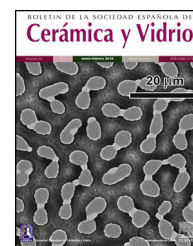




BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE

Cerámica y Vidrio

www.elsevier.es/bsecv


Síntesis de silicatos de calcio por el método Pechini e intercambio iónico de alginato de sodio-cloruro de calcio

Katya Aradeli Flores-Garay^{a,*}, Antonia Martínez-Luévanos^a, Brenda R. Cruz-Ortiz^a, Luis Alfonso García-Cerda^b y Claudia M. López-Badillo^a

^a Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila, México

^b Departamento de Materiales Avanzados, Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, México

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo:

Recibido el 4 de enero de 2016

Aceptado el 24 de mayo de 2016

On-line el 8 de junio de 2016

Palabras clave:

Biocerámicas

Porosidad

Silicatos de calcio

Síntesis

R E S U M E N

Se sintetizaron muestras de silicatos de calcio, a partir de diferentes concentraciones de tetraetilortosilicato (TEOS) y mediante la metodología Pechini, asistida con intercambio iónico a base de alginato de sodio y cloruro de calcio, seguido de un tratamiento térmico a 800 °C por 2 h. Las muestras A, B y C, que se obtuvieron utilizando $1,7 \times 10^{-3}$ M, $3,4 \times 10^{-3}$ M y $5,1 \times 10^{-3}$ M de TEOS, respectivamente, y sin tratamiento térmico, se caracterizaron por análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). Por otra parte, las muestras A800, B800 y C800, que se obtuvieron usando un tratamiento térmico a 800 °C por 2 h, se caracterizaron por FTIR-ATR, área superficial específica por la técnica de adsorción de gas nitrógeno (BET), difracción de rayos X (DRX) y por microscopia electrónica de barrido. Por espectroscopia FTIR-ATR se confirmó la presencia de enlaces Si-O-Si, indicativos de la formación de silicatos y de sílice en las muestras A800, B800 y C800. Los difractogramas indican que la muestra A800 contiene olivino (Ca_2SiO_4) en fase ortorrómbica y wollastonite-2 M (CaSiO_3); la muestra B800 presentó, además de las fases anteriores, cuarzo (SiO_2) en fase hexagonal, mientras que la muestra C800, obtenida con una mayor cantidad de TEOS, presentó las fases de wollastonita-2 M y larnita (Ca_2SiO_4).

© 2016 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Synthesis of calcium silicates by Pechini method and exchanging ions of sodium alginate-calcium chloride

A B S T R A C T

Calcium silicates samples were synthesized using tetraethyl orthosilicate (TEOS) and by Pechini methodology assisted with ion-exchange of sodium alginate, followed by a heat treatment of 800 °C by two hours. A, B and C samples were obtained using 1.7×10^{-3} M, 3.4×10^{-3} M and 5.1×10^{-3} M of TEOS, respectively, and without heat treatment; these samples were characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and infrared spectroscopy

Keywords:

Bioceramics

Calcium silicates

Porosity

Synthesis

* Autor para correspondencia.

Correos electrónicos: katya_flores@uadec.edu.mx, amluevanos@yahoo.com.mx (K.A. Flores-Garay).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.05.002>

0366-3175/© 2016 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

with attenuated total reflectance (FTIR-ATR). Furthermore, samples A800, B800 and C800 obtained using a heat treatment of 800° by two hours were characterized by FTIR-ATR, absorption technique (BET), X-ray diffraction (XRD) and by scanning electron microscopy. The XRD patterns indicate that sample A800 contains olivine (Ca_2SiO_4) in orthorhombic phase and wollastonite-2M (CaSiO_3); sample B800 showed the earlier phases and quartz (SiO_2), whereas sample C800 contains wollastonite phases and larnite-2M (Ca_2SiO_4).

© 2016 SECV. Published by Elsevier España, S.L.U. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

Los materiales meso y macroporosos (tamaño de poro mayor de 2 nm, según la IUPAC) [1] tienen uso potencial en catálisis, en la eliminación de contaminantes [2], administración de fármacos [3], adsorción, sistemas de liberación controlada [4], campos electromagnéticos y en fotoelectrónica [5], así como aplicaciones biomédicas [6]. Los silicatos de calcio con porosidad meso y macro tienen una alta demanda en la industria automotriz, en la textil, y en la cementera [7]. Los silicatos de calcio con fases como β -silicato de calcio ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) y wollastonita (CaSiO_3) son cerámicos con excelentes propiedades bioactivas, considerados como osteoconductivos y osteoinductivos, permitiendo la formación de apatita, con composición similar a la del hueso, al estar en contacto con una disolución fisiológica [8–12]. Existen 2 diferentes tipos de wollastonita: β -wollastonita (mineral en forma natural) y α -wollastonita; ambas estructuras se obtienen a temperaturas superiores de 1.125 °C [13]. En 2014, Turkmen et al. [14] realizaron un estudio de wollastonita en porcelanas duras, obteniendo wollastonita a partir de 1.250 °C.

