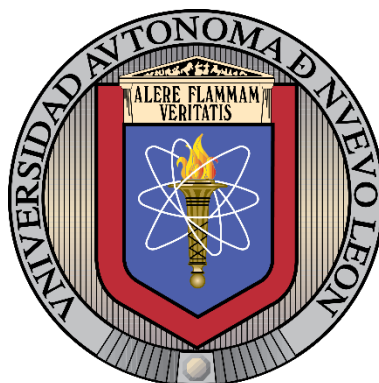


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DISEÑO Y OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS JERÁRQUICAS
MULTIFUNCIONALES DE HIDROXIAPATITA**

Por

ANA GABRIELA AMOR DE JESÚS

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con orientación en Química de los Materiales**

Noviembre 2023

DISEÑO Y OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS JERÁRQUICAS

MULTIFUNCIONALES DE HIDROXIAPATITA

Aprobación de Tesis

DR. BORIS ILDUSOVICH KHARISOV
Presidente

DRA. YOLANDA PEÑA MÉNDEZ
Secretario (a)

DR. RODRIGO ALONSO CHAN NAVARRO
Vocal

DR. SERGIO ALBERTO OBREGÓN ALFARO
Vocal

DR. NASSER MOHAMED NORIEGA
Vocal

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado

**DISEÑO Y OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS JERÁRQUICAS
MULTIFUNCIONALES DE HIDROXIAPATITA**

Revisión de Tesis

DR. ALEJANDRO VÁZQUEZ DIMAS
Co-Asesor

DRA. YOLANDA PEÑA MÉNDEZ
Comité tutorial

DR. RODRIGO ALONSO CHAN NAVARRO
Comité tutorial

DR. ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ
Comité tutorial

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado

RESUMEN

Nombre: Ana Gabriela Amor de Jesús Fecha de graduación: Noviembre de 2023

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DISEÑO Y OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS
JERÁRQUICAS MULTIFUNCIONALES DE
HIDROXIAPATITA

Número de páginas: 99

Candidato para el Grado de Doctorado
en Ciencias con Orientación en Química
de los Materiales

Área de Estudio: Química de los materiales

Propósito y Métodos de Estudio: Gran parte del desarrollo tecnológico en áreas como la biomédica, la ambiental y la síntesis química, entre otras, se debe a la investigación en la obtención y mejora de los materiales. En la literatura ha surgido el interés en los llamados materiales multifuncionales, los cuales poseen propiedades idóneas para utilizarse en distintas áreas de aplicación, entre estos materiales, la hidroxiapatita (HA) se ha destacado gracias a su alta biocompatibilidad y baja toxicidad. Por otro lado, el diseño de los materiales desde un nivel nano hasta un nivel macro, resultando en las llamadas estructuras jerárquicas, ha cobrado importancia debido a que con esto se puede aumentar el área de contacto y a la vez mejorar sus funciones. Un método para obtener estructuras jerárquicas es el uso de materiales de sacrificio y en el caso de la HA, el CaCO_3 presenta las características necesarias para funcionar como su precursor. En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de microbarras de CaCO_3 mediante un método de irradiación por microondas a partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y urea. Después, se obtuvieron estructuras jerárquicas de CaCO_3 mediante la deposición electroforética del material. Así mismo, se llevó a cabo la conversión de las microbarras de CaCO_3 en HA mediante una reacción con Na_3PO_4 . La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante FTIR, Espectroscopía Raman, DRX, MO y SEM.

Contribuciones y Conclusiones: Se obtuvieron microbarras de CaCO_3 como una mezcla de polimorfos calcita y aragonita a partir de un método bajo irradiación de microondas disminuyendo los tiempos de obtención del material frente al método de calentamiento convencional. Así mismo, se generaron estructuras jerárquicas de CaCO_3 usando solamente una metodología de deposición electroforética-electroquímica, se propuso que el uso de esta técnica provocó proceso de oxidación del medio de deposición (isopropanol) que conllevó al aumento de acidez y la generación de dióxido de carbono. Las estructuras jerárquicas se transformaron en HA sobre distintos sustratos metálicos y se llevaron a cabo pruebas iniciales de sus aplicaciones como la adsorción de colorantes.

Firma del director: _____ Firma del co-director: _____

DEDICATORIA

*Que todos los que se han perdido en el camino se reencuentren,
que todos los que están en el filo del abismo den un paso atrás...*

Todo pasa

y esto también pasará...

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para el desarrollo de la presente tesis.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), a la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) y al Centro de Investigación en Biotecnología y Nanotecnología (CIBYN) por las instalaciones y los recursos brindados para llevar a cabo la experimentación del trabajo expuesto en este documento.

A mi asesor, el Dr. Boris I. Kharisov, por su confianza, su apoyo y su guía en mi desarrollo académico y científico. Al Dr. Alejandro Vázquez por su apoyo, su paciencia, su entendimiento en los tiempos oscuros y sus ánimos constantes en cada momento del camino.

A la Dra. Lorena Garza Tovar por su apoyo como profesora y con la técnica de DRX utilizada en la presente tesis. al Dr. Sergio Obregón y el Dr. Nasser Mohamed por su apoyo al proyecto y sus aportaciones para la mejora del mismo.

A la Dra. Yolanda Peña y el Dr. Rodrigo Chan por su guía en cada junta de revisión y sus recomendaciones al proyecto en las cambiantes condiciones que se vivieron.

A la Dra. Perla Elizondo y la Dra. Susana López, porque aparte de su guía y apoyo que brindaron al proyecto, también pusieron su confianza en mi persona para impartir clases en la carrera de LQI desde la maestría hasta el doctorado, algo que me brindó habilidades extras en mi desarrollo profesional.

A todos los estudiantes que les he impartido clase en estos años, por su alegría y ocurrencias, por las enseñanzas que obtuve también de ellos. Fueron una parte muy importante de mi camino.

A Carlos por su paciencia y profesionalismo, también por los regaños.

A mis compañeros del grupo de investigación y amigos del laboratorio Brandon, Abner, Fernanda, Maridely, Maye, Itari, Guti, David, Daniel, Mike, por los momentos de ocio, de trabajo, y estrés que hemos pasado juntos. Gracias por su apoyo en los momentos necesarios.

A mis compañeras de trabajo en la administración Katy, Magda, Lizeth, que fueron un apoyo enorme y constante cuando llegué a un puesto totalmente nuevo.

A mis ángeles, mis padres Silvia de Jesús Guadarrama y Jorge Amor Salazar, por siempre cuidar de mí desde la tierra como del cielo. Gracias a ambos por todo su amor.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo.....	Página
RESUMEN.....	IV
DEDICATORIA.....	V
AGRADECIMIENTOS	VI
TABLA DE CONTENIDO	VII
LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABLAS	XVI
NOMENCLATURA	XVII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Materiales funcionales	1
1.2 Estructuras jerárquicas.....	2
1.3 Nanotecnología.....	3
1.4 Hidroxiapatita.....	4

1.5 Síntesis de HA	6
1.6 Carbonato de calcio	8
1.7 Electroforesis y otros fenómenos electroforéticos	9
1.7.1 Fenómenos electrocinéticos.....	10
1.8 Deposición electroforética	11
1.8.1 Electroforesis.....	11
1.8.2 Dispersiones coloidales.....	12
2. ANTECEDENTES	15
2.1 Hipótesis	21
2.2 Objetivo general	21
2.3 Objetivos específicos	21
3. MATERIALES Y MÉTODOS	23
3.1 Síntesis de micropartículas de CaCO₃ Método A	24
3.2 Caracterización de micropartículas de CaCO₃ Método A	24
3.3 Deposición electroforética de micropartículas de CaCO₃ Método A	25
3.4 Caracterización de los depósitos de micropartículas de CaCO₃ por Método A	27
3.5 Síntesis de micropartículas de CaCO₃ Método AMW	28
3.6 Caracterización de micropartículas de CaCO₃ Método AMW	28

3.7 Deposición electroforética de micropartículas de CaCO₃ Método AMW	29
3.8 Caracterización de los depósitos de micropartículas de CaCO₃	30
Método AMW	30
3.9 Conversión de CaCO₃ en HA	30
3.10 Caracterización de los depósitos de HA	31
3.11 Recubrimiento de prótesis metálicas para potencial aplicación biomédica	31
3.12 Remoción de colorante rojo Congo para potencial aplicación de ambiental	32
3.12.1 Dispositivo	32
3.12.2 Adsorción	33
3.13 Disposición de residuos	34
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
4.1 Caracterización de micropartículas de CaCO₃ Método A	35
4.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FT-IR)	35
4.1.2 Espectroscopía Raman (Raman)	37
4.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)	39
4.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	43
4.1.5 Reacciones involucradas en la síntesis de las micropartículas de CaCO ₃	46

4.2 Caracterización de los depósitos de micropartículas de CaCO₃ por Método A	47
4.2.1 Deposición electroforética de micropartículas de CaCO ₃	47
4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	49
4.3 Caracterización de micropartículas de CaCO₃ Método AMW	50
4.3.1 Microscopía Óptica (MO).....	50
4.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FT-IR)	51
4.3.3 Difracción de Rayos X (DRX)	53
4.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	55
4.4 Caracterización de los depósitos de micropartículas de CaCO₃ por Método AMW	57
4.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	57
4.4.2 Microscopía Óptica (MO).....	59
4.4.3 Formación de estructuras jerárquicas de CaCO ₃	60
4.5 Caracterización de la conversión de CaCO₃ en HA	61
4.5.1 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FT-IR)	61
4.6 Recubrimiento de prótesis metálicas para potencial aplicación biomédica	64
4.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	64
4.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MO).....	64

4.7 Remoción de colorante rojo Congo para potencial aplicación de ambiental	65
4.7.1 Curva de calibración del rojo Congo.....	65
4.7.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	67
4.7.3 Adsorción del colorante rojo Congo	67
5. CONCLUSIONES	69
REFERENCIAS	72

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Sistema cristalino de la HA en un sistema hexagonal visto sobre el eje c (a) y girando en el eje b (b). calcio en verde, fósforo en naranja, oxígeno en rojo e hidrógeno en blanco	5
2. Representación esquemática de la superficie de una partícula dispersa en agua	13
3. Sistema de deposición electroforética utilizado	27
4. Diagrama del dispositivo para la medición de la concentración del colorante rojo Congo	33
5. Espectros de FT-IR para las muestras de CaCO ₃ sintetizadas mediante el Método A por 1 h y 1.5 h	36
6. Espectros de Raman para las muestras de CaCO ₃ sintetizadas mediante el Método A por 1 h y 1.5 h	37
7. Espectros de Raman en el rango de 690-730 cm ⁻¹ para las muestras de CaCO ₃ sintetizadas mediante el Método A por 1 h y 1.5 h.....	39

8. Difractogramas para las muestras de CaCO ₃ sintetizadas mediante el Método A por 1 h y 1.5 h	40
9. Difractogramas para las muestras de CaCO ₃ sintetizadas mediante el Método A por 1 h así como para la aragonita (JCPDS 5-0453) y calcita (JCPDS 83-0578)	41
10. Difractogramas para las muestras de CaCO ₃ sintetizadas mediante el Método A por 1.5 h así como para la aragonita (JCPDS 5-0453) y calcita (JCPDS 83-0578)	42
11. Micrografías de SEM a 300X (a, b), 1000X (c, d) y 5000X (e, f) para las muestras de CaCO ₃ sintetizado mediante el Método A a 1 h (a, c y d) y 1.5 h (b, d y f)	44
12. Micrografía de SEM a 300X e histograma de distribución de longitud de partícula la muestra de CaCO ₃ sintetizado mediante el Método A por 1.5 h	45
13. Micrografía de SEM a 250X del depósito de micropartículas de CaCO ₃ provenientes del Método A por 1.5 h	49
14. Imagen de MO a 4X de las partículas obtenidas mediante el Método A-MW	50
15. Espectro de FT-IR para las partículas de CaCO ₃ sintetizadas mediante el Método AMW y mediante el Método A para comparación	52

16. Difractogramas para la muestra de CaCO_3 sintetizada mediante el Método AMW, así como para la aragonita (JCPDS 5-0453) y la calcita (JCPDS 83-0578)	54
17. Difractogramas para las micropartículas de CaCO_3 sintetizadas mediante el Método AMW y el Método A para su comparación, así mismo se indican las principales señales de interés para cada polimorfo presente en las muestras	55
18. Micrografías de SEM a 300X (a) y 1000X (b) para las muestras de CaCO_3 sintetizado mediante el Método AMW	56
19. Micrografías de SEM a 300X para las terminales negativa (a) y positiva (b) de la DEF de micropartículas de CaCO_3 Método AMW.....	57
20. Micrografías de SEM para la terminal negativa a 1000X (a) y 5000X (b) de la DEF de micropartículas de CaCO_3 sintetizadas mediante el Método AMW	58
21. Imágenes de MO para la terminal negativa a 10X antes (a) y después (b) de la DEF de micropartículas de CaCO_3 sintetizadas mediante el Método AMW, así como después de un ataque ácido del depósito resultante (c)	59
22. Espectros de FTIR para las micropartículas de CaCO_3 obtenidas mediante el Método AMW y para el material transformado en HA	62
23. Micrografías de SEM para los depósitos sobre acero inoxidable antes (a) y después (b, c) del proceso de conversión en HA a 1 000X (a, b) y 10 000X (c)	64
24. Imágenes de MO de tornillos quirúrgicos recubiertos con HA jerárquica	65

25. Estructura molecular del colorante rojo Congo	66
26. Curva de calibración para el colorante rojo Congo	66
27. Micrografías de SEM para los depósitos sobre acero inoxidable antes (a) y después (b, c) del proceso de conversión en HA a 1 000X (a, b) y 5 000X (c)	67
28. Curva de adsorción del rojo Congo mediante el recubrimiento de HA	68

LISTA DE TABLAS

Tabla.....	Página
1. Variables utilizadas en la DEF de micropartículas de CaCO_3	26
2. Condiciones utilizadas en la DEF de micropartículas de CaCO_3 y resultados.....	48

NOMENCLATURA

HA	Hidroxiapatita
nm	Nanómetro
%	Por ciento
W/O	Fase polar/fase no polar
O/W	Fase no polar/fase polar
CCA	Carbonato de calcio amorfo
DEF	Deposición electroforética
F	Vector fuerza (N)
q	Carga (C)
E	Vector campo eléctrico (N C ⁻¹ o mV cm ⁻¹)
v	Velocidad (m s ⁻¹)
η	Viscosidad del medio dispersante (Pa s)
f	Factor de fricción
π	Número pi (3.1416)
R	Radio del ion o partícula (m ó nm)
ζ	Potencial zeta (V)
ε	Permitividad del medio (F m ⁻¹)
u	Velocidad electroforética

<i>et al.</i>	Y colaboradores
DMF	N, N-dimetilformamida
XRD	Difracción de Rayos X
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier
Raman	Espectroscopía Raman
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
FESEM	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo
M	Molar
h	Hora
°C	Grados Celsius
µm	Micrómetro
λ	Longitud de onda (nm)
Å	Angstrom
°	Grado
mM	Milimolar
min	Minuto
mg	Miligramo
mL	Mililitro
mg	Miligramo
cm	Centímetro
V	Volt
g	gramo
GHz	Gigahertz

W	Watt
s	Segundo
AA	Absorción Atómica
(s)	Sólido
(ac)	Acuoso
(l)	Líquido
K_{ps}	Constante de producto de solubilidad
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
cm⁻¹	Número de onda en los análisis por FTIR
U₁	Estiramiento simétrico
U₂	Flexión simétrica
U₃	Estiramiento asimétrico
U₄	Flexión asimétrica
DOI	<i>Digital Object Identifier</i>

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La sociedad actual afronta problemáticas en diversas áreas como la ambiental [1], médica [2], energía [3], síntesis química [4], etcétera, las cuales pueden ser enfrentadas con el desarrollo de nuevos materiales que presenten las propiedades adecuadas para ser utilizados con una finalidad específica. Recientemente, se ha despertado el interés por el desarrollo de materiales llamados multifuncionales, es decir, que presenten propiedades adecuadas para satisfacer distintas funciones, diseñados desde la micro hasta la macroescala, imitando estructuras creadas por la naturaleza [5].

1.1 Materiales funcionales

Los materiales funcionales están diseñados para realizar múltiples tareas y la integración en un solo sistema es un gran desafío, en algunos casos de composición, como la generación de compósitos, o en otros casos, la amplificación de características de un solo material como el aumento en área

superficial. Actualmente se pueden encontrar clasificaciones por áreas de aplicación como la que Wang y colaboradores hacen en cuanto a materiales para aplicaciones en energía [6] o la que hace Gibson para materiales compósitos [7].

Las ventajas de los materiales multifuncionales son evidentes, ya que una sola ruta de síntesis permite la solución de dos o más problemáticas. En la literatura existen diversos ejemplos de materiales multifuncionales como las partículas de oro [8], grafeno [9], algunos semiconductores [10,11], hidroxiapatita (HA) [12], entre otros.

1.2 Estructuras jerárquicas

En el diseño de materiales multifuncionales cobra importancia el control estructural desde el nivel molecular/nanométrico hasta el nivel macroscópico a través del acoplamiento secuencial en cada etapa, dando como resultado una estructura jerárquica [13]. Esto es una estructura organizada por la combinación de entidades más pequeñas, discontinuas y físicamente distintas [14]. Esta organización jerárquica le confiere al sistema: una mejor difusión y transferencia de masa, así como menor longitud de difusión debido a una mejor accesibilidad a los sitios activos, reducción de limitaciones estéricas, menor desactivación y mayor ciclabilidad [15], lo que resulta una ventaja para aplicaciones de catálisis, adsorción, liberación de fármacos, entre otras aplicaciones. En la naturaleza existen diversos ejemplos de sistemas jerárquicos como las alas de mariposa,

hojas de plantas, coral, hueso humano, entre muchos otros ejemplos [16], los cuales han servido de inspiración para la obtención de sistemas jerárquicos en el laboratorio, resultando en múltiples reportes de procesos biomiméticos y/o bioinspirados que mimetizan tanto la morfología como los procesos químicos y biológicos que conducen a la obtención de estos sistemas jerárquicos.

1.3 Nanotecnología

Dentro de la organización jerárquica en los materiales uno de los niveles más deseables es el nanométrico. La nanotecnología se define como el estudio de la materia a escalas comprendidas entre 1 y 100 nm en cuanto a los sistemas físicos, químicos y biológicos que la rodean, así como su aplicación en el mundo real. La investigación a estas escalas puede involucrar a átomos o moléculas individuales enlazadas a nanopartículas o nanoestructuras, así como la integración de estos en sistemas más grandes [17] como en el caso de los sistemas jerárquicos.

En 1965 Richard Feynman anunció la llegada de la nanotecnología en su discurso "*There's Plenty of Room at the Bottom*" (Hay espacio de sobra en el fondo) el 29 de diciembre de 1959. Feynman proponía que se podrían manejar directamente átomos y moléculas, lo que causó revuelo entre la comunidad científica despertando el interés en el desarrollo de técnicas encaminadas hacia el control y entendimiento de la materia a nanoescala. Posteriormente, en 1986

Erik Drexler, publicó el libro “*Engines of Creation*” (Motores de la creación) donde bosqueja un mundo cambiado para siempre, gracias a la nanotecnología, popularizando así el tema [18].

Tomando en cuenta que la obtención de un sistema jerárquico inicia su formación y orden desde un nivel a nanoescala, es de clara importancia la investigación en los nanomateriales y los sistemas en que se rodean.

1.4 Hidroxiapatita

Como anteriormente se mencionó, dentro de la literatura se distingue a la hidroxiapatita (HA) como un material multifuncional y es uno de los materiales en los que se enfoca este trabajo. La HA de fórmula general $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ pertenece a la familia de las apatitas, la cual agrupa a los compuestos con fórmula general de $\text{M}_{10}(\text{NO}_4)_6\text{X}_2$ donde M generalmente es un catión divalente como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ; NO_4 es un anión trivalente como PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ; mientras que X usualmente es un anión monovalente como OH^- , F^- , Cl^- , Br^- . La HA junto con la fluoroapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$), son las apatitas encontradas en mayor proporción de manera natural en los sedimentos oceánicos y rocas [19]. Así mismo la HA con sustituciones del ion carbonato en sitios correspondientes a los aniones presentes en la estructura, llamada hidroxiapatita carbonatada es el principal constituyente mineral del hueso natural y dientes en una proporción del 70% [20].

La HA tiende a cristalizar en un sistema hexagonal con un grupo espacial $P6_3/m$ ejemplificado en la Figura 1 [21] o, en menor proporción, en un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/b$ [22]. El sistema monoclinico de la HA es inestable ante la presencia de iones ajenos a la estructura por lo que es difícil encontrarlo en sistemas naturales, mientras que el sistema hexagonal es estable ante la presencia de iones extraños en el medio en que se encuentre [23].

