

Síntesis de hidroxiapatita y fluorapatita

Rangel-Contreras Verónica¹, Gutiérrez-Arzaluz Mirella², Rojas-Trigos Bruno³, Mugica-Álvarez Violeta²

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambiental, DCBI. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

³IPN-CICATA Posgrado en Tecnología Avanzada, Laboratorio de Técnicas Fototérmicas, Calz. Legaria 694, Col. Irrigación, 11500 Ciudad de México, México

*Autor para correspondencia: gam@uam.azc.mx

Recibido:

01/agosto/2019

Aceptado:

03/septiembre/2019

Palabras clave:

Hidroxiapatita,
fluoroapatita, adsorción

Keywords:

Hydroxyapatite,
fluorapatite, adsorption

RESUMEN

La síntesis de hidroxiapatita, con sus diversas estructuras, morfologías y texturas, ha estimulado la investigación para numerosas aplicaciones en catálisis heterogénea y también como material adsorbente de especies químicas disueltas en agua. Los grupos OH⁻ de la hidroxiapatita pueden ser parcial o totalmente sustituidos por iones F⁻ conformando fluorapatita, que es considerado un material biomédico con estructura cristalina similar a la hidroxiapatita. En este estudio se desarrolló la síntesis de hidroxiapatita y fluorapatita por el método sol-gel y para el caso de la fluorapatita se emplearon diferentes concentraciones de flúor, con el fin de observar cambios en la morfología y estructura de la fluorapatita con respecto a la hidroxiapatita para futuras aplicaciones como materiales adsorbentes. Los resultados de caracterización demostraron que fue posible cambiar los iones OH⁻ de la hidroxiapatita en la síntesis por iones F⁻ para conformar la fluorapatita.

ABSTRACT

The synthesis of hydroxyapatite, with its various structures, morphologies and textures, has stimulated research for numerous applications in heterogeneous catalysis and as an adsorbent material for chemical species dissolved in water. The OH⁻ groups of the hydroxyapatite can be partially or totally substituted by F⁻ ions forming fluorapatite, which is considered a biomedical material with a crystalline structure similar to hydroxyapatite. In this study, the synthesis of hydroxyapatite and fluorapatite by sol-gel method with different fluorine concentrations was developed in order to observe changes in the morphology and structure of fluorapatite with respect to hydroxyapatite for future applications as adsorbent materials. The characterization results demonstrated that it was possible to change the OH⁻ ions of the hydroxyapatite in the synthesis by F⁻ ions to form the fluorapatite.

Introducción

La apatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \text{X}_2$ (donde X_2 puede ser F^- , OH^- o Cl^-) es el fosfato de calcio natural más abundante en la corteza terrestre y por ser la principal fuente de fósforo es de gran importancia en investigaciones recientes. Entre las diferentes apatitas, la hidroxiapatita (HA) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ es particularmente importante debido a la similitud química y estructural con el mineral que constituye a los huesos y dientes de los seres humanos. Recientemente han resultado de gran interés y se le ha dado una gran importancia a las hidroxiapatitas modificadas, una de ellas es la hidroxiapatita modificada con el anión fluoruro (F^-), ya que el ion (F^-) se encuentra en pequeñas proporciones en los huesos y dientes. Para realizar la sustitución de ion (F^-) en las posiciones del ion (OH^-) sólo se requieren pequeñas cantidades de flúor exógeno para promover la cristalización de la fluorapatita (FA), generando así la composición $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}(\text{F})_x$. (Fernigrini et al., 2008). Diferentes técnicas como sol-gel, síntesis hidrotérmica o el método de síntesis química húmeda, han sido usados para desarrollar cristales de apatitas con diferentes estructuras y diferentes composiciones, como el caso de la FAp (Taheri et al., 2015). Es ya conocido que el método de síntesis de hidroxiapatita o de fluorapatita, para alguna aplicación, es específico a esta en dependencia de las propiedades físicas y químicas requeridas, entre las cuales contamos a la morfología y propiedades texturales, tamaño y dimensiones de los cristales, defectos cristalinos, etc. (Shen et al., 2016).