Para la obtención de silicatos de calcio se utilizan diversas rutas de síntesis, como la reacción en estado sólido, métodos de precipitación [15], mecanosíntesis [16], métodos asistidos con microondas [17] y técnicas de sol-gel [18]. El método Pechini es una variante de tecnología sol-gel [19]. Este método ha sido utilizado con éxito para producir muestras de alta calidad, teniendo grandes ventajas, tales como mejor homogeneidad, temperatura y tiempos de procesamiento inferiores a los de otros métodos reportados [20]. Por otra parte, la tecnología sol-gel utiliza diversas soluciones en estado sólido empleando polvos orgánicos, tales como el alginato de sodio (ALG-Na), que puede funcionar como intercambiador iónico [21]. El ALG-Na es una sustancia química purificada obtenida de algas marinas pardas. Estas sustancias corresponden a polímeros orgánicos derivados del ácido algínico. La conformación estructural es una de las características más importantes de los alginatos, por el grupo carboxilato presente en el polímero que permite la reacción con cationes polivalentes, más específicamente con iones de calcio [22].

Recientemente se publicó la obtención de composites de NiFe_2O_4 mediante intercambio iónico de ALG-Na y cloruro de calcio; sin embargo, aún no se ha estudiado esta metodología para la síntesis de silicatos de calcio.

En este trabajo se investiga sobre la síntesis de silicatos de calcio con meso y macro poros, utilizando el método Pechini, con diferentes concentraciones de TEOS ($1,7 \times 10^{-3}$ M, $3,4 \times 10^{-3}$ M y $5,1 \times 10^{-3}$ M), combinado con intercambio iónico

de ALG-Na y cloruro de calcio, seguido de un tratamiento térmico a 800 °C por 2 h.

Parte experimental

Síntesis

Para la obtención de silicatos de calcio por el método Pechini, primero se prepararon 3 disoluciones empleando 9,62 ml de etilenglicol (EG) (Aldrich, 62,07 g/mol, 99,8%), 12,8 g de ácido cítrico anhidro (AC) Jalmek, 192,13 g/mol, 99,5%) y 10 ml de disolución acuosa de tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich, 208,33 g/mol, 98%) a concentraciones de $1,7 \times 10^{-3}$ M, $3,4 \times 10^{-3}$ M y $5,1 \times 10^{-3}$ M (muestras A, B y C, respectivamente). Las mezclas resultantes se dejaron bajo agitación y temperatura constante de 300 rpm y 60 °C, respectivamente, hasta obtener una disolución viscosa. Esta disolución viscosa se mezcló con 120 ml de una disolución acuosa de 15 g/l de ALG-Na (Aldrich, grado comercial) y se agitó por 5 min para su homogenización, a una temperatura de 60 °C. Esta disolución resultante (TEOS-EG-AC/ALG-Na) se goteó con ayuda de una micropipeta de 1 μl sobre 1 l de disolución de cloruro de calcio al 1% ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Jalmek, 147,02 g/mol, 99%), obteniéndose inmediatamente la formación de esferas de alginato de calcio-TEOS (TEOS-EG-AC/ALG-Ca). La separación de las esferas de la disolución de CaCl_2 se realizó por filtración utilizando un filtro de nylon, y se lavó con agua desionizada; posteriormente, las muestras se secaron en una estufa a 60 °C por 24 h. Las muestras así obtenidas A, B y C difieren en la cantidad de TEOS utilizado para su síntesis. También se preparó una muestra de EG-AC/ALG-Ca (denominada Blanco), siguiendo el mismo procedimiento, pero sin usar TEOS, con fines comparativos.

Para la obtención de silicatos de calcio, las 3 muestras A, B y C se sometieron a un tratamiento térmico de 800 °C por 2 h, en aire; a las muestras tratadas térmicamente se les denominó A800, B800 y C800. En la figura 1 se muestra un diagrama esquemático del procedimiento utilizado para la síntesis de silicatos de calcio.

Caracterización

Las muestras A, B, C, A800, B800 y C800 obtenidas se analizaron por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX. Para la caracterización térmica de las muestras A, B y C, se empleó un analizador termogravimétrico TGA-50 de marca Shimadzu; el análisis de las muestras se

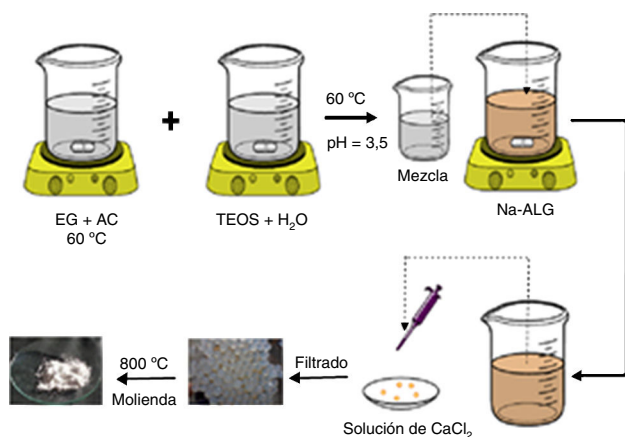


Figura 1 – Diagrama esquemático del procedimiento utilizado para la síntesis de silicatos de calcio.

llevó a cabo en aire, desde temperatura ambiente hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las muestras A800, B800 y C800 obtenidas después del tratamiento térmico fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), usando un equipo marca Siemens, modelo D-5000; los patrones de DRX se obtuvieron empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54$ Å), con un rango de barrido de 10 a 80° en la escala 2θ , y a una velocidad de 0,02°/s. El área superficial específica de las muestras A800, B800 y C800 se calculó a partir de las isothermas Brunauer-Emmet-Teller (BET), obtenidas con un analizador de adsorción de gas nitrógeno, marca Beckman Coulter, modelo SA3100. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 300 °C y la adsorción de nitrógeno se realizó a -195,8 °C. La morfología de estas muestras se analizó por microscopia electrónica de barrido, utilizando un microscopio marca Philips, serie XL30ESEM, con voltaje de 30 kV.

