



# Revista MINERVA

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

Artículo Científico | Scientific Article

## Influencia de la relación “agente generador de porosidad versus sol” en la capacidad de adsorción de materiales basados en hidroxiapatita (HAp) para eliminar $\text{Cd}^{2+}$ disuelto en agua

Influence of the ratio “porosity-generating agent versus sol” on the adsorption capacity of hydroxyapatite-based materials (HAp) to remove  $\text{Cd}^{2+}$  dissolved in water

José Galicia-Ayala<sup>1</sup>, José Alfredo-Díaz<sup>1</sup>, Marvin Chávez-Sifontes<sup>1,2</sup>

Correspondencia: [marvin.chavez@ues.edu.sv](mailto:marvin.chavez@ues.edu.sv)

<sup>1</sup> Escuela de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, Universidad de El Salvador

<sup>2</sup> ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8264-291X>

### RESUMEN

La contaminación del agua por metales tóxicos es uno de los principales problemas ambientales. La descontaminación se puede realizar por el método de adsorción que tiene ventajas técnicas y económicas para aplicación industrial. En este trabajo se ha investigado la síntesis de materiales basados en hidroxiapatita utilizando residuos de la industria alimentaria como materia prima. También se ha investigado su aplicación como adsorbentes de metales tóxicos disueltos en agua. Los materiales fueron caracterizados mediante isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  y DRX, para analizar sus propiedades físicas y químicas. Se comprobó que la relación entre cantidad de agente generador de porosidad y cantidad de sol (Disol. C) influye en las propiedades de los materiales sintetizados (i.e. área superficial, volumen de poro, composición química). Los materiales sintetizados a partir de concha de molusco mostraron buena capacidad de adsorción ( $\approx 70\%$ ), también los materiales sintetizados a partir de cascarón de huevo alcanzaron elevados

DOI: [10.5377/revminerva.v7i3.18902](https://doi.org/10.5377/revminerva.v7i3.18902)

Enviado: 2 de junio de 2023  
Aceptado: 6 de junio de 2024

**Palabras clave:** hidroxiapatita, descontaminación de agua, metales tóxicos, proceso de adsorción.

**Keywords:** hydroxyapatite, water decontamination, toxic metals, adsorption process.



Este contenido está protegido bajo la licencia CC BY (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

porcentajes de adsorción ( $\approx 95\%$ ), destacando a cortos tiempos de residencia. A partir de valores de relación cantidad de agente generador de porosidad y cantidad de sol: 0.25-0.50, fueron sintetizados materiales sólidos con las mejores capacidades de adsorción. Se determinó una sinergia entre propiedades físicas y químicas, clave para la eficacia del proceso de adsorción.

## ABSTRACT

Water contamination by toxic metals is one of the main environmental problems. Decontamination can be achieved through the adsorption method, which has technical and economic advantages for industrial applications. This work investigates the synthesis of hydroxyapatite-based materials using food industry waste as raw material. The application for example as adsorbents for toxic metals dissolved in water was also studied. To analyze the physical and chemical properties the materials were characterized by N<sub>2</sub> adsorption isotherms and XRD. It was found that the ratio between the amount of porosity-generating agent and the amount of sol (Sol. C) influences the properties of the synthesized materials (i.e. surface area, pore volume, chemical composition). Materials synthesized from mollusk shells showed good adsorption capacity ( $\approx 70\%$ ), and those synthesized from eggshells also achieved high adsorption percentages ( $\approx 95\%$ ), particularly at short residence times. Solid materials with the best adsorption capacities were synthesized from porosity-generating agent to sol ratios of 0.25-0.50. A synergy between physical and chemical properties, crucial for the efficiency of the adsorption process, was determined.

## INTRODUCCIÓN

La crisis de contaminación del agua se ha generado debido al desarrollo de la industrialización, la urbanización y la agricultura, sin un respeto a las normativas ambientales. Entre los sectores industriales que destacan por la complejidad de sus procesos podemos mencionar: el farmacéutico, el textil, el petroquímico, el minero y el metalúrgico. Debido al inadecuado o nulo tratamiento de las aguas residuales, estos procesos industriales generan una diversidad de residuos tóxicos que finalizan en los cuerpos de aguas superficiales y aguas subterráneas (da Rocha et al., 2018).

Algunos de los principales contaminantes presentes en el agua son los metales tóxicos, estos tienen una alta densidad; resulta difícil degradarlos mediante procesos biológicos, también muestran un grado significativo de toxicidad hacia los seres humanos incluso en bajas concentraciones. Estos metales incluyen el cadmio, el cobalto, el cobre, el cromo y el plomo, entre otros (Sparks, 2005).

El cadmio es un metal tóxico que en el medio ambiente está estrechamente relacionado con el zinc. Las fuentes naturales que liberan cadmio son los ríos debido a la descomposición de las rocas, los incendios forestales y los volcanes. Las principales fuentes antropogénicas que liberan cadmio son los procesos industriales para la producción de fertilizantes fosfatados y la industria de los pigmentos. El cadmio es fuertemente adsorbido por la materia orgánica del suelo. Esto resulta extremadamente peligroso ya que el cadmio puede incorporarse a las plantas y posteriormente a los animales que se alimentan de ellas. Esto causa un daño potencial debido a la acumulación de cadmio en sus cuerpos (Kubier et al., 2019; Yuan et al., 2019).