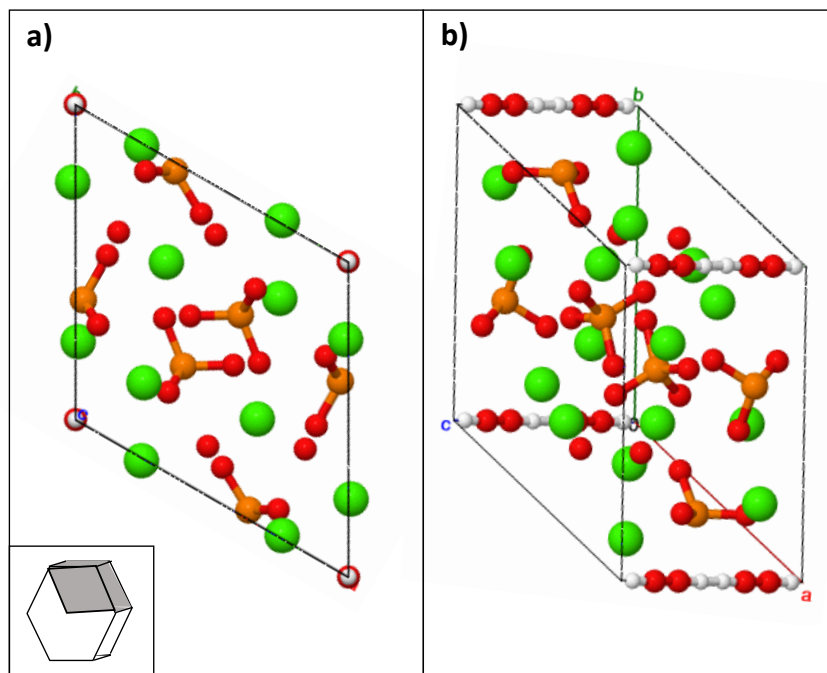


Figura 1. Sistema cristalino de la HA en un sistema hexagonal visto sobre el eje c (a) y girando en el eje b (b). calcio en verde, fósforo en naranja, oxígeno en rojo e hidrógeno en blanco.

La HA sintética presenta una excelente biocompatibilidad y no-toxicidad hacia el cuerpo humano [24,25], así mismo presenta una alta superficie específica [26] y la capacidad de adsorber distintas especies químicas como fármacos [27], fluoruro [28] y metales como plomo [29], cobre [30], níquel [31], cromo [32], cadmio [33] y zinc [34], además, se puede emplear como catalizador en diversas

reacciones químicas [35]. Por lo anterior, se ha convertido en un material interesante para distintos campos de aplicación.

Las aplicaciones más reportadas de la HA son en el área biomédica, de hecho, es el campo donde se han encontrado más reportes sobre su multifuncionalidad [36,37], aún que también exista una amplia literatura en aplicaciones de distinta índole.

1.5 Síntesis de HA

La HA se ha sintetizado por distintos métodos entre los más destacados se encuentran:

- Precipitación: es un método ampliamente utilizado dado su bajo costo, consiste en la mezcla de reactivos en solución con los iones PO_4^{3-} y Ca^{2+} presentes en un medio que pueda aportar los iones OH^- [38]. La desventaja de esta técnica es la dificultad de controlar el tamaño de partícula y la morfología.
- Método solvotermal: este método de síntesis se caracteriza por llevar a cabo la reacción en un sistema cerrado que permita la interacción entre la fase vapor y la fase líquida del solvente, el cual puede ser agua (hidrotermal) o cualquier solvente orgánico (solvotermal) [39]. La reacción por lo general se realiza en una autoclave de acero inoxidable con revestimiento interno de teflón que permiten utilizar altas temperaturas y

presiones internas. Este método tiene como desventajas el costo del equipo a utilizar.

- Emulsión: este método se caracteriza por ser una dispersión compuesta básicamente por tres partes: un líquido polar, un líquido no polar y un surfactante que ayuda a la estabilidad de la dispersión [40]. Su notación general es dispersión W/O cuando la fase no polar es la mayoritaria y dispersión O/W cuando la fase polar (generalmente agua) es la mayoritaria [41]. Las principales desventajas de este método es el uso de una gran cantidad de surfactante para mantener estable la emulsión y la inestabilidad de la reacción frente a cambios pequeños de temperatura y salinidad [42].
- Síntesis por microondas: La característica básica de esta metodología es el reemplazo del calentamiento convencional por el uso de las microondas en metodologías ya existentes como en la síntesis por precipitación o el método hidrotermal [43,44].

Debido a la estructura cristalina de la HA el control microestructural es complicado en una síntesis directa, por lo que suele utilizarse también el método de plantilla [45]. Algunos ejemplos de plantillas utilizadas son bio-vidrio [46], micelas poliméricas [47], microorganismos [48] o las plantillas sólidas de sacrificio como el CaCO_3 [49]. El uso de plantillas sólidas de sacrificio involucra una transformación química del precursor en la hidroxiapatita deseada a través de un intercambio de aniones, generalmente con soluciones de sales de fosfato. Esta conversión resulta ser una estrategia muy atractiva ya que se mantiene la

estructura inicial de las partículas, por lo que el control de la morfología se puede hacer durante la síntesis del precursor y no de la HA, donde normalmente es más complicado el control morfológico por síntesis directa [50], se puede acoplar a métodos de síntesis como: la precipitación, el método por microondas y el método solvotermal; con métodos de deposición como la deposición electroforética. La deposición electroforética de HA presenta varios desafíos como el control morfológico y uso de solventes tóxicos en su mayoría, por lo que el depositar CaCO_3 electroforéticamente brinda las ventajas de contar con un depósito de una plantilla de sacrificio lista para la conversión en HA, así mismo en la literatura no se reporta la DEF de este precursor.

1.6 Carbonato de calcio

El carbonato de calcio (CaCO_3) se encuentra abundantemente en la naturaleza como parte del ciclo del carbono, así como en huesos de mamíferos [51].

El CaCO_3 se presenta en 4 distintos polimorfos [52,53]:

- Calcita: es el polimorfo más abundante del CaCO_3 y más estable termodinámicamente. Presenta un sistema cristalino romboédrico con un prisma romboédrico como celda unitaria, este prisma puede ser considerado como un cubo que se presiona o se estira en la dirección de una diagonal.

- Aragonita: este polimorfo es el que continúa en abundancia en orden decreciente después de la calcita. El sistema cristalino característico de la aragonita es el romboédrico, y generalmente los cristales tienden a crecer más hacia un eje generando morfologías de prismas rectangulares.
- Vaterita: este polimorfo es menos abundante que los dos antes mencionados y tiene un sistema cristalino hexagonal. Se presenta generalmente a temperaturas y/o presiones altas, lo cual favorece la transformación en polimorfos más estables como calcita y aragonita al llevarla a condiciones estándar.
- Carbonato de calcio amorfo (CCA): La fase de CCA es inestable y relativamente de corta duración. Generalmente actúa como una semilla para el crecimiento de cristales de los otros polimorfos [54].

1.7 Electroforesis y otros fenómenos electroforéticos

La técnica de deposición utilizada en el presente trabajo se fundamenta en el fenómeno electrocinético de la electroforesis. El término electrocinético se refiere a la combinación de los efectos causados por fenómenos eléctricos y por el movimiento de alguna fase. Estos fenómenos pueden originarse por el movimiento relativo de una partícula con respecto a una fase continua, o por el movimiento de una fase continua con respecto a paredes estacionarias [55].

1.7.1 Fenómenos electrocinéticos

Los fenómenos electrocinéticos generalmente se agrupan en cuatro categorías [56]:

- Electroforesis: se refiere al movimiento relativo de una partícula (llevando consigo a cualquier material adherido o adsorbido sobre su superficie) con respecto a un líquido estacionario bajo la influencia de un campo eléctrico.
- Electroósmosis: el término aplica cuando el líquido (una solución electrolítica) fluye a través de una superficie cargada bajo la influencia de un campo eléctrico. La electroósmosis es un fenómeno complementario a la electroforesis.
- Potencial de flujo: este fenómeno es consecuencia del campo eléctrico creado cuando un líquido (una solución electrolítica) es forzado a fluir a través de una superficie cargada. El potencial de flujo es opuesto a la electroósmosis.
- Potencial de sedimentación: dicho fenómeno se debe al campo eléctrico creado por partículas cargadas que sedimentan en un líquido. Este fenómeno es opuesto a la electroforesis.

1.8 Deposición electroforética

La deposición electroforética (DEF) es una técnica aplicada a procesos coloidales, se describe como el movimiento de partículas cargadas en una suspensión estable hacia una terminal de carga opuesta bajo el efecto de un campo eléctrico para agregarlas de una manera ordenada sobre un sustrato [57]. Esta técnica ha sido mencionada como una metodología para la obtención de estructuras jerárquicas, por lo que a continuación se revisará el fundamento de la misma.

1.8.1 Electroforesis

Para interpretar el fenómeno electroforético, es necesario primero imaginar a un ion aislado perturbado por un campo eléctrico externo. El ion experimenta una fuerza F_a hacia la terminal de carga opuesta, esta fuerza es el producto de la carga del ion q por el campo eléctrico aplicado E , tomando en cuenta que la fuerza experimentada sólo es la del campo eléctrico, se puede expresar en la ecuación 1:

$$F_a = qE \quad (1)$$

Pero debido a que a toda fuerza de acción corresponde una de reacción, la fuerza de reacción F_r sobre el ion, expresada en la ecuación 2, se generará a medida que su velocidad v aumenta en su avance hacia la terminal de carga

opuesta. Esta fuerza se deberá a la viscosidad del medio η y será proporcional a la velocidad de la partícula.

$$F_r = f v \quad (2)$$

El termino f es la constante de proporcionalidad conocida como factor de fricción. Las fuerzas de acción y reacción se igualan en el momento que el ion llega a un estado estacionario. Despejando la velocidad se obtiene la ecuación 3:

$$v = \frac{qE}{f} \quad (3)$$

De acuerdo con la Ley de Stokes el factor f es igual a $6\pi\eta R$ donde R es el radio del ion. Sustituyendo esta expresión en la ecuación 3, tenemos:

$$v = \frac{qE}{6\pi\eta R} \quad (4)$$

Esta ecuación relaciona la velocidad del ion con el campo eléctrico aplicado, así mismo sólo está definida para iones con carga constante, bajo condiciones de dilución infinita y el factor de fricción es válido para una morfología esférica no deformable [58].

1.8.2 Dispersiones coloidales

De una manera básica una dispersión coloidal es un sistema de múltiples fases en el que una fase (o más) se dispersa en una fase continua. El tamaño de partícula de la fase dispersa se encuentra en el rango de 10^{-9} m hasta 10^{-6} m.

Si consideramos una deposición electroforética de partículas coloidales, hay que examinar la superficie de las partículas coloidales. Una partícula coloidal se estabiliza electrostáticamente rodeándose de iones existentes en el medio generando de esta manera una superficie cargada que a su vez ejerce una atracción hacia otros iones formándose la llamada doble capa eléctrica. Esta doble capa es llamada modelo de Stern [59].

El modelo modificado de Stern-Gouy-Chapman considera la presencia de una capa difusa de iones sobre la doble capa de Stern, esta capa difusa no interactúa directamente con la superficie, sino que los iones aquí se encuentran solvatados [60] (Figura 2).

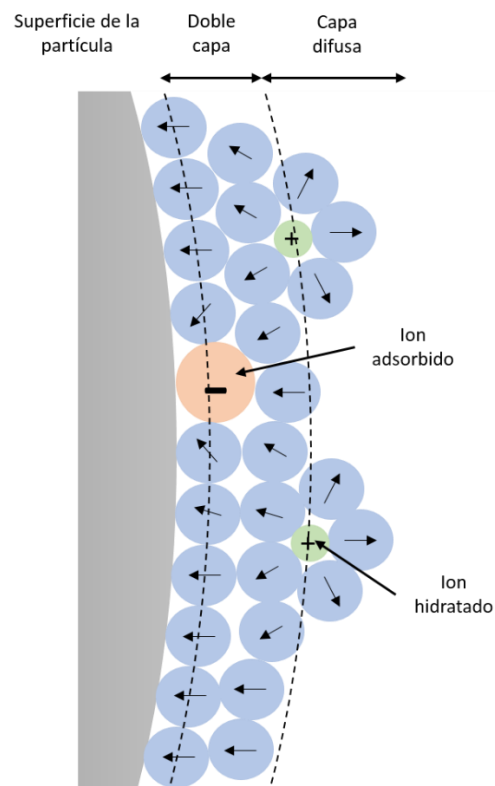


Figura 2. Representación esquemática de la superficie de una partícula dispersa en agua.

Ya conociendo la naturaleza de la superficie de una partícula coloidal se considera que, al momento de aplicarle un campo eléctrico, esta partícula se moverá junto con la doble capa eléctrica y una porción no calculable de la capa difusa a una misma velocidad. Como no es sencillo establecer a qué distancia de la superficie el líquido no se desplaza junto con la partícula, la velocidad entre estas capas y la partícula es diferente de cero. La distancia a la cual la velocidad deja de ser igual a cero se le conoce como superficie de corte. El potencial establecido en dicha capa se conoce como potencial zeta ζ .

En superficies diluidas la superficie de corte se encuentra cercana a la superficie de la partícula, y el potencial zeta se expresa en la ecuación 5.

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon R} \quad (5)$$

Despejando q y sustituyendo en la ecuación 4 se obtiene la ecuación 6:

$$\mathbf{v} = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} \mathbf{E} \quad (6)$$

La movilidad electroforética \mathbf{u} se define como la velocidad por unidad de campo eléctrico [61]. La ecuación de Hückel para una deposición electroforética de una partícula esférica de carga variable [62] se expresa en la ecuación 7:

$$\mathbf{u} = \frac{v}{E} = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} \quad (7)$$

La aplicación de esta ecuación expresa de manera más correcta la deposición electroforética de partículas coloidales que la ecuación de Stokes. Así mismo, se entiende que la velocidad de la partícula es directamente proporcional a la carga e inversamente proporcional a R (ambos contenidos en ζ).

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

En 2016 Sun, M.-H., *et al.* [3] llevaron a cabo un artículo de revisión en cuanto a materiales porosos estructurados jerárquicamente. En dicho reporte se destaca que una de las ventajas de dichos materiales es que presentan múltiples niveles de porosidad a más de una escala: micro (<2 nm) meso (2-50 nm) y macroporosidad (>50 nm) lo que ofrece una ventaja para múltiples aplicaciones entre las que destacan a la catálisis, adsorción, almacenamiento y conversión de energía, así como biociencias, debido a que una de las propiedades más buscadas en dichas ramas del conocimiento es el aumento del área superficial o de contacto.

Respecto al estudio y obtención de estructuras jerárquicas, Yao, H.-B., *et al.* [63] presentaron en 2011 un artículo de revisión sobre materiales con estructura jerárquica, y que se encuentran presentes en la naturaleza, tales como la concha nácar, el hueso y la madera. Además, plantea cómo estos materiales se han empleado como inspiración para el diseño y la síntesis de materiales avanzados. Así mismo, hacen una revisión del estado del arte en cuanto a las técnicas

tradicionales utilizadas para la obtención de estructuras jerárquicas. Sin embargo, se destaca que por lo general una sola técnica de ensamblaje no permite la obtención de estructuras jerárquicas, por lo que se requiere de dos o más técnicas combinadas de ensamblaje como *electrospinning* (electrohilado), *spin coating* (recubrimiento por giro) o deposición electroforética (DEF); por ejemplo se menciona un autoensamblaje de interface junto con método de *spin coating* para la obtención de quitosan- Al_2O_3 laminar [64] o un baño químico a baja temperatura junto con una técnica de ensamblaje capa-por-capa para la síntesis de películas de TiO_2 -polielectrólitos [65].

En 2015, Lin, N. y Liu, X. [66] presentaron un artículo de revisión en el que muestran la dependencia entre el control estructural de un material y su desempeño en una determinada aplicación. A su vez, describen los mecanismos básicos de cristalización como la nucleación, el crecimiento de cristalitos, el ensamblaje y el ensamblaje mediante moléculas mediadoras y control ejemplificado con algunas metodologías de síntesis, así como el uso de surfactantes y campos de energía externos para la construcción de estructuras jerárquicas. El aplicar cada técnica de construcción de estructuras corresponde al entendimiento de su mecanismo de cristalización, estableciendo las bases para la obtención de materiales avanzados.

En 2017 Zhou, Y., *et al.* [67] llevaron a cabo un artículo de revisión en el cual presentan distintas metodologías para lograr un autoensamblaje *in-situ* de los materiales, entre los cuales destacan el uso de plantillas sólidas de sacrificio como un medio para obtener estructuras jerárquicas. Es decir, se emplea un

material de partida (A) que funciona a la vez como plantilla y como precursor del material deseado (B), posteriormente mediante una reacción química el material A se transforma en pequeñas partículas del material B que adoptan la forma original de A. Por ejemplo: esferas de Zn que sirven como material de sacrificio para la obtención de esferas huecas constituidas por nanobarras ZnO. Así mismo, establecen que un material apropiado para funcionar como precursor de sacrificio debe poseer estabilidad química y estructural, un buen control morfológico en su obtención y la reactividad química necesaria para la transformación química. Entre los materiales más utilizados para estos fines se encuentran al SiO₂ [68], polímeros de coordinación [69], metales [70] y óxidos metálicos [71].

De acuerdo a los antecedentes hasta ahora descritos, una estrategia razonable para la obtención de estructuras jerárquicas de HA sería el uso secuencial de diversas técnicas de ensamblaje, (i) empezando con la síntesis de un material que sirva de plantilla de sacrificio (CaCO₃ en este caso), (ii) realizando una deposición de dicho material, seguido de procesos secuenciales de deposición teniendo en cuenta los procesos de nucleación y crecimiento de cristales, y (iii) terminando con una conversión hacia la HA. A continuación, se describen reportes que contribuyen a cada uno de los casos.

Para obtener un precursor de CaCO₃ es necesario tener un buen control morfológico y de tamaño en su síntesis. En cuanto a este tema, Boyjoo, Y., *et al.* [54] llevaron a cabo un artículo de revisión sobre la síntesis de micro y nanopartículas de CaCO₃ y sus potenciales aplicaciones, donde describen los

métodos más utilizados para la obtención de dicho material, entre los que se encuentran la precipitación en solución acuosa [72], la precipitación en dos fases [73], el burbujeo de CO₂ [74] y la carbonatación lenta [75]. Resaltan la importancia del CaCO₃ en investigación de materiales debido a sus propiedades de alta porosidad, baja toxicidad, biocompatibilidad, facilidad de obtención de distintas morfologías y capacidad de modificación superficial.

Como se mencionaba anteriormente, los métodos de deposición se pueden implementar en una serie de pasos secuenciales para obtener estructuras jerárquicas. En este ramo, Boccaccini, A., *et al.* [76] en 2010 presentaron un artículo de revisión en cuanto al uso de la DEF de biomateriales. En cuanto a la DEF de HA, destacan el uso de la HA para aplicaciones biomédicas, así como los sustratos utilizados (Ti, Ti6Al4V, acero, aluminio y fibras de carbono) y solventes (alcoholes, anhídrido acético, cloroformo, DMF, entre otros) más utilizados para la deposición. Destacan las ventajas de la DEF como lo son el requerimiento de equipos sencillos (básicamente sólo se necesita una fuente de voltaje controlado y unas terminales conductoras), un bajo costo energético (en comparación con equipos de alto voltaje utilizados en técnicas como el electrohilado o la pulverización catódica), tiempos cortos de obtención o reacción, facilidad de escalamiento y la variedad de sustratos y materiales que se pueden depositar. La DEF se tomará como una técnica a utilizar dentro de una síntesis secuencial de control morfológico para la obtención de estructuras jerárquicas de HA. Un punto importante es que no se mencionan reportes de DEF de CaCO₃ en literatura.

Una metodología para el control morfológico en la obtención de HA es el uso de CaCO_3 como precursor como lo reportado por Xia, X., *et al.* [77] en este año. Ellos reportaron la obtención de distintas morfologías de HA (esferas, barras y cubos) mediante una conversión asistida por un método hidrotérmal a partir de CaCO_3 en su polimorfo calcita con las mismas morfologías. Sintetizaron el CaCO_3 mediante una precipitación, a partir de CaCl_2 y Na_2CO_3 , con variaciones en la cantidad añadida de ácido cítrico utilizado como estabilizante para las diversas morfologías. Mientras que la conversión se hizo mezclando el precursor en una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, y llevando esta mezcla a $140\text{ }^\circ\text{C}$ con tiempos de reacción desde 20 a 48 h. La aportación al presente proyecto de tesis es la técnica de transformación a partir de precursores para la obtención de la HA conservando la morfología de las partículas, lo cual es importante debido a que el control morfológico en la síntesis directa de la HA es más complicado [50]. Cabe señalar que la metodología utilizada para la obtención de HA sólo ha sido reportada para partículas individuales y no en estructuras a gran escala.