Resultados y discusión

Con la finalidad de determinar si existe la formación de alginato de calcio (ALG-Ca) en la muestra Blanco, en la **figura 2** se compara su espectro infrarrojo con el espectro del reactivo ALG-Na y se incluyen los espectros infrarrojos del AC y del EG que se utilizaron en su preparación. Se observa que los espectros de ambas muestras, ALG-Na y ALG-Ca son similares; la muestra Blanco presenta en 3.348 cm^{-1} una banda que corresponde al modo vibracional del enlace O-H y es notorio que su intensidad es mayor que la banda del espectro del ALG-Na. El espectro del EG presenta las bandas características del estiramiento O-H a 3.304 cm^{-1} y del estiramiento de C-H en 2.931 y 2.874 cm^{-1} de los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$; como puede observarse en el espectro FTIR de la muestra Blanco, no hay presencia de estas bandas. El espectro del AC presenta las bandas de absorción del estiramiento O-H del grupo $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ en 3.348 y 3.222 cm^{-1} . En el espectro de la muestra Blanco es difícil de distinguirlos debido a lo ancho de la banda de absorción en la región de 3.650 a 3.000 cm^{-1} . Otras bandas característica del AC son las correspondientes al estiramiento de $\text{C}=\text{O}$ del grupo carbonilo en 1.754 y 1.722 cm^{-1} ; la molécula del AC también presenta bandas de absorción de la tensión C-O en

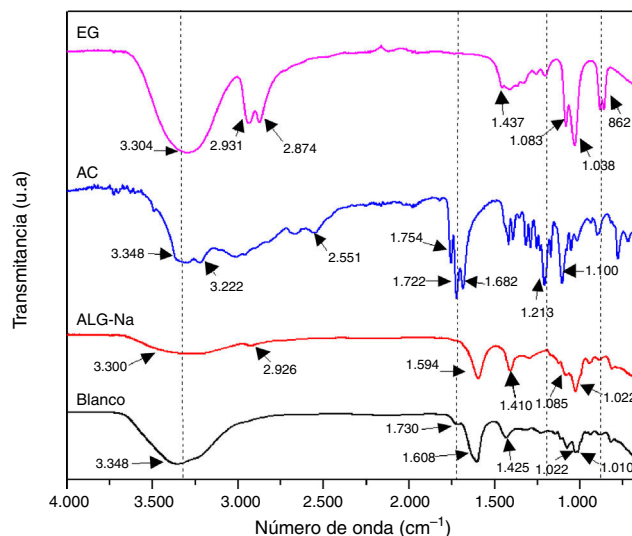


Figura 2 – Espectros FTIR-ATR de alginato de sodio (ALG-Na) y muestra Blanco. Se incluyen los espectros del etilenglicol (EG) y del ácido cítrico (AC).

1.213 cm^{-1} y de la flexión C-O-H en 1.100 cm^{-1} . Se observa que el espectro del Blanco no presenta las bandas del estiramiento C-H de los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$, lo que indica que no contiene EG, o por lo menos no lo contiene en cantidades detectables por esta técnica; en el espectro del Blanco también se observa una pequeña banda en 1.730 cm^{-1} que corresponde al modo de tensión del $\text{C}=\text{O}$ del grupo carboxílico de la molécula del AC, aunque está desplazada con respecto a las que presentan su espectro en 1.752 y 1.722 cm^{-1} [23]. Por lo anterior, el espectro FTIR de la muestra Blanco corresponde a un ALG-Ca, que contiene una pequeña cantidad de agua que no se eliminó durante el secado, y también contiene una pequeña cantidad de AC (que no se eliminó durante el lavado), esto último en base a la banda de absorción ancha en la región de 3.650 a 3.000 cm^{-1} y a la pequeña banda en 1.730 cm^{-1} . A continuación se discute a mayor detalle sobre el tipo de complejo formado entre el alginato y el calcio.

Castro y Eceiza realizaron un estudio de obtención de fibras de alginato con metales polivalentes, los caracterizaron por espectroscopia infrarroja y sugirieron hacer una diferencia entre las bandas ($\Delta\nu$) de absorción asociadas a las vibraciones de $-\text{COO}_{\text{asim}}$ y $-\text{COO}_{\text{sim}}$ para determinar el tipo de interacción entre el alginato y el catión metálico; específicamente sugirieron que si no hay diferencia notable entre el valor $\Delta\nu$ del ALG-M, entonces el complejo formado entre el alginato y el ión metálico (M) es del tipo bidentado [24]. El espectro infrarrojo de la muestra Blanco presenta las bandas ubicadas en 1.608 y 1.425 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de $-\text{COO}_{\text{asim}}$ y $-\text{COO}_{\text{sim}}$, respectivamente, dando un $\Delta\nu$ de 183, y por otra parte, el espectro del ALG-Na presenta estas bandas en 1.594 y 1.410 cm^{-1} , dando una diferencia de 184; por lo tanto, el complejo formado entre el alginato y el calcio es del tipo bidentado (muestra Blanco). Los espectros del ALG-Na y del Blanco también presentan bandas localizada en 1.083 y 1.022 cm^{-1} (ALG-Na), y en 1.022 y 1.010 cm^{-1} (Blanco), que se deben al estiramiento asimétrico y de flexión de C-O [25].