La contaminación por cadmio en los seres humanos puede producirse por inhalación, por ingestión de alimentos o agua potable. El cadmio se transporta primero por la sangre hasta el hígado, donde se une a las proteínas formando complejos que se transportan a los riñones donde se acumula causando daños en el mecanismo de filtración. Algunos de los daños son la excreción de proteínas y azúcares esenciales del organismo y el consiguiente daño a los riñones (Sharma et al., 2015).

La descontaminación del agua es una cuestión vital para el medio ambiente. Uno de los procesos para su tratamiento está el de adsorción continua, el cual es objeto de investigación debido a que ha demostrado reducir las cantidades de contaminantes en los efluentes, resultando muy eficaz y también económico en comparación con otros métodos (i.e. membranas para el intercambio de iones, y ósmosis inversa) (Anastopoulos et al., 2019; Demirbas, 2008). En línea con lo anterior, existe gran interés en la preparación de materiales porosos con propiedades fisicoquímicas particulares para ser utilizados como adsorbentes en la eliminación de contaminantes presentes en fase acuosa, o en corrientes gaseosas.

Materiales tipo hidroxifosfato con estructura base hidroxiapatita Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> (HAp) tienen propiedades fisicoquímicas particulares, así las hidroxiapatitas de calcio (HApCa) han mostrado características adecuadas para ser utilizadas en procesos de adsorción de contaminantes tóxicos en medio acuoso (Ivanets et al., 2019; Szcześ et al., 2017). Las características específicas de la HAp como su baja solubilidad en agua y su elevada estabilidad en condiciones oxidantes y reductoras, hacen que este material sea adecuado como adsorbente en la descontaminación de aguas residuales, eliminando metales tóxicos como, Cd<sup>2+</sup>, As<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> o Pb<sup>2+</sup> (Chen et al., 2010).

Se han desarrollado varios métodos para sintetizar HApCa, según métodos químicos húmedos, hidrólisis, irradiación por microondas o métodos hidrotérmicos. Sin embargo, la mayoría de ellos requieren complejos montajes experimentales, autoclaves que implican altas temperaturas, presiones, reactivos costosos y perjudiciales para el medioambiente (i.e. pentóxido de fósforo (V), ácido hexafluorofosfórico, trietilfosfito, etc.) (Fihri et al., 2017; Kumar Nayak, 2010).

Para este trabajo se investigó un procedimiento alternativo basado en el método sol-gel para la síntesis de HApCa, y para ello, se utilizaron residuos de la industria alimentaria (i.e. concha de molusco y cascarón de huevo) como fuente de  $\text{CaCO}_3$ , y ácido fosfórico como precursor de iones fosfato. Se propone también el empleo de albumina de huevo como agente generador de porosidad. Se pretende con este nuevo procedimiento y el uso de materias primas alternativas reduce costos, y riesgos ante la manipulación de sustancias elevadamente tóxicas.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por distintas técnicas de análisis y se muestran con detalle en (Galicia Ayala et al., 2022). En este trabajo se presentan resultados del análisis de datos obtenidos a partir de isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$ , y de análisis de difracción de rayos X. Se calcularon propiedades morfológicas (área superficial, volumen de poro), composición porcentual relativa de las principales fases. Con los resultados se pudo correlacionar una serie de características y propiedades de los materiales tipo hidroxiapatita respecto a su capacidad de adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  presente en disoluciones acuosas, los resultados fueron prometedores y abren la puerta para el desarrollo de investigaciones orientadas a la aplicación de estos materiales en descontaminación de corrientes de agua residuales de origen urbano o industrial.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### Reactivos

En este trabajo se utilizaron reactivos químicos de diversos proveedores (i.e. JT Baker, Fluka, HACH, Merck), estos se utilizaron directamente del frasco sin previo tratamiento o purificaciones,  $\text{HNO}_3$  (70 % grado reactivo ACS),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 % grado reactivo ACS),  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99.9 % grado analítico),  $\text{CdSO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (99.9 % grado analítico).

### Síntesis de materiales basados en hidroxiapatita

Los materiales tipo hidroxiapatita fueron sintetizados con base en el procedimiento experimental

desarrollado por Galicia Ayala J., et al. (Galicia Ayala et al., 2022), se destacan 4 etapas en este proceso.

1. Preparación de materias primas: el cascarón de huevo y concha de molusco fueron lavados con agua y disolución de peróxido de hidrógeno para eliminar material orgánico presente. Después fueron secados en estufa. Finalmente, el cascarón de huevo y concha de molusco fueron triturados y tamizados.
2. Preparación de disoluciones precursoras: (Disol. A), se disolvieron los polvos finos de cascarón de huevo o concha de molusco en ácido nítrico hasta obtener una disolución de nitrato de calcio de concentración  $\approx 1.2$  M. (Disol. B), se preparó una disolución acuosa de ácido fosfórico  $\approx 0.9$  M.
3. Preparación del "sol": la Disol. C fue obtenida por combinación de la Disol. A con la Disol. B, la mezcla se mantuvo en agitación, después fue envejecida en un horno para obtener un "sol".
4. Preparación de espumas: el "sol" obtenido a partir de la Disol. C fue mezclado con albumina de huevo (como agente generador de porosidad) en diferentes proporciones, por ejemplo: mL albumina de huevo/mL Disol. C, 0/5, 1.25/5, 2.5/5, y 5/5, y mediante agitación vigorosa se generó una espuma. Esta espuma fue secada en microondas, y posteriormente fue calcinada en una mufla.