Finalmente, en cuanto a la multifuncionalidad de la HA es importante remarcar que a pesar de sus múltiples aplicaciones, los reportes sobre su multifuncionalidad se reducen sólo al campo de la biomedicina. Por ejemplo, Syamchand, S. *et al.* [78] en 2015 presentaron un artículo de revisión sobre la multifuncionalidad de la hidroxiapatita como transportador de moléculas orgánicas (como fármacos y colorantes) y la obtención de bio-imágenes. Así mismo, resaltan la biocompatibilidad de la HA y sus propiedades tales como: alta área superficial por volumen, su capacidad de intercambio iónico y su capacidad

de adsorción. Otro artículo de revisión llevado a cabo por Raphael, J. *et al.* [79] en 2016 muestra el uso de recubrimientos multifuncionales para promover la osteointegración y simultáneamente prevenir infecciones. Así mismo, mencionan las distintas problemáticas que los recubrimientos para implantes enfrentan hoy en día, entre las cuales se encuentra el pobre crecimiento de hueso en los implantes y entre sus potenciales soluciones se sugieren el uso de recubrimientos de HA y el diseño topográfico del recubrimiento. Por lo que el uso de un material de HA con una misma estructura en distintos campos de aplicación (incluida la biomedicina) sería una aportación al conocimiento de la multifuncionalidad de materiales, en específico de la HA.

Con base en la literatura revisada, se puede señalar que el uso de estructuras jerárquicas en los materiales promueve una mayor área de contacto para la interacción química y física en su matriz de aplicación. El uso de plantillas precursoras es un medio para obtener estructuras jerárquicas y hay literatura en cuanto al uso de CaCO_3 como precursor para la obtención de HA, aunque ha sido poco reportado y sólo para partículas individuales, no para recubrimientos. El CaCO_3 es un material con alta facilidad para la obtención de distintas morfologías y tamaños de partícula, así mismo cuenta con gran variedad de métodos de síntesis. La deposición electroforética se ha aplicado para la obtención de depósitos de HA pero requiere el uso de solventes tóxicos, los cuales se puede evitar depositando electroforéticamente el CaCO_3 , de lo cual no se encuentran reportes en literatura y sería un aporte extra del trabajo. Los mecanismos de crecimiento cristalino y ensamblaje se pueden controlar en

técnicas de síntesis tradicionales utilizando partículas de CaCO_3 como puntos de nucleación para la obtención de estructuras jerárquicas llevando a cabo una metodología en múltiples pasos. Por último, la multifuncionalidad de un solo tipo de HA estructurada jerárquicamente no ha sido reportada para distintos campos de aplicación.

2.1 Hipótesis

Las estructuras jerárquicas de hidroxiapatita obtenidas mediante técnicas combinadas de ensamblaje y empleando CaCO_3 como plantilla de sacrificio presentan funcionalidad en áreas tales como ambiental y biomédica evidenciada mediante la adsorción de rojo Congo y el recubrimiento de implantes biomédicos.

2.2 Objetivo general

Diseñar y obtener estructuras jerárquicas de hidroxiapatita y evaluar su aplicación en distintas áreas tales como ambiental y biomédica mediante la adsorción de rojo Congo y el recubrimiento de implantes biomédicos.

2.3 Objetivos específicos

- Sintetizar micropartículas de CaCO_3 .

- Caracterizar las micropartículas de CaCO_3 mediante DRX, FTIR, Raman, SEM y Fisisorción de Nitrógeno.
- Obtener depósitos de las micropartículas de CaCO_3 mediante DEF.
- Caracterizar depósitos de CaCO_3 mediante SEM.
- Obtener estructuras jerárquicas mediante crecimiento secuencial de nanoestructuras de CaCO_3 sobre los depósitos anteriores.
- Caracterizar las estructuras jerárquicas de CaCO_3 mediante SEM.
- Analizar el mecanismo de crecimiento cristalino en la obtención de estructuras jerárquicas.
- Transformar las estructuras jerárquicas de CaCO_3 en HA.
- Caracterizar las estructuras jerárquicas de HA mediante FTIR.
- Evaluar las estructuras jerárquicas de HA en aplicaciones ambientales mediante la adsorción de rojo Congo.
- Evaluar las estructuras jerárquicas de HA en aplicaciones biomédicas mediante el recubrimiento de implantes biomédicos.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se describe: los reactivos utilizados en los métodos llevados a cabo; el procedimiento empleado para la síntesis de micropartículas de CaCO_3 por un método de calentamiento tradicional y un método por microondas así como las técnicas utilizadas para su caracterización; la deposición electroforética (DEF) de las micropartículas de CaCO_3 y la caracterización de los depósitos resultantes, tal procedimiento también involucra el crecimiento secuencial sobre el material depositado de CaCO_3 para la obtención de un sistema jerárquico; el procedimiento empleado para la conversión de CaCO_3 en HA y su caracterización. Por último, se muestra la metodología realizada para la evaluación de la aplicación de los materiales jerárquicos en la adsorción del colorante rojo Congo y la implementación del método combinado de deposición en implantes metálicos utilizados en el área médica.

Los reactivos utilizados fueron $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich pureza > 99 %, Na_2CO_3 Sigma-Aldrich pureza > 99.5 %, urea (NH_2CONH_2) Sigma Aldrich pureza

99-100.5 %, Etanol CTR Scientific pureza 96 %, isopropanol (C₃H₈O) Sigma Aldrich pureza ≥ 99.5 %, *n*-butanol (C₄H₁₀O) Sigma Aldrich pureza ≥ 99.9 %, ciclohexanol (C₆H₁₂O) Sigma Aldrich pureza 99 %, Na₃PO₄ anhidro Sigma-Aldrich pureza 96 %. Todos fueron utilizados sin purificación previa.

3.1 Síntesis de micropartículas de CaCO₃ Método A

Basándose en la metodología utilizada por Guo y colaboradores [80] se llevó a cabo la siguiente experimentación y a partir de este punto en el escrito le llamaremos “Método A”. Se mezclaron volúmenes iguales de una solución acuosa de Ca(NO₃)₂·4H₂O 0.5 M, como fuente de calcio, con una solución acuosa de urea 4.5 M, como fuente de carbonato. Después, la mezcla se llevó a un sistema cerrado a 90 °C variando el tiempo en 1 h y 1.5 h. Al término de la reacción se lavó el precipitado obtenido con agua destilada y etanol para eliminar sales y urea residuales. Después el material se llevó a sequedad a 80 °C durante 24 horas para eliminar agua y etanol remanentes.

3.2 Caracterización de micropartículas de CaCO₃ Método A

El material obtenido a partir del Método A se molió en un mortero de ágata para su homogenización. Posteriormente, se analizó el material por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR ATR)

empleando un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum One y mediante Espectroscopía Raman (Raman) usando un equipo DXR Raman Microscope Thermo Scientific, empleando un láser de 780 nm a un 10 % de potencia, una apertura de 50 μm y un aumento de 50X en el microscopio óptico acoplado para el análisis, ambas técnicas para conocer los modos vibracionales, distintos en cada polimorfo del CaCO_3 debido a la simetría del cristal. Así mismo el material se caracterizó por Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un equipo Bruker D2 Phaser, empleando la radiación $\text{K}\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) a una velocidad de 0.5° cada 0.5 s con un barrido de 5° a 90° para conocer las fases cristalinas presentes del CaCO_3 . Por último, con el fin de obtener información estructural y morfológica de las partículas obtenidas, se caracterizó el material mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) con un equipo FE-SEM JEOL JSM 6701F.

3.3 Deposición electroforética de micropartículas de CaCO_3 Método A

Se prepararon las placas de aluminio, a utilizar como sustrato, puliendo mecánicamente la superficie, posteriormente se lavaron con agua y jabón y después con isopropanol, para luego secarlas al aire.

Debido a que no se cuentan con reportes para la DEF de CaCO_3 se tomaron en cuenta las variables de medio de deposición, concentración del material a depositar, distancia de separación entre las terminales, voltaje, tiempo de

deposición y la presencia de un aditivo de carga (Ca^{2+}), como se resume en la Tabla 1. En un experimento estándar se suspendió una cantidad de micropartículas de CaCO_3 en una matriz alcohólica (medio de deposición) para obtener la concentración deseada. La suspensión se llevó a un equipo de DEF como se muestra en la Figura 3 de manera que las terminales negativa y positiva quedaron sumergidas y conectadas a la fuente de poder que suministraría el voltaje correspondiente. Terminado el tiempo de deposición, las placas se sustrajeron de la suspensión, se lavaron con agua destilada y se dejaron secar por 15 min sin desconectarlas de la fuente de poder. En los experimentos que presentan el uso de aditivo, se llevó a cabo una solución 1 mM de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ usando como disolvente el medio alcohólico elegido para la deposición y posteriormente se utilizó como el medio dispersante.

Tabla 1. Variables utilizadas en la DEF de micropartículas de CaCO_3 .

DEF	Medio de deposición	Concentración de la suspensión	Distancia entre electrodos	Voltaje aplicado	Tiempo de deposición	Presencia de aditivo
1	Isopropanol	1 mg/mL	0.5 cm	14 V	5 min	-
2	Isopropanol	0.05 mg/mL	0.5 cm	14 V	5 min	-
3	Isopropanol	0.1 mg/mL	0.5 cm	14 V	5 min	-
4	Isopropanol	0.05 mg/mL	0.5 cm	14 V	5 min	Sí
5	Isopropanol	0.1 mg/mL	0.5 cm	14 V	5 min	Sí
6	Isopropanol	0.1 mg/mL	0.5 cm	14 V	30 min	Sí
7	Isopropanol	0.1 mg/mL	0.1 cm	14 V	5 min	Sí
8	Butanol	0.1 mg/mL	0.1 cm	14 V	30 min	-

9	Ciclohexanol	0.1 mg/mL	0.1 cm	14 V	30 min	-
---	--------------	-----------	--------	------	--------	---

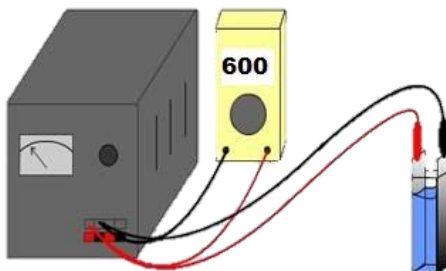


Figura 3. Sistema de deposición electroforética utilizado.

3.4 Caracterización de los depósitos de micropartículas de CaCO₃ por

Método A

Se llevó a cabo la caracterización de las placas provenientes de la DEF que presentaron depósito de micropartículas de CaCO₃ provenientes del Método A mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un equipo FE-SEM JEOL JSM 6701F para analizar la morfología del depósito esperando un ordenamiento homogéneo del mismo.

3.5 Síntesis de micropartículas de CaCO₃ Método AMW

Tomando como base al Método A (tema 3.1) y en la búsqueda de la obtención de las micropartículas de CaCO₃ en un menor tiempo se modificó la fuente de calentamiento a un método asistido por microondas. A partir de este punto en el escrito le llamaremos “Método AMW”. Se mezclaron volúmenes iguales de una solución acuosa de Ca(NO₃)₂·4H₂O 0.5 M, como fuente de calcio, con una solución acuosa de urea 4.5 M, como fuente de carbonato. Después, la mezcla se llevó a un microondas convencional Mabe HMM70SW de 2.45 GHz y 1050 W de potencia nominal al 10 % de potencia nominal por 30 min. Al término de la reacción se lavó el precipitado obtenido con agua destilada y etanol para eliminar sales y urea residuales. Después el material se llevó a sequedad a 80 °C durante 24 h para eliminar agua y etanol remanentes.

3.6 Caracterización de micropartículas de CaCO₃ Método AMW

El material obtenido a partir del Método AMW se molió en un mortero de ágata para su homogenización. Posteriormente, se analizó el material por FT-IR ATR y DRX en condiciones similares a las micropartículas provenientes del Método A. Por último, con el fin de obtener información estructural y morfológica de las partículas obtenidas, se caracterizó el material mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un equipo SEM JEOL JSM-6490LV y previamente

recubierto por 120 s con oro/paladio utilizando una recubridora Denton Vacuum Desk IV.

3.7 Deposición electroforética de micropartículas de CaCO₃ Método AMW

Se prepararon las placas de aluminio como lo descrito en el tema 3.3 (página 25).

En un experimento estándar se suspendió una cantidad de micropartículas de CaCO₃ en una matriz alcohólica (medio de deposición) para obtener la concentración deseada y dicha suspensión se llevó a un sistema de DEF similar al mostrado en la Figura 3 pero con un mayor rango de voltaje permitido. Tomando en cuenta las variables mencionadas en el apartado 3.3 y observando el comportamiento en los depósitos de micropartículas de CaCO₃ resultantes se acordaron las siguientes condiciones de DEF: isopropanol como medio de deposición, 0.1 mg mL⁻¹ de concentración en la suspensión de CaCO₃, 0.5 cm como distancia entre electrodos, 30 V de voltaje aplicado, 30 min como tiempo de deposición y el uso de aditivo 1mM de Ca(NO₃)₂·4H₂O en el medio alcohólico.

3.8 Caracterización de los depósitos de micropartículas de CaCO₃

Método AMW

Se llevó a cabo la caracterización de las placas provenientes de la DEF que presentaron depósito de micropartículas de CaCO₃ provenientes del Método AMW mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un equipo SEM JEOL JSM-6490LV y previamente recubierto por 120 s con oro/paladio utilizando una recubridora Denton Vacuum Desk IV para analizar la morfología del depósito esperando un ordenamiento homogéneo del mismo. Así mismo, se llevaron a cabo análisis por microscopía óptica (MO) utilizando un equipo OMAX Modelo MD82ES10 para brindar explicaciones a los fenómenos observados en los depósitos obtenidos.

3.9 Conversión de CaCO₃ en HA

En un experimento estándar se introdujeron los depósitos de CaCO₃ Método AMW en una solución acuosa de Na₃PO₄ 0.2 M y se llevó a calentamiento en un sistema a reflujo por 24 h. El producto resultante se lavó con agua e isopropanol para eliminar sales residuales. Después el material se llevó a sequedad a 80 °C durante 24 horas para eliminar agua y alcohol remanentes.

3.10 Caracterización de los depósitos de HA

Después del proceso de conversión se analizó el depósito por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR ATR) para determinar la presencia de HA de acuerdo con los modos vibracionales distintos a los del material precursor, el CaCO_3 .

3.11 Recubrimiento de prótesis metálicas para potencial aplicación

biomédica

Se llevó a cabo la deposición electroforética en placas de acero inoxidable previamente pulidas y en tornillos de acero quirúrgico utilizados comúnmente en implantes óseos sin pre-tratamiento abrasivo antes de la DEF.

En un experimento estándar, y de acuerdo con el comportamiento en los depósitos de micropartículas de CaCO_3 resultantes en la deposición del material proveniente del método AMW, se acordaron las siguientes condiciones de DEF: isopropanol como medio de deposición, 0.1 mg mL^{-1} de concentración en la suspensión de CaCO_3 , 0.5 cm como distancia entre electrodos, 30 V de voltaje aplicado, 30 min como tiempo de deposición y el uso de aditivo 1mM de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en el medio alcohólico. Después, se introdujeron los materiales recubiertos de CaCO_3 en una solución acuosa de Na_3PO_4 0.2 M y se llevó a calentamiento en un sistema a reflujo por 24 h. Por último, se lavaron los

materiales con agua e isopropanol y se llevaron a sequedad a 80 °C durante 24 horas para eliminar agua y alcohol remanentes.

3.12 Remoción de colorante rojo Congo para potencial aplicación de ambiental

Como respuesta a las limitantes en movilidad que se experimentaron en la pandemia de Coronavirus (COVID-19), así como con el aumento de la tecnología y la inmersión de las ciencias computacionales en la industria química, en la literatura surgió un aumento de publicaciones relacionados con la fabricación de equipos hechos en casa (*homemade*) o de bajo costo (*low-cost*) [81], los cuales hacen referencia a equipos fabricados con dispositivos y kits de herramientas electrónicas fácilmente asequibles. Esto ha brindado la oportunidad para que se lleven a cabo procedimientos para los cuáles antes se necesitaban equipos especializados y de difícil acceso en muchos casos [82].

3.12.1 Dispositivo

Se desarrolló un dispositivo de medición de concentración del colorante rojo Congo basado en un microcontrolador tipo Arduino con una configuración como se muestra en la Figura 4. Donde se tiene un led que actúa como la fuente de irradiación sobre la celda con la solución a medir y del otro lado se tiene un

detector que capta la irradiación remanente después de haber atravesado la celda.

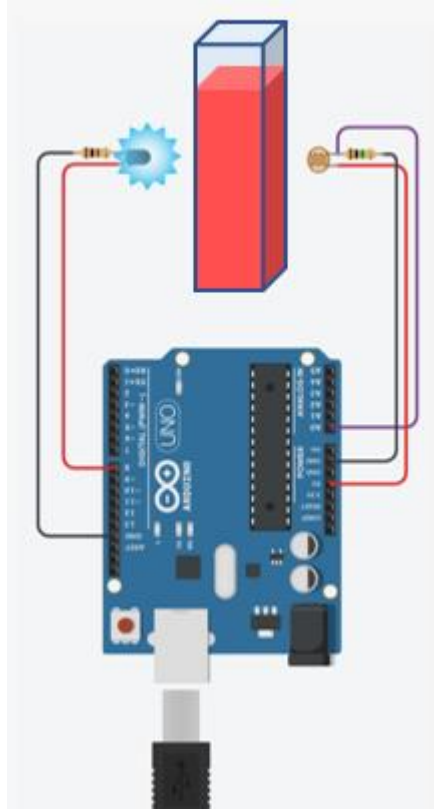


Figura 4. Diagrama del dispositivo para la medición de la concentración del colorante rojo Congo.

3.12.2 Adsorción

Como se indica en el apartado 3.11, se llevó a cabo la deposición electroforética en placas de acero inoxidable previamente pulidas bajo las condiciones de deposición indicadas y la conversión en HA.

Se llevó a cabo una curva de calibración para el rojo Congo en el rango de concentración de 0 a 2.7 ppm. En un experimento estándar, en una celda se puso en contacto una solución de rojo Congo 2 ppm con una placa de acero inoxidable recubierta de HA jerárquica, se montó la celda en el dispositivo y se llevó a cabo un seguimiento en tiempo real con mediciones cada minuto.

3.13 Disposición de residuos

Los residuos de la experimentación fueron dispuestos de acuerdo con el reglamento interno de la Facultad de Ciencias Químicas utilizando principalmente los siguientes contenedores: contenedor A (soluciones salinas pH 6-8, sales, ácidos y bases orgánicas) para residuos de síntesis de CaCO_3 e HA; contenedor C (tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos no halogenados) para residuos orgánicos de la síntesis de CaCO_3 e HA; contenedor de Basura Industrial para los sustratos de deposición; y contenedor de Colorantes y Lugol para lo utilizado en la evaluación de la adsorción de colorantes.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de micropartículas de CaCO₃ Método A

4.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FT-IR)

Con el fin de hacer una primera determinación sobre la identidad de la muestra y, en su caso, los polimorfos presentes de las partículas de CaCO₃ sintetizadas mediante el método A, la muestra fue caracterizada mediante FT-IR.

La Figura 5 muestra los espectros correspondientes a las micropartículas de CaCO₃ obtenidas mediante el Método A durante 1 h y 1.5 h. En ambos espectros se pueden observar principalmente la aparición de 5 bandas: a 1440 cm⁻¹ perteneciente a un estiramiento asimétrico (ν_3) del carbonato; a 1083 cm⁻¹ y a 852 cm⁻¹ pertenecientes a una flexión simétrica (ν_2) del carbonato; a 700 cm⁻¹ y a 713 cm⁻¹ pertenecientes a una flexión asimétrica (ν_4) del carbonato [83]. De las bandas observadas, las ubicadas a 1440 cm⁻¹ y a 713 cm⁻¹ se pueden adjudicar a cualquiera de los polimorfos calcita y aragonita del CaCO₃, la banda posicionada a 1083 cm⁻¹ denota la presencia del CaCO₃ en su polimorfo calcita

[84] y las bandas ubicadas a 700 cm^{-1} y a 852 cm^{-1} denotan la presencia del CaCO_3 en su polimorfo aragonita [85]. Cada uno de los polimorfos presenta bandas de estiramiento o flexión a frecuencias distintas debido a las diferencias presentadas en el acomodo de los átomos dentro de cada una de las estructuras cristalinas propias de cada polimorfo. Por lo que se puede determinar que se tiene una mezcla de los polimorfos aragonita y calcita.

