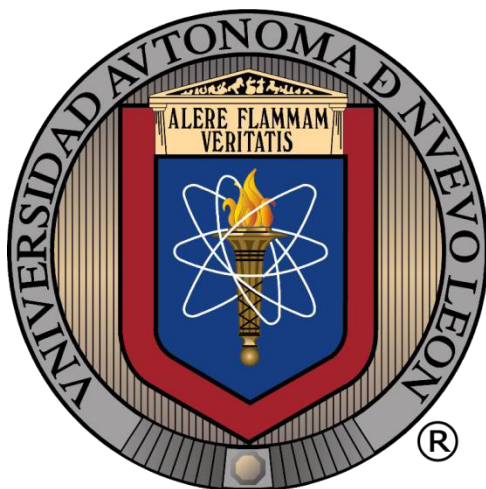


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y DEPÓSITO DE NANOPARTÍCULAS DE
HIDRÓXIDO DE CALCIO SOBRE UN APÓSITO BACTERICIDA**

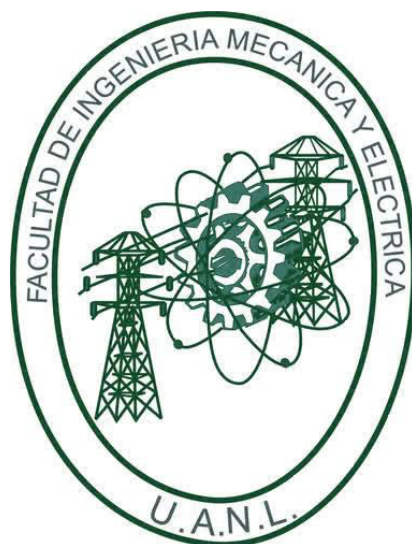
POR

ANAHÍ DEL CARMEN ESQUIVIAS FIERRO

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL **GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA**

JUNIO, 2018

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y DEPÓSITO DE NANOPARTÍCULAS DE
HIDRÓXIDO DE CALCIO SOBRE UN APÓSITO BACTERICIDA.**

POR

ANAHÍ DEL CARMEN ESQUIVIAS FIERRO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAestrÍA EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA**

JUNIO, 2018

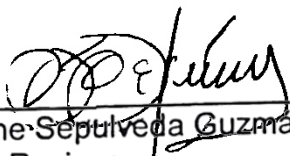
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis Síntesis, caracterización y depósito de nanopartículas de hidróxido de calcio sobre un apósito bactericida, realizada por el alumno(a) Anahí del Carmen Esquivias Fierro, con número de matrícula 1880624, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Nanotecnología.

El Comité de Tesis



Dr. Leonardo Chávez Guerrero
Director

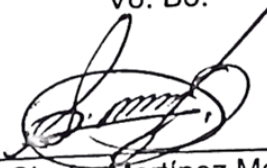


Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Revisor



Dra. Nora A. García Gómez
Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 14 junio 2018

DEDICATORIA

Para mi amorcito Regina, siempre fuiste mis ganas de seguir.

Te Amo.

Agradecimientos

A mis padres Chaty y Don Gerry por su apoyo incondicional y motivación constante, a mis hermanas Judith, Janeth y Haydeé gracias por aligerarme esta gran travesía, LOS AMO.

A mis amigos Rambo, Pelato, Isra y Misa que siempre estuvieron en las buenas y sobre todo en las malas. Gracias por sus buenas vibras y levantar mi ánimo cada vez que caí.

A ti Fá, la voz de la razón, gracias por tu apoyo, paciencia y sobre todo gracias por todo tu amor incondicional.

Al Dr. Leonardo Chávez, por compartir su conocimiento, su confianza y sobre todo por su paciencia a lo largo del proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero que hizo posible la realización de éste proyecto de investigación.

Por el préstamo de instalaciones, a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) y al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT), gracias. De igual manera a todos los profesores de las instituciones por brindarme conocimientos y ayuda, en especial a la Dra. Selene Sepúlveda por la capacitación de varios instrumentos de laboratorio.

CONTENIDO

1	Introducción	1
2	Antecedentes	3
2.1	Apósitos antimicrobianos.	3
2.2	Propiedades y aplicaciones del Ca(OH)_2	5
2.3	Obtención del Ca(OH)_2	7
2.3.1	Hidratación o apagado.	11
2.4	Usos y Aprovechamiento de la Biomasa de Agave.....	14
3	Hipótesis.....	17
4	Objetivos	18
5	Parte Experimental.....	19
5.1	Obtención de CaCO_3 a partir del bagazo de maguey	19
5.1.1	Materiales.....	19
5.1.2	Métodos.....	19
5.2	Preparación de nanopartículas de Ca(OH)_2	20
5.2.1	Materiales.....	20
5.2.2	Métodos.....	20
5.3	Crecimiento de cristales Ca(OH)_2 sobre fibras de algodón	22
5.3.1	Modificación de las fibras de algodón.....	22
5.3.2	Crecimiento de cristales	22
5.4	Caracterización	23
5.4.1	Difracción de rayos X	25
5.4.2	Microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de dispersión de energía (MEB-EDS).....	27

5.4.3	Espectroscopia Raman.....	28
6	Resultados y Discusión.....	30
6.1	Obtención de CaCO_3 a partir del bagazo de agave.....	30
6.1.1	Conclusiones.....	38
6.2	Obtención de NP- $\text{Ca}(\text{OH})_2$	39
6.2.1	Conclusiones.....	43
6.3	Recubrimiento de fibras con $\text{Ca}(\text{OH})_2$	44
6.3.1	Conclusiones.....	47
7	Conclusiones.....	48
8	Referencias.....	49
9	Nomenclaturas.....	59
10	Anexos.....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Solubilidad contra temperatura del CaO y Ca(OH) ₂ . Fuente: National Lime Association.....	7
Figura 2. Ciclo de carbonatación para el hidróxido de calcio.....	10
Figura 3 Diagrama esquemático de la metodología propuesta	19
Figura 4. Metodología para la obtención de NP-Ca(OH) ₂	21
Figura 5. Metodología para crecimiento de cristales de Ca(OH) ₂ sobre fibras de algodón. 23	
Figura 6. Ejemplo de espectro Raman (arriba) y DRX (abajo) para carbonato de calcio.	24
Figura 7. Microscopio óptico (izq) y microscopio electrónico de transmisión (der)	25
Figura 8. Izquierda difractómetro Advance Bruker poder y derecha esquema DXR.	26
Figura 9. SEM FEI NOVA NANOSEM 200 (izquierda) y esquema MEB (derecha).....	28
Figura 10. Izquierda microscopio Raman Thermo Scientific DXR y derecha esquema del microscopio Raman.	29
Figura 11. Inicio de crecimiento de cristales de CaCO ₃	30
Figura 12. Esquema de deposición del carbonato de calcio.	33
Figura 13. Imágenes MEB de a) la interface agua-película, b) corte transversal de película obtenida y c) interface película-aire.....	34
Figura 14. Imagen de MEB de la superficie de la película en la interface película-agua y el espectro de EDS del área seleccionada.	34
Figura 15. Espectros Raman de las muestras.	36
Figura 16. Patrón de difracción de rayos X de las muestras.	37
Figura 17. Figura MEB de las partículas obtenidas siguiendo diferente metodología, a) reacción asistida en atmósfera de argón y b) reacción asistida con ultrasonido.....	39
Figura 18. Imágenes MEB de NP-Ca(OH) ₂ a diferentes concentraciones de H ₂ O/CaO muestra a) CA2020, b) CA20, c) CA05 y d) CA05 con agua previamente enfriada a 10 °C. .40	
Figura 19. Espectro Raman de Ca(OH) ₂ obtenido	41
Figura 20. Análisis DRX para NP-Ca(OH) ₂	42
Figura 21. Introducción de grupos carboxílicos en fibras de algodón a través del tratamiento con ácido cítrico.	44

Figura 22. Análisis Raman a) comparación de FSM, FAC y ácido cítrico en polvo y b) cristales obtenidos sobre FSM, FAC y NP-Ca(OH) ₂	45
Figura 23. Análisis DRX para NP-Ca(OH) ₂ sobre fibras de algodón.	46
Figura 24. Fibra de algodón recubierta con Ca(OH) ₂ sin uso de aditivos a diferentes tiempo de reacción, en a) 1 h de exposición, b) 15 min de exposición, c) zoom de a) y d) zoom de b).	47

LISTA DE TABLAS

Tabla I. % en peso seco para la composición del agave (Pérez-Pimienta et al. 2017).	14
Tabla II. Composición química de la ceniza proveniente del bagazo de A. Salmiana	15
Tabla III. Concentraciones para experimentación.....	20
Tabla IV. Elementos minerales requeridos por las plantas verdes (Marschner, 1995).	31
Tabla V. Proporción de dióxido de carbono, bicarbonato y iones de carbonato en agua, a diferentes valores de pH (Hutchinson, 1957).....	32
Tabla VI. Asignación de las vibraciones para el espectro Raman de CaCO ₃	35
Tabla VII. % de rendimiento de reacción para la obtención de CaCO ₃	38
Tabla VIII. Espacios basales nominales, medidos en muestras de NP-Ca(OH) ₂	42

1 INTRODUCCIÓN

Un nanomaterial es un material con al menos una de sus dimensiones en el rango entre 1 y 100 nm. La definición de nanotecnología se ha ido modificando durante su desarrollo, la mayoría de las veces enunciándose como “el entendimiento, control o manipulación y reestructuración de la materia a una escala de nanómetros con la intención de crear nuevos materiales con nuevas o distintas propiedades”. En la última década, la investigación en nanociencia y la nanotecnología han crecido de manera insólita en todo el mundo debido al esfuerzo por tratar de entender las funciones y el potencial de los materiales nanoestructurados, a sí mismo como revolucionar la forma en que se fabrica la materia.

Los avances en la nanotecnología y la ciencia de los nanomateriales en las últimas décadas han derivado en el desarrollo de la manufactura avanzada en diferentes áreas, como la medicina, la alimentaria, etc. Por consiguiente han impactado en el desarrollo de la tecnología en el cuidado de heridas y con la aparición de las nanopartículas de plata prometen ser de gran ayuda evitando la propagación de bacterias sobre las heridas. Sin embargo se ha reportado que éstas llegan a ser citotóxicas y por su escala nanométrica aún no se evalúan los posibles efectos adversos sobre en el medio ambiente. Por otro lado, muchas de las rutas de síntesis de nanomateriales han derivado en el uso excesivo de solventes, de compuestos orgánicos para controlar la energía superficial y en algunos casos las condiciones de reacción consumen mucha energía. Es por eso que los científicos, tomando conciencia de esto han promovido el uso de la conocida química verde, para lograr rutas de síntesis de materiales con propiedades sobresalientes, pero con bajo impacto al ambiente.

Uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta en el desarrollo de nanomateriales que estarán en contacto con el ser humano, es la búsqueda de la biocompatibilidad, así como el uso de materiales que puedan degradarse con facilidad

cuidando siempre el no generar subproductos tóxicos que puedan dañar al medio ambiente.

Ya se ha demostrado que el hidróxido de calcio posee propiedades bactericidas y antiinflamatorias; comúnmente es utilizado en el tratamiento de agua, la odontología y clínicamente como cemento para la fijación de prótesis al hueso, por tanto se puede catalogar como un material biocompatible. Si bien el hidróxido de calcio llega a carbonatar con la presencia del dióxido de carbono que hay en el ambiente, y en un lapso determinado se producirá carbonato de calcio, el cual es un compuesto inocuo al sistema con capacidad de neutralizar los ácidos producidos por las bacterias en las heridas, también llega a absorber el dióxido de carbono emitido por los microorganismos.

Aunque muchos autores se han interesado en la síntesis de nanopartículas de hidróxido de calcio, en su experimentación es necesaria una mezcla de distintos componentes a altas presiones que generaran residuos en forma de sales, además es un proceso lento, lo cual no llega a ser deseable. Afortunadamente existe otra ruta de obtención del hidróxido de calcio a través de la hidratación o “apagado” del óxido de calcio. El óxido de calcio se obtiene por la calcinación de la piedra caliza, ya que contiene al menos 50 % de carbonato de calcio. No obstante la explotación de la piedra caliza llega a ser un problema ambiental ya que llega a cambiar las propiedades de los mantos acuíferos cercanos, cambio en la topografía, además del polvo generado por los explosivos usados en el tumbado de la piedra, así como los generados por la trituración de la misma.

En esta Tesis se describe por primera vez la ruta de preparación de compósitos de fibras de algodón recubiertas con nanopartículas de hidróxido cálcico, así como como la obtención del carbonato de calcio a través de una manera sustentable. Los compósitos recubiertos, así como las nanopartículas de hidróxido de calcio y el carbonato de calcio obtenido se han caracterizado mediante diferentes técnicas de microscopía y espectrometría.

2 ANTECEDENTES

2.1 APÓSITOS ANTIMICROBIANOS.

La higiene es de suma importancia para la salud, por lo que es recomendable cuidar la limpieza diaria en todos los aspectos de nuestras vidas. Esto es especialmente recomendado en el caso de heridas o lesiones, es decir, cuando la piel está en presencia de un desgarro o una perforación. El cuerpo humano no es estéril, hay bacterias sobre la piel y en las capas más profundas que en general corresponden a las bacterias aeróbicas y anaeróbicas (Aburto-Torres, 2011); una bacteria (del latín bacterium) hace referencia a cualquier microorganismo unicelular del reino monera, presentes en forma de organismos libres o parásitos, que se multiplica por subdivisión y tienen una amplia gama de propiedades bioquímicas inclusive patógenas; se clasifican según su forma (bacilos, coco, espirilos y vibridos), características tintoriales (gram-positivos y gram-negativos), morfología de colonias y comportamiento metabólico (Melloni, 1982). Por tanto existe un alto riesgo de que éstas se introduzcan en el organismo y provoquen infecciones. Por todo esto se recomienda el uso de antisépticos que sirven como agentes limpiadores para remover suciedad y células muertas de la piel alrededor de una herida. Pero aun teniendo una buena higiene hay posibilidades de encontrar bacterias anaerobias debido a las condiciones de temperatura, humedad y cantidad de nutrientes en las que se encuentran las heridas durante el proceso de cicatrización. Algunas de las bacterias que se pueden encontrar son *E.coli*, *E.faecalis*, *S.anginosus*, *B.gracilis*, *F.nucleatum*, las cuales causan infecciones importantes. Otras bacterias colonizadoras de la piel son el *Streptococcus Grupo A*, *Enterobacterias*, el *Acinetobacter* y la *Pseudomona*.

Junto con los antisépticos también se recomienda el uso de apósitos para prevenir el crecimiento y propagación de microorganismos en la herida. Normalmente, los apósitos son fabricados de tejidos naturales como el algodón, y la aparición de los polímeros sintéticos fue un gran avance permitiendo la obtención de apósitos semioclusivos para el cuidado de heridas en ambientes húmedos (Sánchez-Morcillo, 2015).

Un agente antimicrobiano es una sustancia producida por microorganismos o sintetizada químicamente, que es capaz de inhibir e incluso eliminar microorganismos sin producir efectos tóxicos en el huésped (Lorenzo et al., 2008), algunos ejemplos de estos agentes son el hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), nanopartículas de plata (NP-Ag) y cloruro de dialquilcarbamilo (DACC). Actualmente existen trabajos donde han sido patentados diferentes recubrimientos para fibras con alguno de los agentes mencionados. Los agentes antimicrobianos inorgánicos que implican el ion Ag^{1+} y otros iones metálicos tienen una actividad antibacteriana alta como las NP-Ag, estas han tenido gran aceptación en el sector salud, son conocidas por ser citotóxicas y además debido a sus dimensiones a escala nanométrica aún no se conocen los posibles efectos negativos sobre la salud o el medio ambiente.

En la patente ES2468740 A1 propone un producto sanitario (apósito), para su uso en la regeneración de heridas comprometidas en la piel, entendiéndose por ésta como aquella herida que presenta una cicatrización comprometida, es decir una cicatrización anómala, donde la cicatrización puede verse afectada (generalmente retrasada) por una patología como puede ser la diabetes mellitus o los procesos isquémicos. Este apósito está constituido por al menos dos capas bio-funcionalizadas capaces de mejorar la cicatrización de heridas y úlceras, especialmente en los casos en que el proceso está dificultado como sucede en pacientes con alteraciones metabólicas, con reducido riego sanguíneo y personas de la tercera edad. Para ello, se prepararon materiales compuestos poliméricos biodegradables y reabsorbibles capaces de ejercer como soporte y de liberar controladamente los componentes activos. Mientras que la patente US20110038921 A1 provee métodos y composiciones para reducir la infección o inflamación del tejido circundante a una herida, por contacto con la lesión, donde en primera instancia se libera un agente bactericida y posteriormente compuestos que ayudan a regenerar el tejido lesionado después de que la inflamación es reducida.

En otro grupo se encuentran los apósitos inhibidores del crecimiento bacteriano en heridas. Existen apósitos compuestos por DACC (cloruro de dialquilcarbamilo), que es una sustancia hidrófoba derivada sintéticamente de los ácidos grasos y su mecanismo de

acción está basado en la interacción hidrofóbica. Las bacterias dentro de las heridas poseen propiedades hidrófobas y dificultan la cicatrización, lo cual hace que al entran en contacto con el DACC se unen de manera irreversible ante la presencia de la humedad en el apósito. Una vez adheridos se inactivan y no pueden seguir reproduciéndose ni segregar toxinas. Los cuales pueden ser retirados de la herida cuando se cambia el apósito, reduciendo la carga bacteriana, mientras que los microorganismos hidrófilos permanecen en la herida estimulando la cicatrización (Probst et al., 2012).

2.2 PROPIEDADES Y APLICACIONES DEL Ca(OH)_2

El Ca(OH)_2 posee propiedades funcionales, normalmente es empleado en el tratamiento de agua siendo un producto alcalino efectivo y rentable. El Ca(OH)_2 permite que el agua se ablande, purifique, se neutralice su acidez y se eliminen sus impurezas, logrando mejorar el sabor, olor, color del agua, entre otros beneficios (US2382902A), ya que se elimina la materia en suspensión y, por lo tanto, se elimina cualquier turbidez. Mientras que en el caso del tratamiento químico convencional de aguas residuales inorgánicas industriales el Ca(OH)_2 tiene varias ventajas: control del pH, neutralización de aguas residuales ácidas, reducción de la concentración de contaminantes orgánicos oxidables, clarificación, precipitación de contaminantes disueltos, así como floculación y coagulación de partículas coloidales (Killefer, 1923). Hoy en día, el producto de cal más utilizado en las plantas de tratamiento de aguas residuales es el Ca(OH)_2 con una alta pureza.

Una de las características más importantes en este tipo de aplicaciones es la desinfección. Cuando se agrega cal al agua para llevar el pH hasta 10.5 – 11 por un período de entre 24 y 72 horas, dando la posibilidad de reducir la cantidad de bacterias y virus en el agua, al mismo tiempo que la mayoría de los metales pesados son disueltos y eliminados (Sakai & Hiraoka, 1997).

Clínicamente el Ca(OH)_2 ha adquirido gran aceptación, con la creación de resinas sintéticas se utiliza como cemento para huesos, puesto que funciona como adhesivo para fijar

dispositivos protésicos a los huesos, aunque también es útil ayudando a cementar uniones hueso – hueso en fracturas difíciles, (Ratier et al. 2001, Spies et al. 2010). Además de estas aplicaciones es ampliamente utilizado en la odontología para el relleno de cavidades (Mohammadi et al. 2012), ya que llega a evitar la propagación de bacterias e inclusive que éstas lleguen al torrente sanguíneo a través de las heridas, debido a que cuenta con propiedades bactericidas y antiinflamatorias. Dichas propiedades se deben a la disociación iónica en Ca^{2+} y OH^{-1} , lo que resulta en un ambiente alcalino con pH de 12.5 en el área circundante. Debido a que la mayoría de las bacterias no sobreviven a pH mayores de 9.5, son eliminadas al contacto (Chávez-Guerrero et al. 2015).

Por otro lado, *Mohammadi (2012)* sostiene que los efectos letales del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre las células bacterianas se deben probablemente a la desnaturalización de las proteínas y al daño del ADN y las membranas citoplásmicas.

El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ también es utilizado como aditivo alimentario, ya sea en productos enlatados, postres congelados o alimento para animales, debido a que funciona como regulador de acidez, y dichas aplicaciones han sido aprobadas por la FDA (Food and Drug Administration). Mientras que en la base de datos de Pesticidas de la UE, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tiene un lugar como un eficaz fungicida en categoría agroquímica, además de que en ciertas investigaciones se ha demostrado que no llega a afectar el cultivo en cuestión (Wilson et al. 2005, Cardona & Castaño 2016).