### Caracterización de los materiales basados en hidroxiapatita

Para este trabajo se utilizaron datos obtenidos a partir de las técnicas de análisis como isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$ , y análisis de difracción de rayos X. 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  $\text{CuK}\alpha$ , 45 kV y 40 mA como voltaje e intensidad de tubo, respectivamente. La identificación fue realizada por comparación con bases de datos reportadas en referencias, y el análisis de fases, se llevó a cabo mediante el programa X'Pert HighScore Plus v2.1. Las isothermas de adsorción de nitrógeno fueron realizadas con una masa  $\approx 300$  mg y 0.4-0.8 mm de tamaño de partícula, en un equipo Micromeritics ASAP-2040. Las propiedades texturales fueron determinadas a partir de los datos de isoterma adsorción/desorción, el área superficial fue calculada utilizando la ecuación BET en el rango  $P/P_0$  desde 0.1 hasta 0.25, el volumen total de poro (poros menores a  $3407 \text{ \AA}$  diámetro a  $P/P_0 = 0.994$ ) fue determinado mediante la ecuación de adsorción de punto único.

Para determinar la composición (porcentual o molar) de elementos presentes, las muestras sólidas fueron disgregadas en una mezcla de ácidos minerales, posteriormente aforadas con agua destilada a un volumen requerido. Los análisis fueron realizados mediante espectroscopía de emisión óptica mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) en un equipo Varian 715-ES.

### Experimentos para la adsorción de Cd<sup>2+</sup> presente en disolución acuosa

Se realizaron una serie de experimentos para investigar la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados en función de las distintas relaciones, cantidad de agente generador de porosidad frente a Disol. C (mL/mL): 0/5, 1.25/5, 2.5/5 y 5/5. Para esta etapa se estudiaron dos parámetros: a) el efecto de la concentración inicial de Cd<sup>2+</sup>, y b) el efecto del tiempo de adsorción.

Los sistemas de adsorción se establecieron mezclando 0.1 g de sólido tipo hidroxiapatita y 35 mL de solución acuosa de Cd<sup>2+</sup> a diferentes concentraciones iniciales (150 ppm, 200 ppm, y 250 ppm), el sistema se mantuvo bajo agitación constante (350 rpm) durante diferentes periodos. El sistema fue controlado para mantener la correcta dispersión y suspensión del sólido durante todo el tiempo de experimento. Una vez finalizado el tiempo establecido para cada experimento, se separó la hidroxiapatita mediante filtración, primero se confirmó la presencia de iones Cd<sup>2+</sup> mediante una prueba cualitativa utilizando una solución de sulfuro de sodio (el color amarillo sugiere la presencia de Cd<sup>2+</sup> debido a la formación de CdS), la concentración final de Cd<sup>2+</sup> se cuantificó mediante análisis de absorción atómica. Los resultados de esta etapa se reportan como porcentaje de Cd<sup>2+</sup> adsorbido (relativo a cada una de las concentraciones iniciales) al final de cada tiempo de residencia.

$$\text{Porcentaje de Cd}^{2+}\text{ adsorbido} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{inicial}} - [\text{Cd}^{2+}]_{\text{final}}}{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{inicial}}} * 100$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Propiedades físicas y propiedades químicas de materiales tipo hidroxiapatita sintetizados a partir de carbonato de calcio de cascara 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 cascara de huevo. Esto generalmente se relaciona con propiedades como el tamaño de cristal, y a su vez influyen en el área superficial de los materiales sólidos. 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 el análisis aplicando isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> para calcular área superficial y volumen de poro. En la siguiente tabla se muestran las distintas propiedades físicas para las muestras de hidroxiapatita sintetizada.

En el gráfico de la Figura 1 se muestra como la relación entre cantidad de agente generador de porosidad vs sol (Disol. C, ver parte experimental) afecta las propiedades morfológicas de los materiales sintetizados. Se observa como valores en torno a 0.50 resultarían adecuados para sintetizar materiales con mejores áreas superficiales y tamaños de partícula. Teniendo en cuenta la aplicación como adsorbentes, también se destacan los datos de volumen de poro que fueron obtenidos en estos materiales (ver Tabla 1). La presencia de agente generador de porosidad favorece estas propiedades, pero se debe tener a consideración los valores límite para esta variable.

En la gráfica anterior se observa que la muestra sin agente generador de porosidad reportó menor área superficial que las muestras con agente generador de porosidad. La muestra de material con más alta relación cantidad de agente generador de porosidad versus sol, mostró una reducción significativa en el valor de área superficial respecto a los otros dos materiales con adición de agente; esto puede asociarse al mayor contenido de materia orgánica

**Tabla 1**

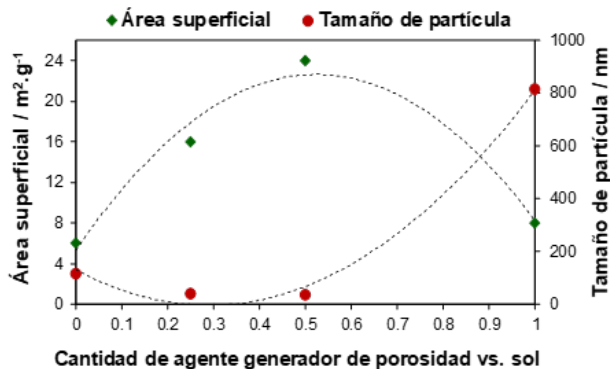
*Propiedades morfológicas para las HAp sintetizadas a partir de cascara de huevo. Se comparan en función de la relación cantidad de agente generador de porosidad vs. sol (Disol. C).*

Relación agente generador de porosidad vs. sol (mL/mL)	Tamaño de partícula (nm) <sup>a</sup>	Área superficial BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
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	ND*

*Nota.* a. Valores calculados utilizando el programa X'pert Highscore Plus y la ecuación de Scherrer, b. Valores calculados a partir de isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> y la ecuación BET y la ecuación de punto único, respectivamente. \* ND: no determinado.