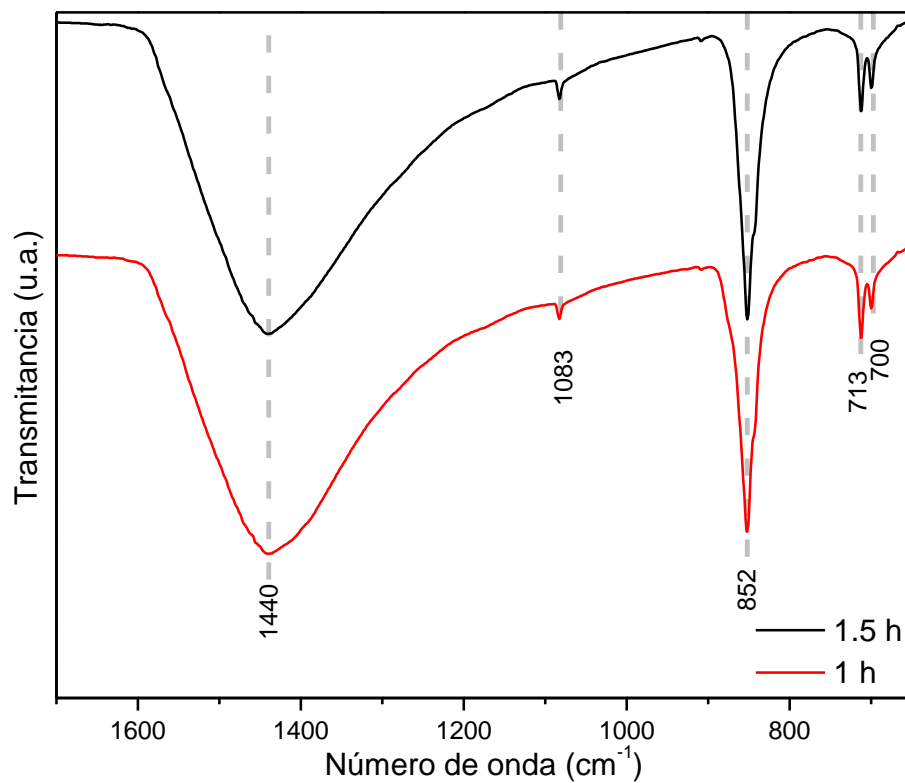


Figura 5. Espectros de FT-IR para las muestras de CaCO_3 sintetizadas mediante el Método A por 1 h y 1.5 h.

4.1.2 Espectroscopía Raman (Raman)

Se llevó a cabo la caracterización por Raman con el fin de complementar los resultados de la caracterización mediante FT-IR. Esta técnica muestra gran utilidad para las señales que presentan un bajo % de transmitancia o que se anulan por simetría del compuesto en FT-IR.

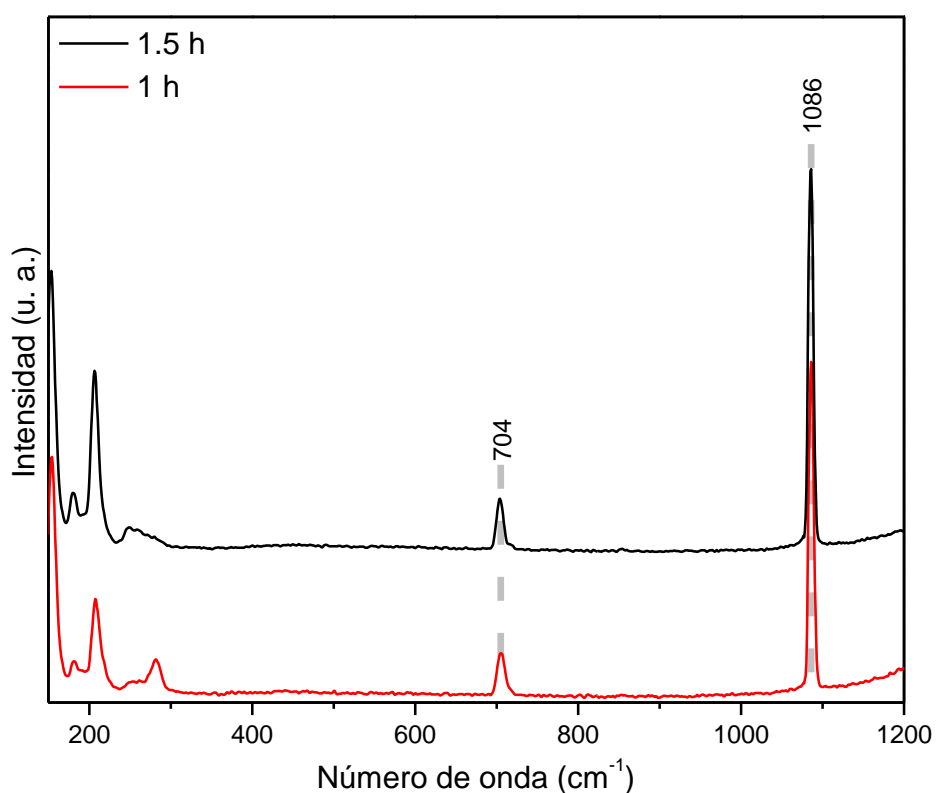


Figura 6. Espectros de Raman para las muestras de CaCO₃ sintetizadas mediante el Método A por 1 h y 1.5 h.

La Figura 6 muestra los espectros de Raman correspondientes a las micropartículas de CaCO₃ obtenidas mediante el Método A por 1 h y 1.5 h. En ambos espectros en el rango de 600 cm⁻¹ a 1100 cm⁻¹ se pueden observar la

aparición de 2 señales principales adjudicadas a la presencia del polimorfo aragonita [86]: a 1086 cm^{-1} perteneciente a un estiramiento simétrico (u_1) del carbonato y a 704 cm^{-1} perteneciente a una flexión asimétrica (u_4) del carbonato. También se observan una serie de señales en el rango 150 cm^{-1} a 300 cm^{-1} que, de acuerdo con la literatura [87,88], han sido adjudicadas a la vibración de la celda cristalina del CaCO_3 . Por otro lado, en la Figura 7 se muestra el rango de 690 cm^{-1} a 730 cm^{-1} donde se puede observar una pequeña señal a 715 cm^{-1} , la cual se adjudica a la presencia del polimorfo calcita en el material [89]. En los espectros se puede observar que no se distinguen las señales que presentan un mayor % de transmitancia (852 cm^{-1}) en el análisis mediante FT-IR (Figura 5), mientras que aquellas que presentan una señal más débil por FT-IR se aprecian más intensas en Raman, esto debido a que el aumento en la polarizabilidad está relacionado al aumento en la intensidad de la señal en la espectroscopía Raman y la señal ν_3 contribuye poco a un cambio en la nube electrónica teóricamente [90]. Cada uno de los polimorfos presenta señales a números de onda distintos debido a las diferencias en las estructuras cristalinas de cada polimorfo. Por lo que se puede determinar que se tiene una mezcla de los polimorfos aragonita y calcita, reforzando lo determinado por FT-IR.

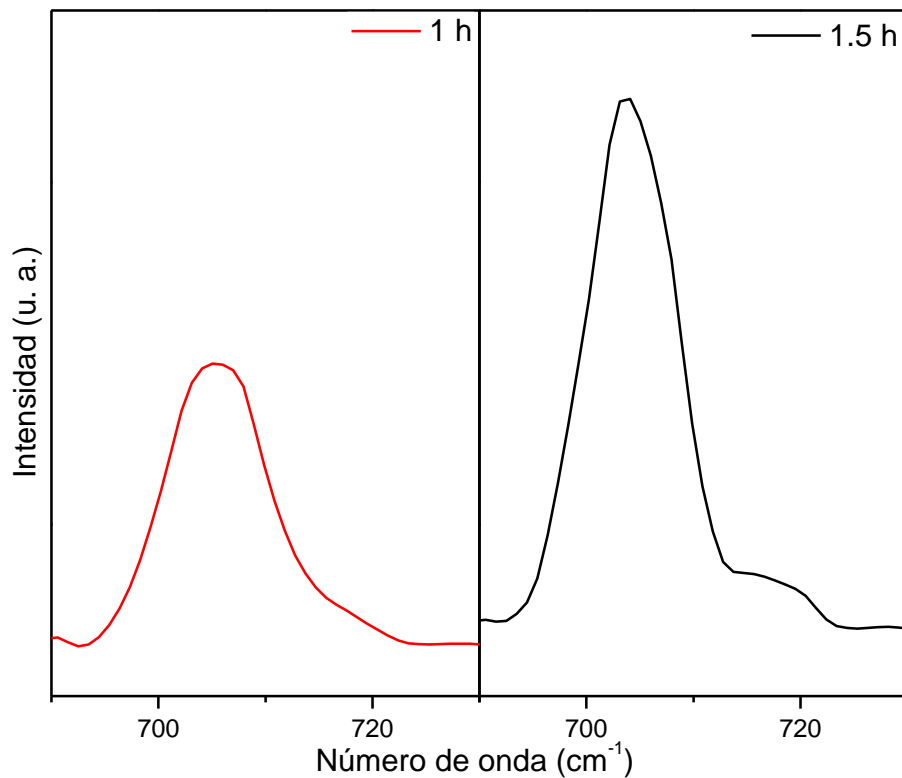


Figura 7. Espectros de Raman en el rango de 690-730 cm^{-1} para las muestras de CaCO_3 sintetizadas mediante el Método A por 1 h y 1.5 h.

4.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Se llevó a cabo la caracterización por DRX con el fin de corroborar la identidad del CaCO_3 y de sus polimorfos presentes, La Figura 8 muestra los patrones de difracción correspondientes a las micropartículas de CaCO_3 obtenidas mediante el Método A por 1 h y 1.5 h. Se observa que ambos patrones presentan señales de difracción a 2θ similares, pero muestran diferencias en la intensidad de las mismas. También se observa que las señales en ambas muestras son angostas por lo que se infiere un tamaño grande de partícula.

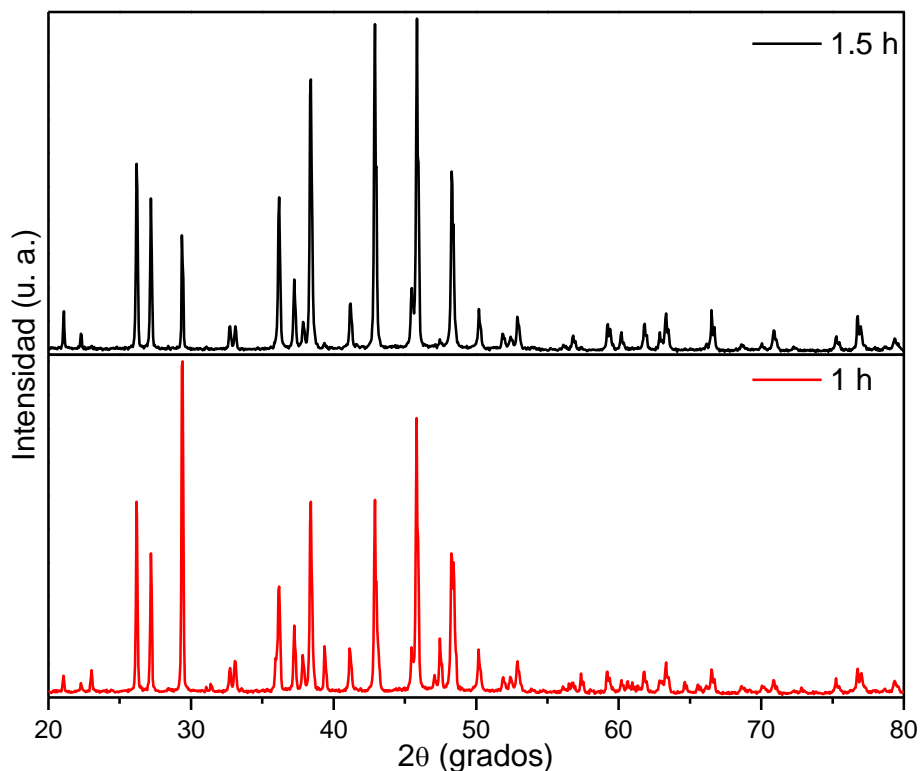


Figura 8. Difractogramas para las muestras de CaCO_3 sintetizadas mediante el Método A por 1 h y 1.5 h.

A continuación, se muestra la comparación de cada difractograma de las muestras problema de CaCO_3 sintetizadas a 1 h y 1.5 h, respectivamente, con los ya reportados para los polimorfos calcita (JCPDS 83-0578) y aragonita (JCPDS 5-0453). En el patrón de difracción para la muestra sintetizada a 1 h (Figura 9) se pueden observar las señales de difracción a 26.22° , 27.23° , 36.17° , 38.4° , 42.9° , 45.83° y 48.32° correspondientes a los planos (111), (021), (200), (130), (220), (221) y (041); dichas difracciones coinciden con las reportadas para el CaCO_3 en su polimorfo aragonita. La intensidad de las señales correspondientes al polimorfo aragonita muestran una orientación preferencial para los planos (220) y (221), lo que sugiere que el material presenta una

morfología tipo barra [91]. Por otro lado, se observa que la señal con mayor intensidad se ubica a 29.40° y corresponde al plano (104), el cual es adjudicado al polimorfo calcita que generalmente cristaliza en una morfología cúbica. Estos resultados indican que ambos polimorfos están presentes en la muestra.

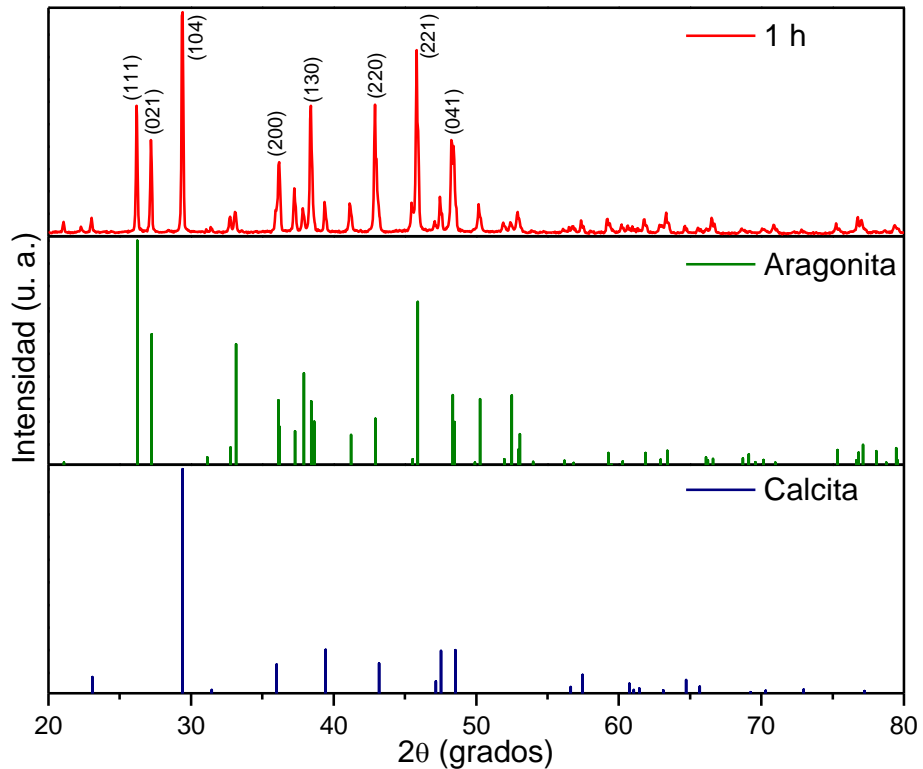


Figura 9. Difractogramas para las muestras de CaCO_3 sintetizadas mediante el Método A por 1 h así como para la aragonita (JCPDS 5-0453) y calcita (JCPDS 83-0578).

En el patrón de difracción para la muestra sintetizada a 1.5 h (Figura 10), también se pueden observar las señales de difracción a 26.22° , 27.23° , 36.17° , 38.4° , 42.9° , 45.83° y 48.32° correspondientes a los planos (111), (021), (200), (130), (220), (221) y (041) del CaCO_3 en su polimorfo aragonita. Las señales de difracción pertenecientes a los planos (220) y (221) presentan una mayor

intensidad que las del material sintetizado a 1 h (Figura 8) indicando que el aumento en el tiempo de síntesis favorece una mayor cantidad del polimorfo aragonita en las partículas de CaCO_3 sintetizadas, así mismo, se observa un orden preferencial y concuerda con una morfología tipo barra [92]. Por otro lado, se sigue observando la señal de difracción a 29.40° correspondiente al plano (104) del polimorfo calcita, pero en una menor intensidad, lo cual brinda indicios de una menor presencia de calcita en el material. Se puede concluir que ambos polimorfos están presentes en la muestra, pero con un menor contenido del polimorfo calcita.

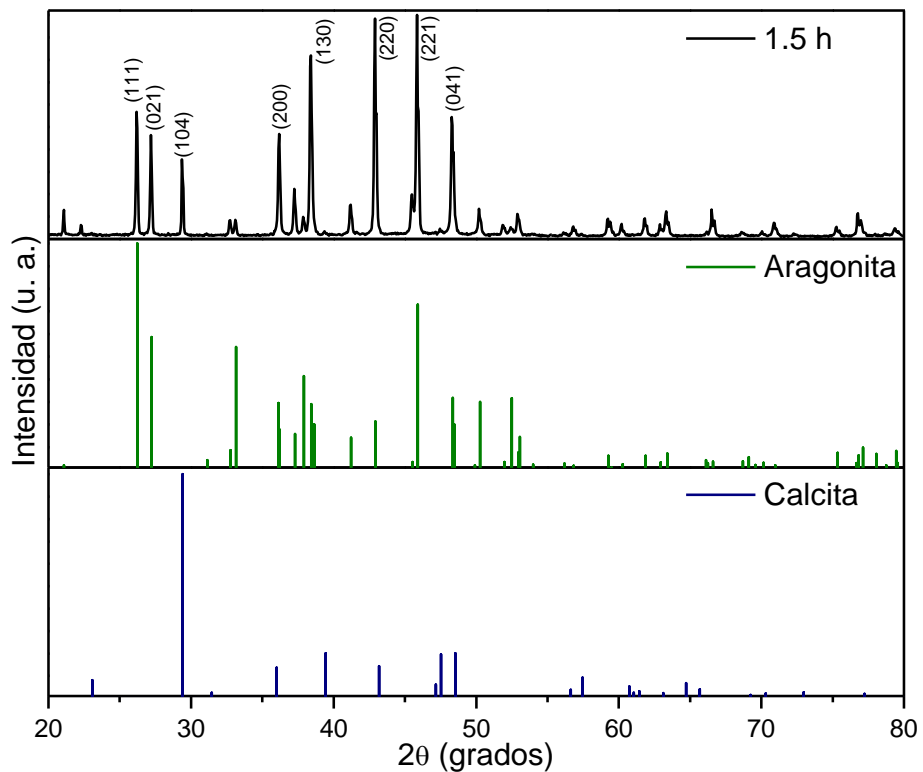


Figura 10. Difractogramas para las muestras de CaCO_3 sintetizadas mediante el Método A por 1.5 h así como para la aragonita (JCPDS 5-0453) y calcita (JCPDS 83-0578).

4.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las muestras fueron analizadas mediante SEM con el fin de observar la morfología, estructura y tamaño de las partículas de CaCO_3 . La Figura 11 muestra micrografías a magnificaciones de 300X (Figura 11 a, b), 1000X (Figura 11 c, d) y 5000X (Figura 11 e, f) de las micropartículas de CaCO_3 obtenidas mediante el Método A por 1 h y 1.5 h.

Para la muestra sintetizada a 1 h (Figura 11 a, c y e) se aprecia que las micropartículas poseen dos tipos de morfología, uno tipo barra y otro cuboide. Estos resultados confirman lo indicado en sus difractogramas y espectros de FT-IR correspondientes, una mezcla de polimorfos en la composición de la muestra resulta en una mezcla de morfologías, donde se puede atribuir la forma tipo barra al polimorfo aragonita y la forma tipo cuboide al polimorfo calcita.

Por otro lado, en las micrografías para la muestra sintetizada a 1.5 h (Figura 11 b, d y f) se observa que las micropartículas exhiben una morfología tipo barra, así mismo, se aprecia una homogeneidad en la morfología. De acuerdo con DRX, el polimorfo aragonita es mayoritario en la muestra sintetizada a 1.5 h por lo que la morfología tipo barra, adjudicada a este polimorfo, también es la predominante en la muestra. Aunque en DRX se observa que la muestra contiene polimorfo calcita, en las micrografías no se observan partículas con la morfología asignada a dicho polimorfo. Cabe destacar que estos resultados son similares a los reportados por Wang y colaboradores [92], quienes utilizaron como fuente de calcio el CaCl_2 , el cual es un reactivo más costoso y que requiere más cuidados

de almacenamiento que el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, el cual fue utilizado como material precursor en esta investigación.