En recientes investigaciones también se ha demostrado que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ posee propiedades que ayuda a la conservación de pinturas y obras de arte. Tras la carbonatación, las partículas forman una capa de revestimiento homogénea que consolida y fortalece la superficie debilitada, disminuyendo el envejecimiento, evitando la oclusión de los poros superficiales. Las propiedades estéticas, como el color, se ven mínimamente afectadas (Giorgi et al. 2010, Baglioni et al. 2014).

2.3 OBTENCIÓN DEL Ca(OH)_2

Los hidróxidos son compuestos ternarios formados por la disolución de un óxido metálico en agua, poseen propiedades prometedoras para aplicaciones industriales y tecnológicas, ya sea en la biomedicina (Kum et al. 2013), los dispositivos electrónicos (Irimia-Vladu, 2014), en energía solar (Lewis et al. 2014), la detección de gases (Henderson et al. 2011), entre otros. Los hidróxidos se forman por la unión mediante enlaces iónicos entre un catión metálico y el anión OH^- , su fórmula general está dada por:



donde M es cualquier metal, O es el símbolo químico del oxígeno, H es el símbolo químico hidrógeno y V es la valencia del metal.

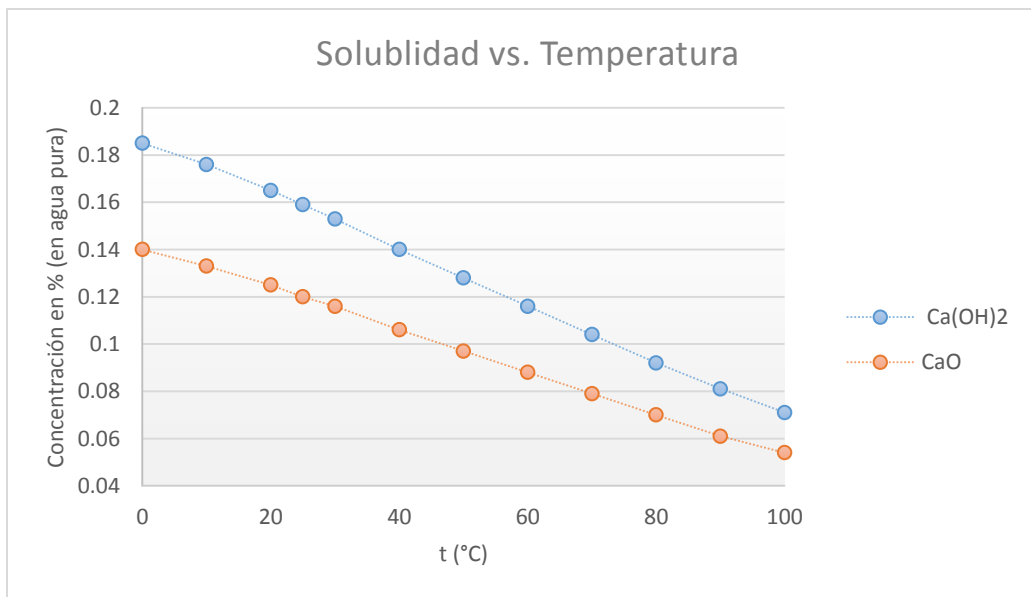
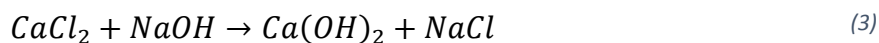


Figura 1. Solubilidad contra temperatura del CaO y Ca(OH)_2 . Fuente: National Lime Association.

Cuando el anión OH^- se combina con el catión calcio (Ca^{2+}) forma el Ca(OH)_2 también conocido como cal apagada, un polvo blanco que presenta una baja solubilidad en agua (1.2 g/L a 25°C) e insolubilidad en alcohol (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Este es obtenido al hidratar el óxido de calcio convirtiéndose en Ca(OH)_2 (Fava & Saunders 1999). Su formulación está dada por:



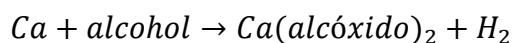
Y químicamente se pueden mezclar soluciones para su obtención:



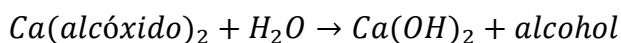
A continuación se describen algunos de los trabajos que reportan la síntesis NP-Ca(OH)₂.

Darroudi et al. (2016), preparó NP-Ca(OH)₂ por el *Método sol – gel* durante esta síntesis, se involucra la conversión de monómeros en una solución coloidal; donde en una gelatina se disuelve el cloruro de calcio y posteriormente es goteada una solución de hidróxido de sodio con agitación constante a una temperatura de 90 °C. Las moléculas de gelatina se adsorben sobre los cationes de Ca²⁺ solvatados. Los iones hidroxilo son liberados mediante la hidrólisis de la solución de hidróxido de sodio y posteriormente el tratamiento térmico completa la formación de los núcleos de Ca(OH)₂ seguido del crecimiento de NP-Ca(OH)₂. La gelatina sirve como estabilizante al mismo tiempo que evita la aglomeración de la de partículas, así mismo es necesaria una atmosfera controlada de nitrógeno para evitar la posible carbonatación de las partículas obtenidas. Sin embargo una de las limitantes es el excesivo tiempo de purificación del precipitado final que involucra la separación por centrifugación y el lavado varias veces para liberarlo del cloruro, hidróxido de sodio y las posibles impurezas orgánicas. Posteriormente es secado altas temperaturas en condiciones de vacío. Al finalizar pueden ser recolectadas nanopartículas alrededor de 600 – 650 nm con un espesor de 40 – 45 nm.

Poggi et al. (2016) utilizando el método *Solvotérmico* logró obtener NP-Ca(OH)₂ alrededor de 200 nm. Este método sucede dentro de un recipiente de reacción cerrado, induciendo una descomposición o reacciones químicas entre los precursores en presencia de un disolvente, a una temperatura superior a la temperatura de ebullición del disolvente. La síntesis de NP-Ca(OH)₂ se realizó en un reactor de alta presión donde se colocó calcio granular con alcohol, en esta etapa el alcohol oxida el calcio metálico a alcóxido:



posteriormente con la adición de agua se induce la formación de Ca(OH)₂ a través de una reacción de hidrólisis, el agua es agregada por medio de una pipeta a 70 °C bajo una atmosfera de nitrógeno.



Antes de comenzar la reacción, se debe realizar varios ciclos de vacío/nitrógeno para asegurar una atmósfera libre de oxígeno dentro de la cámara de reacción.

En una síntesis *asistida por microondas*, Saoud et al. (2014) lograron obtener NP-Ca(OH)₂, donde se utilizó una solución precursora disolviendo cloruro de calcio en agua destilada. La solución precursora junto con un surfactante (CTAB), se mezclaron con la adición de alcohol a una alta temperatura. Posteriormente durante una agitación se añade NaOH por goteo hasta obtener un precipitado blanco translúcido. Dicha solución es colocada en un reactor químico de microondas, la irradiación de microondas actúa como campo eléctrico de alta frecuencia y generalmente calentará cualquier material que contenga cargas eléctricas móviles, tales como moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido, lo que hará que precipiten las partículas. Posteriormente son recolectadas y filtradas, donde son lavadas varias veces con etanol y agua destilada alternadamente. Para finalizar el proceso las muestras de polvo seco deben calentarse en un horno a 300 °C para eliminar los restos de CTAB, obteniendo así nanopartículas de 500 nm en forma de cable.

Utilizando un lingote de Ca pulido para eliminar la capa de óxido de la superficie, Liu et al. (2010) sintetizaron NP-Ca(OH)₂ bajo *Reacción de hidrógeno plasma-metal*, el equipo para producir nanopartículas consta de una cámara de fusión de arco y un sistema colector. Las nanopartículas se producen por fusión del arco de este lingote parcialmente cubierto con una capa de óxido, en una atmósfera de Ar y H₂ a una presión de 0.08 MPa. Con una temperatura de 10.000 °C en la región del plasma, el H₂ es descompuesto en átomos de H, simultáneamente el plasma térmico generará vapor Ca. El CaO en la superficie del lingote es fundido y descompuesto en Ca y O. Termodinámicamente, el oxígeno no puede reaccionar con el hidrógeno o el calcio. Fuera de la región de plasma, las gotas de Ca reaccionan con el O para formar núcleos de CaO, mientras que los átomos de H y O son recombinados para formar H₂O. Con una alta tasa de enfriamiento se produce una tasa alta de nucleación de CaO para formar nanopartículas de CaO, estas partículas colisionarán para unirse y crecer. Finalmente, las nanopartículas de CaO con gran superficie y alta actividad reaccionan con H₂O para producir nanopartículas de Ca(OH)₂. Gracias a un caudal del gas de circulación es posible la recolección de nanopartículas.

La síntesis de NP-Ca(OH)₂, es factible, sin embargo, la mayoría de las rutas que se describen en la literatura requieren tanto de equipos sofisticados, alto consumo energético y de consumibles, así como de tiempos prolongados de purificación lo que ha llevado a la búsqueda de nuevas rutas. Para la nanotecnología resulta de gran interés los métodos de síntesis “verdes” incluida la preparación de NP-Ca(OH)₂. El calcio es el quinto elemento más abundante en la corteza terrestre (Ebbing & Gammon, 1999), mientras que el hidrógeno y el oxígeno son los elementos más abundantes en el universo y pueden enlazarse químicamente mediante métodos de síntesis de bajo costo y es eco-amigable, para poder formar los hidróxidos (OH)⁻¹. Mineralógicamente, la obtención del Ca(OH)₂ no sería posible sin el carbonato de calcio (CaCO₃), un abundante mineral sobre la corteza terrestre y puede encontrarse en alguna de sus formas: calcita, aragonita y vaterita. Su formulación está dada por la combinación del ion Ca²⁺ con el ion CO₃²⁻. Todas sus formas minerales constituyen el 3.64 % de la corteza terrestre (Kusky, 2014), usualmente es conocido como material importante dentro de la construcción (Rodrigues & Joeques, 2011), relleno para refuerzo de polímeros (Zacco et al., 2014), aditivos alimentarios e industria farmacéutica (Galvan-Ruiz et al., 2007) y gracias a su baja toxicidad y biocompatibilidad lo hacen un material ideal para aplicaciones biomédicas (Render et al., 2014).

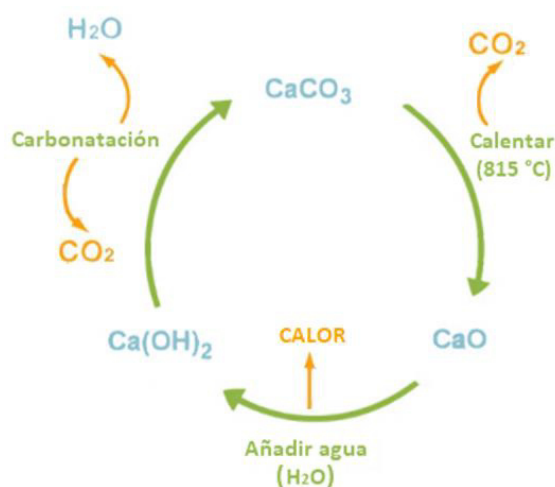
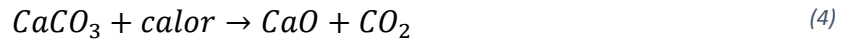
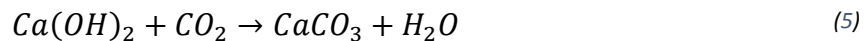


Figura 2. Ciclo de carbonatación para el hidróxido de calcio.

Al ser calcinado arriba de 825 °C, el CaCO₃ libera CO₂ para dar origen al óxido de calcio (CaO), ya que su composición está dada por un promedio de 56.06 % de CaO y un 43.7 % de CO₂ (Hernández-Ávila et al., 2014).

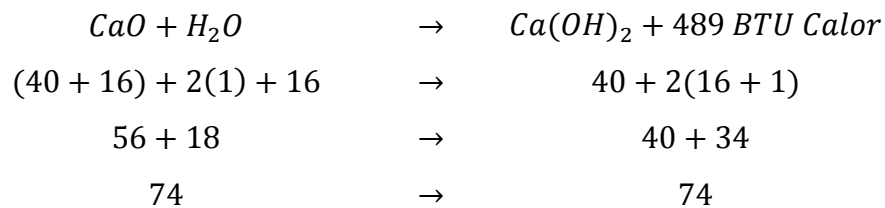


El Ca(OH)₂ puede considerarse como un componente inestable ya que al contacto con el dióxido de carbono CO₂ regresa a su estado carbonatado, por lo que es necesaria una atmósfera controlada al momento de su manipulación.



2.3.1 Hidratación o apagado.

Cuando es mezclado el óxido de calcio y el agua, reaccionan juntos de forma altamente exotérmica para formar el hidróxido de calcio, balanceando la **ecuación** ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia., tenemos:



Con esto se deduce que 56 unidades de CaO + 18 unidades de H₂O darán como resultado 74 unidades de Ca(OH)₂; dicho de otra manera el hidróxido de calcio contiene 75.7% de CaO y 24.3% de agua. El proceso de adición de agua al óxido de calcio para producir hidróxido de calcio se conoce como hidratación de la cal viva.

Existen dos tipos de procesos para la hidratación del CaO. Se conoce como *hidratación seca* cuando se realiza con la cantidad justa de agua, donde se tiene como resultado un polvo seco. Cuando se usa exceso de agua en la hidratación el proceso se conoce como *apagado* y como resultado de la hidratación tiene la forma de una lechada (masilla), normalmente se realiza con una gran cantidad de agua, variando desde 2½ a 6 partes de agua por una de CaO (Hassibi, 1999).

Existen factores que afectan la eficiencia del *apagado*, uno de ellos y más importante es el área superficial específica de las partículas del hidróxido de calcio, típicamente este rango se encuentra entre 8000 y 58000 cm²/gr (Hassibi, 1999); a mayor tamaño del área superficial específica de hidratación, proporcionará una mayor superficie para la reacción, generando una mayor eficiencia de reacción y un menor consumo de CaO (Lewis & Boynton, 1999). A continuación se describen los factores que afectan la eficiencia del *apagado*:

Tipo de caliza utilizada. Los yacimientos de CaCO₃ no son puros, ya que contienen otros elementos tales como magnesio, aluminio, silicio, por mencionar algunos y los fabricantes de CaO no tienen control sobre las impurezas incorporadas en la caliza; estos elementos afectan la calidad del hidrato (Molina-Rojas 1999, Okonkwo & Adefila 2013, Hassibi & Singh 2014).

Proceso de calcinación para producir CaO. La temperatura correcta al igual que el tiempo de calcinación del CaO, tienen una gran influencia sobre la calidad del Ca(OH)₂, ya que si se llega a producir CaO cristalizado, conocido como *Hard Burned Lime*, formará una capa impermeable alrededor de la partícula de CaO dificultando la penetración del agua para iniciar el proceso de *apagado* (Okonkwo & Adefila, 2013).

Existen varios parámetros que afectan la morfología y microestructura de las partículas de Ca(OH)₂, como son:

Temperatura de apagado. Este parámetro afecta el tamaño de la partícula y la superficie específica de las partículas hidratadas. En algunas instancias cuando el apagado se efectúa a altas temperaturas, alrededor del punto de ebullición del agua, pueden desarrollarse *puntos calientes* dentro de la suspensión de hidróxido cálcico en agua, lo que genera que las partículas hidratadas se cristalicen y aglomeren formando partículas grandes y planas con reducida área superficial. Por otro lado el uso de agua fría genera una condición denominada “sumergido” donde las partículas son muy gruesas y no son muy reactivas. (Hassibi y Singh, 2014).

Relación Agua/CaO. Ésta relación afecta el área superficial de los cristales formados, ya que las investigaciones han demostrado que el exceso de agua en el *apagado*, tendrá como resultado un mayor tamaño de las partículas de hidratos (Hassibi, 2007).

Velocidad de agitación durante la hidratación. La velocidad de agitación durante el proceso de *apagado* tiene impacto en el producto final, ya que una velocidad de agitación lenta da como resultado temperaturas heterogéneas resultando en partículas frías y calientes. Las partículas calientes resultan del *apagado* a temperaturas superiores de 100 °C, apagar a estas temperaturas da como resultado cristales hexagonales de gran tamaño y mientras que las partículas frías no se alcanzarán a hidratar (Hassibi y Singh, 2014).

Tiempo de Apagado. Para concluir el proceso de *apagado* se necesita un tiempo determinado de hidratación, y éste varía de un tipo de cal a otra. Una cal de alta reactividad se hidrata completamente en períodos de 2 a 3 minutos, mientras que una cal de reactividad media se hidrata entre 5 y 10 minutos, y una cal de baja reactividad hidrata en 15 o 30 minutos (Hassibi y Singh, 2014).

Apagado aéreo. El apagado aéreo se genera por la hidratación del CaO con la humedad del aire a temperatura ambiente. Las partículas finas son más propensas al apagado aéreo y esto se debe a su gran superficie específica (Hassibi, 1999). El apagado aéreo no solo produce partículas extremadamente grandes de hidróxido calcio, sino que también carbonatarán debido a la absorción de CO₂ de la atmósfera.

Ya que las calizas son rocas sedimentarias que contienen por lo menos 50 % de minerales de calcita y dolomita (CaMg(CO₃)₂), su explotación tiene un impacto significativo en el medio ambiente ya que cambia las propiedades fisicoquímicas de mantos acuíferos cercanos, el suelo es compactado por la maquinaria utilizada, altera la geomorfología y topografía, así como la contaminación por gases y polvo ya sea del uso de los explosivos o por la trituración de la caliza (Hernández-Jatib et al., 2013) por lo que es de gran interés el disminuir el impacto ecológico por la explotación de la caliza.

2.4 USOS Y APROVECHAMIENTO DE LA BIOMASA DE AGAVE

Existen alrededor de 300 especies de agave en el mundo, de las cuales México posee cerca de 200 de estas especies (CONACyT et al. 2017), entre ellas se encuentra el *Agave tequilana* que se puede encontrar principalmente en los estados Jalisco, Michoacán, Nayarit, Guanajuato, Tamaulipas.

Tabla I. Porcentaje en peso seco para la composición del agave (Pérez-Pimienta et al. 2017).

Composición	%	%
	Hoja	Bagazo
Celulosa	34 – 55	26 – 46
Hemicelulosa	9 – 15	15 – 23
Lignina	12 – 16	13 – 20
Ceniza	6 – 7	4 – 6

El agave en México tiene distintos usos tradicionales, ya sea en la elaboración de alimentos, tejidos, uso ornamental o forraje; las hojas pueden quedarse en el lugar de la cosecha, sirviendo como abono a la tierra. Pero gracias a su composición (**Tabla I**), el agave puede ser transformado para su aprovechamiento con la obtención de celulosa e hidrogeles (Ponce-Reyes et al. 2014, Chávez-Guerrero et al. 2017), fabricación de papel (Parras-Negrete et al. 2010) o la obtención de combustible y bioetanol (Yan et al. 2011, Caspeta et al. 2014); lo que en un futuro generará subproductos que deberán ser manejados apropiadamente.

Sin embargo, el agave es mayormente conocido por la preparación de diversas bebidas alcohólicas, entre ellas se encuentra el tequila. Para el 2016, la exportación de tequila fue de 197.9 millones de litros y se estima que, para producir un litro de tequila, se requiere alrededor de 7 u 8 kg de agave según el Consejo Regulador del tequila (CRT. 2017). Una cabeza de agave llega a pesar alrededor de 48.9 kg (Montañez-Soto et al. 2011), y se sabe que hasta un 40 % de este peso (Martínez-Gutiérrez et al. 2013) se convertirá en bagazo de agave. Si para el 2016 se emplearon 941,800 toneladas de agave en la producción de

tequila (CRT. 2017) se puede estimar que se generaron alrededor de 376,720 toneladas de bagazo.

Tabla II. Composición química de la ceniza proveniente del bagazo de *A. Salmiana* (Heredia-Solís et al. 2004).