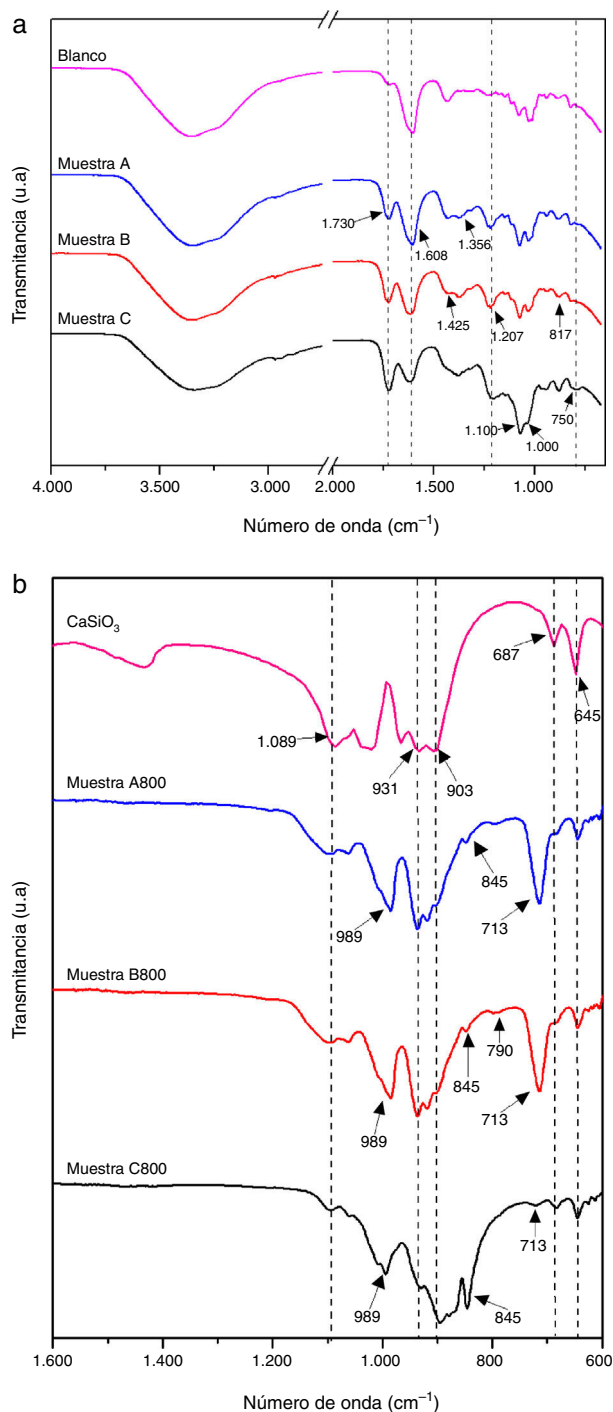


Figura 3 – Espectros FTIR de las muestras A, B y C. a) Antes del tratamiento térmico. b) Después del tratamiento térmico a 800 °C por 2 h (muestras A800, B800 y C800).

En la [figura 3a](#) se presentan los espectros infrarrojos de las muestras A, B y C, obtenidas antes del tratamiento térmico; con fines comparativos se incluye el espectro de la muestra Blanco. Se observa a simple vista que todos los espectros presentan las bandas características del alginato, y también la banda en 1.730 cm^{-1} atribuida al carboxilato (COO^-) que proviene del AC. En los espectros de las muestras A, B y C, la intensidad de la banda del carboxilato a 1.730 cm^{-1} incrementa

conforme se aumenta la concentración del TEOS que se utilizó para su síntesis; esto sugiere que existe interacción del COO^- con el metal, en este caso el silicio, y que tal interacción es mayor al haber una mayor cantidad de silicio. El espectro de la muestra Blanco presenta la banda simétrica de COO^- referente al ALG-Na en 1.425 cm^{-1} , mientras que los espectros de las muestras A, B y C presentan además otras bandas de ALG-M a números de onda menores. Los espectros de las muestras A, B y C presentan bandas a 1.207 y a 871 cm^{-1} que corresponden a vibraciones del enlace Si-C del TEOS hidrolizado, aunque la banda en 871 cm^{-1} también se atribuye al grupo carbonato. La aparición de la banda ancha entre 1.000 y 1.100 cm^{-1} puede ser atribuida a varias absorciones traslapadas de estiramientos simétricos y asimétricos de Si-O-Si y Si-O-C [26].

En la [figura 3b](#) se presentan los espectros de las muestras A800, B800 y C800 que se obtuvieron a partir de las muestras A, B y C, respectivamente, tratándolas térmicamente a 800 °C por 2 h. Con fines de comparación se incluye el espectro de wollastonita, el cual se obtuvo de la base de datos del National Institute of Standards and Technology (NIST) [27]. Los espectros de las 3 muestras presentan las bandas de absorción características de los silicatos entre 1.100 a 670 cm^{-1} . Se observan bandas asociadas a las vibraciones asimétricas de Si-O (850 - 1.090 cm^{-1}) del grupo SiO_4 [28,29], y bandas correspondientes al estiramiento de Si-O-Si en 670 - 744 cm^{-1} [30]. Los espectros de las muestras A800 y B800 son muy similares, en cambio el espectro de la muestra C800, que se obtuvo con la mayor cantidad de TEOS, es diferente, pues la región en la que se presentan las bandas de absorción características de los silicatos es más amplia; en el espectro de esta muestra C800 está presente el silicato de calcio tipo wollastonita, y muy posiblemente otros tipos de silicato de calcio. En esta figura también se observa que los espectros de las 3 muestras presentan una banda de absorción en 713 cm^{-1} correspondiente a Si-O-Si, y que es de menor intensidad en el espectro de la muestra C800, lo cual sugiere que esta muestra contiene más de un tipo de silicato de calcio y posiblemente también contiene sílice. La presencia de sílice en la muestra C800 es muy probable debido a que se utilizó una mayor cantidad de TEOS para su síntesis.