**Figura 1**

Efecto de la relación cantidad de agente generador de porosidad vs. Sol (Disol. C) sobre propiedades morfológicas de los materiales sintetizados a partir de cascarón de huevo.



la cual al calcinarse genera mayor temperatura al interior del material favoreciendo de alguna manera la sinterización de las partículas de HAp, lo cual vendría a correlacionar con el elevado tamaño de partícula calculado a partir del difractograma de rayos X y la ecuación de Scherrer ( $\approx 800$  nm).

En la Tabla 2 se muestran los porcentajes relativos para las distintas fases identificadas en los materiales sintetizados. El porcentaje relativo para las distintas fases fue calculado con base en los datos de los difractogramas de rayos X, se tomaron en cuenta los picos de mayor intensidad para cada especie según aragonito  $2\theta=26.6^\circ$ ; calcita  $2\theta=29.4^\circ$ ;  $\beta$ -TCP  $2\theta=30.7^\circ$ ; hidroxiapatita (HAp)  $2\theta=31.7^\circ$ ; y CaO  $2\theta=37.9^\circ$  (Galicia Ayala et al., 2022). La presencia de  $\beta$ -TCP ha sido considerada como una posible descomposición de la HAp a la temperatura de calcinación ( $700^\circ\text{C}$ ). Además, el bajo contenido de CaO en las muestras se presenta como una ventaja de cara a una posible bioaplicación de estos materiales pues el CaO reduce la biocompatibilidad de la HAp ya que resulta ser soluble en medio acuoso (Guo et al., 2013; Toibah et al., 2019).

Las propiedades químicas de los materiales sintetizados son importantes para su posible aplicación como adsorbentes, estas propiedades se ven influenciadas debido a la composición de fases. En el gráfico de la Figura 2, se observa que la fase de HAp se presenta como la principal, aunque el porcentaje de HAp es diferente en cada material sintetizado; se determinó que la relación entre cantidad de agente generador de porosidad vs sol influye en la composición de fases. Se puede observar una relación inversamente proporcional entre la fase de HAp versus la fase de  $\text{CaCO}_3$ , estas especies

**Tabla 2**

Composición de fases para los materiales tipo HAp sintetizados a partir de cascarón de huevo, se comparan en función de la relación cantidad agente generador de porosidad vs. sol (Disol. C).

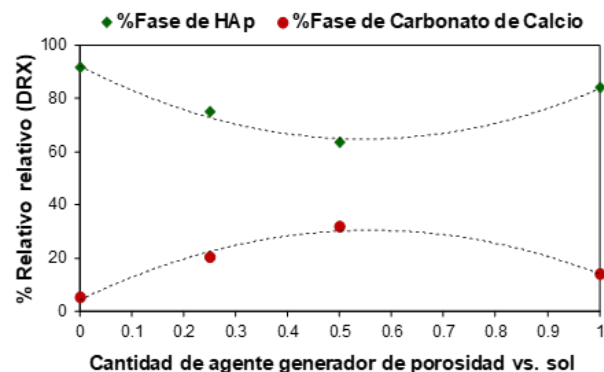
Relación agente generador de porosidad vs. sol (mL/mL)	Porcentaje de fase (%Relativo)			
	Hidroxiapatita HAp	$\text{CaCO}_3$ (Ara + Cal)	$\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ $\beta$ -TCP	CaO
0.0 (0/5)	91.5	5.0	3.0	0.4
0.25 (1.25/5)	74.8	20.2	2.2	2.8
0.5 (2.5/5)	63.4	31.8	2.2	2.6
1.0 (5/5)	83.9	13.8	0.8	1.5

guardan relación como precursor y producto del proceso de síntesis.

Como puede observarse en la gráfica anterior es posible obtener materiales con elevados porcentajes de HAp ( $\approx 90\%$ ) si no se utiliza agente espumante, o bien si se utiliza agente espumante en una relación equivalente a la del sol ( $\approx 84\%$ ), es de tener en cuenta que estos materiales presentan baja área superficial y restringida porosidad (Tabla 1). Mientras que a partir de relaciones agente generador de porosidad vs. sol de 0.25-0.5 se obtuvieron materiales con contenidos de HAp que oscilan entre  $\approx 60$ -70 %, y mejores propiedades morfológicas. Mediante análisis por ICP se confirmó que a través del control de la cantidad de agente generador de porosidad es posible preparar HAp con similar relación molar de Ca y P, o bien HAp ricas en Ca. Valores Ca/P de 1.1 y 1.7 se obtuvieron para relaciones agente espumante/sol de 0.25 y 1.0, respectivamente.

**Figura 2**

Efecto de la relación cantidad de agente generador de porosidad vs. sol (Disol. C), sobre el porcentaje de fases de los materiales sintetizados a partir de cascarón de huevo.