MACRONUTRIENTES	
Nitrógeno Total	0.54%
Fosforo	0.03%
Potasio	0.43%
Calcio	3.46%
Magnesio	0.12%
Azufre	0.21%
MICRONUTRIENTES	
Hierro	79.1 ppm
Zinc	38.5 ppm
Manganeso	8.16 ppm
Cobre	1.89 ppm

Generalmente para la industria tequilera el manejo del bagazo se basa en dejarlo secando al sol, seguido de su incineración para así reducir su volumen, permitiendo la recuperación de energía. Se estima que alrededor de un 14 % de la energía es generada a través de la quema directa de biomasa (WEC 2016), no obstante esto llega a producir grandes cantidades de ceniza. La combustión genera dos tipos de ceniza, ceniza volante que es la fracción más fina de ceniza, arrastradas por los gases de combustión; y la ceniza de fondo que comprende la fracción gruesa de ceniza, está constituyéndose entre el 60 y 90 % del total de la ceniza producida (Carrasco et al. 2014).

En la actualidad ya han sido investigadas las posibles aplicaciones de la ceniza de biomasa incinerada gracias a sus características químicas, pero según Vassilev et al. (2015) dichas propiedades variaran dependiendo del tipo de biomasa quemada, método de combustión utilizado, así como el tipo de ceniza a analizar (volante o de fondo). Usualmente la ceniza proveniente de la quema del bagazo es utilizada para la fertilización

de tierras por todos los minerales que alberga (**Tabla II**), no obstante algunas investigaciones han demostrado que puede ser utilizada como sea como regulador de pH (Novais et al. 2016), aditivo en el cemento (González-López et al. 2015b), producción de bloques de hormigón (Rosales et al. 2017) o la purificación de biogás (Fernández-Delgado et al. 2018).

En este trabajo se propone la preparación de NP-Ca(OH)₂ utilizando rutas de síntesis verdes a partir de la ceniza de bagazo de Agave. Posteriormente llevar a cabo la modificación de fibras de algodón con NP-Ca(OH)₂, así como como la obtención del CaCO₃ a través de una manera sustentable.

3 HIPÓTESIS

El uso de ceniza de Agave como fuente de óxido de calcio contribuirá al desarrollo de rutas sustentables de obtención de NP-Ca(OH)₂. La síntesis controlada de NP-Ca(OH)₂ es posible mediante la optimización de la hidratación del CaO en diferentes medios y la construcción de nanocompositos con fibras de algodón se llevará a cabo de manera sustentable.

4 OBJETIVOS

El diseño de nuevas tecnologías para el tratamiento de heridas comprometidas no está exento de la rama de la nanotecnología y aprovechando desechos de la industria tequilera genera un alto valor agregado. El objetivo general de esta tesis es:

Diseñar y construir un apósito basado en nanopartículas de hidróxido de calcio obtenidas a partir de la biomasa residual.

Con el fin de lograr dicho objetivo general, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

1. Estudiar la síntesis de Ca(OH)_2 para lograr un control en el tamaño de cristales utilizando rutas amigables con el ambiente.
2. Estudiar las características micro estructurales y morfológicas del Ca(OH)_2 .
3. Estudiar la modificación de fibras de algodón con nanopartículas de Ca(OH)_2 controlando la adhesión y concentración de las nanopartículas. .

5 PARTE EXPERIMENTAL

El método experimental consistió en la obtención de CaCO_3 y posteriormente la transformación de éste en Ca(OH)_2 utilizando técnicas distintas para la obtención de nanopartículas, posteriormente se evaluaron los mejores resultados para la fabricación de los apósitos bactericidas.

5.1 OBTENCIÓN DE CaCO_3 A PARTIR DEL BAGAZO DE MAGUEY

5.1.1 Materiales

El bagazo de *Agave tequilana* se obtuvo de una tequilera ubicada en Tamaulipas. Se empleó agua destilada durante todos los procedimientos y cajas Petri de plástico.

5.1.2 Métodos

Para la obtención de la ceniza, el bagazo de agave fue calcinado a 800°C dentro de una mufla marca Felisa modelo FE-340. Posteriormente durante un baño ultrasónico se agregaron 0.15 gr de la ceniza resultante a 50 ml de agua destilada con un pH inicial de 5.5. Al finalizar, la solución obtenida alcanzó un pH de 12.2 con una consistencia blanquecina que fue depositada en cajas Petri.

Al cabo de 24 horas una película es formada en la interface agua/aire, la cual es retirada de las cajas Petri y secada en un horno a 40°C durante 2 horas (**Figura 3**). Posteriormente dichas película se caracterizó para evaluar la morfología y composición.



Figura 3 Diagrama esquemático de la metodología propuesta

5.2 PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Para la preparación de las nanopartículas se consideraron dos metodologías, utilizando un baño ultrasónico, y por otro lado utilizando una atmosfera de argón, con el fin de evaluar si la metodología empleada influía las caracterizas tales como morfología y tamaño, así como determinar si una atmosfera controlada evitaría la carbonatación de nanopartículas.

5.2.1 Materiales

CaCO_3 sintetizado con bagazo de agave y agua destilada.

5.2.2 Métodos

El CaCO_3 fue calcinado a 900 °C para la obtención de CaO, posteriormente durante un baño ultrasónico se preparó una serie de experimentos que se describen en la **Tabla III**.

Tabla III. Concentraciones para experimentación

CaO (gr)	H ₂ O (ml)	Seudónimo
0.05	100	CA05
0.20	20	CA2020
0.20	100	CA20

5.2.2.1 Obtención de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de ultrasonido.

Durante un baño ultrasónico se suspendió un matraz con 100 ml de agua destilada en donde se incorporó poco a poco el CaO. La función del baño ultrasónico era promover la dispersión de las partículas por todo el líquido.

5.2.2.2 Obtención de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en atmosfera de Argón

Se preparó un matraz con 100 ml de agua destilada, el cual fue burbujeado con argón al mismo tiempo que le fue goteada la suspensión previamente preparada a una velocidad de 120 gotas/minuto, cabe mencionar que la punta de la pipeta que burbujeaba argón estuvo dentro del líquido para promover una distribución uniforme de la dispersión.

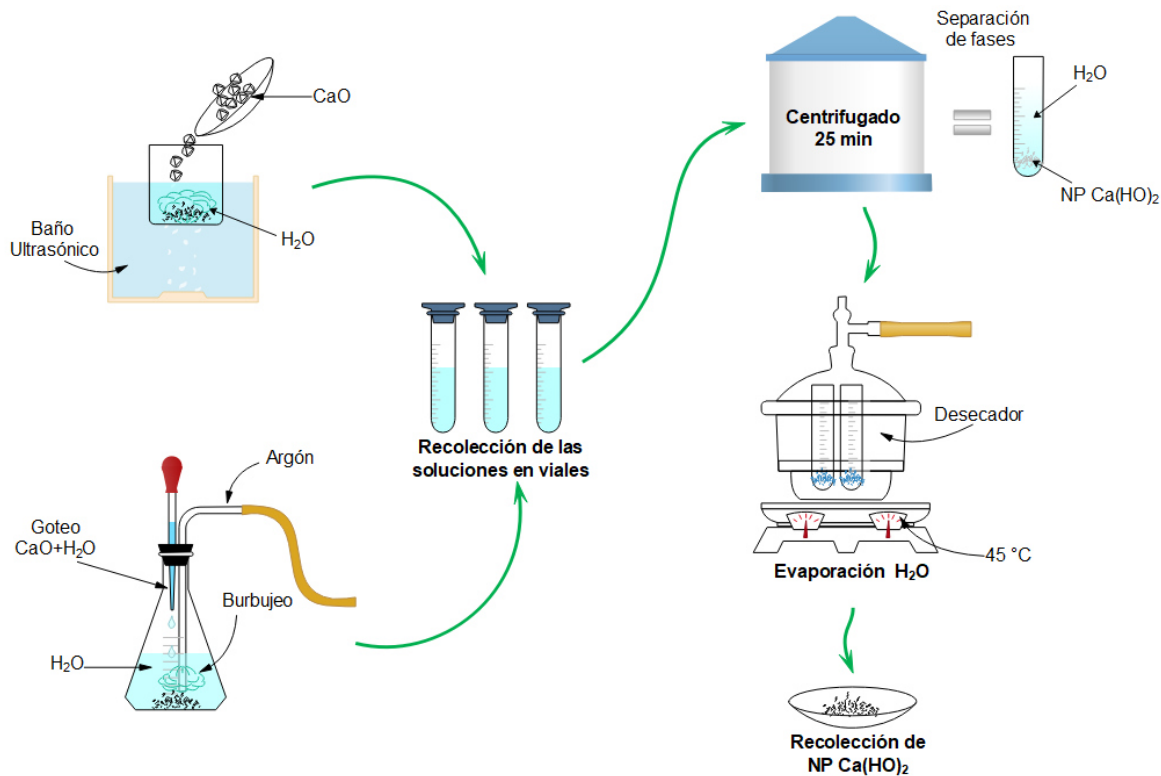


Figura 4. Metodología para la obtención de NP- $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Al finalizar cada metodología, las soluciones resultantes se distribuyeron en viales, los cuales se colocaron en una centrifugadora *Allegra X-22R* durante 25 minutos a 9,000 RPM con una temperatura de 22 °C para separar las fases líquido-sólido. Al cabo de los 25 minutos los viales fueron retirados de la centrifuga y se extrajo el excedente de agua, posteriormente se colocaron dentro de un desecador a una temperatura de 45 °C para evaporar el líquido restante, impidiendo que el agua continuara reaccionando con las partículas al mismo tiempo que se evitaba la carbonatación. El completo secado de las muestras fue alrededor de 48 h.

5.3 CRECIMIENTO DE CRISTALES $\text{Ca}(\text{OH})_2$ SOBRE FIBRAS DE ALGODÓN

Para introducir más grupos polares en la superficie de fibras de algodón (gasas) y ayudar al crecimiento de cristales de hidróxido de calcio sobre ellas, las gasas se modificaron lavándolas con ácido cítrico. Por otro lado también se utilizaron gasas sin modificar con el fin de evaluar si la introducción de grupos polares ayudaría a la fijación y crecimiento de los cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o de lo contrario si solo es necesaria una ruta definida para su crecimiento.

5.3.1 Modificación de las fibras de algodón

Las fibras de algodón fueron lavadas con una solución de ácido cítrico/agua a una relación de 1:250 durante 1 h a 60 °C, luego se extrajeron y se lavaron extensivamente con agua destilada, posteriormente se secan a 45 °C. Las telas de algodón obtenidas modificadas con ácido cítrico se denominaron FAC, mientras que las fibras sin modificar se nombraron FSM.

5.3.2 Crecimiento de cristales

Para estudiar el efecto del crecimiento, las gasas se colocaron en un matraz con 100 ml de agua mientras se burbujeaba argón, posteriormente se goteó la solución CA05 a razón de 120 gotas/minuto. Al finalizar las gasas fueron llevadas a un desecador para evitar la carbonatación con el CO_2 del ambiente, al mismo tiempo se secaban a una temperatura de 60 °C.

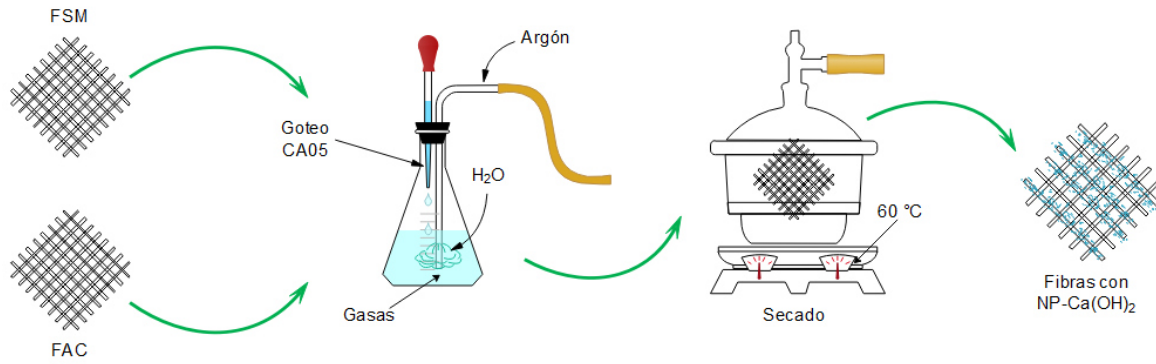


Figura 5. Metodología para el crecimiento de cristales de Ca(OH)_2 sobre fibras de algodón.

5.4 CARACTERIZACIÓN

Para la nanotecnología existen una serie de técnicas para la caracterización de materiales, espectroscopia y microscopía, gracias a ellas podemos darnos un panorama más amplio de cómo es su estructura, composición y morfología.

La espectroscopia estudia las interacciones entre la radiación y la materia con respecto a la longitud de onda (λ). En un comienzo se hacía referencia al uso de la luz visible dispersada según su longitud de onda, posteriormente éste concepto se amplió considerablemente para comprender cualquier medida en función de la longitud de onda o de la frecuencia. Por tanto la espectroscopia puede referirse a la interacción con partículas de radiación o a la respuesta a un campo de frecuencia variante (ν). Más tarde la definición fue ampliada agregando a la energía (E) como una variable al establecer la relación $E=h\nu$ para los fotones.

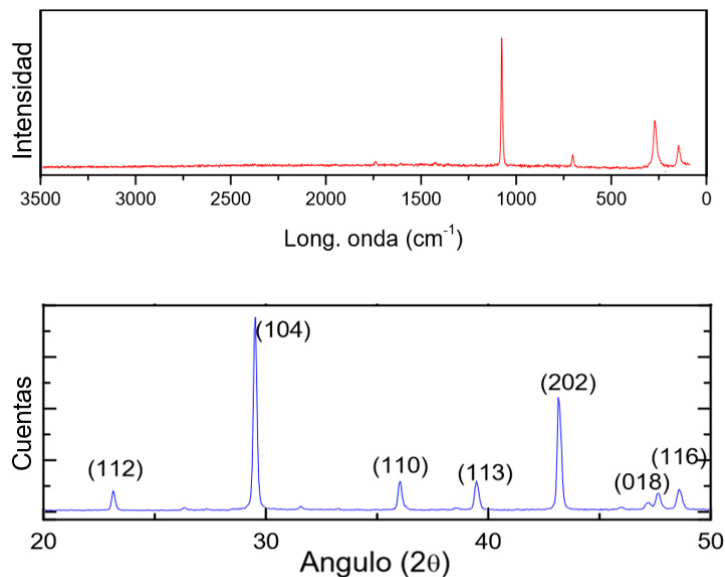


Figura 6. Ejemplo de espectro Raman (arriba) y DRX (abajo) para carbonato de calcio.

La espectroscopia es una herramienta analítica y es ampliamente utilizada en el ámbito científico y existen diferentes herramientas para medir estas interacciones como espectroscopios, espectrómetros y espectrofotómetros. Estas herramientas generan un espectro, un gráfico (**Figura 6**) de la respuesta obtenida en función de la longitud de onda, más comúnmente con la frecuencia, que posee información sobre la composición química de la muestra analizada.

Con una definición muy burda, podemos señalar que el microscopio es un instrumento capaz de aumentar objetos demasiado pequeños, incapaces de ser percibidos a simple vista, produciendo una imagen en la que el objeto parece más grande y haciendo posible poder observarlos. Es imposible observar un objeto con dimensiones de algunos cuantos nanómetros con un microscopio óptico estándar ya que su resolución no es lo suficientemente grande, por lo que existen los microscopios electrónicos para solucionar esta problemática. En un microscopio óptico, la luz visible pasa a través de la muestra y se curva por medio de un sistema de lentes permitiendo observar una imagen ampliada, mientras que un microscopio electrónico se utiliza un haz de electrones para generar la imagen de la muestra. Ya que los electrones tienen una longitud de onda variable, mucho más corta que la luz visible, lo que hace que los microscopios electrónicos puedan obtener

de mayor resolución que los microscopios ópticos convencional. Una desventaja de estos instrumentos es que las muestras deben ser preparadas antes de ser analizadas y ya que deben ser sometidas en una cámara de vacío no es posible observar células vivas, además de ser un equipo costoso.

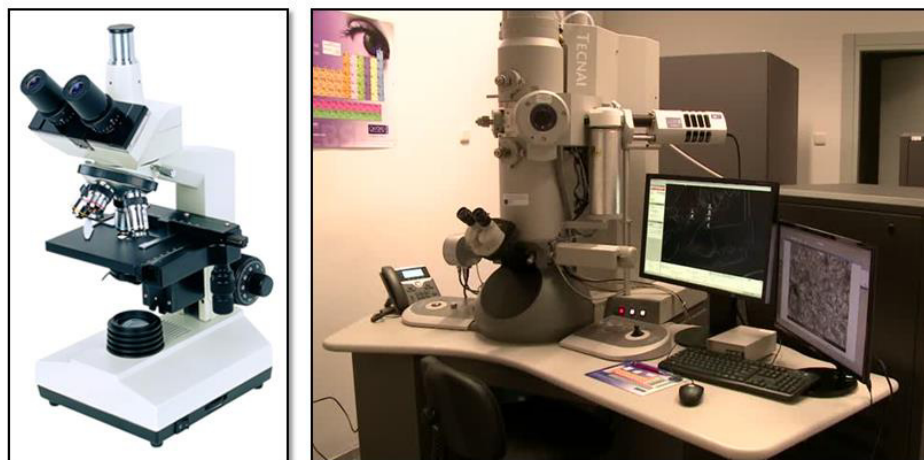


Figura 7. Microscopio óptico (izquierda) y microscopio electrónico de trasmisión (derecha)

El mecanismo de crecimiento del CaCO_3 y las NP-Ca(OH)_2 se estudió mediante MEB, mientras que su microestructura fue estudiada por espectroscopia Raman y DRX. Un cálculo para determinar el rendimiento del proceso también fue estudiado. A continuación se describen las técnicas y el equipo utilizado para este trabajo.

5.4.1 Difracción de rayos X

La espectrometría de rayos X es un conjunto de técnicas espectroscópicas que determinan la estructura electrónica de la materia mediante la excitación por rayos X. Para el estudio cristalográfico la difracción de rayos X es de gran utilidad, ya que éste puede determinar la forma, simetría y dimensión de una celda unitaria al igual que las posiciones atómicas del material.

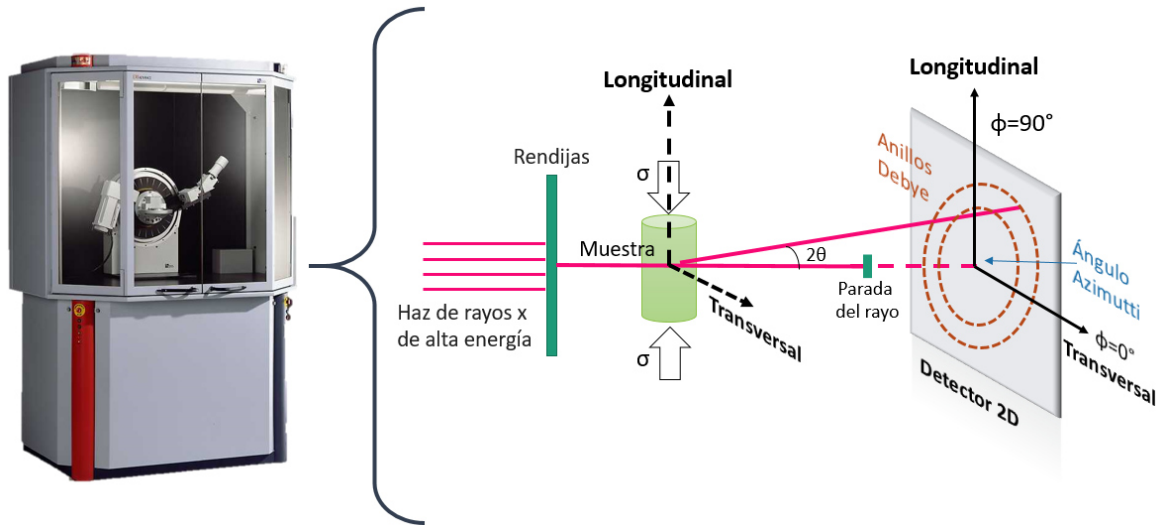


Figura 8. Izquierda difractometro Advance Bruker poder y derecha esquema DXR.

Fuente: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-in-situ-HE-XRD-measurements_fig2_315589023

Al igual que la espectroscopia óptica, los rayos X se basan en la medida de la emisión, absorción, difusión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Cuando los rayos X atraviesan un material, una línea eléctrica de la radiación interactúa con los electrones de los átomos del material para causar una difusión. Al difundir los rayos X por un cristal ordenado, se generan interferencias constructivas y destructivas entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Como resultado se obtiene la difracción (Skoog et al., 2007). Al finalizar el análisis se generará un gráfico como resultado del proceso.

