0 (0/5)	101	3	0.06
0.25 (1.25/5)	43	14	0.09
0.5 (2.5/5)	63	17	0.11
1.0 (5/5)	815	5	0.04
HAp comercial	200	9	---

Nota. Se comparan en función de distintas relaciones de agente generador de porosidad vs. Sol. C. **a.** Calculada utilizando el programa X'pert Highscore Plus y la ecuación de Scherrer, **b.** Calculada a partir de datos de isothermas de adsorción de N₂ aplicando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la ecuación de punto único, respectivamente.

Para los materiales sintetizados fueron cuantificadas (porcentaje relativo) las distintas especies basándose en datos de los difractogramas. Se establecieron los picos de

mayor intensidad como referencia para cada una de las especies según, aragonito $2\theta=26.6^\circ$; calcita $2\theta=29.4^\circ$; β -TCP $2\theta=30.7^\circ$; hidroxiapatita (HAp) $2\theta=31.7^\circ$; y CaO $2\theta=37.9^\circ$. Se identificó

la presencia de β -TCP como impureza y se considera debido a descomposición de la HAp a la temperatura de calcinación (700 °C) (Guo et al., 2013; Toibah et al., 2019). Además,

el bajo contenido de CaO en las muestras es una ventaja ya que este compuesto reduce la biocompatibilidad de la HAp pues resulta ser soluble en medio acuoso (Pokhrel, 2018).

Tabla 4.

Composición de fases para las hidroxiapatitas sintetizadas a partir de carbonato de calcio proveniente de concha de molusco

Relación agente generador de porosidad vs. Sol. C (mL/mL)	Porcentaje de fase (%Relativo)				
	Hidroxiapatita HAp	CaCO ₃ Aragonito	CaCO ₃ Calcita	Ca ₃ (PO ₄) ₂ β -TCP	CaO
0.0 (0/5)	95.4	0.2	2.1	2.4	0.0
0.25 (1.25/5)	63.0	8.4	18.4	6.5	3.6
0.5 (2.5/5)	62.6	2.9	28.4	3.7	2.5
1.0 (5/5)	67.4	5.6	9.5	15.1	2.4

CONCLUSIONES

Partiendo del método sol-gel modificado ha sido posible sintetizar materiales sólidos bifásicos tipo HApCa/ β -TCP (fase mayoritaria HApCa) utilizando residuos de la industria alimentaria, cascarón de huevo y concha de molusco, como fuente de carbonato de calcio (CaCO₃), y ácido fosfórico (H₃PO₄) como fuente de fosfato, además de utilizar albúmina de huevo como agente generador de porosidad.

Este proceso resulta novedoso, menos contaminante y más económico en comparación a los procesos tradicionales para la síntesis de HAp. El proceso propuesto se basa en el paradigma de la economía circular y permite aprovechar residuos de la industria alimentaria para preparar materiales tipo HApCa.

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 (PO₄)³⁻ y carbonato

(CO₃)²⁻. Dichos resultados indican que todos los materiales sintetizados son del tipo B, que se refieren a la hidroxiapatita carbonatada en la cual los grupos carbonato (CO₃)²⁻ se encuentran sustituyendo parcialmente al grupo fosfato en la estructura cristalina.

Los materiales sintetizados a partir de ambas materias primas evidenciaron picos en DRX característicos para distintas fases: CaCO₃-aragonito, CaCO₃-calcita, fosfato tricálcico (β -TCP), hidroxiapatita (HAp), y CaO. Resulta necesario controlar las variables como el tiempo de envejecimiento y temperatura de calcinación (Zhu et al., 2011). Además, en este trabajo se comprobó que la relación entre la cantidad de agente generador de porosidad vs. la cantidad de Sol. C también afecta las propiedades físicas y químicas de los materiales sintetizados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la SIC-UES por el financiamiento para los proyectos P-17.04 y P-16.18, y a la Facultad CIMAT por el apoyo a las actividades de investigación. También, los autores agradecen al Dr. Marcelo E.