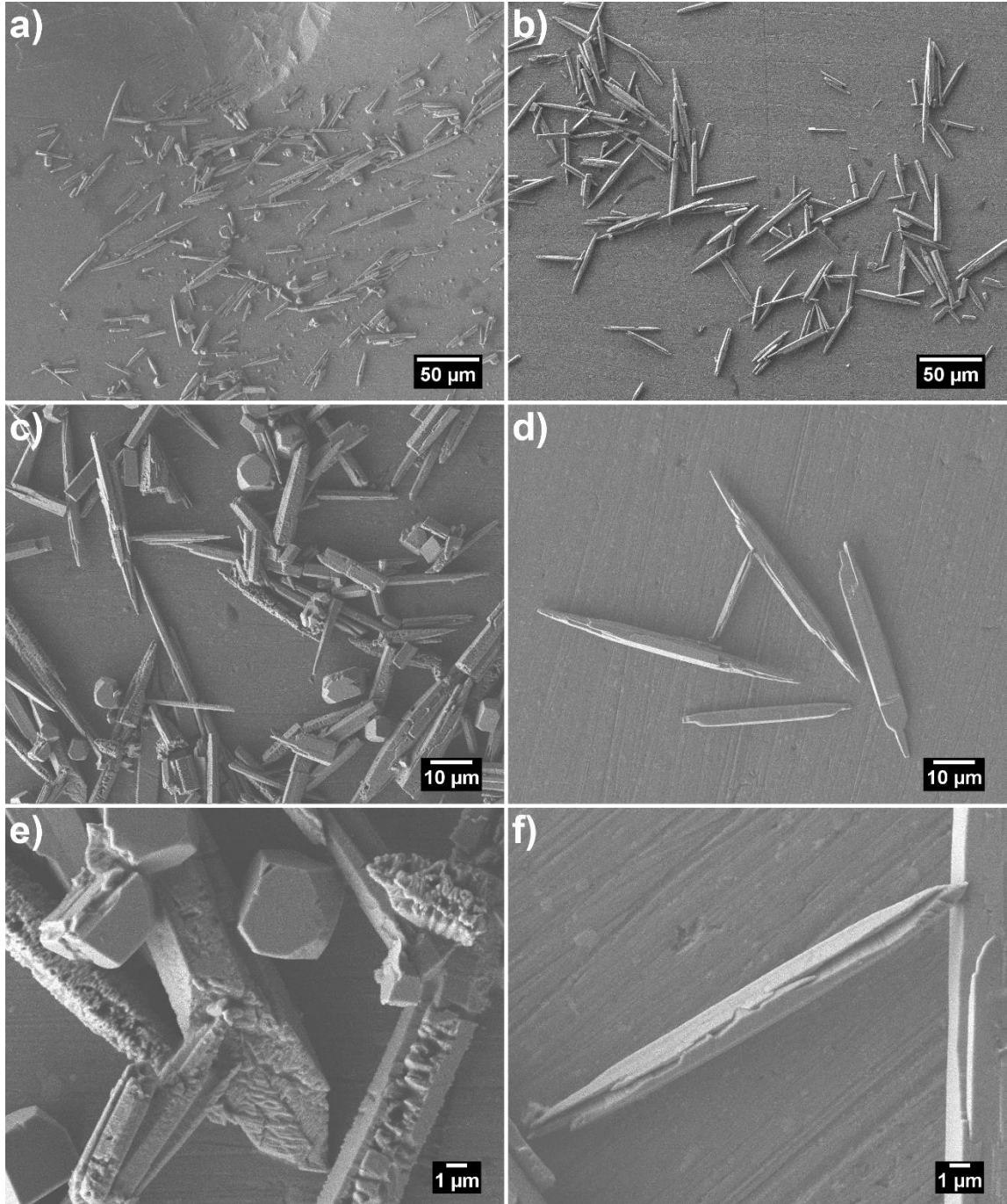


Figura 11. Micrografías de SEM a 300X (a, b), 1000X (c, d) y 5000X (e, f) para las muestras de CaCO_3 sintetizado mediante el Método A a 1 h (a, c y d) y 1.5 h (b, d y f).

La muestra sintetizada a 1.5 h mediante el Método A presentó homogeneidad en la morfología de las micropartículas y mayor proporción del polimorfo aragonita, por lo que se seleccionó este material para continuar con la experimentación. Se llevó a cabo un análisis de tamaño de partícula mediante el software de análisis de imagen ImageJ, para esto se midió el largo de 30 partículas de la micrografía a 300X y se realizó el histograma de distribución de tamaño, como se puede apreciar en la Figura 12. El promedio de tamaño de partícula resultó de $51.63 \pm 10.66 \mu\text{m}$. El tamaño de partícula en una escala micrométrica es favorable para las estructuras jerárquicas ya que se puede tomar como punto de partida para el siguiente nivel de jerarquía en el material, la escala nanométrica.

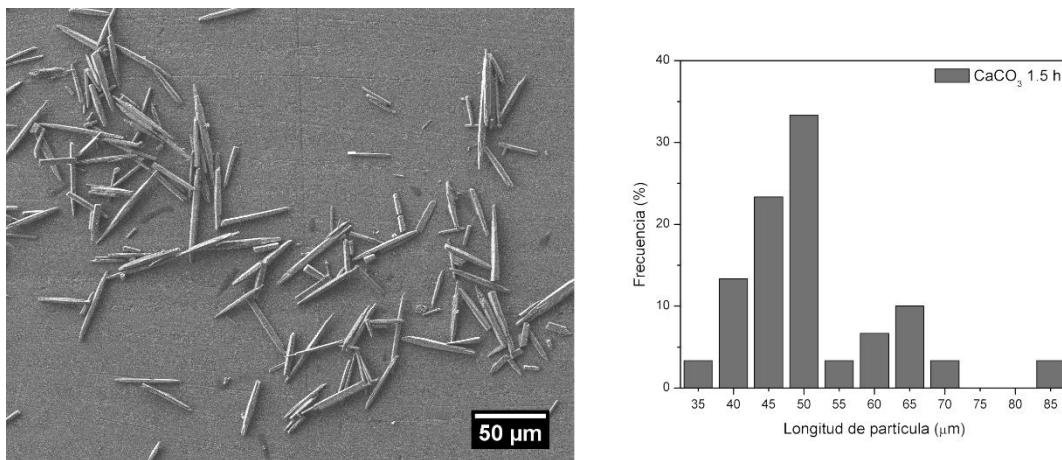
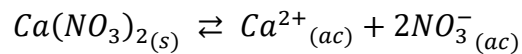


Figura 12. Micrografía de SEM a 300X e histograma de distribución de longitud de partícula de la muestra de CaCO₃ sintetizada mediante el Método A por 1.5 h.

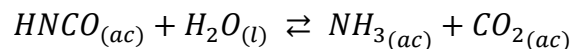
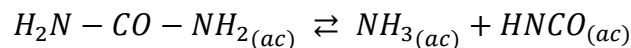
4.1.5 Reacciones involucradas en la síntesis de las micropartículas de CaCO₃

A continuación, se describen los posibles fenómenos involucrados en la formación del CaCO₃.

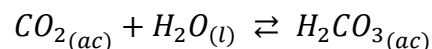
En la matriz de reacción inicialmente se encuentran el Ca(NO₃)₂ y la urea en medio acuoso. Desde un inicio el Ca(NO₃)₂ se encuentra disociado en sus iones calcio (Ca²⁺) y nitrato (NO₃⁻) como se muestra a continuación:



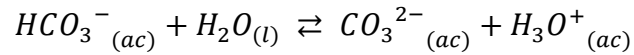
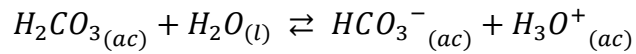
Mientras que la urea en medio acuoso inicia su descomposición pasados los 80 °C a través de dos reacciones. Ha sido generalmente aceptado que primero se forma ácido isociánico y ese ácido isociánico en medio acuoso genera amoníaco y dióxido de carbono [93,94] como se muestra a continuación:



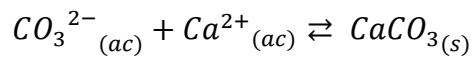
Ya presente el dióxido de carbono en la matriz de reacción, éste comienza su hidrólisis para formar ácido carbónico:



En un medio acuoso, el ácido carbónico se disocia, obteniendo las especies de bicarbonato (HCO₃⁻) y carbonato (CO₃²⁻):



Como se muestra a continuación, la especie carbonato (CO_3^{2-}) es la que reacciona con el ion calcio (Ca^{2+}), procedente de la disolución de $CaNO_3$, formando así el carbonato de calcio, el cual inicia su precipitación al presentar una constante de producto de solubilidad (K_{ps}) relativamente baja en medio acuoso (3.36×10^{-9}) [95], formando las micropartículas.



El consumo del carbonato provoca menor presencia de la especie en el medio acuoso, lo cual induce que cambien los equilibrios de reacción en las reacciones involucradas para su obtención favoreciendo a los productos.

4.2 Caracterización de los depósitos de micropartículas de $CaCO_3$ por

Método A

4.2.1 Deposición electroforética de micropartículas de $CaCO_3$

En la Tabla 2 se muestran las condiciones utilizadas para la DEF de las micropartículas de $CaCO_3$ y los resultados de deposición obtenidos. Se observa que las condiciones del experimento 6 son las más adecuadas para la obtención

de un depósito visible sobre la placa de aluminio, por lo que se consideran las condiciones viables.

Tabla 2. Condiciones utilizadas en la DEF de micropartículas de CaCO_3 y resultados.

DEF	Medio de deposición	Concentración de la suspensión	Distancia entre electrodos	Voltaje aplicado	Tiempo de deposición	Presencia de aditivo	Resultado
1	Isopropanol	1 mg/mL	0.5 cm	14 V	5 min	-	Poco depósito
2	Isopropanol	0.05 mg/mL	0.5 cm	14 V	5 min	-	Poco depósito
3	Isopropanol	0.1 mg/mL	0.5 cm	14 V	5 min	-	Poco depósito
4	Isopropanol	0.05 mg/mL	0.5 cm	14 V	5 min	Sí	Poco depósito
5	Isopropanol	0.1 mg/mL	0.5 cm	14 V	5 min	Sí	Poco depósito
6	Isopropanol	0.1 mg/mL	0.5 cm	14 V	30 min	Sí	Depósito
7	Isopropanol	0.1 mg/mL	0.1 cm	14 V	5 min	Sí	Poco depósito
8	Butanol	0.1 mg/mL	0.1 cm	14 V	30 min	-	Poco depósito
9	Ciclohexanol	0.1 mg/mL	0.1 cm	14 V	30 min	-	Nulo

El poco o nulo depósito en los experimentos restantes indica que las micropartículas de CaCO_3 no se transportaron de manera homogénea hacia la terminal de deposición con el campo eléctrico aplicado.

No se exploraron voltajes más altos por las limitaciones del equipo.

4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La muestra del depósito de micropartículas de CaCO_3 obtenido mediante DEF con las condiciones No. 6 (Tabla 2) fue analizada mediante SEM con el fin de observar la morfología y el acomodo de las micropartículas a lo largo del depósito. La Figura 13 muestra una micrografía a magnificación de 250X de dicho depósito. Se puede observar que las micropartículas no se depositan homogéneamente sobre la placa, lo que sugiere que la utilización de un voltaje mayor podría ayudar al proceso.

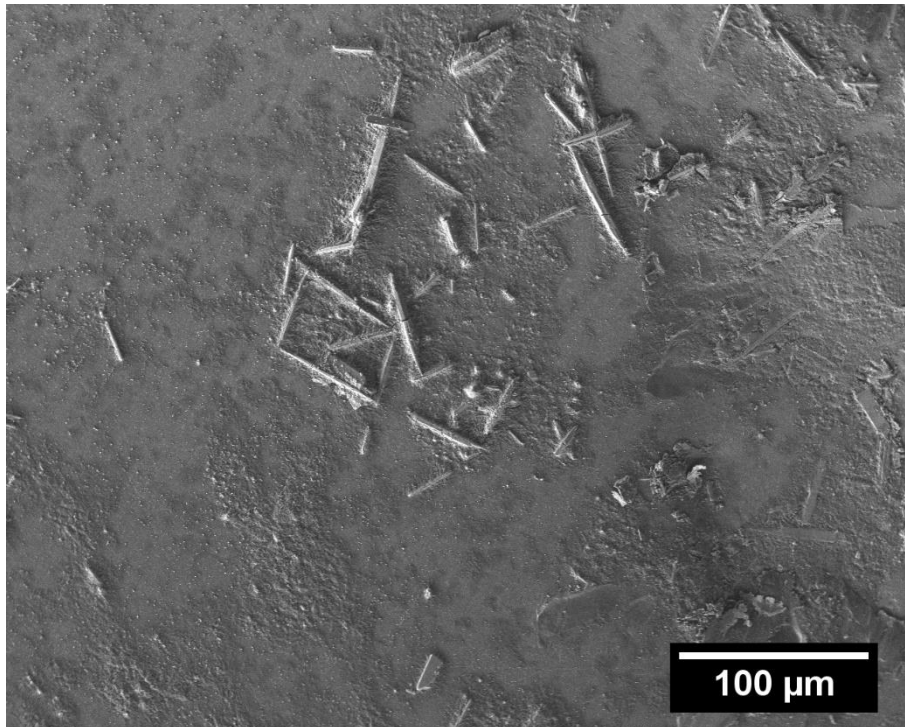


Figura 13. Micrografía de SEM a 250X del depósito de micropartículas de CaCO_3 provenientes del Método A por 1.5 h.

4.3 Caracterización de micropartículas de CaCO_3 Método AMW

4.3.1 Microscopía Óptica (MO)

La muestra fue analizada mediante MO con el fin de hacer una primera aproximación a la determinación sobre su morfología y tamaño de las partículas de CaCO_3 . La Figura 14 muestra una imagen a magnificación de 4X de las partículas de CaCO_3 obtenidas mediante el Método AMW. Se observa que las partículas se encuentran dentro de una escala micro y que poseen morfología tipo barra, lo cual es similar a los resultados por el Método A.

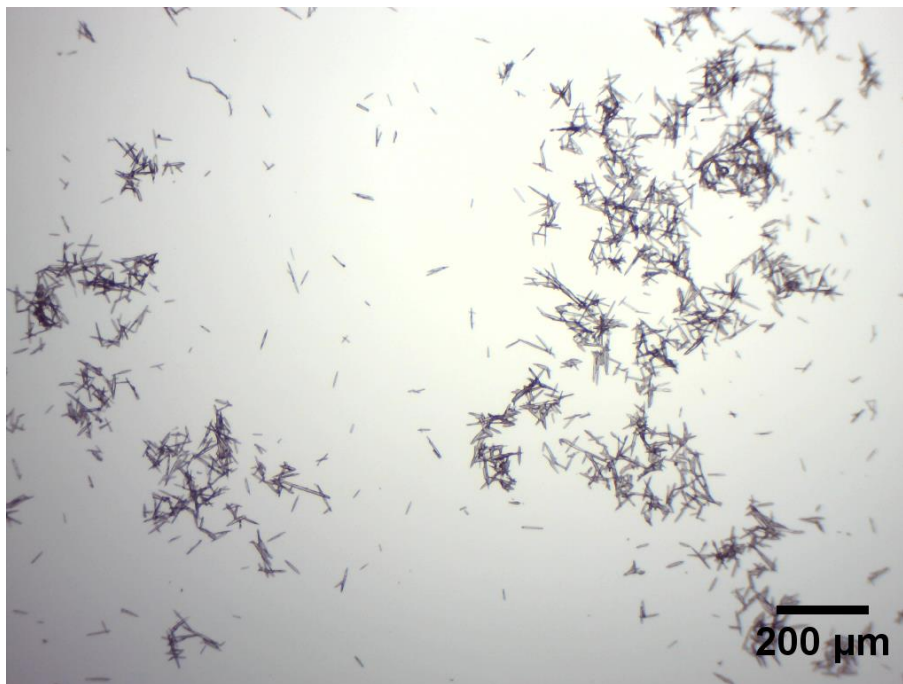


Figura 14. Imagen de MO a 4X de las partículas obtenidas mediante el Método A-MW.

4.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FT-IR)

Para hacer una primera corroboración sobre la identidad de la muestra y, en su caso, los polimorfos presentes de las partículas de CaCO_3 sintetizadas mediante el método AMW, la muestra fue caracterizada mediante FT-IR.

En la Figura 15 se muestra el espectro de las partículas de CaCO_3 obtenidas mediante el Método AMW y, a manera de comparación, el espectro correspondiente a las partículas de CaCO_3 obtenidas mediante el Método A. En el espectro para las partículas de CaCO_3 obtenidas mediante el Método AMW se pueden observar la aparición de 5 bandas: a 1440 cm^{-1} perteneciente a un estiramiento asimétrico (ν_3) del carbonato; a 1083 cm^{-1} y a 852 cm^{-1} adjudicadas a una flexión simétrica (ν_2) del carbonato; a 700 cm^{-1} y a 713 cm^{-1} pertenecientes a una flexión asimétrica (ν_4) del carbonato [96]. De las bandas observadas, las ubicadas a 1440 cm^{-1} y a 713 cm^{-1} se pueden adjudicar a cualquiera de los polimorfos calcita y aragonita del CaCO_3 , la banda posicionada a 1083 cm^{-1} denota la presencia del CaCO_3 en su polimorfo calcita [84] y las bandas ubicadas a 700 cm^{-1} y a 852 cm^{-1} denotan la presencia del CaCO_3 en su polimorfo aragonita [85]. Se puede determinar que el CaCO_3 obtenido mediante el Método AMW tiene una mezcla de los polimorfos aragonita y calcita, también se observa que presenta un espectro muy similar al del material obtenido mediante el Método A.

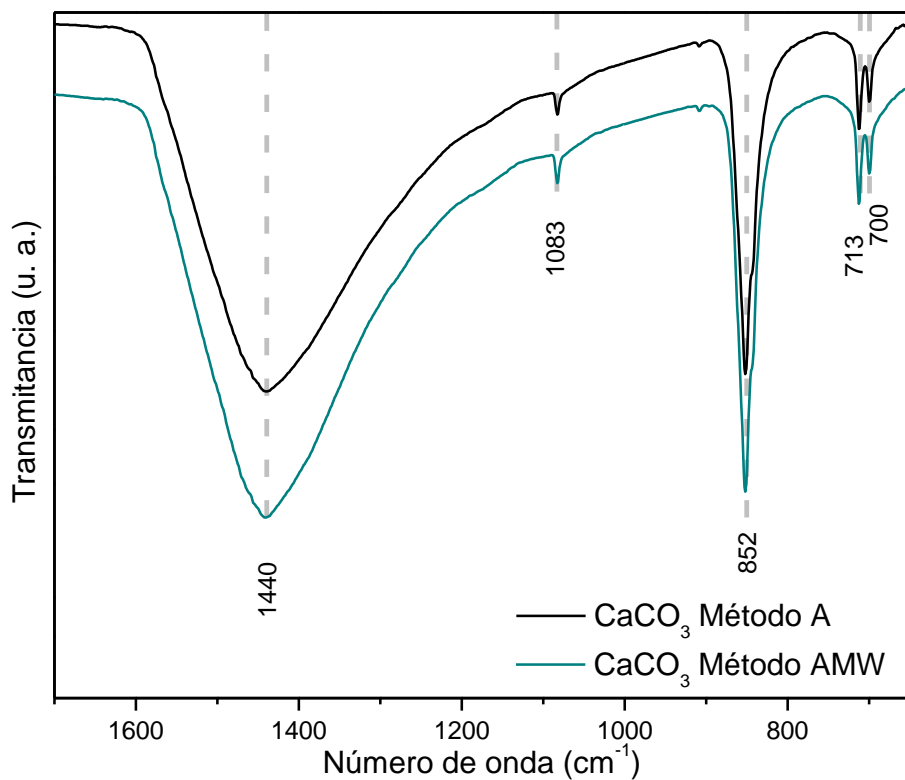


Figura 15. Espectro de FT-IR para las partículas de CaCO₃ sintetizadas mediante el Método AMW y mediante el Método A para comparación.

Los resultados preliminares en cuanto a morfología y composición de los análisis por MO y FT-IR llevado a cabo en las partículas obtenidas mediante el Método AMW son similares a los observados en las partículas provenientes del Método A, pero el tiempo de reacción del Método AMW es de 30 min mientras que el del Método A es de 1.5 h. Esta disminución en el tiempo de reacción se debe a que en la técnica asistida por microondas se produce un aumento homogéneo de la temperatura en todo el medio de reacción debido a rotaciones, fricciones y choques entre moléculas y iones causado por los mecanismos de polarización dipolar y conducción iónica, mientras que en la técnica convencional

se lleva a cabo un calentamiento con gradientes de temperatura debido al intercambio térmico entre las superficies en contacto con el solvente, lo que conlleva más tiempo para que aumente la temperatura en todo el sistema [97].

En vista de estos resultados, se decidió la ruta de la síntesis mediante irradiación por microondas para la obtención de las micropartículas de CaCO_3 en un menor tiempo de reacción, así mismo se procedió a analizar la muestra de una manera más completa mediante DRX y SEM.

4.3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Se llevó a cabo la caracterización por DRX con el fin de corroborar los polimorfos presentes en el CaCO_3 sintetizado así como para comparar la muestra con la obtenida mediante el Método A. La Figura 16 presenta el patrón de difracción correspondiente a las micropartículas de CaCO_3 Método AMW así como su comparación con los difractogramas de los polimorfos calcita (JCPDS 83-0578) y aragonita (JCPDS 5-0453) previamente reportados.

El análisis permite corroborar la identidad del CaCO_3 que se había conjeturado mediante el análisis del espectro de FT-IR, las señales de difracción a 26.23° , 27.24° , 36.19° , 38.41° , 42.91° , 45.84° y 48.32° correspondientes a los planos (111), (021), (200), (130), (220), (221) y (041) son adjudicados al CaCO_3 en su polimorfo aragonita. Se observa un patrón de difracción definido y con poco ruido de fondo, por lo que se espera un sistema altamente cristalino.