Con los patrones de DRX se puede realizar un cálculo para la obtención del tamaño de grano en materiales cristalinos; una estructura cristalina es un sólido cuyos átomos, iones o moléculas, están ordenadas en arreglos bien definidos. Estos solidos suelen tener superficies planas o caras en forma de ángulos definidos unos con otros; los cálculos utilizan la ecuación de Debye-Scherrer, la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, conforme a:

$$\tau = \frac{K\lambda}{B \cos(\theta_B)}$$

Las películas de CaCO_3 y NP-Ca(OH)_2 fue caracterizada por difracción de rayos X en un difractómetro D8 Advance Bruker powder. Los patrones de difracción fueron recolectados usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) en un rango de $2\theta = 10 - 50^\circ$.

5.4.2 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de dispersión de energía (MEB-EDS)

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es un microscopio capaz de producir una imagen de la superficie de una muestra, es decir una imagen topográfica. Al tener un haz de electrones, un generador de barrido provoca que este haz recorra un área de la muestra y que otro haz recorra la pantalla de tubos catódicos simultáneamente. Dando lugar a una correspondencia entre el haz incidente sobre la muestra y otro que representa la pantalla. Al ser bombardeada por el haz de electrones, la muestra produce a su vez otros electrones los cuales serán captados por un detector (Fuentes & Reyes, 2002).

Un relieve de la muestra llega a generar más electrones que un poro, lo cual se traduce en una señal intensa, es decir, al obtener una imagen de MEB será más brillante en una saliente y más oscura en una cavidad. Cabe mencionar que las muestras deben de ser conductoras de lo contrario no podrán producir imágenes y también éstas pueden ser dañadas por la intensidad del haz de electrones. Para muestras no conductoras es necesario un recubrimiento de oro o plata para poder generar una imagen.

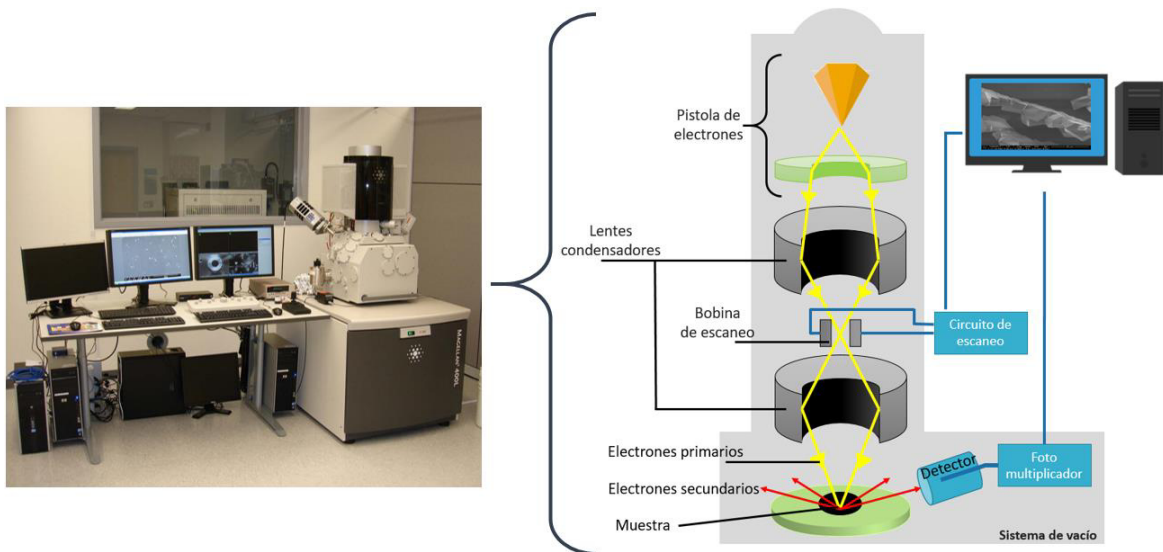


Figura 9. SEM FEI NOVA NANOSEM 200 (izquierda) y esquema MEB (derecha)

Las muestras fueron observadas en un FEI NOVA NANOSEM 200 donde se determinó la morfología de las muestras utilizando un voltaje de 15.0 kV a 5 mm de la superficie de misma, las cuales fueron secadas y posteriormente adheridas con cinta de grafito en la parte superior de un soporte de aluminio.

5.4.3 Espectroscopia Raman

La dispersión Raman nace a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En esta dispersión, la energía de la luz incidente no es capaz de excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía, dando como resultado el cambio del estado vibracional de la molécula (Rothschild, 1976). Dicho de otra manera el efecto Raman describe que bajo ciertas circunstancias la luz, ya sea visible y/o ultravioleta, es absorbida y después reemitida a una menor frecuencia que la incidente. Tal descubrimiento fue hecho por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en 1928, quien fue galardonado con el Premio Nobel de Física en 1931 por su descubrimiento y por el estudio sistemático de este fenómeno (The Nobel Foundation, 1930).

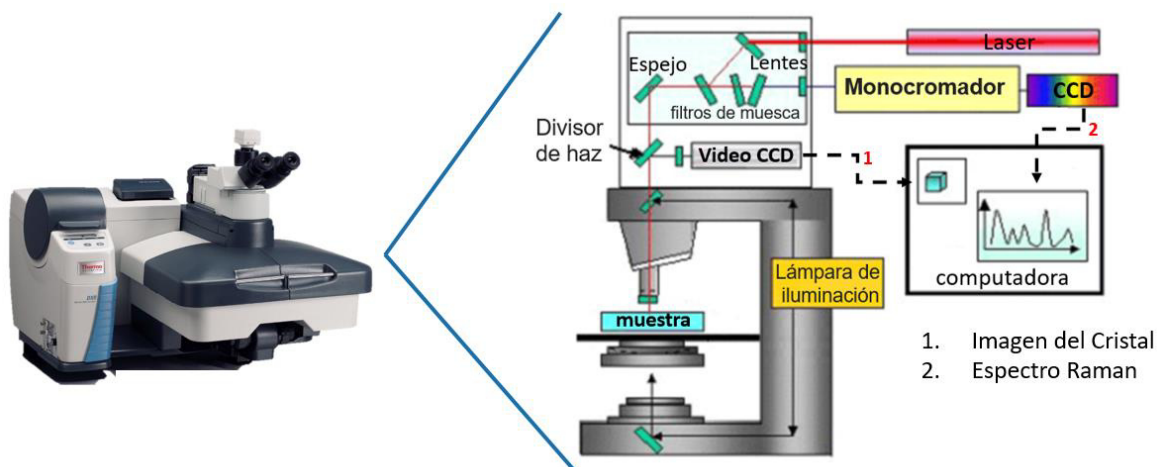


Figura 10. Izquierda microscopio Raman Thermo Scientific DXR y derecha esquema del microscopio Raman.

Fuente: <https://case.edu/med/biochemistry/faculty/carey.html>

Los instrumentos Raman por transformada de Fourier (FT-R) son capaces de medir la luz absorbida o emitida por una muestra; los datos recabados son utilizados para generar una imagen (espectro Raman) que muestran la ubicación y la cantidad de distintos componentes, es decir provee información valiosa acerca de la composición química del material estudiado.

Un microscopio Raman (**Figura 10**) consta de un microscopio óptico estándar con un láser de excitación, un monocromador y un detector sensible, ya sea un dispositivo de carga acoplada (CCD) o un tubo fotomultiplicador. Este tipo de espectroscopia es adecuada para el análisis de minerales, polímeros, cerámicos, células y proteínas. Los espectros de Raman se recolectaron a temperatura ambiente usando un microscopio Raman Thermo Scientific DXR con excitación láser de 532 nm. Las muestras se depositaron en portaobjetos de vidrio previamente secados. Los datos espectrales se acumularon hasta 30 veces con un tiempo de exposición al láser de 30 s.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 OBTENCIÓN DE CaCO_3 A PARTIR DEL BAGAZO DE AGAVE

La explotación de la caliza conlleva a la contaminación ambiental, por ello, algunos investigadores han centrado su interés en la obtención de CaCO_3 a partir de otros entornos de la naturaleza como la cascara de huevo (Ketta & Tůmová, 2016), moluscos (Buasri et al., 2013), corales y conchas marinas (Hamester et al., 2012). Para este trabajo se propone la transformación de la biomasa desechada por la industria tequilera en CaCO_3 debido a que presenta alto contenido minerales.

Además de utilizar la luz para completar su ciclo de vida, el agave necesita de varios elementos químicos para su metabolismo, crecimiento y desarrollo (**Tabla IV**) (Marschner, 1995). El mecanismo de absorción del agave consiste en solubilizar los elementos del suelo en agua para poder absorberlos mediante la raíz; dentro de la planta se incorporaran a procesos metabólicos en la raíz o se movilizaran a la parte superior formando compuestos orgánicos, proteínas y grasas (Zúñiga-Estrada, 2013). Uno de estos compuestos es el oxalato cálcico (Sutherland & Sprent, 1987), que al ser calcinado alrededor de 800°C será convertido en óxido de calcio (CaO), y al reaccionar con el CO_2 **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** carbonatará.

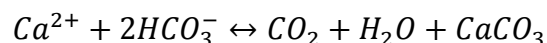
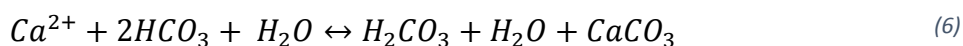


Figura 11. Inicio de crecimiento de cristales de CaCO_3 .

Tabla IV. Elementos minerales requeridos por las plantas verdes (Marschner, 1995).

	Elemento	Fuente	Forma asimilable	Función
Macronutrientes	Nitrógeno	Suelo Aire	NO_3^- NH_4^*	Síntesis de clorofila, proteínas, ácidos nucleicos, coenzimas.
	Fósforo	Suelo	HPO_4^{2-} H_2PO_4^-	Formación y transportador de energía ATP, ácidos nucleicos, coenzimas.
	Potasio	Suelo	K^+	Regulación hídrica, apertura estomática, glicólisis.
	Calcio	Suelo	Ca^{2+}	Estructura y permeabilidad de la membrana, constituye la lámina media.
	Magnesio	Suelo	Mg^{2+}	Asimilación del CO_2 , parte principal de la molécula de clorofila.
	Azufre	Suelo	SO_4^{2-}	Síntesis de proteínas y función estructural.
Micronutrientes	Hierro	Suelo	Fe^{2+} Fe^{3+}	Transporte de electrones, síntesis de clorofila.
	Manganeso	Suelo	Mn^{2+}	Óxido-reducción en el transporte de electrones (fotosíntesis).
	Zinc	Suelo	Zn^{2+} Zn(OH)_2	Metabolismo de auxinas y síntesis del nucleótido.
	Cobre	Suelo	Cu^+ , Cu^{2+}	Activador enzimático; síntesis de lignina, melanina e hidratos de carbono.
	Boro	Suelo	H_3BO_3^-	Síntesis del nucleótido, traslocación y asimilación de carbohidratos.
	Cloro	Suelo	Cl^-	Mantiene la neutralidad eléctrica y la turgencia.

De una manera más específica, al encontrarse el CO₂ de la atmosfera disuelto en el agua se originará el ácido carbónico (H₂CO₃) (Al Omari et al. 2016) y a través de una serie de reacciones de equilibrio se obtendrá un bicarbonato (2HCO₃). Gracias a la interacción entre aniones de HCO₃⁻ y cationes de Ca²⁺ dan origen a una película de CaCO₃ suspendida en la superficie del agua.



Como se mencionó anteriormente el pH del agua utilizada aumentó de 5 a 12.5, según lo establecido por *Hutchinson (1957)* durante el proceso de alcalinidad es consumido el CO₂ desplazándose el equilibrio descrito en la **ecuación** *¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.*(6).

Éste aumento se debe a que al bajar la concentración de CO₂ libre ocasionará una disminución en la concentración de iones hidrogeno (H⁺) y por ende un pH alcalino. Dicho de otra manera, la solución libera iones hidroxilo (OH⁻); éste el responsable del comportamiento básico de los hidróxidos minerales ya que el grupo OH⁻ tiene la capacidad de aceptar los iones hidrogeno (**Tabla V**).

Tabla V. Proporción de dióxido de carbono, bicarbonato y iones de carbonato en agua, a diferentes valores de pH (Hutchinson, 1957).

pH	CO ₂	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
4	0.996	0.004	1.25 x 10 ⁻⁹
5	0.962	0.038	1.20 x 10 ⁻⁷
6	0.725	0.275	9.1 x 10 ⁻⁵
7	0.208	0.792	2.6 x 10 ⁻⁴
8	0.025	0.972	3.2 x 10 ⁻³
9	0.003	0.966	0.031
10	0.000	0.757	0.243

Debido a la tensión superficial del agua, la película de CaCO_3 queda suspendida en la superficie lo que facilita la nucleación y posterior organización de los iones y en la misma **Figura 11**. A partir de esta interacción, podrá sintetizarse fácilmente una película de CaCO_3 controlada morfológicamente en condiciones atmosféricas. La recolección de la película se realizó mecánicamente, por medio de una placa de plástico, al hacer contacto la placa de plástico con la película se adhiere electrostáticamente (**Figura 12**). Cabe mencionar que si no es adherida en su totalidad, la película tiende a precipitar y no es posible recuperarla.

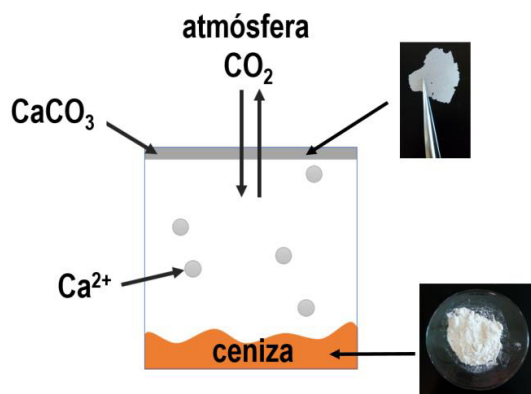


Figura 12. Esquema de deposición del carbonato de calcio.

La **Figura 13** muestra las imágenes MEB de la película de CaCO_3 , en la imagen transversal (**Fig. 13b**) se observa que la película tiene un crecimiento preferencial con dos lados claramente visibles, por uno se encuentra una morfología geométrica de cubos. Esta es una de las morfologías características para los cristales de CaCO_3 . Por el otro lado se observa una superficie plana que confirma que la película resultante de CaCO_3 se formó en la interface con el agua/aire, por la auto-organización entre iones de calcio y el dióxido de carbono (CO_2) disuelto en el agua (6). Según *Kyu-Bock et al. (2011)* la estructura de microcubos se crea utilizando nanopartículas alineadas dando paso a una estructura de una escala mayor, como se ve en la **Figura 13c** donde la superficie se ve plana, pero viendo a detalle, se apreciará cierta rugosidad.

Pese a que el CaCO_3 llega a tener tres formas con misma composición química, vaterita aragonita y calcita, se logran diferenciar por su forma cristalina. La calcita posee una forma trigonal de CaCO_3 y llega a ser la más estable de ésta por lo que lo hace la forma

más abundante del CaCO_3 . Por otra parte la aragonita posee una forma ortorrómbica, a menudo sus cristales forman agregados pseudo-hexagonal y llega a ser menos estable que la calcita pero llega a transformarse en ella si se aporta algo de energía de activación. Mientras que la vaterita posee una forma hexagonal, en condiciones normales es metaestable, es decir, cuando llega a alguno de sus estados de equilibrio solo lo conserva por un breve periodo, por ello es la forma menos abundante de las tres variantes cristalinas, normalmente se produce a partir de disoluciones muy concentradas o sobresaturadas y se llega a transformarse fácilmente en alguna de las otras variantes de CaCO_3 al someterse a altas temperaturas (Bieger, 2015).

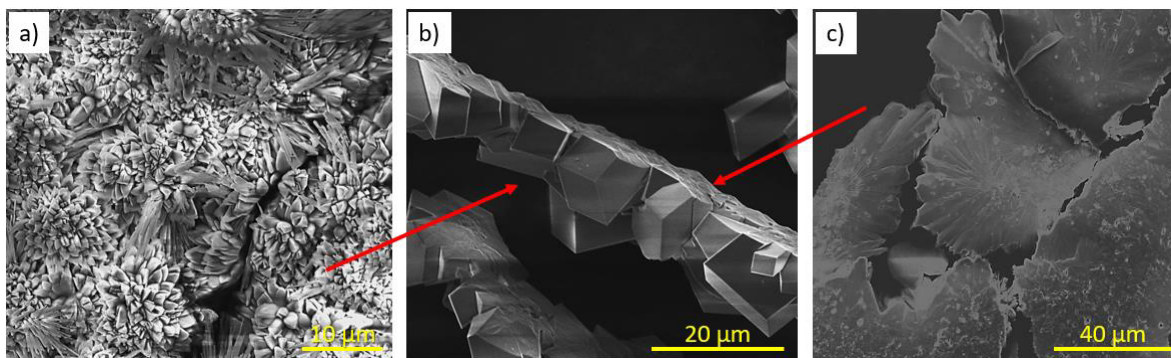


Figura 13. Imágenes MEB de a) la interface agua-película, b) corte transversal de película obtenida y c) interface película-aire.

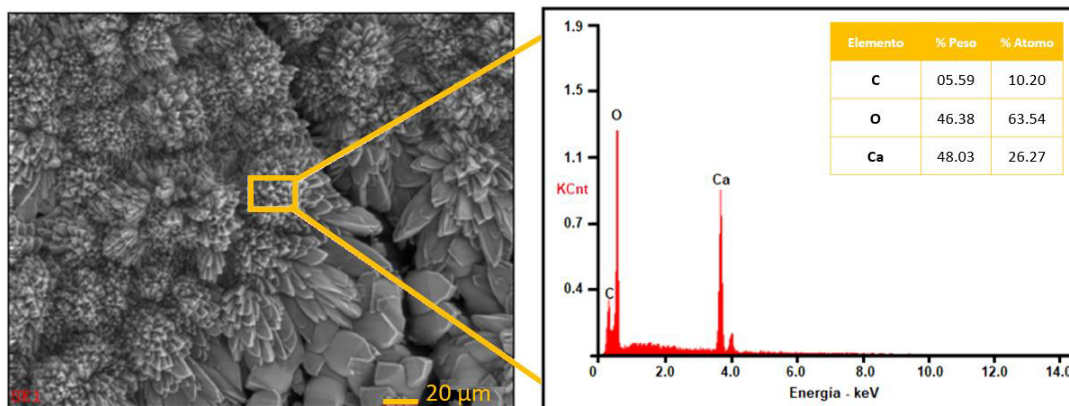


Figura 14. Imagen de MEB de la superficie de la película en la interface película-agua y el espectro de EDS del área seleccionada.

El análisis EDS se muestra en la **Figura 14**, en la imagen MEB se aprecia una estructura tipo espiga, esta morfología caracteriza a la estructura vaterita. *Lee et al. (2016)* sugiere que la vaterita está presente durante los minutos iniciales del tiempo de la reacción, pero la calcita se presenta a medida que aumenta el tiempo de la misma. El espectro EDS revela

solo la presencia del carbono, oxígeno y calcio, mostrando la pureza de la película formada, dejando fuera otros elementos presentes originalmente en la ceniza.

Se ha informado que las técnicas de espectroscopia vibratoria, como lo es la espectroscopia Raman, son altamente efectivas para distinguir las distintas formas de CaCO_3 (calcita, vaterita y aragonita) (Behrens et al, 1995, Anderson, 1996), ya que en la calcita existen tres modos de vibración Raman activos: ν_1 (1085 cm^{-1}), ν_3 (1450 cm^{-1}) y ν_4 (712 cm^{-1}). Para la aragonita se detectan los modos de vibración ν_1 (1085 cm^{-1}), ν_3 (muy débil) y ν_4 (doble 700 y 704 cm^{-1}). También puede ser observada la vibración ν_2 en $852\text{-}854 \text{ cm}^{-1}$ aunque según *Chakraborty & Mahapatra (1999)* la intensidad suele ser muy débil. Mientras que la vaterita muestra 6 modos de vibración Raman activos, ν_1 dividido en dos en 1074 cm^{-1} y 1090 cm^{-1} , ν_4 también se divide en 740 y 750 cm^{-1} ; ν_2 y ν_3 son muy débiles e indetectables. Las bandas Raman más intensas en la región de vibración reticular aparecen en 280 cm^{-1} para la calcita, 205 cm^{-1} para la aragonita y en 300 cm^{-1} para la vaterita.

Tabla VI. Asignación de las vibraciones para el espectro Raman de CaCO_3 .