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

Las hidroxiapatitas sintetizadas de concha de molusco mostraron características similares a las hidroxiapatitas sintetizadas de cascarón de huevo. En función de la relación entre cantidad de agente generador de porosidad versus sol, se evidenciaron diferencias en la definición de los difractogramas, así como también en la anchura de picos. Para confirmar estas diferencias fue realizado 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 isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> se calcularon valores para área superficial y volumen de poro. Los resultados son presentados en la Tabla 3.

Para La gráfica de la Figura 3 muestra como la relación entre agente generador de porosidad versus sol tiene un efecto sobre el área superficial del material obtenido, la muestra sin agente generador de porosidad mostró menor área superficial que las muestras con adición de agente. Particularmente para la materia prima de concha de molusco se obtuvo un material con mayor área superficial para la relación agente generador de porosidad versus sol 0.5 (2.5/5). Así también la muestra de material con más alta relación mostró una reducción significativa en su área superficial con respecto a los otros dos materiales con adición de agente, lo anterior correlaciona adecuadamente con el elevado tamaño de partícula calculado a partir del difractograma de rayos X y la ecuación de Scherrer, resultados que están en concordancia con los obtenidos para la serie de materiales sintetizados a partir de cascarón

**Tabla 3**

*Propiedades morfológicas para las HAp sintetizadas a partir de concha de molusco. Se comparan en función de la relación cantidad de agente generador de porosidad vs. sol (Disol. C).*

Relación agente generador de porosidad vs. sol (mL/mL)	Tamaño de partícula (nm) <sup>a</sup>	Área superficial BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
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	ND

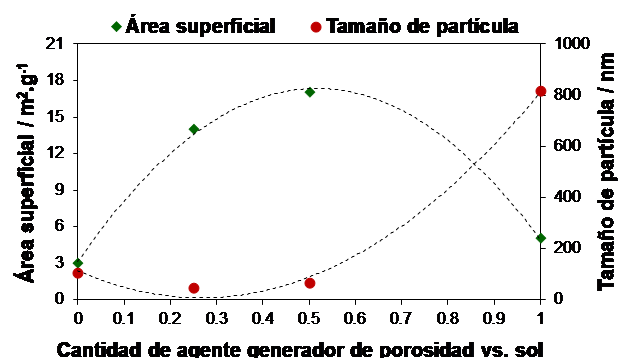
*Nota.* a. Valores calculados utilizando el programa X'pert Highscore Plus y la ecuación de Scherrer, b. Valores calculados a partir de isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y la ecuación BET y la ecuación de punto único, respectivamente. \* ND: no determinado.

de huevo.

En la Figura 3 se observa que la relación entre cantidad de agente generador de porosidad versus sol (Disol. C, ver Parte Experimental) afecta las propiedades morfológicas de los materiales sintetizados. De manera similar a la serie de materiales sintetizados a partir de cascarón de huevo, se observa también que valores entre  $\approx$  0.40-0.5 resultaron óptimos para sintetizar materiales con los mejores datos de área superficial y tamaño de partícula. Se puede observar en la Tabla 3 que también estos materiales presentaron los mejores valores de volumen de poro, una propiedad importante teniendo en cuenta el interés de aplicarlos como adsorbentes.

**Figura 3**

*Efecto de la relación cantidad de agente generador de porosidad vs. sol (Disol. C) sobre propiedades morfológicas de los materiales sintetizados a partir de concha de molusco.*



Para los materiales sintetizados fueron cuantificadas las fases de las distintas especies basándose en datos de los difractogramas (porcentaje relativo). Se establecieron picos de mayor intensidad como referencia para cada una de las especies según aragonito  $2\theta=26.6^\circ$ ; calcita  $2\theta=29.4^\circ$ ;  $\beta$ -TCP  $2\theta=30.7^\circ$ ; hidroxiapatita (HAp)  $2\theta=31.7^\circ$ ; y CaO  $2\theta=37.9^\circ$  (Galicia Ayala et al., 2022). Se identificó la presencia de  $\beta$ -TCP como impureza y se considera debido a descomposición de la HAp a la temperatura de calcinación (700 °C). Se puede considerar que 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 (Guo et al., 2013; Toibah et al., 2019).

Como se mencionó en párrafos anteriores, es importante prestar atención a las propiedades químicas de los materiales sintetizados en cuanto a su posible aplicación como adsorbentes, estas propiedades se ven influenciadas debido a la

**Tabla 4**

Propiedades tipo HAp sintetizados a partir de concha de molusco, se compara en función de la relación de cantidad agente generador de porosidad versus sol (Disol. C).

Relación agente generador de porosidad vs. sol (mL/mL)	Hidroxiapatita HAp	Porcentaje de fase (%Relativo)		
		CaCO <sub>3</sub> (Ara + Cal)	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> β-TCP	CaO
0.0 (0/5)	95.4	2.3	2.4	0.0
0.25 (1.25/5)	63.0	26.8	6.5	3.6
0.5 (2.5/5)	62.6	31.3	3.7	2.5
1.0 (5/5)	67.4	15.1	15.1	2.4

composición de fases. Como puede observarse en el gráfico de la Figura 4 al no utilizar agente espumante es posible obtener un material de elevado porcentaje de HAp (~ 95 %), los materiales en los que se utilizó agente espumante se obtuvieron con un contenido de HAp que oscilan entre ~ 60-70 % es de tener en cuenta que estos materiales presentan los mayores valores de área superficial y restringida porosidad.