Con el objetivo de caracterizar térmicamente a las muestras obtenidas, se realizó un análisis termogravimétrico. En la [figura 4](#) se presentan los termogramas de las muestras A, B, y C antes de ser sometidas al tratamiento térmico, y con fines comparativos se incluye el termograma de la muestra Blanco (muestra obtenida sin adición de TEOS). En todos los termogramas se presenta una ligera pérdida en peso a partir de los 50 °C , la cual corresponde a la pérdida de disolventes presentes en las muestras; posteriormente se presenta una pérdida de casi un 50% para cada muestra, desde 165 a 350 °C , que se atribuye a la ebullición y posterior descomposición del EG y del AC [31], y también se suma la pérdida de agua estructural. La siguiente etapa de pérdida en peso tiene lugar de 350 a 500 °C para todas las muestras, y se debe a la descomposición del ALG-Ca [32], dando como resultado la formación de óxido de calcio; al seguir aumentando la temperatura se observa que las muestras B y C ya no presentan pérdidas significativas de masa a partir de 600 °C , aproximadamente. El ALG-Ca (Blanco) presenta un termograma muy similar al de las muestras A, B y C, pero las pérdidas en peso en las regiones de 350 a 500 °C y de 600 a 800 °C son más parecidas a la que presenta la muestra

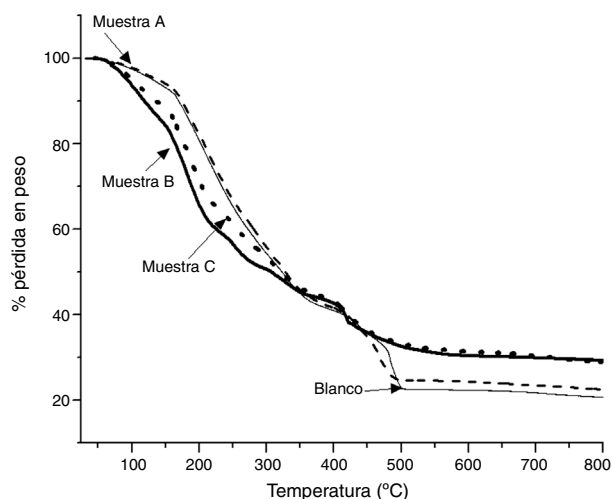


Figura 4 – Termogramas de las muestras A, B, y C. Se incluye el termograma de la muestra Blanco, con fines de comparación.

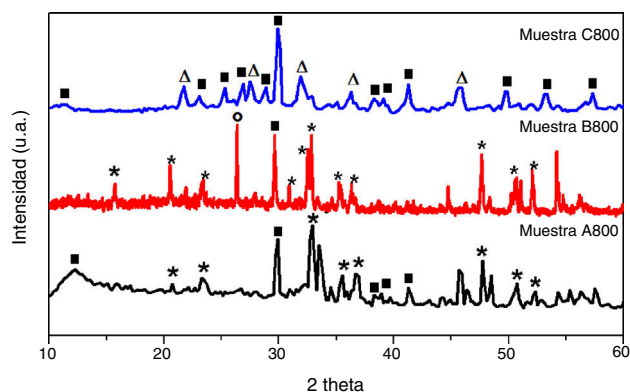


Figura 5 – Patrones de DRX de las muestras A800, B800 y C800 sinterizadas a 800 °C por 2 h. (■) wollastonita-2M, (*) olivino, (○) cuarzo, (Δ) larnita.

A, la cual se sintetizó con una menor cantidad de TEOS. Estos resultados sugieren que el ALG-Ca se transforma a óxido de calcio (CaO), el cual participa en la reacción con la sílice (SiO₂) para formar silicatos de calcio. La diferencia en la pérdida de peso de las muestras Blanco, A, B y C, en particular en la región de 350 a 500 °C, se debe muy posiblemente a la cantidad de óxido de calcio que se forma a partir del ALG-Ca, ya que la muestra Blanco, al no contener sílice (puesto que no se utilizó TEOS en su obtención), todo el ALG-Ca se transformó en óxido de calcio, mientras que en las muestras A, B y C la cantidad de óxido de calcio es menor, ya que también contenían sílice, resultando en una menor pérdida en peso asociada con esta transformación.