Buzgar & Apopei, 2009	Gunasekaran et al., 2006	Película obtenida	Asignación
285	288	285	T(Ca, CO_3)
715	716	716	ν_4 deformación simétrica CO_3
1092	1092	1089	ν_1 estiramiento CO_3 simétrico
1437	1437	1435	ν_3 estiramiento CO_3 asimétrico
1749	1754	1752	$\nu_1 + \nu_4$

Mediante espectroscopia Raman (**Figura 15**) se corrobora la presencia de CaCO_3 , mostrando la banda intensa (ν_1) correspondiente al estiramiento simétrico del grupo CO_3 en

1089 cm^{-1} . El modo ν_3 en 1437 cm^{-1} se atribuye al estiramiento asimétrico, mientras que el modo ν_4 en 716 cm^{-1} es la deformación simétrica. Cabe mencionar que para fines analíticos la señal más fuerte se superpone (1089 cm^{-1}) y no pueden ser utilizadas.

El pico observado en 285 cm^{-1} surge de la vibración externa del grupo CO_3 que implica oscilaciones de traslación del grupo (entre el catión y el grupo aniónico). Mientras que el pico en 1752 cm^{-1} se considera como la combinación de $\nu_1 + \nu_4$ (Gunasekaran et al., 2006).

Las bandas vibratorias observadas en el espectro Raman de la película en comparación con los valores ya documentados se muestran en la **Tabla VI**. Según *Buzgar & Apopei (2009)* el desplazamiento de las posiciones puede atribuirse a los efectos de las impurezas presentes en la muestra.

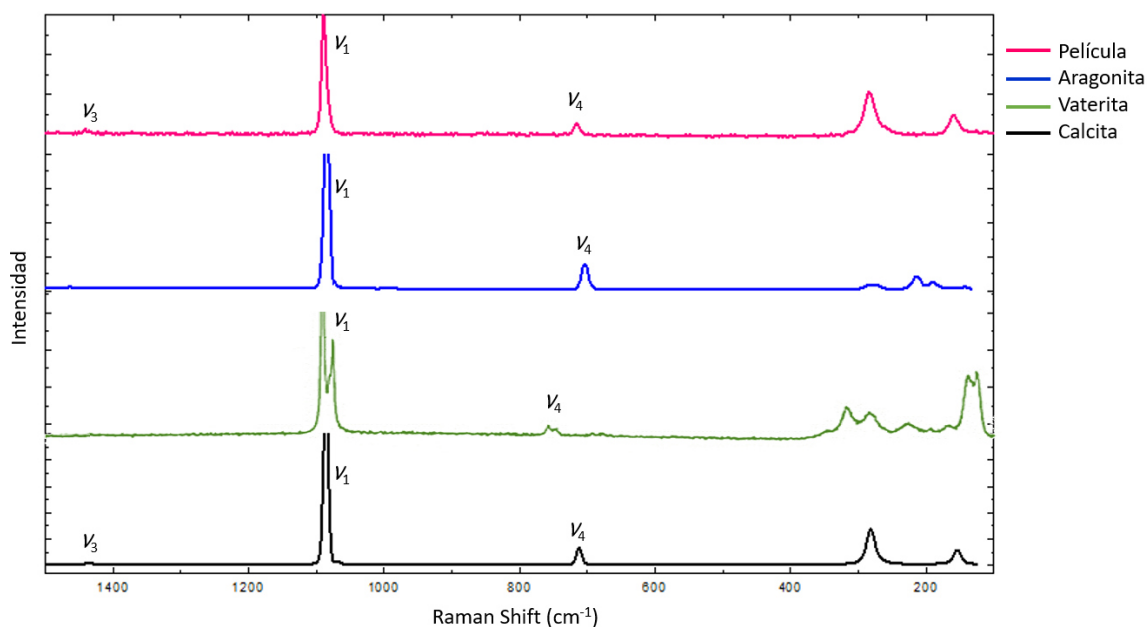


Figura 15. Espectros Raman de las muestras.

La **Figura 16** muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) de la película obtenida en la experimentación con las diferentes formas del CaCO_3 . Los resultados de DRX indican que se obtuvo una estructura cristalina de alta pureza con la fase correspondiente al CaCO_3 exhibiendo el pico más intenso a 29.4° correspondiente con el plano (1 0 4) indicando el crecimiento de cristales de calcita. El patrón DRX muestra el reflejo característico de la calcita romboédrica (PDF Card - 00-005-0586) con el espaciamiento d : 3.85, 3.03, 2.84,

2.49, 2.28, 2.09; correspondiente a hkl: 012, 104, 006, 110, 113, respectivamente. No obstante se observó un pico a 28.45° posiblemente de residuos de silicio.

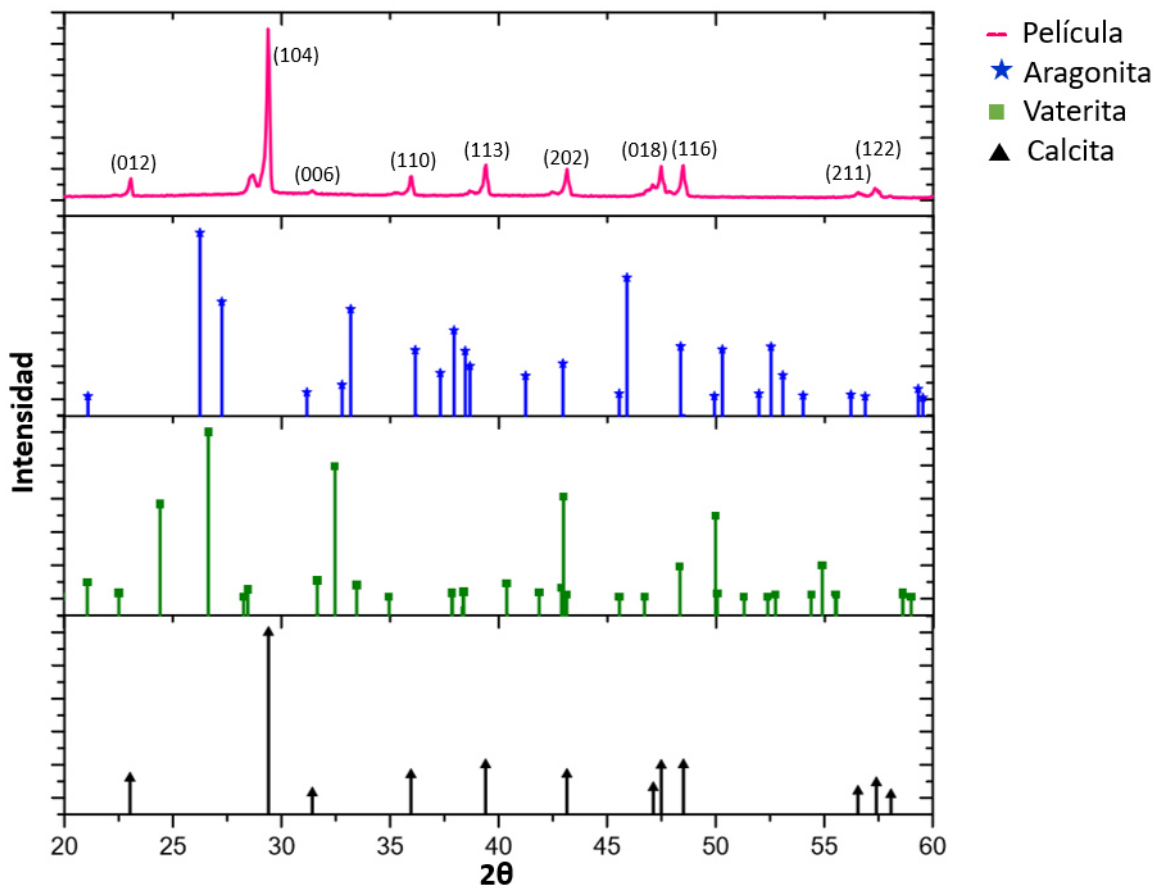


Figura 16. Patrón de difracción de rayos X de las muestras.

Con el fin de evaluar el porcentaje de rendimiento de las reacciones se realizó un análisis tomando la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** como base, se determina ue es necesario 1 mol de Ca(OH)_2 para que reaccione y forme 1 mol de CaCO_3 , posteriormente se considera la ceniza como CaO puro que será hidratado **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, llegando así a la siguiente ecuación:

$$\text{Rend. Teórico} = 0.15 \text{ gr } \text{Ca(OH)}_2 * \frac{100.08 \text{ mol } \text{CaCO}_3}{74.09 \text{ Ca(OH)}_2}$$

Esto da como resultado un rendimiento teórico de 0.2677 gr, cantidad de CaCO₃ que se esperaba recuperar, sin embargo el proceso no está libre de pérdidas y es necesario un ajuste para determinar el porcentaje de rendimiento de la reacción, teniendo:

$$\% = \frac{\text{Rend. Real}}{\text{Rend. Teórico}}$$

Debido a las pérdidas durante la etapa de recuperación y secado, el rendimiento real siempre será menor al rendimiento teórico. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla VII**, donde se observa alrededor de un 50% de porcentaje de rendimiento por experimento.

Tabla VII. % de rendimiento de reacción para la obtención de CaCO₃.

M	Corrida 1		Corrida 2		Corrida 3	
	Rendimiento	%	Rendimiento	%	Rendimiento	%
1	0.0960	47%	0.0909	45%	0.0900	44%
2	0.0986	49%	0.0986	49%	0.0911	45%
3	0.1141	56%	0.0979	48%	0.0954	47%
4	0.1028	51%	0.0998	49%	0.0996	49%
5	0.0878	43%	0.0844	42%	0.0997	49%
6	0.0843	42%	0.1023	50%	0.0960	47%
7	0.1044	52%	0.0976	48%	0.1005	50%
8	0.0968	48%	0.0955	47%	0.0974	48%
9	0.0959	47%	0.0907	45%	0.1216	60%
10	0.1058	52%	0.1214	60%	0.0882	44%

6.1.1 Conclusiones

Se ha demostrado que es posible la obtención de CaCO₃ a partir de biomasa y así poder llegar a reducir la explotación de la piedra caliza, ya que se desechan miles de toneladas de bagazo de agave anualmente. También, se comprobó que es posible formar una película delgada sin el uso de precursores bajo condiciones atmosféricas promoviendo un

auto-ensamblaje, donde iniciando con nanopartículas formadas por la interacción del ion Ca^{2+} y el CO_2 , logran construir estructuras más grandes alineándose entre sí, además de poder recuperar la película de una manera sencilla evitando grandes pérdidas en el proceso con un rendimiento de reacción de hasta un 50 %.

6.2 OBTENCIÓN DE NP- $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Con el fin de evaluar los parámetros que tienen mayor influencia en la morfología y estructura del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se llevaron a cabo 2 diferentes procedimientos, por un lado la experimentación se realizó utilizando un baño ultrasónico para favorecer la dispersión del CaO en agua; por el otro, una atmosfera controlada con argón ya que la literatura sugiere que ésta evitara la carbonatación de las partículas, de esta manera se podrá determinar si es necesaria una atmosfera controlada o si bastara solo con la hidratación del CaO .

La **Figura 17** muestra los resultados MEB obtenidos se observa que para el experimento donde se utilizó una atmosfera de argón las partículas obtenidas son con forma de cubos mientras que para la muestra sintetizada en presencia de ultrasonido la morfología es globular. El cambio en la morfología se observó además en un tamaño de partícula menor (**figura 17b**) y cabe mencionar que no se obtuvo $\text{Ca}(\text{OH})_2$, si no que las partículas eran carbonato de calcio. Esto se le atribuye a que cuando no se usa una atmosfera controlada no se impide la reacción con CO_2 del ambiente.

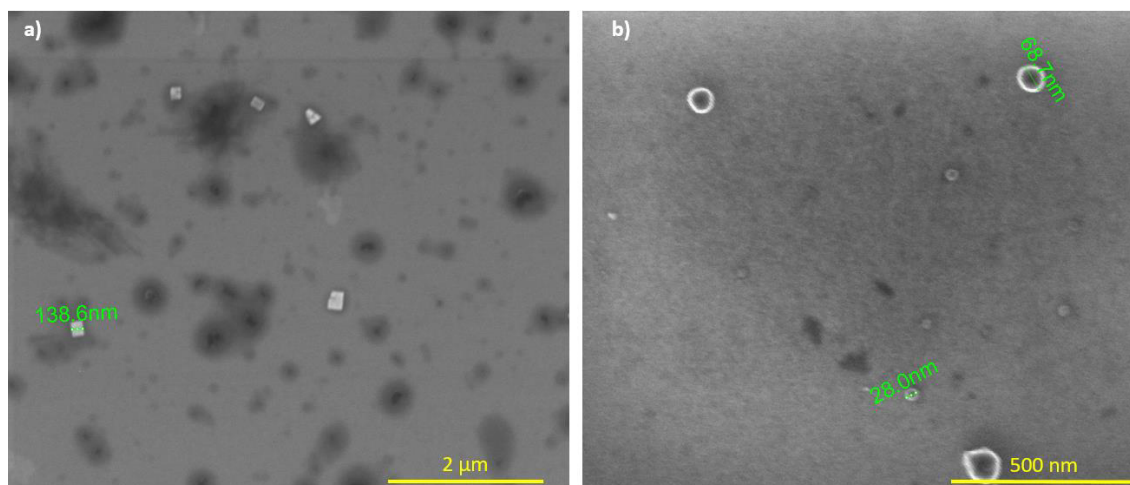


Figura 17. Figura MEB de las partículas obtenidas siguiendo diferente metodología, a) reacción asistida en atmosfera de argón y b) reacción asistida con ultrasonido.

Posteriormente se estudió el efecto de las cantidades utilizadas de agua y CaO, de esta manera poder determinar las cantidades idóneas para la experimentación, ya que algunos autores sugieren que en el apagamiento de la cal habrá diferentes factores que influirán en el tamaño y calidad del hidróxido de calcio obtenido.

En la **Figura 18** se observan las imágenes MEB de las muestras obtenidas de los experimentos CA2020, CA20 y CA05 con agua previamente enfriada a 10 °C. Los resultados son consistentes con lo previamente reportado por *Hassibi M. (1999)*, en donde al utilizar una menor cantidad de agua en el proceso se obtienen partículas de menor tamaño (**Fig. 18a**). También, al disminuir la cantidad de óxido de calcio en el medio se observó una disminución en el tamaño de partícula (**Fig. 18b**). De manera contraria, al disminuir la temperatura del agua (**Fig. 18d**) utilizada en la experimentación las partículas llegan a crecer hasta 5 veces del tamaño obtenido cuando se utiliza agua a temperatura ambiente (≈ 25 °C).

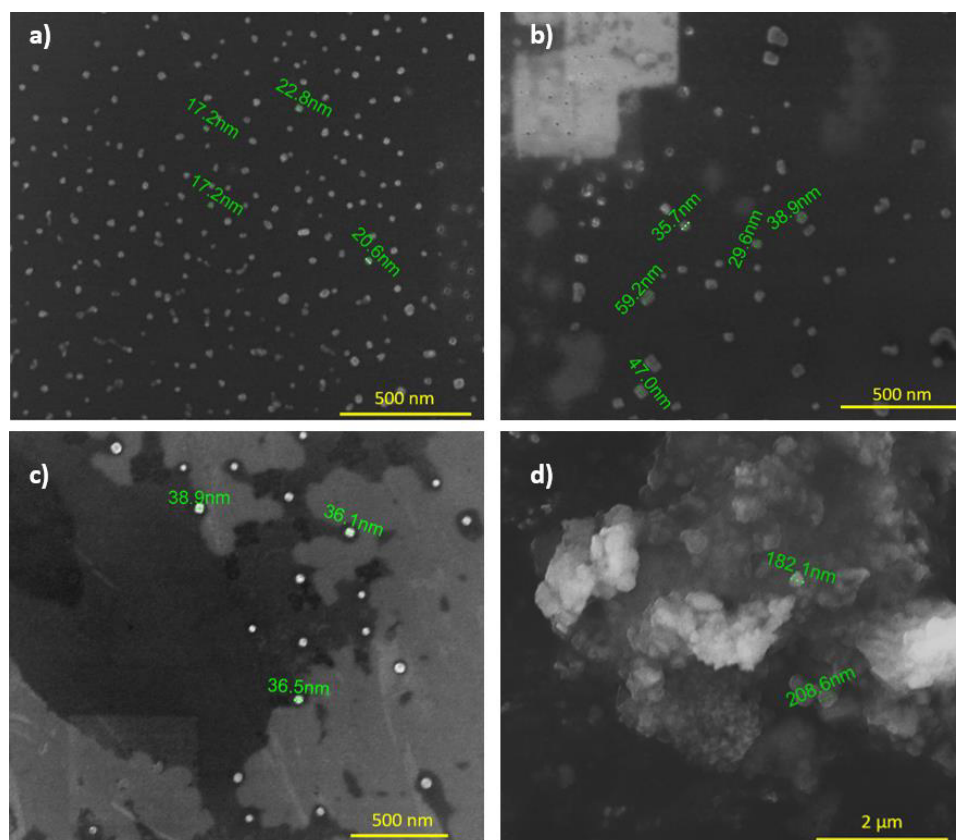


Figura 18. Imágenes MEB de las NP-Ca(OH)₂ a diferentes concentraciones de agua/CaO muestra a) CA2020, b) CA20, c) CA05 y d) CA05 con agua previamente enfriada a 10 °C.

Utilizando una concentración de 20 gr de CaO con 20 ml de H₂O (muestra CA2020) se llegaron a recolectar muy pocas nanopartículas y además de ser altamente reactivas con el CO₂ ambiental, por lo que se decidió trabajar con la reacción CA05 que contenía una concentración de 0.05 gr de CaO y 100 ml de H₂O.

Las muestras fueron además estudiadas mediante espectroscopia Raman y la **Figura 19** muestra el espectro Raman de Ca(OH)₂ muestra que a pesar de tener un compuesto puro se llegan a contener trazas de CaCO₃ debido a la presencia de la banda en $\nu_1 = 1086 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento simétrico del grupo CO₃ perteneciente a CaCO₃. Esto aparentemente es inevitable ya que, como se mencionó anteriormente el CO₂ atmosférico reacciona fácilmente con el Ca(OH)₂, pero es importante mencionar que la mayoría de los picos pueden asignarse los modos de vibración Raman de Ca(OH)₂, es decir 282 cm^{-1} , 360 cm^{-1} y 712 cm^{-1} pertenecen a éste.

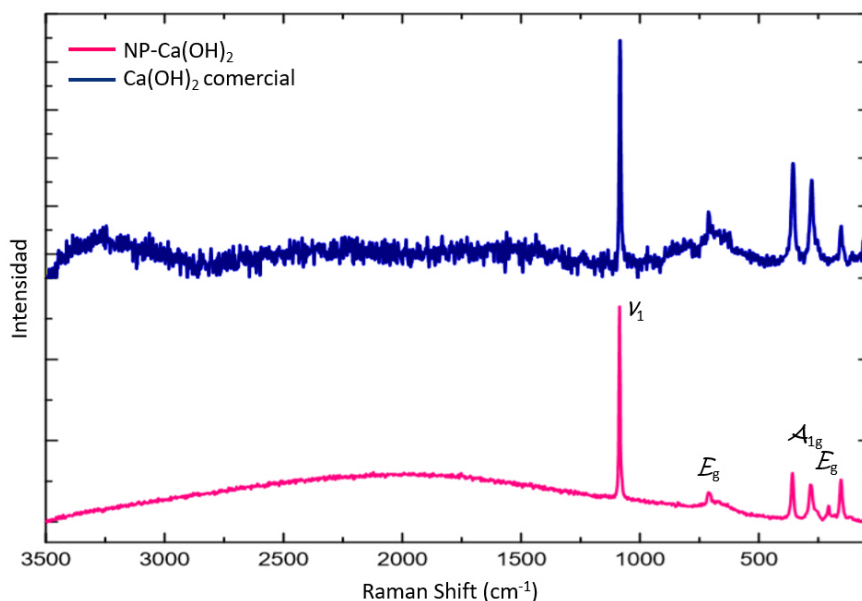


Figura 19. Espectro Raman de Ca(OH)₂ obtenido

El Ca(OH)₂ pertenece al grupo espacial $D_{3d}^3(P\bar{3}m)$ con una molécula por celda unidad y según *Mitra (1962)*, sus modos predispuestos Raman activos son los siguientes: un modo interno totalmente simétrico (A_{1g}) que representa el movimiento de estiramiento O–H dado por 3620 cm^{-1} , un modo vibracional externo doblemente degenerado (E_g); también presentará modos de translación externos, un no degenerado (A_{1g}) en la banda 360 cm^{-1}

y uno doblemente degenerado (E_g). Los tres modos externos implican movimientos de los iones de hidroxilo como un todo en relación con el ion de calcio que no toma parte en las vibraciones. Las bandas 712 cm^{-1} y 282 cm^{-1} pertenecen a la representación de E_g , estos deben ser los modos de translación externos doblemente degenerado. La banda 712 cm^{-1} puede ser muy amplia especialmente a temperatura ambiente (Padanyi, 1970).