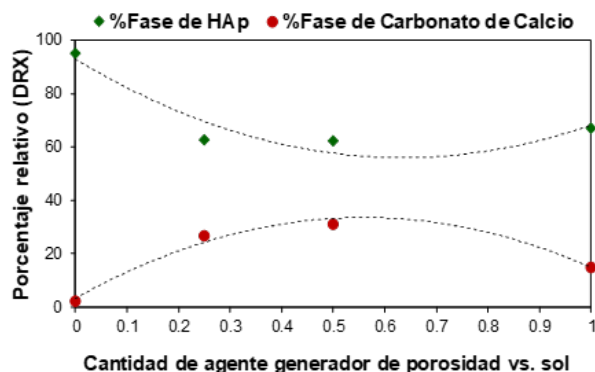
En el gráfico anterior se observa la fase de HAp como la mayoritaria, pero este porcentaje es diferente en cada material sintetizado. Se determinó que la relación entre cantidad de agente generador de porosidad versus sol influye en la composición de fases. Se puede observar una relación inversamente proporcional entre las fases HAp vs CaCO<sub>3</sub> ya que estas especies guardan relación como precursor y producto del proceso de síntesis.

También, se determinó que la relación entre cantidad de agente generador de porosidad vs. sol influye para poder sintetizar 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.

**Efecto de la relación cantidad de agente**

**Figura 4**

Efecto de la relación cantidad de agente generador de porosidad vs. sol (Disol. C), sobre el porcentaje de fases de los materiales sintetizados a partir de concha de molusco.



**generador de porosidad versus sol sobre la capacidad de adsorción de cadmio (Cd<sup>2+</sup>) en disolución acuosa**

En la primera fase se desarrollaron experimentos para la adsorción de cadmio durante 24 horas. Se trabajó con disoluciones de concentración inicial equivalente a 250 ppm Cd<sup>2+</sup>.

Los materiales sintetizados a partir de carbonato de calcio de cascarón de huevo mostraron una excelente capacidad adsorbiendo ~ 90 % el metal Cd<sup>2+</sup>, particularmente materiales de relación cantidad de agente generador de porosidad versus sol de 0.25 y 0.5. Mientras que la capacidad de adsorción del material que contiene agente generador de porosidad en una cantidad equivalente a la del sol (5/5) se reduce considerablemente hasta un 67 %.

La capacidad de adsorción de cadmio en materiales sintetizados a partir de carbonato de calcio de concha de molusco resulta más afectada para las relaciones de cantidad de agente generador de porosidad versus sol, citadas en el párrafo anterior, resultando entre ~ 30-65 % en la capacidad adsorción de Cd<sup>2+</sup>.

En la siguiente figura se muestra una gráfica comparativa para el porcentaje adsorbido de Cd<sup>2+</sup> según los materiales sintetizados a partir de cascarón de huevo o concha de molusco. Los materiales sintetizados a partir de cascarón de huevo presentan

**Tabla 5**

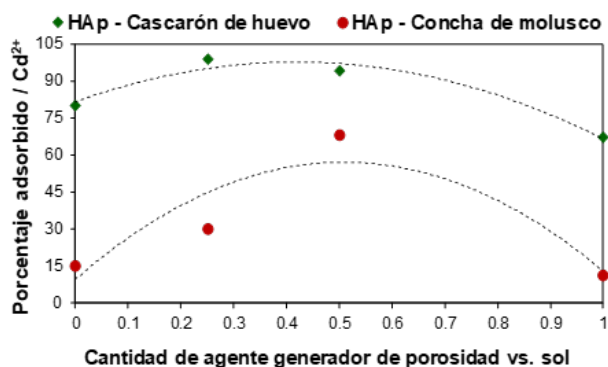
Propiedades tipo HAp sintetizados a partir de concha de molusco, se compara en función de la relación de cantidad agente generador de porosidad versus sol (Disol. C).

Materia prima de CaCO <sub>3</sub>	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

Nota. \*Concentración inicial de Cd<sup>2+</sup>: 250 ppm, y tiempo de contacto: 24 horas.

**Figura 5**

Comparación del porcentaje adsorbido de Cd<sup>2+</sup> en función de la relación cantidad de agente generador de porosidad vs. sol (Disol. C). Materiales tipo hidroxiapatita sintetizados a partir de ♦ cascarón de huevo y ● concha de molusco.



una mayor efectividad en el proceso de adsorción de Cd<sup>2+</sup> comparado a los materiales sintetizados a partir de concha de molusco.

Se observa que ambas curvas muestran valores máximos para la adsorción del metal, una capacidad de adsorción de 94 % y 68 % para materiales sintetizados a partir de cascarón de huevo y concha de molusco, respectivamente. Los máximos porcentajes de adsorción se relacionan con materiales sintetizados utilizando relación 0.5 (2.5/5) y cuyos valores de área superficial están entre 16-17 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. (ver tablas 1 y 3).

Para el valor máximo de la variable en estudio (cantidad de agente generador de porosidad vs. sol, 5/5) se observa en ambos casos una disminución de la capacidad de adsorción, este comportamiento estaría relacionado con la disminución del área superficial y el volumen de poro de estos materiales, resultado que se asocia con las temperaturas de calcinación alcanzadas al interior del material y que favorecieron la sinterización de partículas, lo anterior producto de la combustión del mayor contenido de materia orgánica proveniente del agente generador de porosidad.