Domine (Científico Titular ITQ/CSIC-UPV) por las facilidades brindadas para desarrollar la caracterización de los materiales sintetizados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Castro, M. A. M., Oliveira, T. P., Correia, G. S., Oliveira, M. M., Rangel, J. H. G., Rodrigues, S. F. & Mercury, J. M. R. (2020). Synthesis of hydroxyapatite by hydrothermal and microwave irradiation methods from biogenic calcium source varying pH and synthesis time. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*.

Chen, S. B., Ma, Y. B., Chen, L. & Xian, K. (2010). Adsorption of aqueous Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions by nano-hydroxyapatite: Single and multi-metal competitive adsorption study. *Geochemical Journal*, 44(3), 233–239.

Choudhary, R., Koppala, S. & Swamiappan, S. (2015). Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol-gel combustion synthesis. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(2), 173–177.

Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues. (n.d.). Russian Academy of Sciences. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>

Fihri, A., Len, C., Varma, R. S. & Solhy, A. (2017). Hydroxyapatite: A review of synthesis, structure and applications in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 347, 48–76.

Guo, X., Yan, H., Zhao, S., Li, Z., Li, Y. & Liang, X. (2013). Effect of calcining temperature on particle size of hydroxyapatite synthesized by solid-state reaction at room temperature. *Advanced Powder Technology*, 24(6), 1034–1038.

Mohd Pu'ad, N. A. S., Abdul Haq, R. H., Mohd Noh, H., Abdullah, H. Z., Idris, M. I. & Lee, T. C. (2019). Synthesis method of hydroxyapatite: A review. *Materials Today: Proceedings*, 29(November 2018), 233–239.

Mostafa, N. Y. (2005). Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes. *Materials Chemistry and Physics*, 94(2–3), 333–341.

Ozhukil Kollath, V., Van Den Broeck, F., Fehér, K., Martins, J. C., Luyten, J., Traina, K., Mullens, S. & Cloots, R. (2015). A Modular Approach to Study Protein Adsorption on Surface Modified Hydroxyapatite. *Chemistry - A European Journal*, 21(29), 10497–10505.

Pham Minh, D., Nzihou, A. & Sharrock, P. (2014). Carbonated hydroxyapatite starting from calcite and different orthophosphates under moderate hydrothermal conditions: Synthesis and surface reactivity in simulated body fluid. *Materials Research Bulletin*, 60, 292–299.

Pokhrel, S. (2018). Hydroxyapatite: Preparation, Properties and Its Biomedical Applications. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 08(04), 225–240.

Sánchez-Salcedo, S., Vila, M., Diaz, A., Acosta, C., Barton, I., Escobar, A. & Vallet-Regí, M. (2016). Synthesis of HA/ β -TCP bioceramic foams from natural products. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 79(1), 160–166.

Sow, P. Y. (2016). *IR-spectroscopic investigations of the kinetics of calcium carbonate precipitation*. Universität Konstanz.

Szczęś, A., Hołysz, L. & Chibowski, E. (2017). Synthesis of hydroxyapatite for

biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 249(April), 321–330.

Toibah, A. R., Misran, F., Shaaban, A. & Mustafa, Z. (2019). Effect of pH condition during hydrothermal synthesis on the properties of hydroxyapatite from eggshell waste. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 13(2), 4958–4969.

Wu, S. C., Hsu, H. C., Hsu, S. K., Chang, Y. C. & Ho, W. F. (2016). Synthesis of hydroxyapatite from eggshell powders through ball milling and heat treatment. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4(1), 85–90.

Zhu, J., Kong, D., Zhang, Y., Yao, N., Tao, Y. & Qiu, T. (2011). The influence of conditions on synthesis hydroxyapatite by chemical precipitation method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 18(3), 6–10.