Tabla VIII. Espacios basales nominales, medidos en muestras de NP-Ca(OH)₂.

θ	$d(\text{\AA})$	[h k l]	θ	$d(\text{\AA})$	[h k l]
28.6709	3.1110	1 0 0	47.1200	1.9271	1 0 2
34.1013	2.6270	1 0 1	50.8120	1.7954	1 1 0
36.5257	2.4580	0 0 2	54.3565	1.6864	1 1 1

La **Figura 20** muestra los patrones de DRX de las NP-Ca(OH)₂ obtenidas. El patrón de difracción de la muestra sintetizada CA05 es el típico de hidróxido de calcio con estructura hexagonal que concuerda con el archivo PDF Card-00044-1481. Donde exhibe el pico más intenso en $\theta = 34^\circ$ correspondiente al plano (1 0 1), además de encontrarse trazas de impurezas de CaCO₃ en la muestra obtenida y el Ca(OH)₂ comercial analizado como fue también observado por espectroscopia Raman. Dichas trazas, se originaron a partir de la reacción de Ca(OH)₂ y CO₂ en el ambiente. La **Tabla VIII** muestra todos los espaciamientos d obtenido junto con sus planos correspondientes.

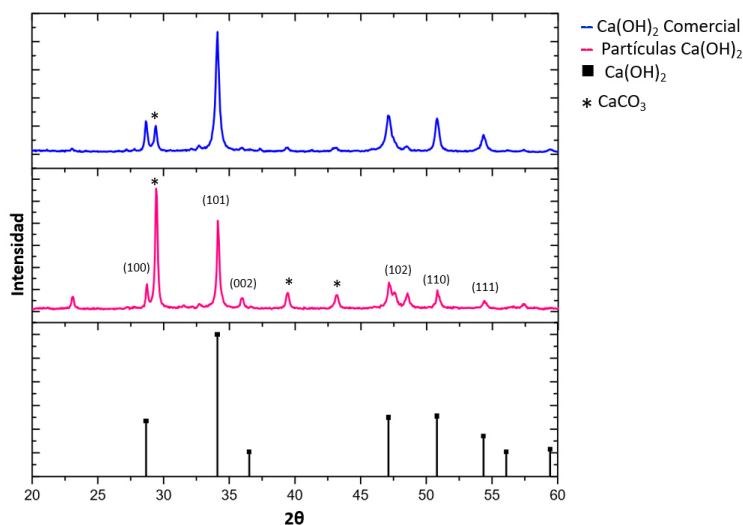


Figura 20. Análisis DRX para NP-Ca(OH)₂.

6.2.1 Conclusiones

Gracias a combustión de CaCO_3 obtenido de la biomasa, es posible convertirlo en CaO de una manera sencilla ya que es liberado el CO_2 excedente. El CaO obtenido fue fácilmente transformado en las nanopartículas de Ca(OH)_2 , desarrollando un método sencillo donde se controló el tamaño de cristal. Además se comprobó que uno de los parámetros más importantes es la relación de CaO y de agua en el medio de reacción, así como temperatura en el proceso. Por otro lado el uso de una atmosfera controlada resulto indispensable para la formación de nanopartículas de Ca(OH)_2 . De igual manera se comprobó que la susceptibilidad a la carbonatación está dada por el tamaño de partícula y el manejo de las mismas, ya que a mayor exposición con el medio, más propensas serán a carbonatar.

Con esto podemos concluir que es posible obtener 3 productos distintos a partir de un método sencillo de síntesis utilizando desechos orgánicos, y reactivos secundarios (agua) de bajo costo y amigables con el medio ambiente.

6.3 RECUBRIMIENTO DE FIBRAS CON $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Una vez encontradas las condiciones de síntesis de las $\text{Np-Ca}(\text{OH})_2$ se procedió a la obtención de fibras de algodón modificadas. En la metodología se describe que las fibras de algodón fueron previamente tratadas para inducir cambios en la superficie y favorecer la interacción con las nanopartículas del hidróxido. En la literatura, se menciona que los polisacáridos pueden ser tratados químicamente con ácidos para inducir la oxidación de la estructura principal (Duan & Kasper, 2011). En este trabajo se propuso la modificación con ácido cítrico, donde la **Figura 21** muestra el esquema de reacción propuesto para la incorporación de ácidos carboxílicos en la superficie.

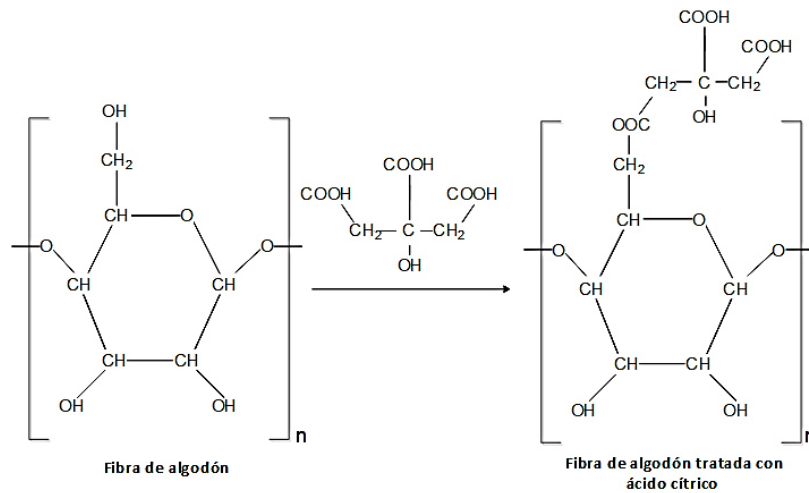


Figura 21. Introducción de grupos carboxílicos en fibras de algodón a través del tratamiento con ácido cítrico.

Pese a que las fibras de algodón fueron sometidas a un cambio químico para la introducción de grupos funcionales OH, el análisis raman no mostró cambios significativos entre la fibra sin modificar y la tratada con ácido (**Figura 22a**) además de no exhibir ninguna banda perteneciente al ácido cítrico en polvo; sin embargo al proceder con el crecimiento de cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la fibra tratada con ácido cítrico no fue capaz de nuclear los cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; en la repetición de 3 experimentos los cristales obtenidos sobre las fibras tratadas con ácido cítrico fueron de CaCO_3 mostrando la banda más intensa (ν_1) en 1090 cm^{-1} , el modo ν_3 en 1430 cm^{-1} y el modo ν_4 en 716 cm^{-1} . Por otro lado los cristales obtenidos sobre las fibras de algodón sin modificar exhibieron los modos Raman activos

para los cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con dos modos de translación externos doblemente degenerado E_g en las bandas 715 cm^{-1} y 285 cm^{-1} y un modos de translación externos no degenerado (A_{1g}) en la banda 365 cm^{-1} (Figura 22b).

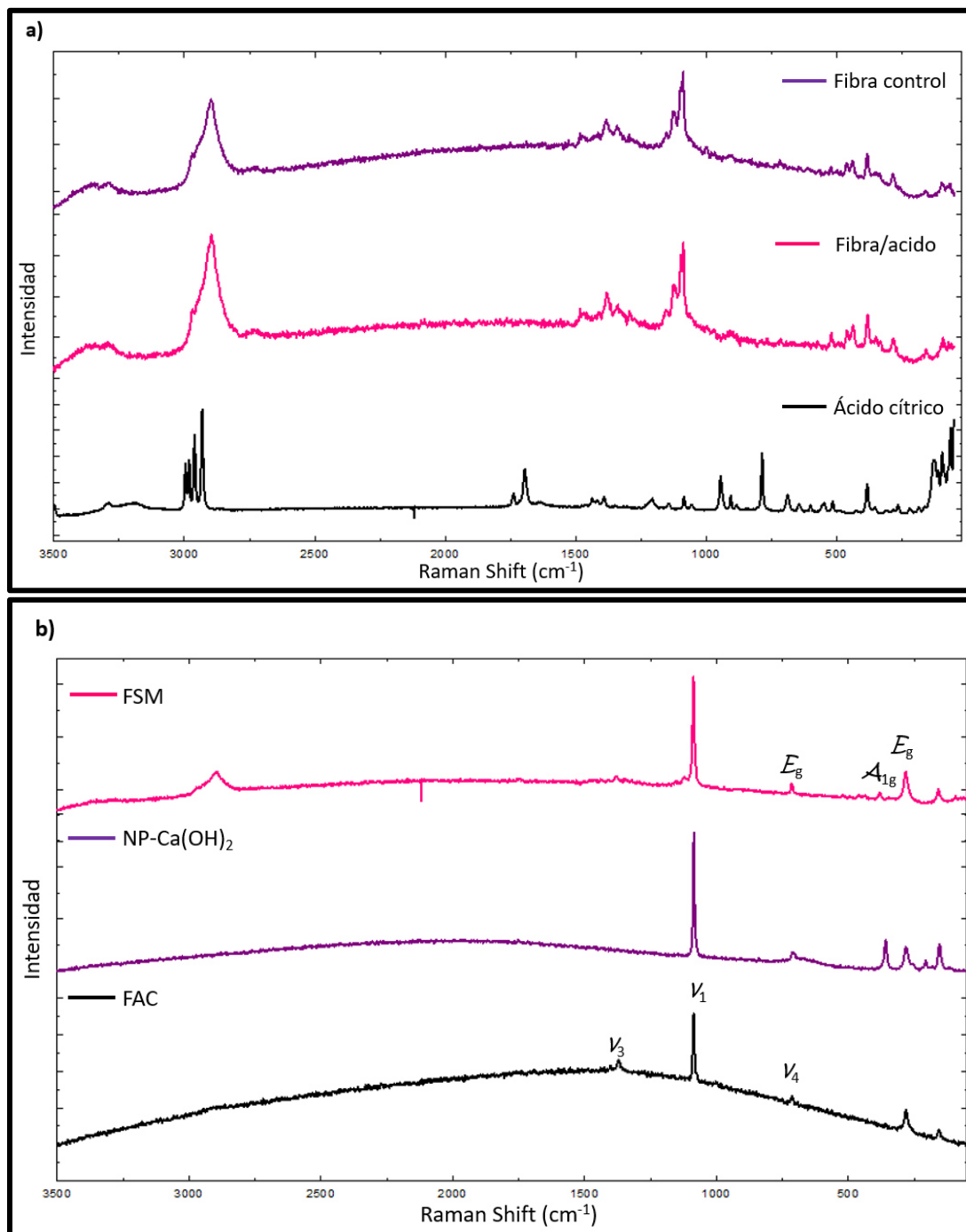


Figura 22. Análisis Raman a) comparación de FSM, FAC y ácido cítrico en polvo y b) cristales obtenidos sobre FSM, FAC y $\text{NP-Ca}(\text{OH})_2$.

En la **Figura 23** es mostrada la DRX obtenida de las fibras de algodón sin el tratamiento de ácido cítrico, recubiertas con NP-Ca(OH)₂, donde el patrón de difracción es el correspondiente al hidróxido de calcio con su estructura hexagonal concordante con el archivo PDF Card-00044-1481; éste exhibe el pico más intenso en 2θ = 34° correspondiente al plano (1 0 1) (ver **Tabla VIII** para espaciamientos *d*). Como era de esperarse también se encontraron trazas de impurezas de CaCO₃ aunque en menor cantidad que las NP-Ca(OH)₂ previamente obtenidas.

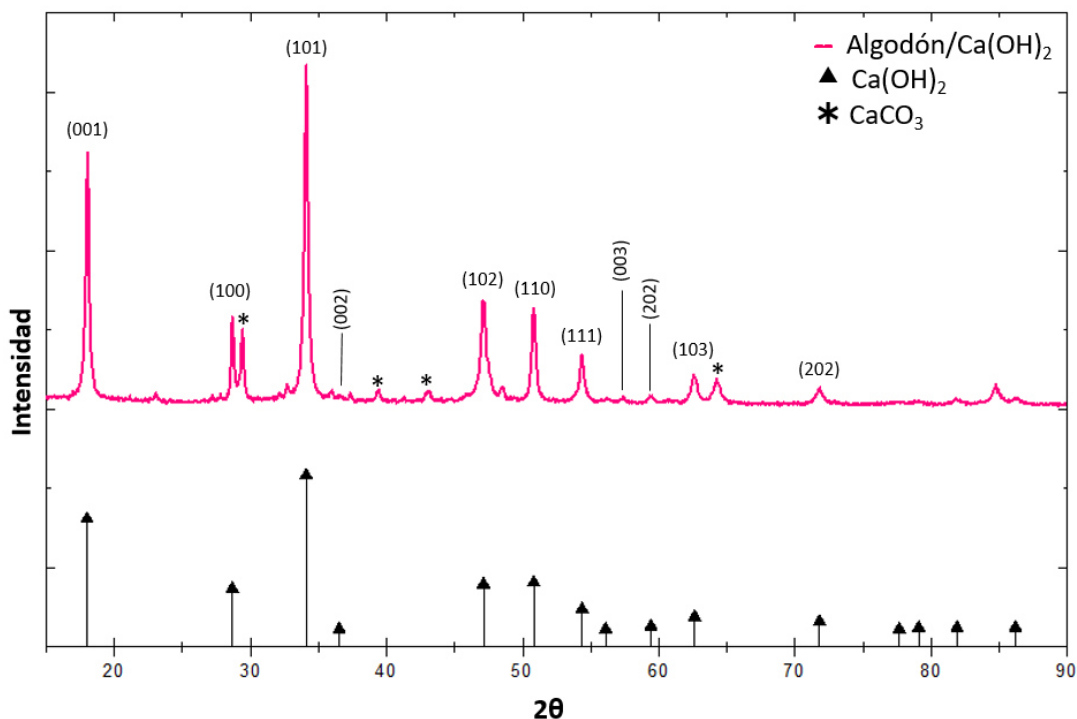


Figura 23. Análisis DRX para NP-Ca(OH)₂ sobre fibras de algodón.

Después de la modificación superficial, se llevó a cabo una modificación in situ con las Np-Ca(OH)₂. Dicha modificación consiste en el crecimiento de las de las Np-Ca(OH)₂ en presencia de las fibras de algodón. Para llevar a cabo esta modificación se realizaron dos experimentos, variando el tiempo de reacción. La **Figura 24** muestra los resultados del análisis morfológico sobre las FSM y se observa que aun mayor tiempo de exposición fibra/agua los cristales obtenidos (flecha verde) son mejor definidos logrando recubrir la fibra (flecha azul) utilizada, mientras que en un tiempo corto (15 minutos) los cristales son más pequeños y no logran una aglomeración capaz de recubrir la fibra. Cabe mencionar

que las morfologías obtenidas son similares a las obtenidas en los experimentos sin fibra de algodón.

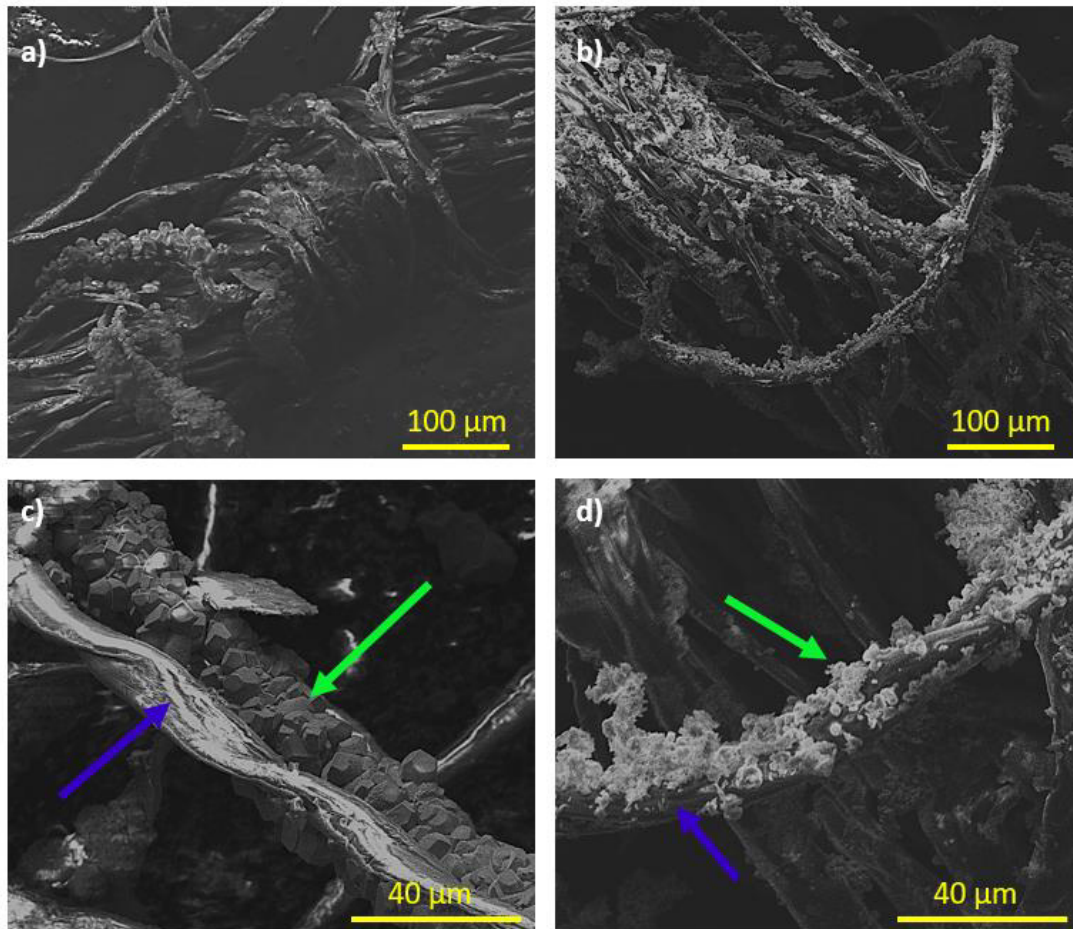


Figura 24. Fibra de algodón recubierta con Ca(OH)_2 sin el uso de aditivos a diferentes tiempo de reacción, en a) 1 h de exposición, b) 15 min de exposición, c) zoom de a) y d) zoom de b).

6.3.1 Conclusiones

Se demostró que es posible la obtención de fibras de algodón modificada con cristales de Ca(OH)_2 sin el uso de aditivos controlando el tamaño de cristal, mientras que con el uso de aditivos se logra la adhesión de cristales de CaCO_3 . En ambos procesos, las fibras de algodón modificadas están controlado por el tiempo de reacción y pese a que las NP- Ca(OH)_2 pueden carbonatar en el proceso *Estrela, 1997* demostró que el carbonato de calcio es un compuesto inocuo al sistema con capacidad de neutralizar los ácidos producidos por las bacterias en las heridas incluso llega a absorber CO_2 emitido por los microorganismos.

7 CONCLUSIONES

Se demostró que la purificación de la ceniza proveniente de la biomasa incinerada de *Agave* resulto eficiente para la producción de CaCO_3 , utilizando el CO_2 del ambiente como reactivo. Dichos resultados contribuyen a minimizar el impacto ambiental debido a la explotación de la piedra caliza. El método de obtención que se reporta contribuye además al aprovechamiento de los desechos generados por la industria tequilera desarrollando una ruta de producción de Ca(OH)_2 con facilidad.

Se logró desarrollar un método controlando el tamaño de las nanopartículas de Ca(OH)_2 y se comprobó que uno de los parámetros más importantes es la relación de CaO y de agua en el medio de reacción, así como temperatura en el proceso. Además se encontró que la reactividad y susceptibilidad de carbonatación está dada por el tamaño de partícula y el manejo posterior de estas, por lo que se recomienda el uso de contenedores sellados herméticamente.

Se logró la obtención de fibras de algodón modificada con cristales de Ca(OH)_2 sin el uso de aditivos controlando el tamaño de cristal. El proceso de obtención de las fibras de algodón modificadas está controlado por el tiempo de reacción. A pesar de que las NP- Ca(OH)_2 pueden carbonatar en el proceso como uso de apósito por el CO_2 ambiental, el carbonato de calcio es un compuesto inocuo al sistema con capacidad de neutralizar los ácidos producidos por las bacterias en las heridas o absorber CO_2 emitido por los microorganismos (Estrela 1997).