**Tabla 6**

Porcentaje de Cd<sup>2+</sup> adsorbido en función del tiempo de contacto, materiales tipo hidroxiapatita sintetizados a partir de cascarón de huevo o concha de molusco.

Materia prima CaCO <sub>3</sub> *	[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> /ppm	1 hora	3 horas	6 horas	9 horas	15 horas
Cascarón de huevo (0.25)	255	98	99	99	99	99
Concha de molusco (0.50)	250	53	53	59	60	71

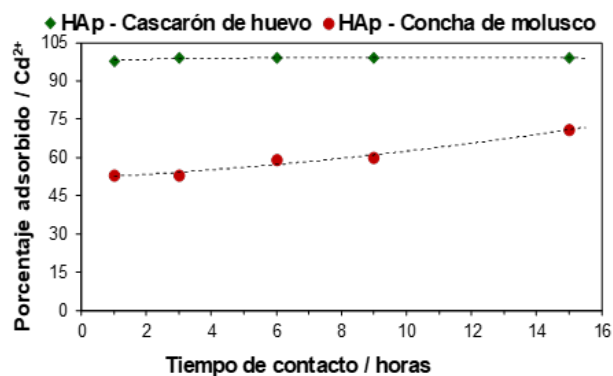
Nota. \* Valor en paréntesis: relación cantidad de agente generador de porosidad vs. sol (Disol. C) en mL/mL.

Con base en los resultados anteriores fueron elegidos dos materiales con mejor capacidad de adsorción de Cd<sup>2+</sup>, cada uno sintetizado a partir de las dos materias primas utilizadas como fuente de CaCO<sub>3</sub>. La segunda fase fue referida al estudio de la cinética de adsorción de Cd<sup>2+</sup> a diferentes tiempos de contacto.

El gráfico siguiente muestra como la capacidad de adsorción de Cd<sup>2+</sup> en función del tiempo de contacto, resulta evidente el comportamiento diferente para ambos materiales, así el material sintetizado de cascarón de huevo alcanza un equilibrio de adsorción más rápido que el material sintetizado de concha de molusco. El material sintetizado con carbonato de calcio de cascarón de huevo y con relación agente generador de porosidad versus sol 0.25 (1.25/5) mostró una capacidad de adsorción del ≥95 % después de la primera hora de contacto, manteniéndose casi constante en las siguientes 3, 6, 9 y 15 horas. Se observa un comportamiento distinto para el material sintetizado a partir de carbonato de calcio de concha de molusco y con relación agente generador de porosidad versus sol 0.50 (2.5/5), después de la primera hora de contacto se adsorbió el 50 % del Cd<sup>2+</sup> en disolución, posteriormente hay un incremento paulatino hasta alcanzar un ≈ 70 %

**Figura 6**

Comparación del porcentaje adsorbido de Cd<sup>2+</sup> en función del tiempo de contacto. Materiales tipo hidroxiapatita sintetizados a partir de ♦ cascarón de huevo y ● concha de molusco.





después de 15 horas de contacto.

Como se ha mencionado anteriormente, la capacidad de adsorción está relacionada directamente con propiedades morfológicas (ver Figuras 1 y 3), a mayor valor de área superficial es mayor la disponibilidad de sitios activos en la superficie del material. De esta manera el material sintetizado a partir de carbonato de calcio de cascarón de huevo dispone de un área mayor lo que favorece el proceso de adsorción del cadmio tanto en cantidad como en velocidad para establecer el equilibrio. Considerando que la diferencia entre las áreas superficiales de los materiales no es significativamente elevada, podemos inferir que el proceso de adsorción de cadmio en estos materiales no es controlado únicamente por procesos físicos, debe existir una sinergia entre las propiedades químico-superficiales de los materiales para favorecer la capacidad de adsorción de este tipo de metales tóxicos (Nayak & Bhushan, 2021). Lo anterior se fundamenta en la moderada capacidad de adsorción mostrada por el material sintetizado a partir de concha de molusco, y la velocidad a la cual se establecería el equilibrio de adsorción, según Thom N.T. et al., en el mecanismo de adsorción resulta importante las etapas de intercambio iónico entre  $\text{Ca}^{2+}$  presente en la HAp y el  $\text{Cd}^{2+}$  de la disolución acuosa (Thi Thom et al., 2018).

## CONCLUSIONES

Se confirmó que es necesario controlar variables como el tiempo de envejecimiento y temperatura de calcinación (Scalera et al., 2013). Además, en este trabajo se demostró que la relación entre la cantidad de agente generador de porosidad vs. "sol" (DiDisol. C) influye sobre las propiedades físicas y químicas de los materiales sintetizados.

Mediante difracción de rayos X se identificaron picos característicos a distintas fases según,  $\text{CaCO}_3$ -aragonito,  $\text{CaCO}_3$ -calcita, fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP), hidroxiapatita (HApCa), y CaO. El porcentaje relativo de la fase HApCa resultó ser función de la relación cantidad de agente generador de porosidad vs. sol, a medida se incrementa la cantidad de materia orgánica puede interferir en la reacción del carbonato de calcio para formar fosfato de calcio y otras especies como la HAp.