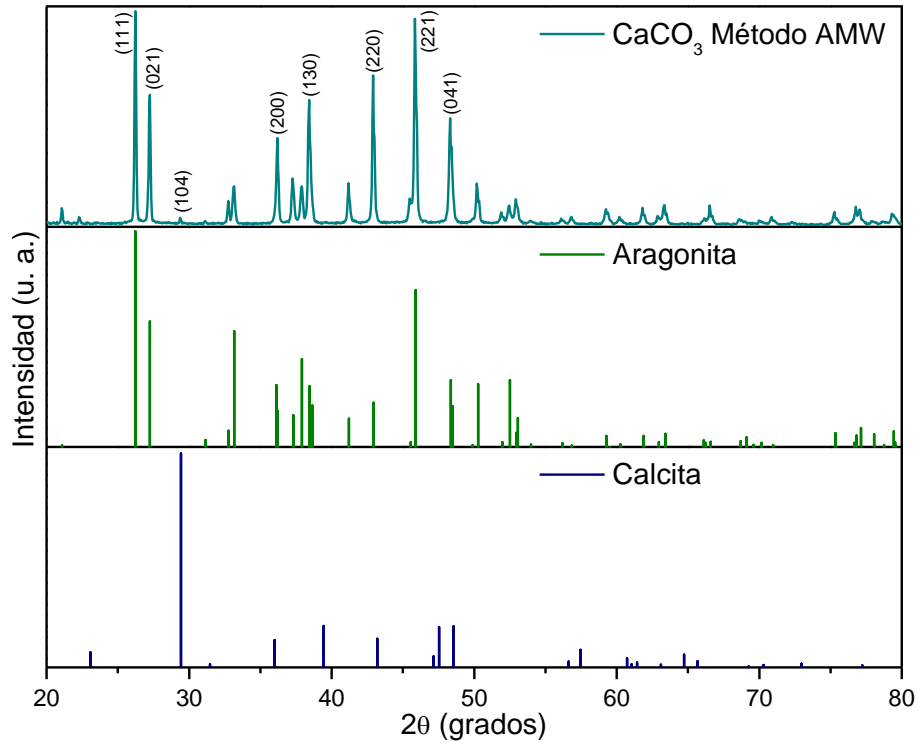


Figura 16. Difractogramas para la muestra de CaCO₃ sintetizada mediante el Método AMW, así como para la aragonita (JCPDS 5-0453) y la calcita (JCPDS 83-0578).

En la Figura 17 se muestra una comparación entre los difractogramas de las muestras de CaCO₃ provenientes de los Métodos A y AMW. Se observa la correspondencia en las señales de difracción que indica la presencia mayoritaria del polimorfo aragonita en ambos materiales. Por otro lado, la señal de difracción correspondiente al plano (104) adjudicada al polimorfo calcita presenta menor intensidad en la muestra de CaCO₃ Método AMW, lo que sugiere una menor presencia de calcita en la muestra. Por último, de acuerdo con las señales correspondientes al CaCO₃ en su polimorfo aragonita, en las micropartículas de CaCO₃ Método AMW se observa un crecimiento preferencial en los planos (220)

y (221), pero en un menor grado que la muestra de CaCO₃ Método A, por lo que se espera una morfología preferente tipo barra.

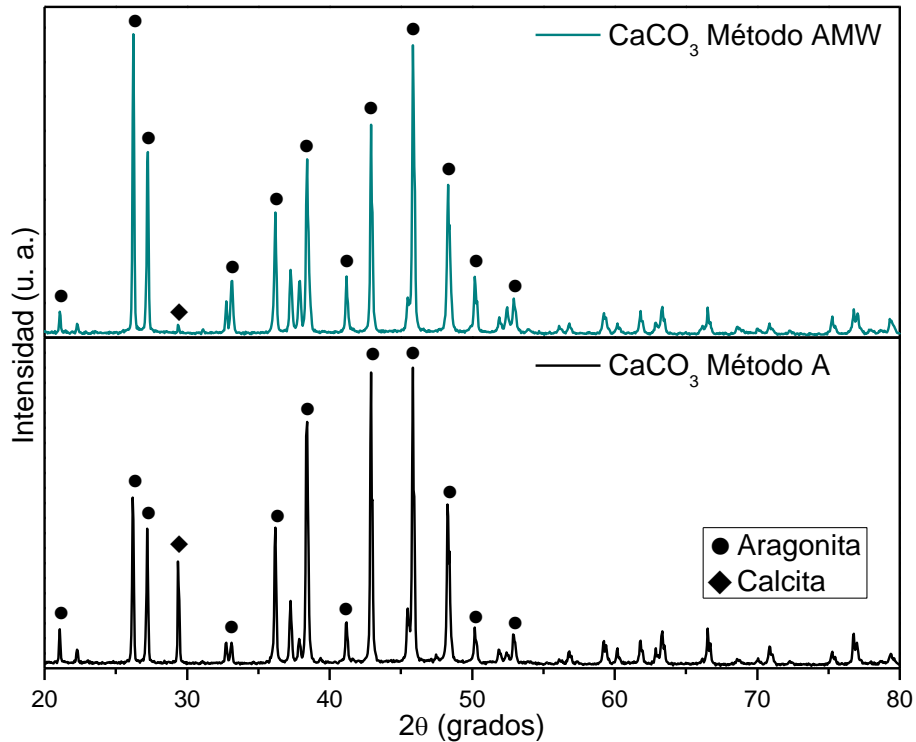


Figura 17. Difractogramas para las micropartículas de CaCO₃ sintetizadas mediante el Método AMW y el Método A para su comparación, así mismo se indican las principales señales de interés para cada polimorfo presente en las muestras.

4.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las micropartículas de CaCO₃ sintetizadas mediante el Método AMW fueron analizadas mediante SEM con el fin de observar de manera más detallada su morfología y tamaño. Las Figuras 18a y 18b muestran micrografías del material a magnificaciones de 300X y 1000X respectivamente. Se aprecia que las partículas poseen morfología tipo barra con tamaño entre 10 y 30 μm de largo y

alrededor de 2 a 5 μm de ancho. La morfología observada confirma los resultados de DRX donde se mostraba favorecida la morfología tipo barra de la aragonita.

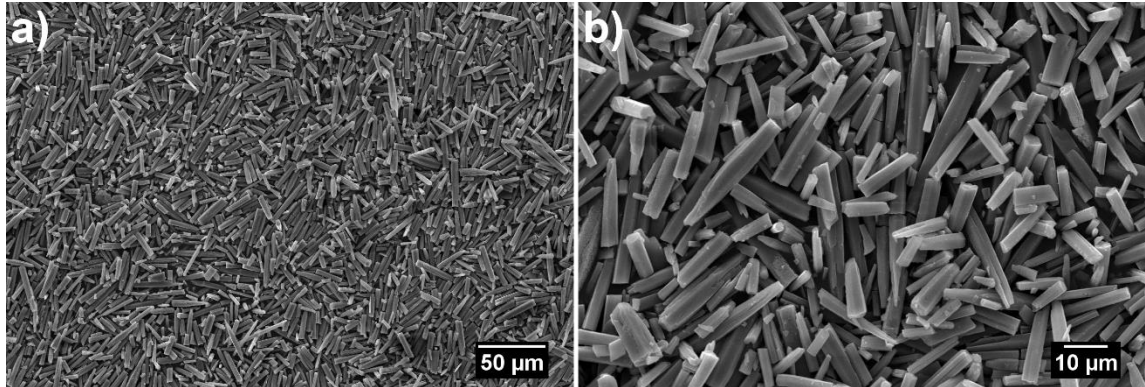


Figura 18. Micrografías de SEM a 300X (a) y 1000X (b) para las muestras de CaCO_3 sintetizado mediante el Método AMW.

Así mismo, se percibe la diferencia en la morfología con las micropartículas obtenidas mediante el método A (Figura 12) donde se observa una morfología tipo aguja, es decir con terminaciones en punta, mientras que en las micropartículas de CaCO_3 Método AMW las barras cuentan con puntas planas y con bordes más definidos. Esto muestra como el calentamiento convencional y el inducido por microondas interviene en la morfología obtenida del CaCO_3 .

4.4 Caracterización de los depósitos de micropartículas de CaCO_3 por

Método AMW

4.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se analizaron mediante SEM ambas terminales de la DEF de las micropartículas de CaCO_3 Método AMW para confirmar la deposición del material y observar la morfología del depósito. Esta deposición tiene como principal cambio el aumento del voltaje aplicado respecto a las condiciones iniciales de deposición. En las Figuras 19a y 19b se muestran las terminales negativa y positiva respectivamente de la DEF, donde primero se observa que las microbarras de CaCO_3 se depositan en la terminal negativa, por lo que se infiere que, debido a contar con un tamaño relativamente grande de partícula, fue necesario el aumento en el voltaje aplicado a la DEF para provocar la deposición del material.

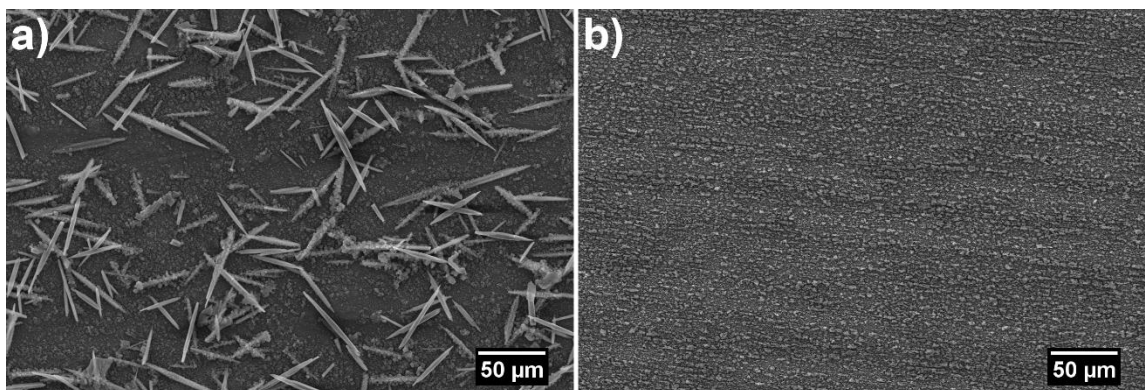


Figura 19. Micrografías de SEM a 300X para las terminales negativa (a) y positiva (b) de la DEF de micropartículas de CaCO_3 Método AMW.

Por otro lado, se advierte que en ambas terminales hay partículas depositadas diferentes a las microbarras de CaCO_3 inicialmente presentes en la dispersión que se llevó al sistema de DEF, lo cual es evidencia de que algo más estaba sucediendo dentro de la matriz de deposición.

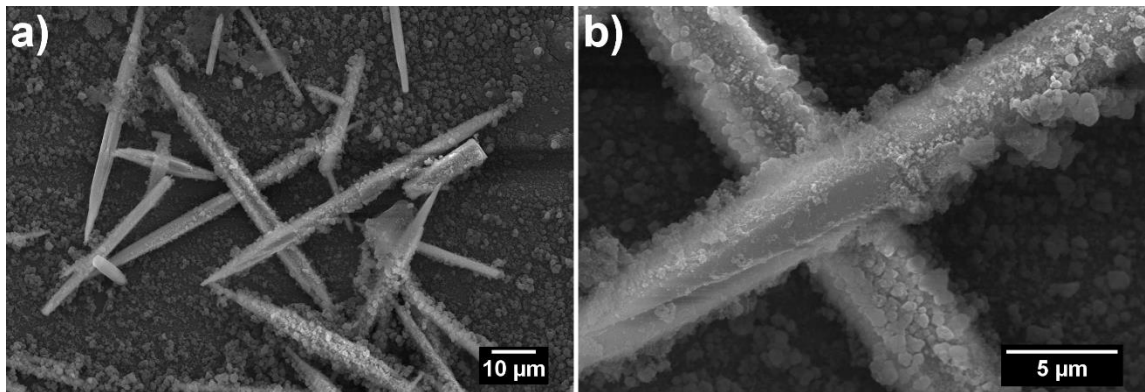


Figura 20. Micrografías de SEM para la terminal negativa a 1000X (a) y 5000X (b) de la DEF de micropartículas de CaCO_3 sintetizadas mediante el Método AMW.

También se advierten cambios en la morfología y tamaño de las partículas de microbarras de CaCO_3 depositadas con las inicialmente dispersas en la DEF. En la Figura 20 se observa el depósito obtenido en la terminal negativa a mayores aumentos. Se repara en como las micropartículas depositadas poseen una morfología tipo barra con los extremos desgastados, lo cual da una apariencia de estructuras tipo aguja, pero aún con los bordes definidos, esto indica que las condiciones de deposición producen un ataque superficial en las micropartículas de CaCO_3 . Así mismo se observan partículas más pequeñas crecidas en la superficie de las micropartículas por lo que se puede hablar de un crecimiento jerárquico de CaCO_3 en el mismo paso de DEF evitando las metodologías de

crecimiento secuencial que requieren dos o más pasos. La aparición de estas estructuras se ve relacionada a las condiciones en la matriz de DEF.

4.4.2 Microscopía Óptica (MO)

Tomando en cuenta los resultados de SEM se decidió investigar la DEF sin las microbarras de CaCO_3 dispersadas. En un análisis rápido se tomaron imágenes de MO de la terminal negativa antes y después de DEF, así como la imagen del depósito después de un ataque ácido, las imágenes se muestran en la Figura 21.

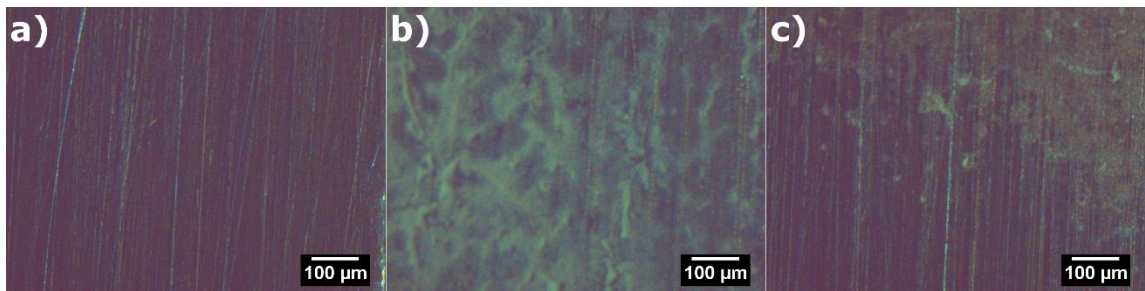


Figura 21. Imágenes de MO para la terminal negativa a 10X antes (a) y después (b) de la DEF de micropartículas de CaCO_3 sintetizadas mediante el Método AMW, así como después de un ataque ácido del depósito resultante (c).

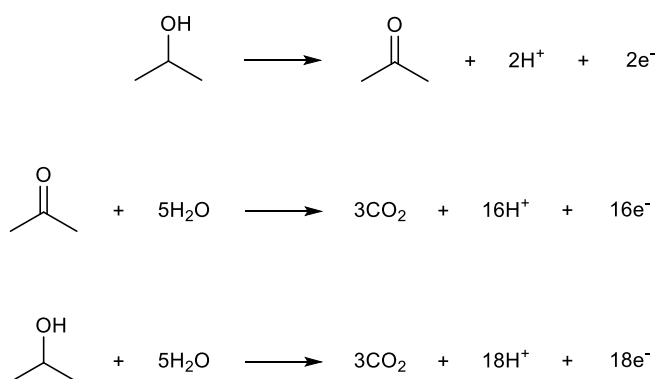
Se observa el sustrato negativo sin partículas antes de la deposición (Figura 21 a) y después, a pesar de la falta de micropartículas de CaCO_3 en la matriz de la DEF, se aprecia el depósito de partículas en la terminal negativa (Figura 21 b). La naturaleza de tales partículas se trató de discernir de manera preliminar mediante lo observado después del ataque ácido en el depósito. Al momento de atacar el depósito se observaron burbujas antes de ser eliminado por completo

(Figura 21 c), de acuerdo con las especies presentes y lo observado en el ataque ácido se propone que el material depositado está compuesto por CaCO_3 .

4.4.3 Formación de estructuras jerárquicas de CaCO_3

Tomando como base las estructuras jerárquicas obtenidas mediante la deposición de micropartículas de CaCO_3 Método AMW y lo observado en la deposición sin micropartículas, se propone la siguiente explicación para este fenómeno.

El voltaje aplicado a la matriz de DEF puede provocar que el isopropanol sea oxidado hasta 2-propanona, y esta especie puede seguir oxidándose hasta dióxido de carbono de acuerdo con las siguientes ecuaciones [98,99]:



Estas reacciones tienen dos efectos importantes en la matriz de deposición. El primer efecto es el aumento de la acidez en el medio de dispersión, el cual afecta directamente al CaCO_3 atacando la superficie de las microbarras, por lo cual se puede apreciar la disminución en el tamaño de partícula, así como el desgaste en los extremos de las estructuras al comparar la Figura 18 con la Figura 20. El

segundo efecto es que la inserción de dióxido de carbono en la matriz de deposición junto con la acidificación del medio, empieza a generar iones carbonato que reaccionan con los iones Ca^{2+} del aditivo añadido así como con los iones calcio adsorbidos en la superficie de las micropartículas, resultando en la formación de nuevas partículas de CaCO_3 en la dispersión o un crecimiento de partículas sobre las microbarras, por lo cual se puede observar un crecimiento jerárquico usando como semilla las microbarras y la deposición de partículas más pequeñas en el sustrato (Figura 20).

4.5 Caracterización de la conversión de CaCO_3 en HA

4.5.1 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FT-IR)

Con el fin de hacer una determinación sobre la conversión de las partículas de CaCO_3 en HA, o en su caso, la presencia de precursor remanente, se caracterizaron las microbarras de CaCO_3 sintetizadas vía el Método AMW mediante FT-IR.

En la Figura 22 se muestran los espectros de FT-IR para la muestra transformada a partir de las micropartículas de CaCO_3 Método AMW así como para el precursor correspondiente, como comparación. En el espectro para la HA se observa principalmente las bandas a 1462 cm^{-1} , a 1414 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} , 962 cm^{-1} , 874 cm^{-1} y 853 cm^{-1} . De las señales mencionadas, las ubicadas a 1012 cm^{-1} y 962 cm^{-1} se atribuyen a un estiramiento asimétrico (ν_3) y un estiramiento

simétrico (u_1) del fosfato de la HA respectivamente [100]. Por otro lado, las señales encontradas a 1462 cm^{-1} y 1414 cm^{-1} se adjudican a un estiramiento asimétrico (u_3) del carbonato mientras que la señal situada a 874 cm^{-1} pertenece a una flexión simétrica (u_2) del carbonato [49]. Por último, la señal ubicada a 853 cm^{-1} se relaciona con una señal del CaCO_3 precursor en su polimorfo aragonita.

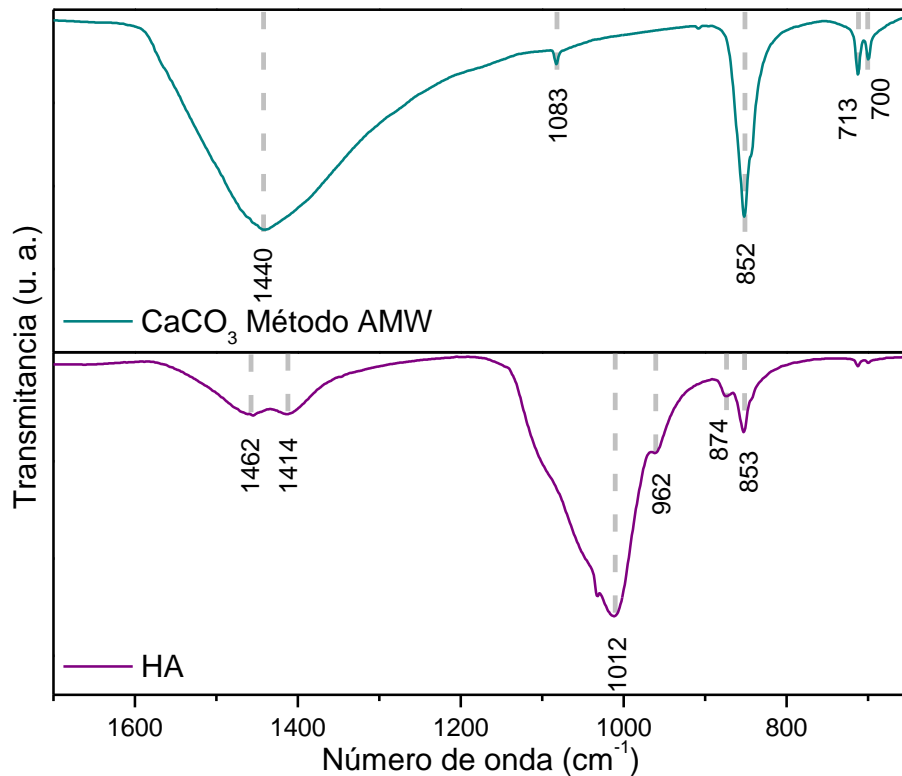


Figura 22. Espectros de FTIR para las micropartículas de CaCO_3 obtenidas mediante el Método AMW y para el material transformado en HA.