En particular, la adsorción se ha empleado para eliminar metales pesados de soluciones acuosas debido a su bajo costo, diseño simple y facilidad de operación. La hidroxiapatita posee una alta capacidad de adsorción para metales pesados, formando minerales poco solubles y estables con cationes metálicos, tiene una alta estabilidad en condiciones de oxidación-reducción, y se ha demostrado que es eficaz en la adsorción de metales y de moléculas orgánicas o de iones presentes como contaminantes en cuerpos de agua. Varios estudios han indicado que la disolución-precipitación, la adsorción y/o el intercambio iónico son los mecanismos de adsorción primarios para los procesos de adsorción con HA. Sin embargo, qué reacciones tienen lugar y en qué medida se puede dar la remoción de los contaminantes, dependen principalmente de la composición del agua y las reacciones concurrentes.

La presencia de flúor en el agua potable es beneficiosa para la producción y el mantenimiento de huesos y dientes sanos, mientras que la ingesta excesiva de flúor provoca fluorosis esquelética, que se asocia con anomalías óseas graves. De acuerdo con las normas de la Organización Mundial de la Salud (OMS), el límite

superior de la concentración de fluoruro en el agua potable es de 1.5 mg L^{-1} (Mourabet et al., 2015).

En este trabajo se desarrolló la síntesis de fluorapatita con diferentes concentraciones de flúor con el fin de observar cambios en la morfología y estructura de la fluorapatita con respecto a la hidroxiapatita para futuras aplicaciones como materiales adsorbentes.

Metodología

Síntesis Ha y FA

En el presente trabajo, las síntesis de HA y FA se realizaron utilizando el método de sol-gel (Rojas-Trigos et al., 2018), de acuerdo a los siguientes procedimientos:

Síntesis HA

Se prepararon tres disoluciones 0.1 M a temperatura ambiente, 80 mL de nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 48 mL de fosfato de sodio (Na_3PO_4), y 16 mL de hidróxido de sodio (NaOH). La solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se mantuvo en agitación durante todo el proceso de síntesis. Se mezclaron las soluciones de Na_3PO_4 y NaOH y se colocaron en el sonicador durante 5 minutos. La mezcla se colocó en una jeringa de inyección, la cual se agregó a la solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a una tasa de 40 mL/h. Posteriormente se lavó y se filtró el precipitado, el cual se colocó en la estufa 24 h a 80°C .

Síntesis FA

Se realizaron tres síntesis de FA, en las cuales se varió la relación molar de fluoruro de sodio (NaF), empleado como fuente de flúor, siguiendo la siguiente metodología: Se prepararon tres disoluciones (0.1 M), a temperatura ambiente, de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Na_3PO_4 y NaF , con volúmenes de 80, 48 y 16.8 mL, respectivamente. Se preparó una mezcla con las soluciones acuosas de Na_3PO_4 y NaF , la que se colocó en un sonicador durante 5 minutos, para su homogeneización. La mezcla se agregó a la solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mantenida bajo agitación constante), a una tasa de 40 mL/h empleando una jeringa de inyección automática. Posteriormente se lavó y se filtró el precipitado, para finalmente, secarse a 80°C durante 24 h.

Caracterización

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio JSM-6390LV, marca JEOL con capacidades analíticas, que emplea un detector de Si-Li (Oxford Pentafet, modelo 7582) para determinar la composición química elemental mediante espectroscopía de dispersión de energía de Rayos-X. Así mismo, se utilizó la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), implementada en un

espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600, para identificar los grupos funcionales presentes y por Difracción de Rayos X (XRD) en un difractor Philip, modelo X'pert.

Resultados y discusión

Microscopia Electrónica de Barrido

En la figura 1, se presentan las micrografías de las muestras sintetizadas, todos los análisis se presentan a 30KX, la figura 1, corresponde a la hidroxiapatita prístina, en donde se observaron algunos cristales tendiendo a forma esférica.