Se estudió la capacidad de adsorción de estos materiales para eliminar metales tóxicos disueltos en agua. Los materiales sintetizados reportaron buenas capacidades de adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$ . Materiales sintetizados a partir de cascarón de huevo alcanzaron porcentajes de adsorción  $\approx 90\%$ , mientras

que materiales sintetizados a partir de concha de molusco alcanzaron porcentajes de adsorción  $\approx 60\%$ .

La capacidad de adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  resultó ser influenciada por la sinergia de procesos físicos y químicos. Los materiales sintetizados a partir de cascarón de huevo exhibieron elevada capacidad y una mayor velocidad de equilibrio de adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  debido a que presentan propiedades físicas superficiales y químicas particulares, en comparación a los materiales preparados a partir de concha de molusco los cuales mostraron capacidades de adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  moderadas.

Para finalizar, la metodología propuesta está en línea con los principios de la química sostenible y hacia el desarrollo de una economía circular (Wang & Hellweg, 2021), y permite aprovechar residuos de la industria alimentaria para sintetizar materiales tipo HApCa. Estos materiales sólidos resultaron aplicables para descontaminar agua conteniendo cadmio que es uno de los metales más tóxicos para los ecosistemas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las autoridades de la Facultad CIMAT por apoyar las actividades de investigación y a SIC-UES por el financiamiento para el proyecto P-17.04. También se hace constar el agradecimiento al Dr. Marcelo E. Domine (Científico Titular ITQ/CSIC-UPV) por su disposición para que el Dr. M. C-S realizara la caracterización de los materiales sintetizados.

## REFERENCIAS

- Anastopoulos, I., Pashalidis, I., Hosseini-Bandegharai, A., Giannakoudakis, D. A., Robalids, A., Usman, M., Escudero, L. B., Zhou, Y., Colmenares, J. C., Núñez-Delgado, A., & Lima, É. C. (2019). Agricultural biomass/waste as adsorbents for toxic metal decontamination of aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 295. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111684>
- Chen, S. B., Ma, Y. B., Chen, L., & Xian, K. (2010). Adsorption of aqueous  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ions by nano-hydroxyapatite: Single and multi-metal competitive adsorption study. *Geochemical Journal*, 44(3), 233–239. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0065>
- da Rocha, M. P., Dourado, P. L. R., Cardoso, C. A. L., Cândido, L. S., Pereira, J. G., de Oliveira, K. M. P., & Grisolia, A. B. (2018). Tools for monitoring aquatic environments to identify anthropic effects. *Environmental Monitoring and*

- Assessment, 190(2). <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6440-2>
- Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2–3), 220–229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>
- Fihri, A., Len, C., Varma, R. S., & Solhy, A. (2017). Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 347, 48–76. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.009>
- Galicia Ayala, J., Díaz, J. A., & Chávez-Sifontes, M. (2022). 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. *Revista Minerva UES*, 5(2), 1–18.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.03.002>
- Ivanets, A. I., Kitikova, N. V., Shashkova, I. L., Roshchina, M. Y., Srivastava, V., & Sillanpää, M. (2019). Adsorption performance of hydroxyapatite with different crystalline and porous structure towards metal ions in multicomponent solution. *Journal of Water Process Engineering*, 32(September), 100963. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100963>
- Kubier, A., Wilkin, R. T., & Pichler, T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: A review. *Applied Geochemistry*, 108(February). <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104388>
- Kumar Nayak, A. (2010). Hydroxyapatite Synthesis Methodologies: An Overview. *Proceedings - Design Automation Conference*, 2, 903–907.
- Nayak, A., & Bhushan, B. (2021). Hydroxyapatite as an advanced adsorbent for removal of heavy metal ions from water: Focus on its applications and limitations. *Materials Today: Proceedings*, 46(20), 11029–11034. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.149>
- Scalera, F., Gervaso, F., Sanosh, K. P., Sannino, A., & Licciulli, A. (2013). Influence of the calcination temperature on morphological and mechanical properties of highly porous hydroxyapatite scaffolds. *Ceramics International*, 39(5), 4839–4846. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.076>
- Sharma, H., Rawal, N., & Mathew, B. B. (2015). The Characteristics, Toxicity and Effects of Cadmium. *International Journal of Nanotechnology and Nanoscience*, 3, 1–9.
- Sparks, D. L. (2005). Toxic metals in the Environment: The Role of Surfaces. *Elements*, 1, 193–198.
- Szczęś, A., Hołysz, L., & Chibowski, E. (2017). Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 249(April), 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.007>
- Thi Thom, N., Thi Mai Thanh, D., Thi Nam, P., Thu Phuong, N., & Buess-Herman, C. (2018). Adsorption behavior of Cd<sup>2+</sup> ions using hydroxyapatite (HAp) powder. *Green Processing and Synthesis*, 7(5), 409–416. <https://doi.org/10.1515/gps-2018-0031>
- 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. <https://doi.org/10.15282/jmes.13.2.2019.14.0411>
- Wang, Z., & Hellweg, S. (2021). First Steps Toward Sustainable Circular Uses of Chemicals: Advancing the Assessment and Management Paradigm. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(20), 6939–6951. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00243>
- Yuan, Z., Luo, T., Liu, X., Hua, H., Zhuang, Y., Zhang, X., Zhang, L., Zhang, Y., Xu, W., & Ren, J. (2019). Tracing anthropogenic cadmium emissions: From sources to pollution. *Science of the Total Environment*, 676, 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.250>