En la comparación que se da con el precursor de barras de CaCO_3 obtenidas mediante el Método AMW, la desaparición de las bandas a los 700 cm^{-1} y 713 cm^{-1} del CaCO_3 en su mezcla de polimorfos calcita y aragonita brinda el primer indicio de la transformación de la naturaleza química del precursor; la presencia

de la banda ubicada a 853 cm^{-1} puede indicar un remanente del CaCO_3 ; la desaparición de las otras bandas pertenecientes al precursor (1440 cm^{-1} , 1083 cm^{-1}) no se logra apreciar en el espectro de la HA debido a que la posición de tales bandas se traslapa en la posición de bandas correspondientes a la HA por lo que se requiere de la confirmación de XRD para analizar si la conversión fue completa.

La presencia de las señales adjudicadas al fosfato muestra que se ha dado una conversión del precursor de CaCO_3 . Mientras que la presencia de bandas pertenecientes a vibraciones del carbonato, que no pertenecen a señales del CaCO_3 , habla de una inserción de este ion dentro de la estructura de la HA. La inserción del ion carbonato en la estructura de la HA se puede dar de tres maneras diferentes. Una inserción tipo A se refiere al establecimiento del ion CO_3^{2-} en el lugar perteneciente a un ion OH^- ; una inserción tipo B se refiere a la ubicación del CO_3^{2-} en un sitio vinculado al ion PO_4^{3-} ; mientras que una inserción tipo AB se refiere a una mezcla de las inserciones antes mencionadas [101]. De las bandas pertenecientes al ion carbonato, la banda ubicada a 1462 cm^{-1} para barras de HA se relaciona con una inserción tipo AB, la banda situada a 1414 cm^{-1} se vincula a una inserción tipo B y la banda ubicada a 874 cm^{-1} se relaciona a una inserción tipo A [102].

4.6 Recubrimiento de prótesis metálicas para potencial aplicación

biomédica

4.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 23 se muestran las micrografías de las placas de acero inoxidable recubiertas de CaCO_3 a una magnificación de 1 000X y después del proceso de conversión en HA a magnificaciones de 1 000X y 10 000X. Se observa como la morfología de las partículas se mantienen antes y después de la transformación química, así mismo se aprecia la jerarquía estructural en las partículas de HA, algo que también se mantiene desde el material precursor.

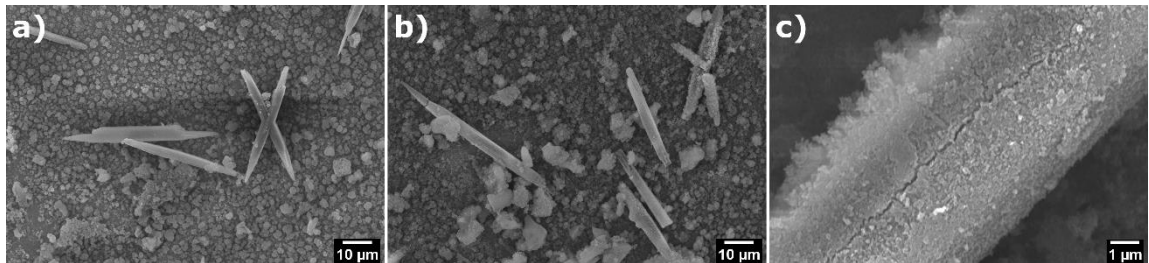


Figura 23. Micrografías de SEM para los depósitos sobre acero inoxidable antes (a) y después (b, c) del proceso de conversión en HA a 1 000X (a, b) y 10 000X (c).

4.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MO)

Se tomaron imágenes de MO de los tornillos de acero quirúrgicos después de la deposición electroforética-electroquímica y la conversión del material, no se

tomaron imágenes de SEM debido a la dificultad de procesar la muestra. Las imágenes que se observan en la Figura 24 muestran como se encuentra depositado el material en la pieza a pesar de tener una forma más compleja, diferente a las superficies planas y controladas que se manejaron en los experimentos de deposición. Así mismo se mantiene el recubrimiento en la pieza aún después del proceso de conversión. Estos resultados satisfactorios abren la posibilidad de continuar la exploración de la aplicación biomédica.

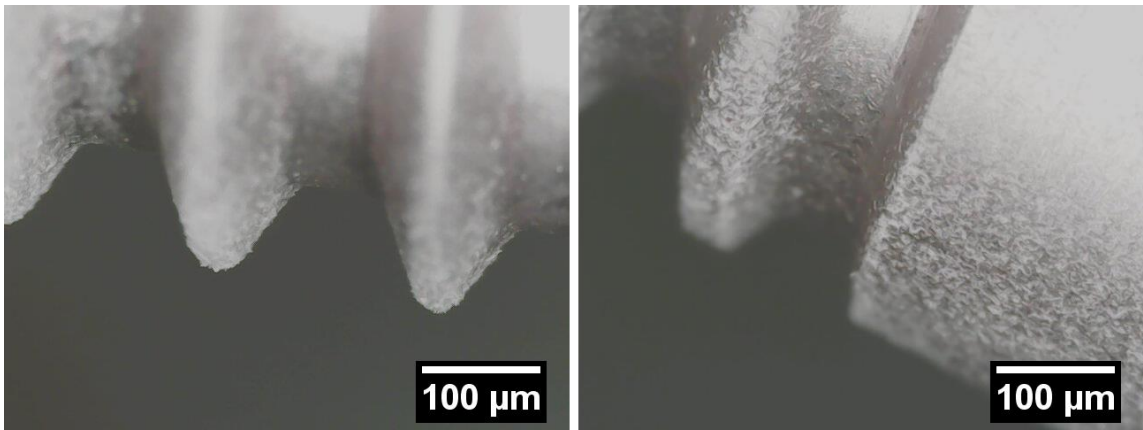


Figura 24. Imágenes de MO de tornillos quirúrgicos recubiertos con HA jerárquica.

4.7 Remoción de colorante rojo Congo para potencial aplicación de ambiental

4.7.1 Curva de calibración del rojo Congo

En la Figura 25 se muestra la estructura molecular del colorante rojo Congo y en la Figura 26 la curva de calibración del colorante rojo Congo para el

dispositivo. Se observa su tendencia lineal de los datos y una R^2 por encima del 0.99, lo cual nos indica que hay una baja dispersión de los datos en el rango de concentraciones propuesto. Estos resultados permitieron continuar con la medición de la concentración del rojo Congo en el sistema de adsorción.

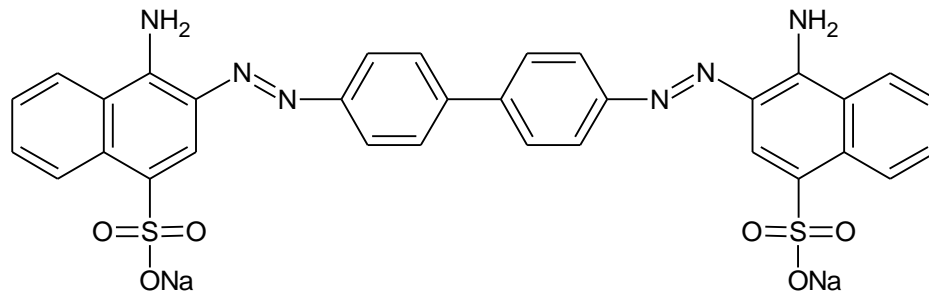


Figura 25. Estructura molecular del colorante rojo Congo.

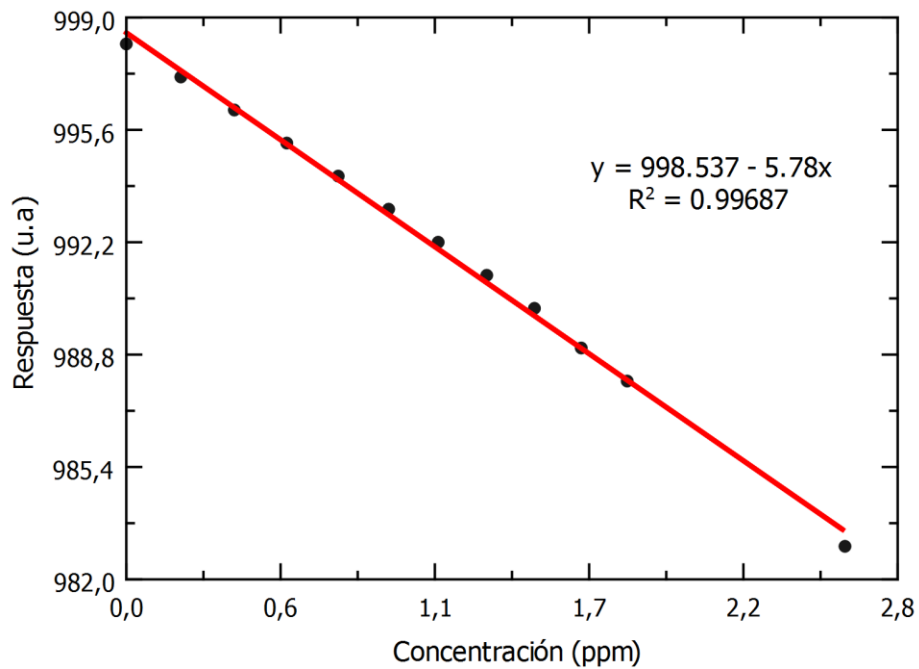


Figura 26. Curva de calibración para el colorante rojo Congo.

4.7.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 27 se muestran las micrografías de las placas de acero inoxidable a utilizar en la adsorción recubiertas de CaCO_3 a una magnificación de 1 000X y después del proceso de conversión en HA a magnificaciones de 1 000X y 5 000X.



Figura 27. Micrografías de SEM para los depósitos sobre acero inoxidable antes (a) y después (b, c) del proceso de conversión en HA a 1 000X (a, b) y 5 000X (c).

4.7.3 Adsorción del colorante rojo Congo

En la Figura 28 se muestra la Curva de adsorción del rojo Congo mediante el recubrimiento jerárquico de HA. En los primeros 400 min se observa una pendiente más pronunciada en el comportamiento de adsorción, a partir de ahí hasta los 1000 min se observa una meseta con una mínima dispersión de datos en la ordenada. Estos resultados son alentadores para el seguimiento de la adsorción de colorantes utilizando las estructuras jerárquicas, así como para el desarrollo de los dispositivos de bajo costo.

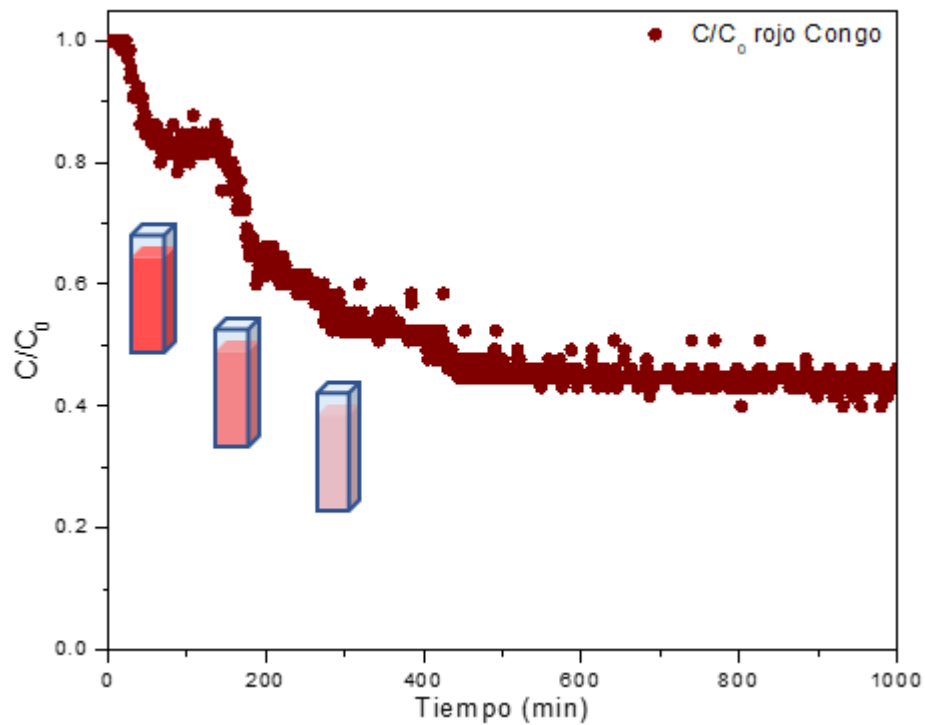


Figura 28. Curva de adsorción del rojo Congo mediante el recubrimiento de HA.

La adsorción del rojo Congo en el recubrimiento de HA se atribuye principalmente a los siguientes factores [103]:

- Puentes de hidrógeno entre los oxígenos de los fosfatos presentes en la HA con los hidrógenos de los grupos funcionales amino del colorante.
- Atracción electrostática entre los grupos amino protonados del colorante y los sitios básicos en la HA, así como entre los calcio expuestos de la HA y los grupos sulfato del colorante.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

De acuerdo con los análisis de FTIR, Raman y DRX, a partir de la síntesis propuesta en el Método A se obtuvo CaCO_3 como una mezcla de polimorfos calcita y aragonita siendo este último el polimorfo presente en mayor proporción. Además, se observó una orientación preferencial en los planos (220) y (221) indicativo de una morfología tipo barra.

El análisis de SEM demostró la obtención de CaCO_3 con morfología tipo barra de 52 μm de largo como producto principal obtenido a partir del Método A.

La deposición electroforética de las micropartículas de CaCO_3 bajo condiciones de isopropanol como medio de deposición, 0.1 mg mL^{-1} de concentración de partículas, 0.5 cm de distancia entre terminales, 14 V de voltaje aplicado, presencia de aditivo y por 30 min resultó en un depósito pobre, y también se encontraron depositadas partículas más pequeñas con morfologías irregulares.

Los análisis de FTIR y DRX demostraron que las barras sintetizadas mediante el Método AMW presentaron similitud composicional con las barras obtenidas mediante el Método A, de igual manera, el material obtenido mediante el método AMW presentó una mayor proporción del polimorfo aragonita que el del Método A, así mismo el análisis de SEM señaló la obtención de una morfología tipo barra, lo que concuerda con la composición polimórfica.

El aumento del voltaje a un valor de 30 V en la DEF de microbarras de CaCO_3 (Método AMW) conllevó a la obtención de depósitos de CaCO_3 de acuerdo con los resultados de SEM.

Los análisis de SEM de los depósitos obtenidos en la terminal negativa mostraron la aparición de partículas sobre las microbarras de CaCO_3 , así mismo se observó atacada la superficie de las microbarras, ambos fenómenos son indicativos de reacciones en el medio de deposición.

La evidencia experimental indica un proceso de oxidación del isopropanol en el medio de deposición, lo cual conlleva el aumento en la acidez y la aparición de CO_2 , ambas situaciones afectan a las microbarras de CaCO_3 y promueven la deposición y el crecimiento de las partículas más pequeñas sobre el material depositado. Esto conlleva a renombrar al método de deposición, pasando de una deposición electroforética a una deposición electroforética/electroquímica.

El crecimiento de partículas más pequeñas sobre las microbarras depositadas son una muestra de un crecimiento estructural jerárquico, lo cual se logró en el mismo paso de la deposición, en lugar de utilizar dos o más técnicas de síntesis.

Se llevó a cabo una deposición electroforética/electroquímica en materiales de acero quirúrgico utilizados en implantes óseos donde se demostró que a pesar de poseer una geometría más compleja, el proceso de la deposición se lleva a cabo de manera exitosa.

Se llevó a cabo la remoción del colorante rojo Congo mediante los depósitos jerárquicos de hidroxiapatita demostrando la multifuncionalidad del material, así mismo se diseñó un dispositivo basado en un microcontrolador tipo Arduino para el seguimiento de la concentración del colorante como medida frente a las restricciones de movilidad.

REFERENCIAS

- [1] S.A. Covarrubias, J.J. Peña Cabriales, Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación, *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*. 33 (2017) 7–21. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.esp01.01>.
- [2] M. Biondi, A. Borzacchiello, L. Mayol, L. Ambrosio, Nanoparticle-Integrated Hydrogels as Multifunctional Composite Materials for Biomedical Applications, *Gels*. 1 (2015) 162–178. <https://doi.org/10.3390/gels1020162>.
- [3] M.H. Sun, S.Z. Huang, L.H. Chen, Y. Li, X.Y. Yang, Z.Y. Yuan, B.L. Su, Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine, *Chem Soc Rev*. 45 (2016) 3479–3563. <https://doi.org/10.1039/c6cs00135a>.
- [4] M. Gruselle, Apatites: A new family of catalysts in organic synthesis, *J Organomet Chem*. 793 (2015) 93–101. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.01.018>.
- [5] K. Salonitis, J. Pandremenos, J. Paralikas, G. Chryssolouris, Multifunctional materials: engineering applications and processing challenges, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 49 (2010) 803–826. <https://doi.org/10.1007/s00170-009-2428-6>.
- [6] H. Wang, X. Liang, J. Wang, S. Jiao, D. Xue, Multifunctional inorganic nanomaterials for energy applications, *Nanoscale*. 12 (2020) 14–42. <https://doi.org/10.1039/C9NR07008G>.
- [7] A. Ali, A. Andriyana, Properties of multifunctional composite materials based on nanomaterials: a review, *RSC Adv*. 10 (2020) 16390–16403. <https://doi.org/10.1039/C9RA10594H>.
- [8] A. Sood, V. Arora, J. Shah, R.K. Kotnala, T.K. Jain, Multifunctional gold coated iron oxide core-shell nanoparticles stabilized using thiolated sodium alginate for biomedical applications, *Materials Science and Engineering C*. 80 (2017) 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.079>.
- [9] S. Amrollahi, B. Ramezanzadeh, H. Yari, M. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, In-situ growth of ceria nanoparticles on graphene oxide nanoplatelets to be used as a multifunctional (UV shield/radical scavenger/anticorrosive) hybrid compound for exterior coatings, *Prog Org Coat*. 136 (2019) 105241. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105241>.
- [10] M.T. Zahoor, M. Ahmad, K. Maaz, S. Karim, K. Waheed, G. Ali, S. Hussain, S.Z. Hussain, A. Nisar, Tungsten oxide multifunctional nanostructures: Enhanced environmental and sensing applications, *Mater Chem Phys*. 221 (2019) 250–257. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.09.034>.

- [11] R. Zhang, M. Ma, Q. Zhang, F. Dong, Y. Zhou, Multifunctional g-C₃N₄/graphene oxide wrapped sponge monoliths as highly efficient adsorbent and photocatalyst, *Appl Catal B*. 235 (2018) 17–25. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.061>.
- [12] M. Ibrahim, M. Labaki, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review, *J Hazard Mater*. 383 (2020) 121139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121139>.
- [13] A. Lendlein, R.S. Trask, Multifunctional materials: concepts, function-structure relationships, knowledge-based design, translational materials research, *Multifunctional Materials*. 1 (2018) 10201.
- [14] W.J. Roth, B. Gil, W. Makowski, B. Marszalek, P. Eliášová, Layer like porous materials with hierarchical structure, *Chem Soc Rev*. 45 (2016) 3400–3438. <https://doi.org/10.1039/c5cs00508f>.
- [15] K.A. Cychoosz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, M. Thommes, Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials, *Chem Soc Rev*. 46 (2017) 389–414. <https://doi.org/10.1039/c6cs00391e>.
- [16] T. Song, M. Yan, M. Qian, The enabling role of dealloying in the creation of specific hierarchical porous metal structures—A review, *Corros Sci*. 134 (2018) 78–98. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.013>.
- [17] L.H. Madkour, Introduction to Nanotechnology (NT) and Nanomaterials (NMs), in: *Nanoelectronic Materials: Fundamentals and Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 1–47. https://doi.org/10.1007/978-3-030-21621-4_1.
- [18] M. Nasrollahzadeh, S.M. Sajadi, M. Sajjadi, Z. Issaabadi, Chapter 1 - An Introduction to Nanotechnology, in: M. Nasrollahzadeh, S.M. Sajadi, M. Sajjadi, Z. Issaabadi, M. Atarod (Eds.), *An Introduction to Green Nanotechnology*, Elsevier, 2019: pp. 1–27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00001-8>.
- [19] K.C. Ruttenberg, Phosphorus Cycle☆, in: J.K. Cochran, H.J. Bokuniewicz, P.L. Yager (Eds.), *Encyclopedia of Ocean Sciences (Third Edition)*, Third Edit, Academic Press, Oxford, 2019: pp. 447–460. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10807-3>.
- [20] A. Szcześ, L. Hołysz, E. Chibowski, Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications, *Adv Colloid Interface Sci*. 249 (2017) 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.007>.
- [21] M.I. Kay, R.A. Young, A.S. Posner, Crystal structure of hydroxyapatite, *Nature*. 204 (1964) 1050–1052. <https://doi.org/10.1038/2041050a0>.
- [22] T. Ikoma, A. Yamazaki, S. Nakamura, M. Akao, Preparation and Structure Refinement of Monoclinic Hydroxyapatite, *J Solid State Chem*. 144 (1999) 272–276. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8120>.
- [23] L. Wang, G.H. Nancollas, Calcium orthophosphates: Crystallization and Dissolution, *Chem Rev*. 108 (2008) 4628–4669. <https://doi.org/10.1021/cr0782574>.
- [24] M. Šupová, Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review, *Ceram Int*. 41 (2015) 9203–9231. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316>.
- [25] J. Kolmas, S. Krukowski, A. Laskus, M. Jurkitewicz, Synthetic hydroxyapatite in pharmaceutical applications, *Ceram Int*. 42 (2016) 2472–2487. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.048>.