8 REFERENCIAS

Aburto-Torres I. (2011). Microbiología de las heridas y toma de cultivo. *Medwave*. 11, 2011. doi: 10.5867/medwave.2011.01.4839.

Al-Omari M. M. H., Rashid I. S., Qinna N. A., Jaber A. M. y Badwan A. A. (2016). Calcium Carbonate. En: *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*. (H. G. Brittain ed.). Elsevier, Amsterdam, pp. 31–132.

Anderson A. (1996). Group Theoretical Analysis of the ν_1 (CO_3^{2-}) Vibration in Crystalline Calcium Carbonate. *Spectrosc. Lett.* 29(5), 819–825.

Baglioni P., Chelazzi D., Giorgi R., Carretti E., Toccafondi N. y Jaidar Y. (2014). Commercial $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles for the consolidation of immovable works of art. *Appl. Phys. A*. 114, 723–732.

Behrens G., Kuhn L. T., Ubig R. y Heuer A.H. (1995). Raman Spectra of Vateritic Calcium Carbonate. *Spectrosc. Lett.* 28(6), 983–995.

Bieger K. (2015). Clasificación de los minerales. En: *La Química de los minerales*. Universidad de Atacama, Chile, pp. 5-52.

Buasri A., Chaiyut N., Loryuenyong V., Worawanitchaphong P. y Trongyong S. (2013). Calcium Oxide Derived from Waste Shells of Mussel, Cockle, and Scallop as the Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. *Sci. World J.* 2013, 1–7.

Buzgar N., Apopei A. I. (2009). The Raman study on certain carbonates. *Analele Stiintifice ale Universitatii "Al. I. Cuza" Iasi*. 55(2), 97–112.

Cardona L. y Castaño J. (2016). Efecto del hidróxido de calcio sobre la brotación, tizón tardío y rendimiento en papa "Criolla". *TEMAS AGRARIOS*. 21(1), 65–76.

Carrasco B., Cruz N., Terrados J., Corpas F.A. y Pérez L. (2014). An evaluation of bottom ash from plant biomass as a replacement for cement in building blocks. *Fuel*. 118(Supplement C), 272-280. DOI 10.1016/j.fuel.2013.10.077

- Caspeta L., Caro-Bermúdez M. A., Ponce-Noyola T. y Martínez A. (2014). Enzymatic hydrolysis at high-solids loadings for the conversion of agave bagasse to fuel ethanol. *Appl. Energy*. 113, 277–286.
- Chakraborty D. & Mahapatra S. (1999). Aragonite crystals with unconventional morphologies. *J. Mater. Chem.* 9, 2953–2957.
- Chávez-Guerrero L., Cantú-Cárdenas M.E., Garza-Cervantes J., Ortiz-Martínez M., Elíozondo-Escamilla D.M., Salazar-Salazar O. y Caballero-Hernandez D. (2015). Transformación termoquímica de biomasa residual y su actividad bactericida. *Ingenierías*. vol. XVIII (67), 12–18.
- Chávez-Guerrero L., Sepúlveda-Guzmán S., Rodríguez-Liñan C., Silva-Mendoza J., García-Gómez N. y Pérez-Camacho O. (2017). Isolation and characterization of cellulose nanoplatelets from the parenchyma cells of *Agave Salmiana*. *Cellulose*. 24, 3741–3752.
- Chávez-Guerrero L, Salinas-Montelongo J. A. y Esquivias-Fierro A. (2018) A simple method to obtain purified CaCO₃ using fly ash as a raw material. *Mat. Lett.* 221(15): 220–223.
- CONACyT, CIATEJ, & AGARED. (2017). Panorama del aprovechamiento de los Agaves en México. Guadalajara, Jal., México, 300 pp.
- CRT. (2017). Consejo Regulador del Tequila [en línea]. <http://www.crt.org.mx>. 06/02/2017
- Darroudi M., Bagherpour M., Hosseini y Ebrahimi M. (2016). Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles. *Ceram. Int.* 42, 3816–3819.
- Duan J. & Kasper D. L. (2011). Oxidative depolymerization of polysaccharides by reactive oxygen/nitrogen species. *Glycobiology*, 21(4), 401–409.
- Ebbing D.D y Gammon S.D. (1999). *Química General*. 9ª ed. Cengage Learning Editores, México, 883 pp.

Estrela C. (1997). Eficácia Antimicrobiana de Pastas de Hidróxido de Cálcio. Tesis Livre-Docente. Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil, 100 pp.

Fava L. R. G. y Saunders W. P. (1999). Calcium hydroxide pastes: classification and clinical indications. *Int. Endodontic J.* 32, 257– 822.

FDA Center for Food Safety and Applied Nutrition (CFSAN). (1998). Food Additives Status List. [En línea] www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/FoodAdditivesIngredients/ucm091048.htm 05/04/2018.

Fernández-Delgado Juárez M., Mostbauer P., Knapp A., Müller W., Tertsch S., Bockreis A., e Insam H. (2018). Biogas purification with biomass ash. *Waste Management.* 71, 224-232. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.09.043

Fuentes L. y Reyes M. (2002). Mineralogía Analítica. Dirección de Extensión y Difusión Cultural. Chihuahua, México. 311 pp.

Galvan-Ruiz M., Baños L. y Rodriguez-Garcia M.E. (2007). Lime characterization as a food additive. *Sens. & Instrumen. Food Qual. Saf.* 1, 169–175.

Giorgi R., Ambrosi M., Toccafondi N. y Baglioni P. (2010). Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation. *Chem. Eur. J.* 16, 9374–9382.

González-López J. R., Ramos-Lara J. F., Zaldivar-Cadena A. A., Chávez-Guerrero L., Magallanes-Rivera R. X. y Burciaga-Díaz O. (2015). Small addition effect of agave biomass ashes in cement mortars. *Fuel Process. Technol.* 133, 35–42.

Gunasekaran S., Anbalagan G. y Pandi S. (2006). Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *J. Raman Spectrosc.* 37(9), 892–899.

Hassibi M. (2007). Factors affecting quick lime consumption in dry FGD. *Boletín de Chemco Systems, L.P.*

Hassibi M. (1999). An overview of lime slaking and factors that affect the process. Memorias. 3rd International Sorbalit Symposium. New Orleans, LA, EUA. 3 al 5 de Noviembre de 1999.

Hassibi M. y Singh I. (2014). La preparación de la lechada de cal y su impacto en la eficiencia del proceso de flotación y costo de operación. Memorias. International Congress of Minerals Flotation. Lima Perú. Agosto 2014.

Henderson M. A., Keith D. W., Pal-Singh-Kainth A., Heidel K. R. y Ritchie J. A. 2014. Target gas capture. EUA, patente No. US008871008 B2 (Cl. B01D 53/14), 28 oct 2014. Solicitud 13/606,926, 7 sep 2012. 14 pp.

Heredia-Solís A., Esparza-Ibarra E.L., Romero-Bautista L., Cabral-Arellano F.J., Echavarría-Chairez F.G. y Bañuelos-Valenzuela R. (2016). Bagazos de Agave salmiana y Agave weberi utilizados como sustrato para producir *Pleurotus ostreatus*. *Agroproductividad*, 9 (6), 103–110.

Hernández-Ávila J., Salinas-Rodríguez E., Blanco-Piñón A., Cerecedo-Sáenz E., Rodríguez-Lugo V. (2014). *Carbonato de Calcio en México. Características geológicas, mineralógicas y aplicaciones*. OmniaScience. Hidalgo, México. 81 pp.

Hernández-Jatib N., Ulloa-Carcasés M., Almaguer-Carmenate Y. y Rosario Ferrer Y. (2014). Evaluación ambiental asociada a explotación del yacimiento de materiales de construcción la Inagua, Guantánamo, Cuba. *Luna Azul*. 38, 146–158.

Hutchinson E. G. (1957). *Chemistry of lakes a treatise on Limnology*. Wiley and Sons N. Y. Vol.1. part II.

Irimia-Vladu M. (2014). “Green” electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. *Chem. Soc. Rev.* 43 (2), 588–610.

Ketta M. y Tůmová E. (2016). Eggshell structure, measurements, and quality-affecting factors in laying hens: a review. *Czech J. Anim. Sci.* 61 (7), 299–309.

Killefer D. H. (1923). Purifying Industrial Water. *Ind. Eng. Chem.* 15(9), 915–917. DOI: 10.1021/ie50165a022.

Kum C. H., Cho Y., Joung Y. K., Choi J., Park K., Seo S. H., Park Y. S., Ahn D. J. y Han D. K. (2013). Biodegradable poly(L-lactide) composites by oligolactide-grafted magnesium hydroxide for mechanical reinforcement and reduced inflammation. *J. Mat. Chem. B.* 1, 2764–2772.

Kusky T. M. (2014). *New York Academy of Sciences, Encyclopedia of Earth Science: Facts On File, Incorporated*. Infobase, New York, EUA, 529 pp.

Kyu-Bock L., Seung-Bin P., Young-Nam J., Seung-Woo L. (2011). Morphological control of CaCO₃ films with large area: Effect of additives and self-organization under atmospheric conditions. *J. Colloid Interface Sci.* 355, 54–60.

Lee S.W., Kim Y.J., Lee Y.H., Guimc H. y Min Han S. (2016). Behavior and characteristics of amorphous calcium carbonate and calcite using CaCO₃ film synthesis. *Mater. Des.* 112, 367–373.

Lewis C. J. y Boynton R. S. (1999) Acid neutralization with lime for environmental control and manufacturing processes. *Boletín de National Lime Association.* 216.

Lewis D.J., Kevin P., Bakr O., Muryn C. A., Malik M. A. y O'Brien P. (2014). Routes to tin chalcogenide materials as thin films or nanoparticles: a potentially important class of semiconductor for sustainable solar energy conversion. *Inorg. Chem. Front.* 1, 577–598.

Liu T., Zhu Y., Zhang X., Zhang T., Zhang T. y Li X. (2010). Synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction method. *Mater. Lett.* 64, 2575–2577.

Lorenzo P., Moreno A., Lizasoain I., Leza J.C., Moro M.A. y Portolés A. (2008) *Velázquez. Farmacología Básica y Clínica.* 18ª ed. Editorial Médica Panamericana. 1369 pp.

Malik M. A., Wani M. Y. y Hashim M. A. (2012). Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials. *Arabian J. Chem.* 5, 397-417.

Marschner H. (1995). Introduction, Definition, and Classification of Mineral Nutrients. En: *Mineral Nutrition of Higher Plants.* (Academic Press ed.). Elsevier, Londres, pp. 3-5.

Martínez-Gutiérrez G.A., Íñiguez-Covarrubias G., Ortiz-Hernández Y.D., López-Cruz J.Y. y Bautista-Cruz M.A. (2013). Tiempos de apilado del bagazo del maguey mezcalero y su efecto en las propiedades del compost para sustrato de tomate. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 29(3), 209-216.

Martinez-Ramirez S., Sanchez-Cortes S., Garcia-Ramos J. V., Domingo C., Fortes C. y Blanco-Varela, M. T. (2003). Micro-Raman spectroscopy applied to depth profiles of carbonates formed in lime mortar. *Cem. Concr. Res.* 33(12), 2063-2068. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00227-8

Melloni B. J., Dox I. y Eisner G. M. (1982). *Diccionario médico ilustrado de Melloni*. Reverté, Barcelona, España, 598 pp.

Mitra S. S. (1962). *Vibration Spectra of Solids*. *Solid State Phys.* 13, 1 – 80.

Mohammadi Z., Shalavi S. y Yazdizadeh M. (2012). Antimicrobial activity of calcium hydroxide in endodontics: a review. *Chonnam. Med. J.* 48, (1), 33–40.

Molina-Rojas Eloy. (1999). Suelos, Nutrición mineral y fertilización. En: *Palmito de pejibaye (Bactris gasipaes Kunth): su cultivo e industrialización*. (J. Mora-Urpí & J. Gainza, ed.). Editorial Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica, pp. 78 – 94.

Momenian H. R., Gholamrezaei S., Salavati-Niasari M., Pedram B., Mozaffar F. y Ghanbari D. (2013). Sonochemical Synthesis and Photocatalytic Properties of Metal Hydroxide and Carbonate (M:Mg, Ca, Sr or Ba) Nanoparticles. *J. Cluster Sci.* 24 (4), 1031–1042.

Montañez-Soto J., Venegas-González J., Vivar-Vera M. y Ramos-Ramírez E. (2011). Extracción, caracterización y cuantificación de los frútanos contenidos en la cabeza y en las hojas del Agave tequilana Weber Azul. *Bioagro.* 23(3), 199-206.

Novais R. M., Buruberry L. H., Seabra M. P., Bajare D. y Labrincha J.A. (2016). Novel porous fly ash-containing geopolymers for pH buffering applications. *J. Cleaner Prod.* 124, 395-404.

Ortega-Reyes F., Rodríguez G., Aguilar M. R., Gonzales-Gómez A., San-Román J., Martínez, A. y Stenzel M. H. 2014. Apósito para cicatrización de heridas comprometidas. España, patente No. ES2468740 A1. (Cl. A61L 15/16), 16 jun 2014. Solicitud PCT/ES2013/070774, 13 nov 2012, 39 pp.

Okonkwo P. C. y Adefila S. S. (2013). Investigation of some factors that affect jakura limestone burning. *Afr. J. Pure Appl. Chem.* 7(8), 280 – 290.

Padanyi Z. V. (1970). The Raman spectrum of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. *Solid State Communications.* 8(7), 541–543.

Pankey T. L. & Imhoff C. E. (1945). Boiler feed-water treatment process. USA, patente No. US2382902A. (Cl. 210-23), 14 ago 1945. Solicitud 392,218, 5 jul 1941. 7pp.

Parra-Negrete L. A., Villar-Quiñones P. y Prieto-Rodríguez A. (2010). Extracción de fibras de agave para elaborar papel y artesanías. *Acta Universitaria.* 20 (3), 77–83.

Pérez-Pimienta J. A., López-Ortega M. G. Sánchez A. (2017). Recent developments in Agave performance as a drought-tolerant biofuel feedstock: agronomics, characterization, and biorefining. *Biofuels Bioprod. Biorefin.* 11(4), 732–748.

Poggi G., Toccafondi N., Chelazzi D., Canton, P. Giorgi R. y Baglioni P. (2016). Calcium hydroxide nanoparticles from solvothermal reaction for the deacidification of degraded waterlogged wood. *J. Colloid Interface Sci.* 473, 1-8.

Ponce-Reyes C. E., Chanona-Pérez J. J., Garibay-Febles V., Palacios-González E., Karamath J., Terrés-Rojas E., Calderón-Domínguez G. (2014). Preparation of cellulose nanoparticles from agave waste and its morphological and structural characterization. *Rev. Mex. Ing. Quím.* 13 (3), 897-906.

Probst A., Norris R. y Cutting K.F. (2012) Cutimed® Sorbact® Made Easy. *Wounds International.* 3 (2), 1 – 6.

Ratier I. A., Gibson I. R., Best S. M., Freched M., Lacout J. L y Rodriguez R. (2001). Setting characteristics and mechanical behaviour of a calcium phosphate bone cement containing tetracycline. *Biomat.* 22(9), 897-901.

Render D., Rangari V.K., Jeelani S., Fadlalla K. y Samuel T. (2014). Bio-based calcium carbonate (CaCO₃) nanoparticles for drug delivery applications. *Int. J. Biomed. Nanosci. Nanotech.* 3, 221– 235.

Rodrigues F. A. y Joekes I. (2011). Cement industry: sustainability, challenges and perspectives. *Environ. Chem. Lett.* 9, 151–166.

Rosa-Hamester M. R., Santos-Balzer P. y Becker D. (2012). Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene. *Mat. Res.* 15 (2), 204–208.

Rosales J., Cabrera M., Beltrán M. G., López M., y Agrela F. (2017). Effects of treatments on biomass bottom ash applied to the manufacture of cement mortars. *J. Clean Prod.* 154(Supplement C), 424-435. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.04.024.

Rothschild W. G. (1976). Motional characteristics of large molecules from their Raman and infrared band contours: Vibrational dephasing. *Chem. Phys.* 65: 455–462.

Roy A. & Bhattacharya J. (2010). Synthesis of Ca(OH)₂ nanoparticles by wet chemical method. *Micro & Nano Lett.* 5(2), 131-134.

Salvadori B. y Dei L. (2001). Synthesis of Ca(OH)₂ Nanoparticles from Diols. *Langmuir.* 17, 2371–2374.

Sakai S. & Hiraoka M. (1997). Overview of MSWI residue recycling by thermal processes. En: *Waste Materials in Construction: Putting Theory into Practice.* (J. J. J. M. Goumans, G. J. Senden, H. A. van der Sloots ed.). Elsevier, Amsterdam, the Netherlands, pp. 1–12.

Sánchez-Morcillo J. (2015). Apósitos dérmicos con agentes bioactivos especiales. *El Farmacéutico.* 526, 36-40.

Saoud K. M., Ibala I., El Ladki D., Ezzeldeen O. y Saeed S. (2014). Microwave Assisted Preparation of Calcium Hydroxide and Barium Hydroxide Nanoparticles and Their Application for Conservation of Cultural Heritage. En: Digital Heritage. Progress in Cultural Heritage: Documentation, Preservation, and Protection: 5th International Conference, EuroMed. (M. Ioannides, N. Magnenat-Thalmann, E. Fink, R. Žarnić, A.-Y. Yen, and E. Quak, Eds.), Springer International Publishing, pp. 342–352.

Skoog D., Holler J. y Crouch S. (2007). Espectroscopia atomica de rayos X. En: Principios de análisis instrumental. Cengage Learning, México, DF, pp. 303–332.

Spies C. K., Schnürer S., Gotterbarm T. y Breusch S. J. (2010). Efficacy of Bone Source™ and Cementek™ in comparison with Endobon™ in critical size metaphyseal defects, using a minipig model. J Appl Biomater Biomech. 8(3), 175–85.

Sutherland J. M. & Sprent J. I. (1984). Calcium-oxalate crystals and crystal cells in determinate root nodules of legumes. Planta. 161(3), 193-200.

The Nobel Foundation (1930). Sir Chandrasekhara Venkata Raman - Biographical. [En línea] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/raman-bio.htm. 13/10/17.

Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K. y Vassileva C. G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. Fuel. 105(Supplement C), 40-76. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.09.041.

Wen X. y Kirkwood K. L. 2011 Methods and compositions for temporal release of agents from a biodegradable scaffold. USA, patente No. US 20110038921 A1 (A61K 9/70; CI 424/445), 17 feb 2011. Solicitud 12/856,299, 13 ago 2010, 12 pp.

Wilson C., DeLittle J. A., Wong J. a. L. y Gibson L. J. (2005). Adjustment of soil-surface pH and comparison with conventional fungicide treatments for control of lettuce drop (*Sclerotinia minor*). Plant Pathology. 54(3), 393–400.

World Energy Council. (2016). World Energy Resources report Bioenergy | 2016 [en línea]. https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2017/03/WEResources_Bioenergy_2016.pdf. 16/02/2017.

Xu H., Zeiger B. W. y Suslick K. S. (2013). Sonochemical synthesis of nanomaterials," Chem. Soc. Rev. 42(7), 2555-2567.

Yan X., Tan D. K. Y., Inderwildi O. R., Smith J. A. C. y King D. A. (2011). Life cycle energy and greenhouse gas analysis for agave-derived bioethanol. Energy Environ. Sci. 4, 3110–3121.

Zacco A., Borgese L., Gianoncelli A., Struis R. P. W. J, Depero L. E. y Bontempi E. (2014). Review of fly ash inertisation treatments and recycling. Environ. Chem. Lett. 12 (1), 153–175.

Zúñiga-Estrada L. (2013). *Nutrición de Agave tequilana y manejo de los fertilizantes en un sistema de producción intensiva (riego por goteo)*. [Folleto técnico]. Tamaulipas: Jorge Elizondo Barrón.