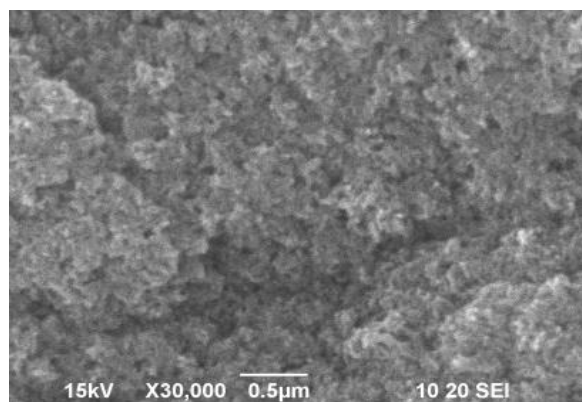
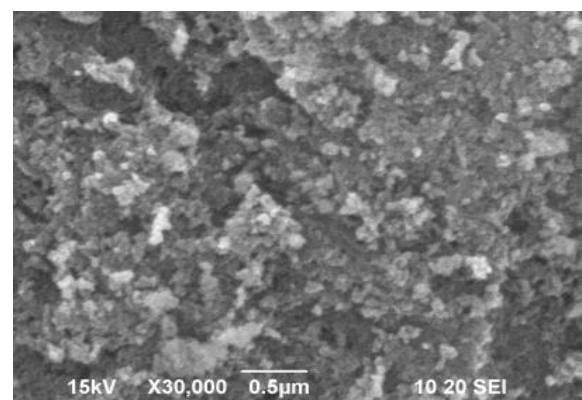
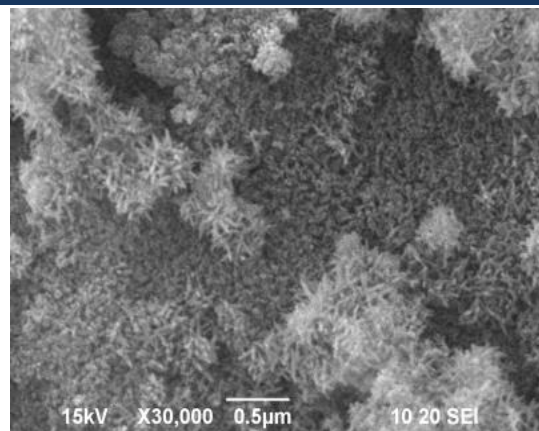


Figura 1. Micrografías por SEM de Hidroxiapatita (HA).

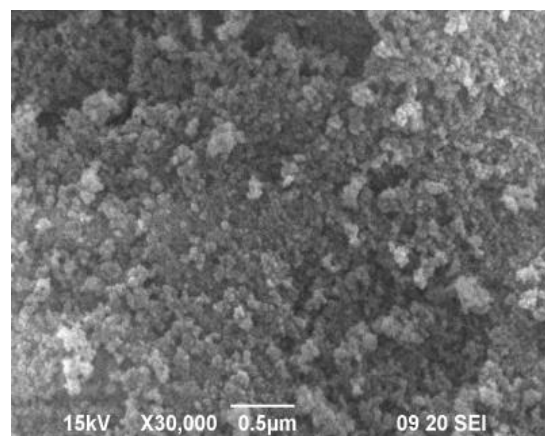
En la figura 2 A-C se presentan las micrografías de la fluorapatita con diferentes concentraciones de flúor y se observa que conforme se fue incrementando el contenido de flúor, la morfología fue cambiando, de cristales en forma esférica a cristales alargados, por lo que se puede sugerir que la sustitución de flúor altera la morfología de los cristales de manera apreciable como se muestra en la figura 1, este comportamiento ya ha sido reportado por otros autores (Nathanael et al., 2013).



A



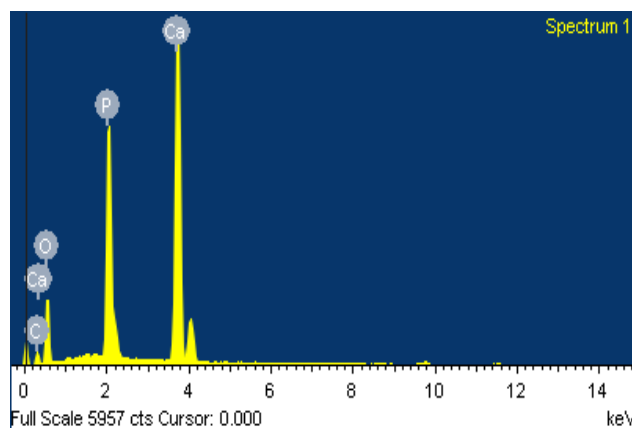
B



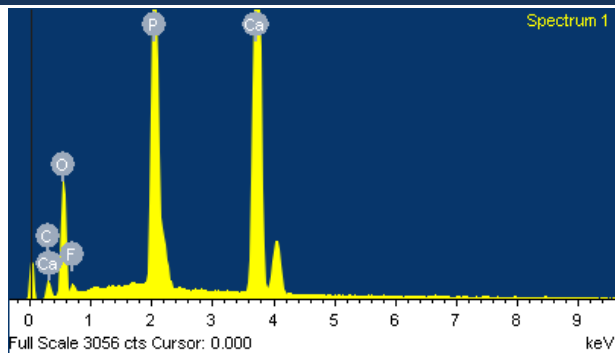
C

Figura 2. Micrografías por SEM A. Fluorapatita (FAp0.1), B. Fluorapatita (FAp0.2), C. Fluorapatita (FAp0.3).