Los patrones de DRX de las muestras obtenidas después del tratamiento térmico a 800 °C se presentan en la figura 5. El difractograma de la muestra A800 contiene olivino (Ca₂SiO₄) en fase ortorrómbica (ICCD 00-080-0941) y wollastonite-2M (CaSiO₃) (ICCD 00-076-0925) que cristalizó en fase monoclinica. Con el incremento del contenido de TEOS (muestra B800), los picos de la fase de olivino son más intensos, y además de la presencia de wollastonita-2M, también está presente el

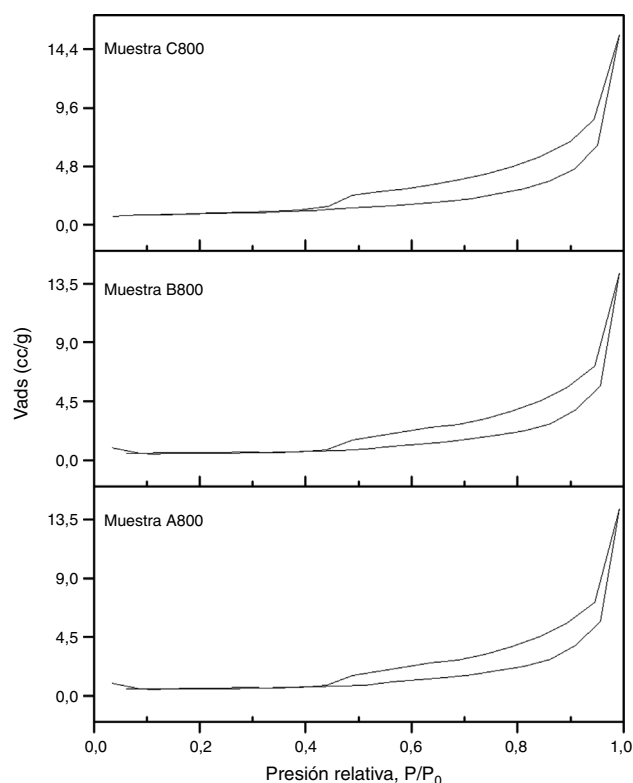


Figura 6 – Isotermas de adsorción de las muestras A800, B800 y C800, tratadas térmicamente a 800 °C.

cuarzo (SiO₂) en fase hexagonal (ICCD 00-088-2487). La muestra C800, obtenida con una mayor cantidad de TEOS, contiene las fases cristalinas referentes a wollastonita-2M y larnita (Ca₂SiO₄) de forma monoclinica (ICCD 00-077-0409). Los difractogramas de las muestras A800, B800 y C800 indican que la cantidad de TEOS utilizada en su síntesis afecta en el tipo de silicato que se forma, y también en la presencia de impurezas; tales impurezas podrían tener un efecto positivo en este tipo de materiales si se las utiliza como biomateriales, ya que tanto los silicatos como la sílice son bioactivos.

Los resultados presentados en las figuras 2-5 indican que existe un intercambio entre el ALG-Na y el cloruro de calcio, dando lugar a la formación de ALG-Ca, mismo que durante el tratamiento térmico se transforma en óxido de calcio (Blanco), y si la sílice está presente, reaccionan para formar silicatos de calcio con diferentes formas cristalinas (muestras A800, B800 y C800). El tratamiento térmico a 800 °C por 2 h dado a las muestras A, B y C fue suficiente para que la sílice y el óxido de calcio (originado durante el tratamiento térmico) reaccionaran y formaran silicatos de calcio.

En la figura 6 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras A800, B800 y C800. Los valores de área superficial específica de las muestras A800, B800 y C800 son de 6,3, 5,9 y 5,1 m²g⁻¹, respectivamente, los cuales fueron determinados por el modelo BET. El valor del área superficial específica disminuye con la cantidad de TEOS que se utilizó para la síntesis, ya que la cantidad de TEOS afectó intensamente en el tipo de fases de silicato presentes en cada muestra. La disminución en el área superficial específica

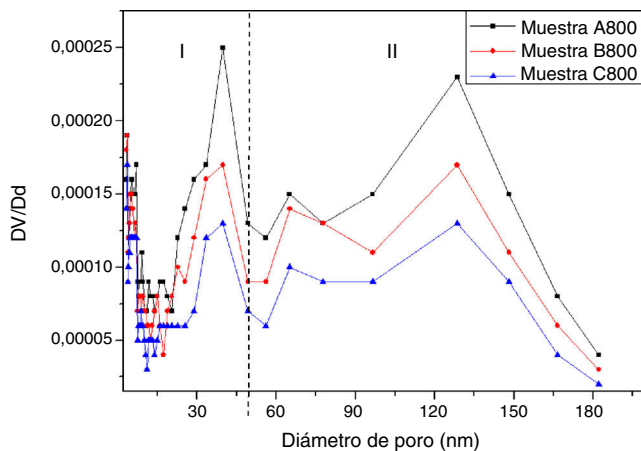


Figura 7 – Distribución de tamaño de poro para las muestras A800, B800 y C800, tratadas térmicamente a 800 °C por 2 h.