9 NOMENCLATURAS

Ca(OH)₂ Hidróxido de calcio

CaCO₃ Carbonato de calcio

CaO Óxido de calcio

CO₂ dióxido de carbono

DACC Cloruro de dialquilcarbamilo

FAC Fibra con ácido cítrico

FDA Food and Drug Administration

FSM Fibra sin modificar

HCO₃ Bicarbonato

H₂CO₃ Ácido carbónico

H₂O Agua

Mg(OH)₂ Hidróxido de magnesio

nm Nanómetro

NP-Ca(OH)₂ Nanopartículas de hidróxido de calcio

NP-Ag Nanopartículas de plata



OBTENCIÓN DE CARBONATO DE CALCIO A PARTIR DEL BAGAZO DE MAGUEY

Esquivias-Fierro Anahí, Chávez-Guerrero Leonardo*

Universidad Autónoma de Nuevo León, Pedro de Alba S/N, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León. C.P. 66451

*Autor por correspondencia: leonardo.chavezgr@uanl.com.mx

Introducción

Existen alrededor de 300 especies de agave en el mundo, de las cuales México posee alrededor de 200 de estas especies [1], entre ellas se encuentra el Agave tequilana. Esta planta es conocida por la preparación del tequila, bebida alcohólica tradicional de México. Para la industria tequilera solo es aprovechable la piña del agave desperdiciando un 40% de la planta [2], a este desecho se le conoce como bagazo de agave. Para el 2016 se emplearon 941.8 mil toneladas de agave para la producción de tequila [3] con lo que se estima que se generaron alrededor de 376,720 toneladas de bagazo.

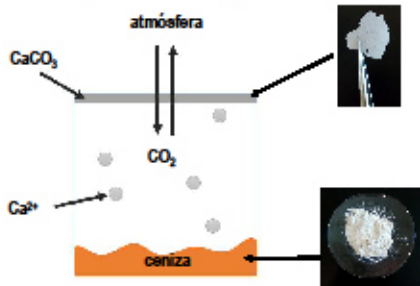


Figura. 1 Esquema de deposición del carbonato de calcio

Este trabajo describe un método sencillo de producción de carbonato de calcio utilizando ceniza (CaO) de biomasa proveniente del Agave tequilana.

Metodología

Para la obtención de ceniza, el bagazo debe ser incinerado, posteriormente esta ceniza es dispersada en agua destilada. Al cabo de 24 horas se recolecta la capa formada en la superficie.



Figura. 2 Diagrama esquemático de la metodología propuesta

Resultados

Gracias a la disociación iónica del hidróxido de calcio (Ca^{2+}) y el dióxido de carbono (CO_2) se fomenta el crecimiento del carbonato de calcio (CaCO_3), dando paso a la formación de una película blanca sobre la superficie del líquido.

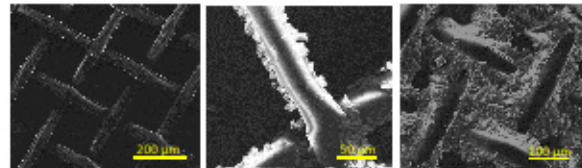


Figura. 3 Imágenes MEB con la morfología obtenida sobre mallas de nylon

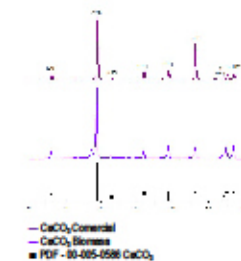


Figura. 4 Difracción de Rayos X a muestras obtenidas

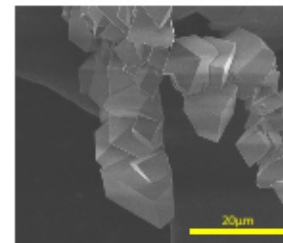


Figura. 5 Imagen SEM de muestras obtenidas

Conclusiones

Se ha demostrado que la purificación de la ceniza proveniente de la biomasa incinerada de Agave puede generar CaCO_3 , utilizando el CO_2 del ambiente como reactivo, con lo que puede ser de ayuda a minimizar la explotación de la piedra caliza y los problemas ambientales relacionados, además de aprovechar los desechos generados por la industria tequilera.

Referencias

- [1] CONACYT, CIATEJ, and AGARED, Panorama del aprovechamiento de los Agaves en México. Guadalajara, Jal., México, 2017.
- [2] M. C. Cedeño, "Tequila Production," *Critical Reviews in Biotechnology*, vol. 15, pp. 1-11, 1995/01/01 1995.
- [3] (2017). Consejo Regulador del Tequila. Disponible: <http://www.crt.org.mx>.

Solicitud de Patente



A simple method to obtain purified CaCO_3 using fly ash as a raw material

L. Chávez-Guerrero*, J.A. Salinas-Montelongo, A. Esquivias-Fierro

Universidad Autónoma de Nuevo León, FIME-CIIDIT, Pedro de Alba s/n, San Nicolás de los Garza, NL, CP 66455, Mexico



ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 December 2017

Received in revised form 9 March 2018

Accepted 17 March 2018

Available online 20 March 2018

Keywords:

Calcite

Agave bagasse

Limestone

CO_2

Portlandite

ABSTRACT

In this work, the fly ash produced from the combustion of agave bagasse, which comprises mainly calcium oxide (CaO), was used to synthesize calcite at room temperature without the use of additives. The interaction between the CaO contained by the ash and H_2O generates a primary phase of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, then, the dissociation of Ca^{2+} and the environmental CO_2 dissolved in water produces a CaCO_3 film at the interface of water and air. The process was studied by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and scanning electron microscope (SEM-EDX), showing the composition and chemical transformation of the ash up to the CaCO_3 film formation.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Calcium carbonate (CaCO_3) is recognized as an important food additive in both the construction [1] and pharmaceutical industries [2] and is widely utilized as a filler to reinforce polymers. CaCO_3 is mainly extracted from limestone, but its mining has a negative environmental impact: introduction of small particles in the air, which results in health problems [3]. Fly ash with high CaCO_3 content has a wide range of applications, e.g., it is a component in cement [4–5] and block production derived from contaminated sediments [1]. Recently, the demand for CaCO_3 has increased dramatically, and therefore, the search for new sources of calcite is of great interest [6]. Plants from the *Agavoideae* subfamily, e.g., *Agave salmiana* or *Agave tequilana*, are used as a source of food, fibers, and cellulose. They are also used for bioethanol production and spirit beverages, e.g., tequila and mezcal [7]. In the production of tequila and mezcal, solid, liquid and gaseous wastes such as bagasse, vinasse, and CO_2 , respectively, are released. Bagasse has been used as a fuel in industrial boilers to produce steam [8], but by burning biomass, waste hazardous to both human health and the environment is produced in the form of fly ash. A common practice is to let the bagasse dry under sun light, followed by incineration to reduce its volume, enabling us to recover energy; however, this process produces large quantities of fly ash [8].

In this manuscript, we demonstrate the potential use of Agave bagasse ash as a source of CaCO_3 . We introduce a simple method that combines the calcium ions (Ca^{2+}) contained within the ash

with CO_2 dissolved in the water to yield a highly pure recrystallized CaCO_3 film, leaving other elements like Mg, Al, P, and Si in the precipitated phase.

2. Materials and methods

Agave bagasse ash (from Tequila production) was sieved using an American standard mesh (#60). Then, the sieved ash (0.15 g) was poured into 50 ml of deionized water and stirred in an ultrasonic bath for 30 s to allow good dispersion. Next, the slurry was transferred to a glass beaker and allowed to settle for 24 h [Fig. 1 (a)] to produce a film on the water surface. The film was recovered and dried at 100 °C for 5 h. This sample is referred to as Film [Fig. 1 (d)], and the material remaining at the bottom of the container is referred to as Precipitate [Fig. 1(b)]. All compounds were analyzed via X-ray diffraction (XRD) in a D8 Advance Bruker powder diffractometer. The diffractogram patterns were collected in the range $2\theta = 20^\circ$ – 60° using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Raman spectra measurements were recorded at room temperature by employing a Thermo Scientific DXR Raman microscope using 532-nm laser excitation. The morphology and composition of the samples were determined using an FEI XL30-SPEG scanning electron microscope (SEM) with an energy-dispersive X-ray microanalysis (EDXMA) system with an acceleration energy of 10–15 kV. The samples were glued with an adhesive carbon tape to an aluminum holder.

3. Results and discussion

Fig. 2(a) shows the XRD pattern of the materials generated during the process shown in Fig. 1. The ash diffraction pattern

* Corresponding author.

E-mail address: leona@doc.chavez@uanl.mx (L. Chávez-Guerrero).

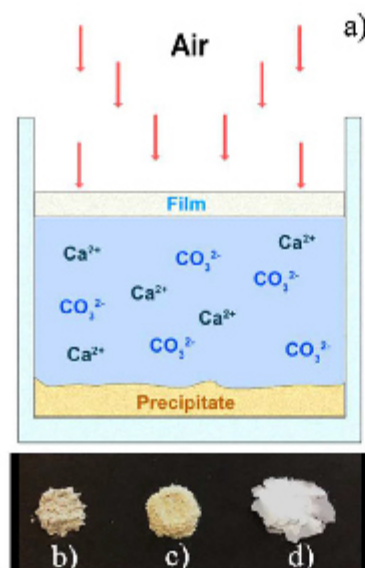


Fig. 1. Diagram illustrating the experimental process and the position where the products can be found (a). A photo of the ash is (b), Precipitate in (c) and CaCO_3 Film in (d).

indicates [JCPDS#70-3490] the presence of calcium oxide (CaO), which is generated as a result of bagasse combustion and the elimination of water and organic materials. In the case of the Precipitate and Film, the diffraction pattern [JCPDS#47-1743] corresponds to CaCO_3 , which is generated as result of peroxide carburation. CO_2 produced during bagasse combustion could be

used to produce calcite using the aforementioned process [8], thereby reducing the net CO_2 content in the atmosphere [10].

The presence of CaCO_3 in the Precipitate (see XRD data in Fig. 2 (a)) can be explained by the fact that the Ca^{2+} ions that did participate into the film will precipitate at the bottom of the beaker, which is a common way of CaCO_3 synthesis that involves injecting CO_2 gas into a suspension of CaO or $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Raman spectroscopy results are shown in Fig. 3(b), where the characteristic peaks of CaO can be observed at 1073, 684, and 398 cm^{-1} [2], corroborating the XRD results. An additional two peaks can be observed at 983 and 959 cm^{-1} , which are probably related to complex aluminum-oxides [11]. The Precipitate sample exhibited intense peaks at 1080, 711, 275, and 148 cm^{-1} , corresponding to CaCO_3 , as reported in the literature [2]. The Precipitate sample also exhibited a peak at 356 cm^{-1} , which is not part of the calcium carbonate signal, and could possibly correspond to calcium hydroxide deposited at the bottom of the flask. The Film sample shows all characteristic peaks of calcite, suggesting complete purification, with no evidence of the other elements present in the ash.

Fig. 5 shows the morphology of the samples in each chemical transition during the crystallization process. In Fig. 3(a) and (b) the physical structure of the Film can be appreciated, where two different sides are clearly visible. One side was exposed to air, while the other faced the water containing the solvated Ca^{2+} and CO_3^{2-} ions. The Film corresponds to the one shown in Fig. 1(d). Fig. 3(c) shows a magnified view of the calcite crystal.

Literature suggests that well-defined structures (e.g. micro-cubes) can be created via the alignment of nanoparticles to build bigger structures [12], as observed in Fig. 3(c). In some places the Film surface appears flat, but at higher magnification, certain roughness can be appreciated. Previous research results have suggested that in the first stage, small clusters nucleate individually at the water surface. Then, in the second stage, the structures continue growing and merge with other particles. These processes continue as long as there are Ca^{2+} ions and CO_2 molecules dissolved in water. Due to the lack of additives, cubes are formed instead of cone-shaped particles, as observed in previous reports [12].

From an analysis of the SEM-EDS/EDX results shown in Fig. 3(d), it is possible to conclude that purified calcite was obtained, leaving

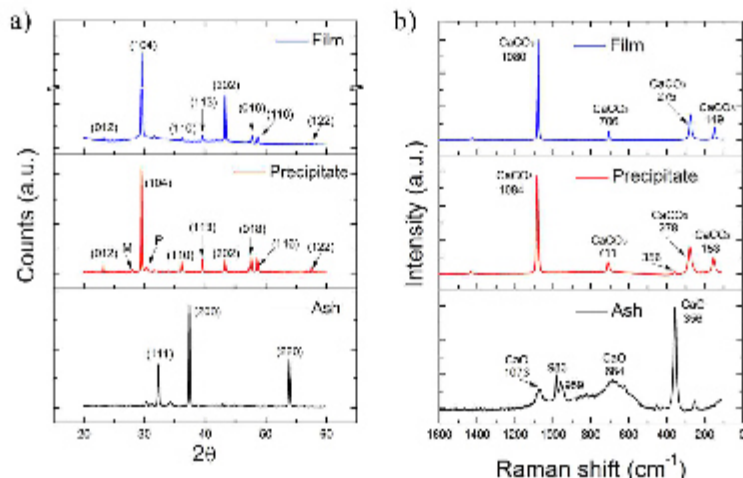


Fig. 2. X-ray diffraction (XRD) patterns in (a) and Raman spectra (b) of the analyzed materials. The precipitate shows evidence of potassium phosphate oxide (P) and magnesium carbonate (M) [6].

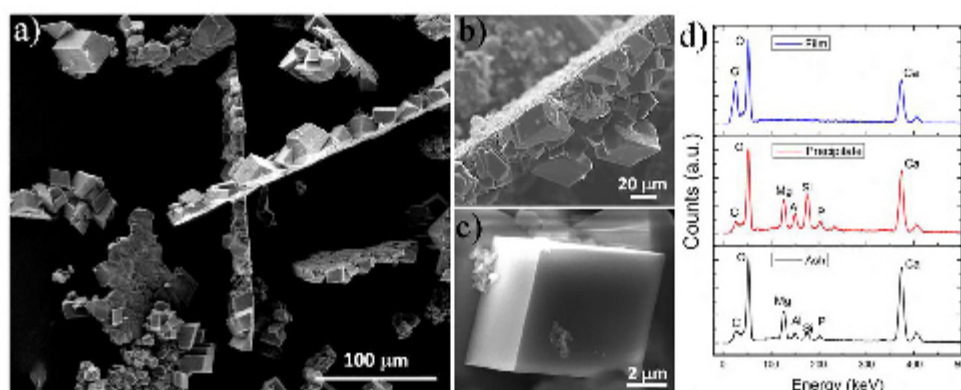


Fig. 3. Scanning electron microscope (SEM) images showing the morphology of the film in (a)–(c) and the elemental composition of all samples are indicated in (d).

Table 1

Weight percent of the samples obtained by SEM-EDS.

	Elements (wt.%)						
	C	O	Ca	Mg	P	Si	Al
Ash	23.33	17.63	75.51	01.06	00.50	00.01	00.72
Precipitate	24.87	40.11	35.71	05.11	02.18	00.19	02.74
Film	14.65	47.36	37.17	–	–	–	–

behind elements, including Mg, Si, Al, and P, normally found in the original ash sample (ash), which gives its characteristic grey color. While the white crystals from the film appear to exclusively contain Ca, C, and O (Table 1), the material at the bottom of the flask exhibits an increase in the signal for the other elements (e.g., Mg, Al, Si, and P), suggest that the precipitated sample is made of calcium carbonate plus other compounds (e.g., hydroxides, silicates, and oxides).

The increasing intensity of the signals of Mg, Al, Si, and P in the SEM-EDS data compared with the Ca signal clearly exhibit Ca domination in the precipitate (Table 1) due to film formation [Fig. 3(d)]. Since there is CaO in the ash, it is logical that the best way to isolate or create a new crystal is through carbonation in aqueous media [13]. However, injecting pressurized CO₂ or adding a surfactant [14–15] to the fly-ash could lead to the formation of a mixture of calcite and other compounds at the bottom of the container, which is the usual procedure. Here, by producing a film without the use of additives in the air/water interface, separation of the two phases becomes facile since a free-standing film (~52 wt% of the original weight of ash) facilitates the extraction and purification of calcium carbonate.

It is of high importance to find alternative routes to manage potentially polluting byproducts, e.g., fly ash. The ability to retrieve pure CaCO₃, suitable for use as a reactive laboratory-grade material in the construction industry or as an additive in the food industry where it is pure enough for human consumption is highly desirable. The results presented herein suggest that this process can be applied to other types of fly ash as long as it contains a substantial amount of CaO.

4. Conclusions

The XRD and Raman data demonstrated calcite recrystallization from bagasse ash, while SEM images showed the formation of a

film at the air/water boundary. EDXMA results showed purification of the ash, where the film was formed by Ca, C, and O atoms, leaving elements such as Mg, Si, P, and Al deposited at the bottom, thereby providing a simple method to isolate and recover purified calcite. Additionally, the SEM results demonstrated the presence of calcite microcrystals within the film. According to these results, it can be concluded that CaCO₃ obtained by the combustion of Agave bagasse and its subsequent purification is of environmental relevance as it has the potential to provide a small-scale source of limestone, which is particularly important for applications requiring high-purity calcite.

Acknowledgments

To the CONACyT, the PAPIIT and the special program "Impulso a la Producción Científica de Investigadores Jóvenes 2017".

References

- [1] I. Mikšić, G. Marčević, I. Jurković-Casteln, M.V. Zelenković, I.J. Kamenarić, Mijena Brčić, V.R. Zelenković, Modification of mechanical and thermal properties of fly ash-based geopolymers by the incorporation of steel slag, *Mater. Lett.* 176 (2016) 301–305.
- [2] M. Galvan-Rufo, J. Barón, M. Rodríguez-García, Micro-dissemination as a feed additive, *Anim. Instrum. Prod. Qual. Sci.* 1 (2007) 169–176.
- [3] J. Bai, X. Yang, S. Xu, W. Jing, J. Yang, Preparation of foam glass from waste glass and fly ash, *Mater. Lett.* 156 (2016) 52–54.
- [4] J.E. González-López, J.F. Llamas-Lara, A. Zaldívar-Olivero, L. Chávez-González, R. X. Martínez-Rivera, G. Rueda-Tlaxi, Initial addition of agave biomass ash to cement mortar, *Prod. Process. Technol.* 133 (2015) 33–42.
- [5] R. Ponce-Ornelas, L. Chávez-González, C. Palacios-San Miguel, J.A. Rodríguez, A. Trujillo-Abejón, H.S. Elvira-Lizama, H.M. Palomares-Guerra, Effect of the microstructure formed in cements modified by Immature agave bagasse ash, fly ash, geothermal nano-SiO₂, water and silica fume on chloride ion penetration coefficient, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 277–290.
- [6] L. Chávez-González, J. Flores, M. Elvira, Recycling of ash from maize industry: a renewable source of lime, *Chemosphere* 91 (2010) 833–838.

- [7] I. Chávez-Cervera, S. Sepúlveda-González, C. Rodríguez-Liñán, J. Méndez-Méndez, K. García-Gómez, D. Pérez-Camacho, Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from the parenchyma cells of *Agave salmiana*, *Cellulose* 24 (2017) 3741–3752.
- [8] I. Chávez-Cervera, M. Elías-Jara, Sugars from the maize industry as an alternative renewable energy product in acid media, *Fuel* 66 (2016) 4949–4952.
- [9] I. Chávez-Cervera, J.A. Salinas-Munizaga, *Proceso tecnológico para la purificación de celulosa de cañizo, ácido de cañizo e hidrolisis de cañizo a partir de biomasa*, Patent application MX/2015/000553.
- [10] H. Kim, H.J. Park, K. Choi, K.S. Kang, Synthesis of CaCO₃ using CO₂ as main component and ambient pressure, *Mater. Lett.* 180 (2017) 45–47.
- [11] M. Haddadouch, R. Thomas, M. Rahou, S. Drouiche, Y. Moudjar, Effect of addition of nano-silica on the curing process of epoxy resin, *Polym. Degrad. Stab.* 100 (2014) 1011–1022.
- [12] X. Liu, A. Park, Y. Jang, S. Lee, Morphological control of CaCO₃ films with large area: effect of additive and self-organization under atmospheric conditions, *J. Colloid Interface Sci.* 373 (2011) 54–60.
- [13] X. Zhao, Z. Liu, J. Fan, Y. Zhao, D. Wang, Phase evolution of fly ash calcium compounds as early stage activation reaction age, *Mater. Lett.* 174 (2016) 173–176.
- [14] G. Muñoz-Hernández, J. Nolasco-López, J. Rencoret, J.M. Merino, I. Chiriac, Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash, *J. Hazard. Mater.* 181 (2009) 1347–1354.
- [15] S. Kumbhakar, J.W. Ted Lee, D. Guo, M.C. Hsueh, R.P. Singh, Hydration of CaCO₃ nanoparticles by urea/urea and urea/acid treatment for application in fly ash-cement systems, *Mater. Struct.* 47 (2014) 1011–1022.