En la figura 3, a manera de ejemplo se presentan los espectros EDS de las muestras de hidroxiapatita y de fluorapatita (FAp01).



A



B

Figura 3. Análisis SEM/EDS, A. Hidroxiapatita (HAp), B. Fluorapatita (FAP0.1).

En la tabla 1, se reportan los porcentajes en peso de cada uno de las muestras analizadas, y en la tabla 2, se presentan las relaciones atómicas y como se puede observar, conforme se incrementó el contenido de flúor la relación Ca/P fue disminuyendo, excepto para la muestra FAp02 que presentó un menor contenido de P y el valor sale de la tendencia, por otra parte, tomando en cuenta la relación (Ca+F)/P esta relación se ve favorecida con el incremento del contenido de flúor, lo mismo para la relación F/(Ca+F) y finalmente para la relación (Ca+C)/O se puede decir que el incremento del flúor en las muestras favoreció la presencia de carbono, encontrándose un alto contenido de este elemento en la muestra FAp02.

Tabla 1. Análisis elemental obtenido a partir de SEM/EDS para la hidroxiapatita y las muestras de fluorapatita.

Muestra	Elementos (% en peso)					
	C	O	F	Na	P	Ca
HA	5.91	44.15	--	0.79	14.88	34.27
FAP01	6.06	40.57	4.04	--	17.84	31.49
FAP02	22.26	42.44	3.06	0.67	7.97	23.62
FAP03	9.07	48.82	5.82	0.8	13.73	21.76

Tabla 2. Relaciones atómicas obtenidas a partir del análisis SEM/EDS.

Muestra	Relación Atómica				
	Ca/P	(Ca+O)/P	(Ca+F)/P	F/(Ca+F)	(Ca+C)/O
HA	1.78	7.52	--	--	0.48
FAP01	1.36	5.76	1.73	0.21	0.51
FAP02	2.29	12.60	2.91	0.21	0.92
FAP	1.22	8.11	1.91	0.36	0.42

Espectroscopia Infrarroja

En la figura 4, se presentan los espectros FTIR de la hidroxiapatita y de las muestras con flúor, en todas ellas se observan las bandas características de la apatita en los modos de flexión que aparecieron a 469, 562 y 603 cm^{-1} , que corresponden a los modos vibracionales ν_2 (PO_4^{3-}) ν_4 (PO_4^{3-}) y de absorción a 966, 1021 y 1091 cm^{-1} se atribuyen a ν_1 (PO_4^{3-}) y ν_3 (PO_4^{3-}). Los picos débiles en 867, 1341 y 1467 cm^{-1} se atribuyen al ion carbonato en la fluorapatita. Además, la banda ancha centrada aproximadamente a 3400 cm^{-1} y la banda a 1644 cm^{-1} muestran la presencia de agua adsorbida (Shen et al., 2016).

Por otra parte, Pandi y Viswanathan (2016) en su estudio de defluoridación con óxido de hierro sobre nano-hidroxiapatita, reportaron tres bandas a 1461, 2926, y 3424 cm^{-1} en la muestra con flúor correspondientes a vibraciones de enlaces con carbono y corresponden con las bandas encontradas en las tres muestras de fluorapatita de este trabajo (3570, 2955 y 1462 cm^{-1}), además de una banda a 1345 cm^{-1} , que no se ha logrado identificar y que solo aparece en las muestras que contienen flúor.

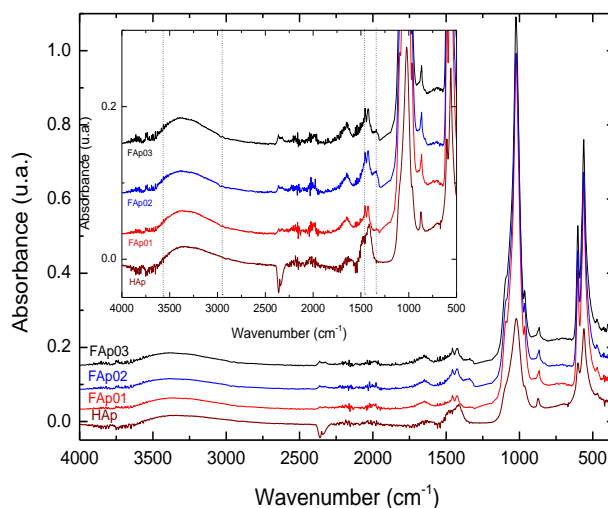


Figura 4. Análisis FTIR de Hidroxiapatita (HA) y Fluorapatita (FAP01, FAP02, FAP03).