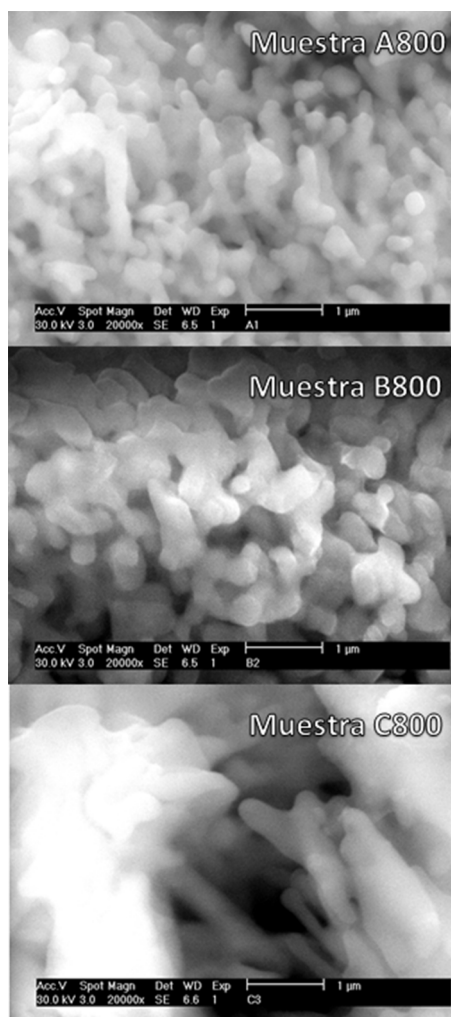


Figura 8 – Microfotografías de las muestras A800, B800 y C800, tratadas térmicamente a 800 °C por 2 h.

también se debe a una disminución en el tamaño y volumen de poro.

En la [figura 7](#) se presenta la distribución de tamaño de poro de las muestras A800, B800 y C800, la cual se calculó mediante el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH), utilizando los datos de la isoterma de desorción ([fig. 6](#)). La región I corresponde al rango de tamaño de mesoporos y la región II corresponde al rango de tamaño de los macroporos presentes en las muestras. Las 3 muestras contienen tanto mesoporos como macroporos. La muestra con mayor cantidad de macroporos y mesoporos es la A800, que se sintetizó utilizando una menor cantidad de TEOS, y que es la que contiene solo las fases cristalinas de olivino y wollastonita-2M. La muestra C800 tiene menor área superficial específica y, por lo tanto, menor volumen de poro, y a su vez menor cantidad de mesoporos y macroporos.

En la [figura 8](#) se presentan las microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las muestras A800, B800 y C800. Se observa la presencia de partículas sinterizadas y la presencia de poros, los cuales son más grandes en la muestra C800; la presencia de poros grandes en esta muestra justifica su bajo valor de área superficial específica. En la microfotografía de la muestra C800 también se observa que contiene fases cristalinas de forma tipo aguja, lo cual coincide con los resultados obtenidos por Abd Rashid et al. para la wollastonita [13].

Conclusiones

Se sintetizaron silicatos de calcio con una nueva metodología, haciendo una modificación en el método Pechini, utilizando diferentes concentraciones de TEOS y con intercambio iónico de ALG-Na en disolución salina de CaCl_2 , obteniendo diferentes fases de CaSiO_3 y Ca_2SiO_4 , a una temperatura de 800 °C por 2 h. Por espectroscopia FTIR se confirma la formación de enlaces Si-O-Si, indicativos de la formación de silicatos y de sílice. Los difractogramas de las muestras obtenidas indican que la muestra A800 contiene olivino (Ca_2SiO_4) en fase ortorrómbica y wollastonite-2M (CaSiO_3); la muestra B800 presentó, además de las fases anteriores, cuarzo (SiO_2) en fase hexagonal, mientras que la muestra C800, obtenida con una mayor cantidad de TEOS, presentó las fases de wollastonita-2M y larnita (Ca_2SiO_4).

El valor de área superficial específica de las muestras A800, B800 y C800 disminuye con el incremento de la concentración de TEOS utilizada para su síntesis, lo cual se debe a la diferencia de porosidad y al tipo de fases de silicato formadas, así como a la presencia de otras fases; la muestra A800 contiene una mayor cantidad de mesoporos y solamente contiene olivino (Ca_2SiO_4) y wollastonita-2M (CaSiO_3).