- [26] Y.D. Yu, Y.J. Zhu, C. Qi, J. Wu, Hydroxyapatite nanorod-assembled hierarchical microflowers: rapid synthesis via microwave hydrothermal transformation of CaHPO₄ and their application in protein/drug delivery, *Ceram Int.* 43 (2017) 6511–6518. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.073>.
- [27] C. Li, X. Ge, G. Li, Q. Gao, R. Ding, A facile hydrothermal method for synthesis of submillimeter-long octacalcium phosphate and hydroxyapatite as drug carriers with sustained release behaviors, *Advanced Powder Technology.* 25 (2014) 1661–1666. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.06.001>.
- [28] C.M. Kanno, R.L. Sanders, S.M. Flynn, G. Lessard, S.C.B. Myneni, Novel Apatite-Based Sorbent for Defluoridation: Synthesis and Sorption Characteristics of Nano-microcrystalline Hydroxyapatite-Coated-Limestone, *Environ Sci Technol.* 48 (2014) 5798–5807. <https://doi.org/10.1021/es405135r>.
- [29] M.S. Fernando, R.M. De Silva, K.M.N. De Silva, Synthesis, characterization, and application of nano hydroxyapatite and nanocomposite of hydroxyapatite with granular activated carbon for the removal of Pb²⁺ from aqueous solutions, *Appl Surf Sci.* 351 (2015) 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.092>.
- [30] L. Yang, Z. Wei, W. Zhong, J. Cui, W. Wei, Modifying hydroxyapatite nanoparticles with humic acid for highly efficient removal of Cu(II) from aqueous solution, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 490 (2016) 9–21. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.039>.
- [31] D.N. Thanh, P. Novák, J. Vejpravova, H.N. Vu, J. Lederer, T. Munshi, Removal of copper and nickel from water using nanocomposite of magnetic hydroxyapatite nanorods, *J Magn Magn Mater.* 456 (2018) 451–460. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.064>.
- [32] Y.L. Gao, X.S. Wang, H.H. Cui, M.M. Mu, F.Z. Huang, Microemulsion synthesis of hydroxyapatite nanomaterials and their adsorption behaviors for Cr³⁺ ions, *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 90 (2016) 1039–1041. <https://doi.org/10.1134/S0036024416050137>.
- [33] E.S. Bogya, M. Czikó, R. Barabás, A.A. Csavdari, Influence of synthesis method of nano-hydroxyapatite-based materials on cadmium sorption processes, *Journal of the Iranian Chemical Society.* 11 (2014) 53–68. <https://doi.org/10.1007/s13738-013-0275-8>.
- [34] D. Wang, X. Guan, F. Huang, S. Li, Y. Shen, J. Chen, H. Long, Removal of heavy metal ions by biogenic hydroxyapatite: Morphology influence and mechanism study, *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 90 (2016) 1557–1562. <https://doi.org/10.1134/S0036024416080069>.
- [35] S. Ben Moussa, J. Lachheb, M. Gruselle, B. Maaten, K. Kriis, T. Kanger, K. Tõnsuaadu, B. Badraoui, Calcium, Barium and Strontium apatites: A new generation of catalysts in the Biginelli reaction, *Tetrahedron.* 73 (2017) 6542–6548. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.09.051>.
- [36] S.S. Syamchand, G. Sony, Multifunctional hydroxyapatite nanoparticles for drug delivery and multimodal molecular imaging, *Microchimica Acta.* 182 (2015) 1567–1589. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1504-x>.
- [37] S.S. Syamchand, G. Sony, Multifunctional hydroxyapatite nanoparticles for drug delivery and multimodal molecular imaging, *Microchimica Acta.* 182 (2015) 1567–1589. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1504-x>.

- [38] J. xiao Hu, X. Cai, S. bo Mo, L. Chen, X. yu Shen, H. Tong, Fabrication and characterization of chitosan-silk fibroin/hydroxyapatite composites via in situ precipitation for bone tissue engineering, *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*. 33 (2015) 1661–1671. <https://doi.org/10.1007/s10118-015-1710-3>.
- [39] M.L. Qi, J. Qi, G.Y. Xiao, K.Y. Zhang, C.Y. Lu, Y.P. Lu, One-step hydrothermal synthesis of carbonated hydroxyapatite porous microspheres with a large and uniform size regulated by l-glutamic acid, *CrystEngComm*. 18 (2016) 5876–5884. <https://doi.org/10.1039/c6ce00902f>.
- [40] J. Baek, H. Do Jung, T.S. Jang, S.W. Kim, M.H. Kang, H.E. Kim, Y.H. Koh, Synthesis and evaluation of bone morphogenetic protein (BMP)-loaded hydroxyapatite microspheres for enhanced bone regeneration, *Ceram Int*. 42 (2016) 7748–7756. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.189>.
- [41] S.P. Callender, J.A. Mathews, K. Kobernyk, S.D. Wettig, Microemulsion utility in pharmaceuticals: Implications for multi-drug delivery, *Int J Pharm*. 526 (2017) 425–442. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.05.005>.
- [42] D.J. McClements, Nanoemulsions versus microemulsions: Terminology, differences, and similarities, *Soft Matter*. 8 (2012) 1719–1729. <https://doi.org/10.1039/c2sm06903b>.
- [43] C. Qi, Y.-J. Zhu, F. Chen, Microwave Hydrothermal Transformation of Amorphous Calcium Carbonate Nanospheres and Application in Protein Adsorption, *ACS Appl Mater Interfaces*. 6 (2014) 4310–4320. <https://doi.org/10.1021/am4060645>.
- [44] M.N. Hassan, M.M. Mahmoud, A.A. El-Fattah, S. Kandil, Microwave-assisted preparation of Nano-hydroxyapatite for bone substitutes, *Ceram Int*. 42 (2016) 3725–3744. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.044>.
- [45] W. Xiao, H. Gao, M. Qu, X. Liu, J. Zhang, H. Li, X. Yang, B. Li, X. Liao, Rapid microwave synthesis of hydroxyapatite phosphate microspheres with hierarchical porous structure, *Ceram Int*. 44 (2018) 6144–6151. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.247>.
- [46] Y. Zhou, J.T. Li, S.G. Sun, Synthesis-cum-assembly toward hierarchical nanoarchitectures, *Coord Chem Rev*. 352 (2017) 291–305. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.018>.
- [47] I. Zarkesh, M.H. Ghanian, M. Azami, F. Bagheri, H. Baharvand, J. Mohammadi, M.B. Eslaminejad, Facile synthesis of biphasic calcium phosphate microspheres with engineered surface topography for controlled delivery of drugs and proteins, *Colloids Surf B Biointerfaces*. 157 (2017) 223–232. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.05.067>.
- [48] M. Huang, Y. Wang, Synthesis of calcium phosphate microcapsules using yeast-based biotemplate, *J Mater Chem*. 22 (2012) 626–630. <https://doi.org/10.1039/C1JM13905C>.
- [49] H. Chen, S. Leng, Rapid synthesis of hollow nano-structured hydroxyapatite microspheres via microwave transformation method using hollow CaCO₃ precursor microspheres, *Ceram Int*. 41 (2015) 2209–2213. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.021>.
- [50] D. Pham Minh, S. Rio, P. Sharrock, H. Sebei, N. Lyczko, N.D. Tran, M. Raii, A. Nzihou, Hydroxyapatite starting from calcium carbonate and orthophosphoric acid: Synthesis, characterization, and applications, *J Mater Sci*. 49 (2014) 4261–4269. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8121-7>.

- [51] K. Heckman, C. Rasmussen, Role of Mineralogy and Climate in the Soil Carbon Cycle, 4 (2018) 93–110. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63865-6.00004-1>.
- [52] Y. Boyjoo, V.K. Pareek, J. Liu, Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications, *J Mater Chem A Mater.* 2 (2014) 14270–14288. <https://doi.org/10.1039/c4ta02070g>.
- [53] J. Geysant, Features and characteristics of calcium carbonate, in: F.W. Tegethoff (Ed.), *Calcium Carbonate: From the Cretaceous Period into the 21st Century*, Birkhäuser Basel, Basel, 2001: pp. 2–15. https://doi.org/10.1007/978-3-0348-8245-3_1.
- [54] Y. Boyjoo, V.K. Pareek, J. Liu, Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications, *J Mater Chem A Mater.* 2 (2014) 14270–14288. <https://doi.org/10.1039/c4ta02070g>.
- [55] S. Wall, The history of electrokinetic phenomena, *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 15 (2010) 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.12.005>.
- [56] P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Third Edition, Revised and Expanded, Taylor & Francis, 1997.
- [57] A.V. Sergio Obregón, Gabriela Amor, Electrophoretic deposition of photocatalytic materials, *Adv Colloid Interface Sci.* 269 (2019) 236–255. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.003>.
- [58] G.W. Castellan, *Fisicoquímica*, 2nd ed., Addison Wesley, Estado de México, 1987.
- [59] I.N. Levine, *Principios de fisicoquímica*, 6th ed., McGraw-Hill, México, 2014.
- [60] R. Moreno, B. Ferrari, Nanoparticles Dispersion and the Effect of Related Parameters in the EPD Kinetics, in: J.H. Dickerson, A.R. Boccaccini (Eds.), *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*, Springer New York, New York, NY, 2012: pp. 73–128. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9730-2_2.
- [61] R. Moreno, B. Ferrari, Nanoparticles Dispersion and the Effect of Related Parameters in the EPD Kinetics, in: J.H. Dickerson, A.R. Boccaccini (Eds.), *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*, Springer New York, New York, NY, 2012: pp. 73–128. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9730-2_2.
- [62] D.J. Shaw, H.E. Avery, *Work out physical chemistry*, Macmillan education, London, 1989.
- [63] H. Bin Yao, H.Y. Fang, X.H. Wang, S.H. Yu, Hierarchical assembly of micro-/nano-building blocks: Bio-inspired rigid structural functional materials, *Chem Soc Rev.* 40 (2011) 3764–3785. <https://doi.org/10.1039/c0cs00121j>.
- [64] L.J. Bonderer, A.R. Studart, L.J. Gauckler, Bioinspired Design and Assembly of Platelet Reinforced Polymer Films, *Science* (1979). 319 (2008) 1069–1073. <https://doi.org/10.1126/science.1148726>.
- [65] Z. Burghard, L. Zini, V. Srot, P. Bellina, P.A. van Aken, J. Bill, Toughening through Nature-Adapted Nanoscale Design, *Nano Lett.* 9 (2009) 4103–4108. <https://doi.org/10.1021/nl902324x>.
- [66] N. Lin, X.Y. Liu, Correlation between hierarchical structure of crystal networks and macroscopic performance of mesoscopic soft materials and engineering principles, *Chem Soc Rev.* 44 (2015) 7881–7915. <https://doi.org/10.1039/c5cs00074b>.

- [67] Y. Zhou, J.T. Li, S.G. Sun, Synthesis-cum-assembly toward hierarchical nanoarchitectures, *Coord Chem Rev.* 352 (2017) 291–305. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.018>.
- [68] C.C. Yec, H.C. Zeng, Nanobubbles within a Microbubble: Synthesis and Self-Assembly of Hollow Manganese Silicate and Its Metal-Doped Derivatives, *ACS Nano.* 8 (2014) 6407–6416. <https://doi.org/10.1021/nn501948h>.
- [69] J. Meng, C. Niu, L. Xu, J. Li, X. Liu, X. Wang, Y. Wu, X. Xu, W. Chen, Q. Li, Z. Zhu, D. Zhao, L. Mai, General Oriented Formation of Carbon Nanotubes from Metal–Organic Frameworks, *J Am Chem Soc.* 139 (2017) 8212–8221. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01942>.
- [70] J. Huang, H. Li, Y. Zhu, Q. Cheng, X. Yang, C. Li, Sculpturing metal foams toward bifunctional 3D copper oxide nanowire arrays for pseudo-capacitance and enzyme-free hydrogen peroxide detection, *J Mater Chem A Mater.* 3 (2015) 8734–8741. <https://doi.org/10.1039/C5TA00847F>.
- [71] X. Zhao, B. Liu, C. Hu, M. Cao, In Situ Growth of Hierarchical SnO₂ Nanosheet Arrays on 3D Macroporous Substrates as High-Performance Electrodes, *Chemistry – A European Journal.* 20 (n.d.) 467–473. <https://doi.org/10.1002/chem.201303548>.
- [72] D. Konopacka-Łyskawa, B. Kościelska, J. Karczewski, Controlling the size and morphology of precipitated calcite particles by the selection of solvent composition, *J Cryst Growth.* 478 (2017) 102–110. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.08.033>.
- [73] A.U. Badnore, A.B. Pandit, Synthesis of nanosized calcium carbonate using reverse miniemulsion technique: Comparison between sonochemical and conventional method, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* 98 (2015) 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.10.003>.
- [74] J. Sun, L. Wang, D. Zhao, Polymorph and morphology of CaCO₃ in relation to precipitation conditions in a bubbling system, *Chin J Chem Eng.* 25 (2017) 1335–1342. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.12.004>.
- [75] A.-W. Xu, M. Antonietti, S.-H. Yu, H. Cölfen, Polymer-Mediated Mineralization and Self-Similar Mesoscale-Organized Calcium Carbonate with Unusual Superstructures, *Advanced Materials.* 20 (2008) 1333–1338. <https://doi.org/10.1002/adma.200701723>.
- [76] A.R. Boccaccini, S. Keim, R. Ma, Y. Li, I. Zhitomirsky, Electrophoretic deposition of biomaterials, *J R Soc Interface.* 7 (2010) S581–S613. <https://doi.org/10.1098/rsif.2010.0156.focus>.
- [77] X. Xia, J. Chen, J. Shen, D. Huang, P. Duan, G. Zou, Synthesis of hollow structural hydroxyapatite with different morphologies using calcium carbonate as hard template, *Advanced Powder Technology.* 29 (2018) 1562–1570. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.03.021>.
- [78] S.S. Syamchand, G. Sony, Multifunctional hydroxyapatite nanoparticles for drug delivery and multimodal molecular imaging, *Microchimica Acta.* 182 (2015) 1567–1589. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1504-x>.
- [79] J. Raphael, M. Holodniy, S.B. Goodman, S.C. Heilshorn, Multifunctional coatings to simultaneously promote osseointegration and prevent infection of orthopaedic implants, *Biomaterials.* 84 (2016) 301–314. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.01.016>.

- [80] H. Guo, Z. Qin, P. Qian, P. Yu, S. Cui, W. Wang, Crystallization of aragonite CaCO_3 with complex structures, *Advanced Powder Technology*. 22 (2011) 777–783. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2010.11.004>.
- [81] M. Guzmán-Fernández, M. Zambrano de la Torre, J. Ortega-Sigala, C. Guzmán-Valdivia, J.I. Galvan-Tejeda, O. Cruz-Domínguez, A. Ortiz-Hernández, M. Fraire-Hernández, C. Sifuentes-Gallardo, H.A. Durán-Muñoz, Arduino: a Novel Solution to the Problem of High-Cost Experimental Equipment in Higher Education, *Exp Tech*. 45 (2021) 613–625. <https://doi.org/10.1007/s40799-021-00449-1>.
- [82] G.R.D. Prabhu, P.L. Urban, Elevating Chemistry Research with a Modern Electronics Toolkit, *Chem Rev*. 120 (2020) 9482–9553. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00206>.
- [83] B. Xu, K.M. Poduska, Linking crystal structure with temperature-sensitive vibrational modes in calcium carbonate minerals, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 16 (2014) 17634–17639. <https://doi.org/10.1039/c4cp01772b>.
- [84] J. Feng, G. Wu, C. Qing, Biomimetic synthesis of hollow calcium carbonate with the existence of the agar matrix and bovine serum albumin, *Materials Science and Engineering C*. 58 (2016) 409–411. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.005>.
- [85] N. V. Vagenas, A. Gatsouli, C.G. Kontoyannis, Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy, *Talanta*. 59 (2003) 831–836. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00638-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00638-0).
- [86] Y. Ma, Q. Feng, A crucial process: Organic matrix and magnesium ion control of amorphous calcium carbonate crystallization on β -chitin film, *CrystEngComm*. 17 (2015) 32–39. <https://doi.org/10.1039/c4ce01616e>.
- [87] J. Sun, Z. Wu, H. Cheng, Z. Zhang, R.L. Frost, A Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 117 (2014) 158–162. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.014>.
- [88] J. Urmos, S.K. Sharma, F.T. Mackenzie, Characterization of some biogenic carbonates with Raman spectroscopy, *American Mineralogist*. 76 (1991) 641–646.
- [89] Y. Ma, Q. Feng, A crucial process: Organic matrix and magnesium ion control of amorphous calcium carbonate crystallization on β -chitin film, *CrystEngComm*. 17 (2015) 32–39. <https://doi.org/10.1039/c4ce01616e>.
- [90] C.S. Walker, Characterisation and solubility behaviour of synthetic calcium silicate hydrates, PhD, University of Bristol, 2003. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.32630.80969>.
- [91] L. Wang, I. Sondi, E. Matijević, Preparation of uniform needle-like aragonite particles by homogeneous precipitation, *J Colloid Interface Sci*. 218 (1999) 545–553. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6463>.
- [92] L. Wang, I. Sondi, E. Matijević, Preparation of uniform needle-like aragonite particles by homogeneous precipitation, *J Colloid Interface Sci*. 218 (1999) 545–553. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6463>.
- [93] D. Polino, M. Parrinello, Kinetics of Aqueous Media Reactions via Ab Initio Enhanced Molecular Dynamics: The Case of Urea Decomposition, *J Phys Chem B*. 123 (2019) 6851–6856. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05271>.

- [94] K.W. Ku, J.G. Hong, Thermo fluid effect of the urea thermal decomposition in a lab-scaled reactor, *Chemical Engineering Journal*. 264 (2015) 625–632. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.103>.
- [95] W.M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2014. <https://books.google.com.mx/books?id=bNDMBQAAQBAJ>.
- [96] B. Xu, K.M. Poduska, Linking crystal structure with temperature-sensitive vibrational modes in calcium carbonate minerals, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 16 (2014) 17634–17639. <https://doi.org/10.1039/c4cp01772b>.
- [97] A. Kumar, Y. Kuang, Z. Liang, X. Sun, Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review, *Mater Today Nano*. 11 (2020) 100076. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2020.100076>.
- [98] A. Rehioui, G. Johansson, Electrochemical behaviour of isopropanol at platinum electrodes, *Talanta*. 18 (1971) 329–337. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0039-9140\(71\)80047-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0039-9140(71)80047-4).
- [99] S.-G. Sun, Y. Lin, Kinetic aspects of oxidation of isopropanol on Pt electrodes investigated by in situ time-resolved FTIR spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 375 (1994) 401–404. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03536-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03536-9).
- [100] A. Shavandi, A.E.D.A. Bekhit, A. Ali, Z. Sun, Synthesis of nano-hydroxyapatite (nHA) from waste mussel shells using a rapid microwave method, *Mater Chem Phys*. 149 (2015) 607–616. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.016>.
- [101] H. Madupalli, B. Pavan, M.M.J. Tecklenburg, Carbonate substitution in the mineral component of bone: Discriminating the structural changes, simultaneously imposed by carbonate in A and B sites of apatite, *J Solid State Chem*. 255 (2017) 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.07.025>.
- [102] G. Gonzalez, C. Costa-Vera, L.J. Borrero, D. Soto, L. Lozada, J.I. Chango, J.C. Diaz, L. Lascano, Effect of carbonates on hydroxyapatite self-activated photoluminescence response, *J Lumin*. 195 (2018) 385–395. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.11.058>.
- [103] H. Bensalah, S.A. Younssi, M. Ouammou, A. Gurlo, M.F. Bekheet, Azo dye adsorption on an industrial waste-transformed hydroxyapatite adsorbent: Kinetics, isotherms, mechanism and regeneration studies, *J Environ Chem Eng*. 8 (2020) 103807. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103807>.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Ana Gabriela Amor de Jesús

Candidato para el Grado de

Doctorado en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

**Tesis: DISEÑO Y OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS JERÁRQUICAS
MULTIFUNCIONALES DE HIDROXIAPATITA**

Campo de estudio: Química de los Materiales

Biografía:

Datos personales: Nacida en Nezahualcóyotl, Estado de México el 19 de enero de 1994, hija de Jorge Amor Salazar y Silvia Guadalupe de Jesús Guadarrama.

Educación: Egresada de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido de Licenciado en Química Industrial en 2016 con mérito académico, primer lugar de generación.

Egresada de la Facultad de Ciencias Químicas de Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales en 2018.

Experiencia Profesional: Profesor de Tiempo Parcial en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León en el periodo de enero a diciembre de 2017 y de enero 2019 a diciembre 2022.

Coordinadora de la Academia de Desarrollo Integral dentro de la Subdirección de Química industrial de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León en el periodo de agosto 2021 a diciembre 2022.

Profesional Administrativo No Docente en la Subdirección de Química Industrial de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León en el periodo de julio 2021 a diciembre 2022.