Difracción de Rayos X

El análisis de XRD de la muestra de hidroxiapatita se muestra en la figura 5, en el espectro se observan los picos del patrón de difracción de la hidroxiapatita en el ángulo 2θ a: 25.9°, 29.0°, 32.0°, 34.0°, 39.8°, 47.0° y 49.0° y que corresponden a los planos cristalinos mostrados en la figura (JCPDS # 09-0432).

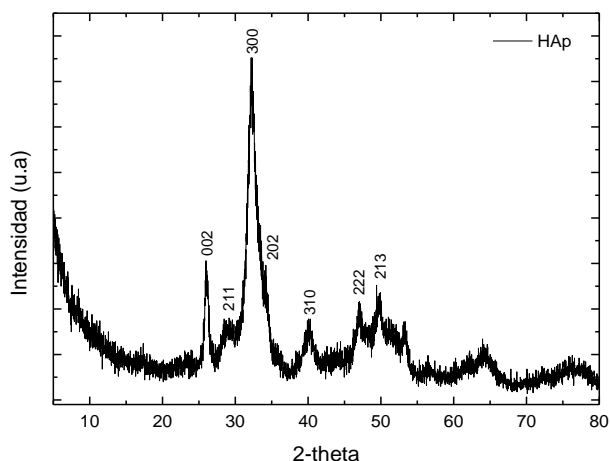


Figura 5. Patrón de difracción XRD de la hidroxiapatita.

Conclusiones

El presente estudio demostró que fue posible cambiar los iones OH^- de la hidroxiapatita en la síntesis por el método sol-gel por iones F^- para conformar la fluorapatita y además se pudo observar que conforme se incrementó el contenido de flúor la relación Ca/P fue disminuyendo. También es importante destacar que el incremento del flúor en las muestras favoreció la presencia de carbono, encontrándose un alto contenido de este elemento en la muestra FAp02, la cual presentó una morfología diferente a las otras muestras con flúor.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía de IPN-CICATA Posgrado en Tecnología Avanzada, y Rangel-Contreras agradece a CONACyT por la beca de maestría.

Referencias

Fernigrini, P., Cámara, O.R., Oliva, F.Y. (2008) Síntesis y Caracterización de distintas apatitas. Su utilización como biomaterial. Segundo Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales. Asociación Argentina de Materiales.

Kalimuthu Pandi and Natrayasamy Viswanathan. (2016). In Situ Fabrication of Magnetic Iron Oxide over Nano-hydroxyapatite Gelatin Eco-polymeric Composite for Defluoridation Studies. *J. Chem. Eng. Data*, 61, 571–578.

Mourabet M., Rhilassi A.E., Boujaady H.E., Bennani-Ziatni M., Hamri R.E., Taitai A. (2015). Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite (HAp) using response surface methodology. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 603–615.

Nathanael A.J., Mangalaraj D., Hong S.I., Masuda Y., Rhee Y.H., Kim H.W. (2013). Influence of fluorine substitution on the morphology and structure of hydroxyapatite nanocrystals prepared by hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 137, 967-976.

Pandi K., Viswanathan N. (2016). In Situ Fabrication of Magnetic Iron Oxide over Nano-hydroxyapatite Gelatin Eco-polymeric Composite for Defluoridation Studies. *J. Chem. Eng. Data*, 61, 571-578.

Rojas-Trigos J.B., Jiménez-Flores Y., Suárez V., Suárez-Quezada M., Nogal U. (2018). Sol-Gel Synthesis of Calcium-Deficient Hydroxyapatite: Influence of the pH Behavior during Synthesis on the Structural, Chemical Composition and Physical Properties. Chapter 5, *Powder Technology*. Ed. Intech Open, 79-96.

Shen J., Jin B., Jiang Q., Hu Y., Wang X. (2016). Morphology-controlled synthesis of fluorapatite nano/microstructures via surfactant-assisted hydrothermal process. *Materials and Design* 97, 204-212.

Taheri M.M., Kadir M.R.A., Shokuhfar T., Hamlekhan A., Assadian M., Shirdar M.R., Mirjalili A. (2015). Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of Fluoridated Hydroxyapatite nanorods. *Ceramics International*, 41, 9867-9872.