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), quien financió este proyecto. Katya A. Flores-Garay agradece al CONACYT la beca otorgada para sus estudios de doctorado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] V.V. Gulians, M.A. Carreon, Y.S. Lin, Ordered mesoporous and macroporous inorganic films and membranes, *J Memb Sci.* 235 (2004) 53–72.
- [2] A. Walcarius, Electrocatalysis, sensors and biosensors in analytical chemistry based on ordered mesoporous and macroporous carbon-modified electrodes, *TrAC — Trends Anal Chem.* 38 (2012) 79–97.
- [3] Z.G. Shi, Q.Z. Guo, Y.T. Liu, Y.X. Xiao, L. Xu, Drug delivery devices based on macroporous silica spheres, *Mater Chem Phys.* 126 (3) (2011) 826–831.
- [4] X. Chen, Core/shell structured silica spheres with controllable thickness of mesoporous shell and its adsorption, drug storage and release properties, *Colloids Surf A.* 428 (2013) 9–85.
- [5] T.Z. Ren, Z.Y. Yuan, B.L. Su, A novel macroporous structure of mesoporous titanias: Synthesis and characterisation, *Colloids Surf A.* 241 (1-3) (2004) 67–73.
- [6] X. Wang, X. Li, A. Ito, Y. Sogo, Synthesis and characterization of hierarchically macroporous and mesoporous $\text{CaO-MO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ (M=Mg, Zn, Sr) bioactive glass scaffolds, *Acta Biomater.* 7 (10) (2011) 3638–3644.
- [7] C. Vakifahmetoglu, Zeolite decorated highly porous acicular calcium silicate ceramics, *Ceram Int.* 40 (8) (2014) 11925–11932.
- [8] N. Wang, Z. Zhou, L. Xia, Y. Dai, H. Liu, Fabrication and characterization of bioactive β - Ca_2SiO_4 /PHBV composite scaffolds, *Mater Sci Eng C.* 33 (4) (2013) 2294–2301.
- [9] Y. Dai, H. Liu, B. Liu, Z. Wang, Y. Li, G. Zhou, Porous β - Ca_2SiO_4 ceramic scaffolds for bone tissue engineering: In vitro and in vivo characterization, *Ceram Int.* 41 (2015) 5894–5902.
- [10] A. Siriphannon, P. Kameshima, Y. Yasumori, Formation of hydroxyapatite on CaSiO_3 powders in simulated body fluid, *J Eur Ceram Soc.* 22 (2002) 511–520.
- [11] A.B.Y. Hazar, Preparation and in vitro bioactivity of CaSiO_3 powders, *Ceram Int.* 33 (4) (2007) 687–692.
- [12] P.A. Revell, E. Damien, X.S. Zhang, P. Evans, C.R. Howlett, The effect of manganese ions on bone bonding to hydroxyapatite, *Key Eng Mater* 254-256 (2004) 447–450.
- [13] R. Abd Rashid, R. Shamsudin, M.A. Abdul Hamid, A. Jalar, In-vitro bioactivity of wollastonite materials derived from limestone and silica sand, *Ceram Int.* 40 (5) (2014) 6847–6853.
- [14] O. Turkmen, a. Kucuk, S. Akpinar, Effect of wollastonite addition on sintering of hard porcelain, *Ceram Int.* 41 (4) (2015) 5505–5512.
- [15] J.L.K. Lin, J. Chang, Synthesis of wollastonite nanowires via hydrothermal microemulsion methods, *Mater Lett.* 60 (2006) 3007–3010.
- [16] L.Z. Pei, Y.Q. Pei, D.K. Li, Y. Yang, C.Z. Yuan, Hydrothermal deposition and characterizations of calcium silicate nanosheets, *Micro Nanosyst.* 3 (2001) 161–165.
- [17] J.S.D. Baciú, Synthesis and characterization of a calcium silicate bioactive glass, *J Optoelectron Adv M.* 9 (2007) 3320–3324.
- [18] N. Mirhosseini, P.L. Crouse, L. Li, D. Garrod, Combined laser/sol-gel synthesis of calcium silicate coating on Ti-6Al-4V substrates for improved cell integration, *Appl Surf Sci.* 253 (19) (2007) 7998–8002.
- [19] E. Oumezzine, S. Hcini, E. Hlil, E. Dhahri, M. Oumezzine, Effect of Ni-doping on structural, magnetic and magnetocaloric, *J Alloy Compd.* 615 (2014) 553–560.
- [20] E. Oumezzine, S. Hcini, M. Baazaoui, E. Hlil, M. Oumezzine, Structural magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Zn}_{0.6}\text{-xNixCu}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles prepared by Pechini sol-gel method, *Powder Technol.* 278 (2015) 189–195.
- [21] Z. Wang, G.M. Kale, M. Ghadiri, Synthesis and characterization of $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-8}$ nanopowders employing an alginate mediated ion-exchange process, *Chem Eng J.* 198-199 (2012) 149–153.
- [22] A.A. Bakr, Y.M. Moustafa, E.A. Motawea, M.M. Yehia, M.M.H. Khalil, Removal of ferrous ions from their aqueous solutions onto NiFe_2O_4 -alginate composite beads, *J Environ Chem Eng.* 3 (2015) 1486–1496.
- [23] K. Nakamoto, Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, *Ber Bunsen Phys Chem.* 67 (1963) 996.
- [24] C. Castro, A. Eceiza, Alginate fibers obtained by coagulation spinning with multivalent metal sulphates, *Lat Am Met Mat.* 35 (2) (2014) 189–200.
- [25] C. Castro, L. Gargallo, D. Radic, G. Kortaberria, I. Mondragón, Blends containing chitosan and poly(sodium-4-styrene sulphonate). Compatibility behavior, *Carbohydr Polym.* 83 (1) (2011) 81–87.
- [26] P. Gómez-Romero, *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Alemania, 2005.
- [27] National Institute of Standards and Technology (NIST). [consultado 17 May 2016]. Disponible en: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=CaSiO3&NoIon=on&Units=SI&cIR=on>
- [28] N. Mostafa, E. Kishar, FTIR study and cation exchange capacity of Fe^{3+} - and Mg^{2+} -substituted calcium silicate hydrates, *J Alloy Compd.* 473 (1-2) (2009) 538–542.
- [29] I.F. Sáez, S. Martínez, M.T. Varela, FTIR study of the effect of temperature and nanosilica on the nano structure of C-S-H gel formed by hydrating tricalcium silicate, *Constr Build Mater.* 52 (2014) 314–323.
- [30] A. Meiszterics, K. Sinkó, Sol-gel derived calcium silicate ceramics, *Colloids Surf A.* 319 (1-3) (2008) 143–148.
- [31] N.A. Abdullah, N. Osman, S. Hasan, O.H. Hassan, Chelating agents role on thermal characteristics and phase formation of modified cerate-zirconate via Sol-gel synthesis route, *Int J Electrochem Sci.* 7 (2012) 9401–9409.
- [32] J.P. Soares, J.E. Santos, G.O. Chierice, E.T. Cavaleiro, Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt, *Eclet Quim.* 29 (2) (2004) 57–64.