



## Síntesis de hidroxiapatita con hierro

Caballero Dorantes Alberto<sup>1</sup>, Gutiérrez-Arzaluz Mirella<sup>1\*</sup>, Rojas-Trigos Bruno<sup>2</sup>, Aguilar-Martínez Octavio<sup>1</sup>, Torres-Rodríguez Miguel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

<sup>2</sup>IPN-CICATA Posgrado en Tecnología Avanzada, Laboratorio de Técnicas Fototérmicas, Calz. Legaria 694, Col. Irrigación, C.P. 11500 Ciudad de México, México

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

### Recibido:

01/agosto/2019

### Aceptado:

28/ago/2019

### Palabras clave:

Hidroxiapatita, hierro, catalizador

### Keywords:

Hydroxyapatite, iron, catalyst

### RESUMEN

La síntesis de hidroxiapatita (HAp), con sus diversas estructuras, morfologías y texturas, ha estimulado un gran interés en la investigación académica e industrial para numerosas aplicaciones de catálisis heterogénea. En los últimos treinta años, se han desarrollado varias rutas para sintetizar polvos de HAp. Ante la búsqueda de nuevos catalizadores que resulten más eficientes para ciertas reacciones que buscan la mineralización de contaminantes orgánicos presentes en agua, el presente trabajo de investigación pretende contribuir con el desarrollo de catalizadores a base de hidroxiapatita con hierro, cuidando de manera muy particular la tasa de goteo al incorporar la fuente de fósforo usando el método de síntesis húmeda. Los resultados muestran que la incorporación de hierro no modifica la estructura cristalina de la hidroxiapatita por lo que sus propiedades fisicoquímicas se verían favorecidas tras la incorporación del hierro.

### ABSTRACT

The synthesis of hydroxyapatite (HAp), with its diverse structures, morphologies and textures, has stimulated a great interest in academic and industrial research for numerous applications of heterogeneous catalysis. In the last thirty years, several synthetic routes have been developed to produce HAp powders. In the search for new catalysts that are more efficient for certain reactions that seek the mineralization of organic contaminants present in water, this research aims to contribute to the development of catalysts based on hydroxyapatite with iron, paying particular attention to the rate of drippings by incorporating the phosphorus source using the wet synthesis method. The results show that the incorporation of iron does not modify the crystalline structure of hydroxyapatite, so its physicochemical properties would be favored after iron incorporation.

## Introducción

En la actualidad ha quedado demostrado que el empleo de catalizadores heterogéneos trae consigo varias ventajas dentro de los procesos donde son empleados, pero también presentan áreas de oportunidad, lo cual ha estimulado la búsqueda de nuevos tipos de materiales que puedan representar una mejora en alguna aplicación particular. Tal es el caso de la hidroxiapatita (HAp), este material que es representado por la siguiente fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , ha sido objeto de investigaciones en diversos temas como lo son la remediación ambiental y la fotocatalisis (Golshan et al., 2017; Mishra et al., 2019; Piccirillo y Castro, 2017).

Para sintetizar a la HAp pueden emplearse varios métodos, los cuales pueden dividirse en dos categorías: secos y húmedos. En la primera de ellas se emplea un tratamiento térmico de los compuestos precursores de la HAp; por el otro lado, los métodos húmedos comprenden a los siguientes: co-precipitación, sol-gel, emulsión, hidrólisis e hidrotérmicos (Fihri et al., 2017).

La HAp ha sido empleada para varios tipos de reacciones, como lo mencionan Fihri y colaboradores, entre las cuales se encuentran las de acoplamiento cruzado (acoplamiento de haluros de arilo), reacciones de condensación (reacciones de Knoevenagel, de Claisen-Schmidt y de adición de Michael), también se ha reportado su uso en reacciones de oxidación de alcoholes, silanoles, deshidrogenación oxidativa de etano y propano; otro tipo de investigaciones han explorado el potencial de la HAp en la fotocatalisis. Con ejemplos como los mencionados arriba puede notarse la importancia que ha alcanzado la HAp como un catalizador heterogéneo y las oportunidades que surgen al buscar nuevas alternativas en su uso o en la síntesis de materiales basados en ella.

Puede considerarse como un tipo especial la síntesis de HAp modificada con hierro. En este sentido, en la literatura se ha empleado este material para la activación de n-octano (Padayachee et al., 2017), y para la reacción de fotocatalisis, en este último caso, la HAp mejoró el rendimiento de compuestos fotoactivos en comparación con el  $\text{TiO}_2$ .

En este trabajo de investigación se empleó el método de sol-gel para sintetizar HAp. De forma general, este método se basa en la mineralización de los precursores adecuados presentes en una disolución, lo que involucra la hidrólisis de los precursores y la formación de micelas alrededor de plantillas ya sea en fase acuosa u orgánica, posteriormente, se lleva a cabo una policondensación de esos compuestos a través de la formación de una red inorgánica tridimensional.

## Metodología

### Síntesis de la hidroxiapatita

Para realizar la síntesis de HAp se llevaron a cabo el siguiente procedimiento: se prepararon disoluciones de fosfato de sodio ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), nitrato de hierro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) y nitrato de calcio tetrahidratado ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (reactivos Sigma-Aldrich, >96%), cada una de ellas con una concentración 0.1 M. Posteriormente, las disoluciones de nitrato fueron mezcladas y se mantuvieron en agitación mientras se adicionaba gota a gota la disolución de fosfato de sodio. Se probaron diferentes tasas de goteo: 10, 20, 30 y 40 mL/h, cada muestra fue denominada como HAp10, HAp20, HAp30 y HAp40, respectivamente. Al terminar de adicionarse el fosfato de sodio, la disolución resultante se filtró con ayuda de un embudo Büchner y filtros Whatman del no. 5. El material retenido se lavó con agua desionizada. El material obtenido se secó en una estufa a una temperatura de 80°C durante 24 horas.

### Caracterización

El material obtenido fue caracterizado a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio Supra 55VP, marca Carl Zeiss. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), en un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600. Análisis químico elemental (SEM/EDS) en un microscopio supra 55VP marca Carl Zeiss con un detector Oxford, Difracción de Rayos X (XRD) en un difractor Philip, modelo X'pert, Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR) en un analizador BelCat marca Bel Japan.

## Resultados y discusión

### Microscopía Electrónica de Barrido

Los resultados de SEM de la hidroxiapatita, se presenta en la figura 1, y las micrografías de las muestras de hidroxiapatita con hierro preparadas con diferente tasa de goteo se presentan en la figura 2, se observa una morfología de aspecto poroso muy similar en todos los casos, por lo que se podría concluir que la tasa de goteo no incide en la morfología del material.

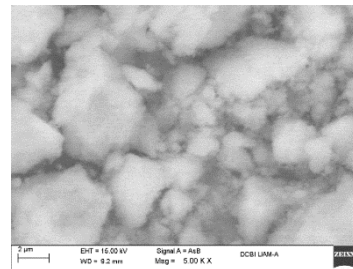
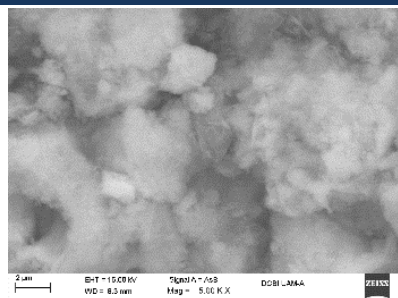
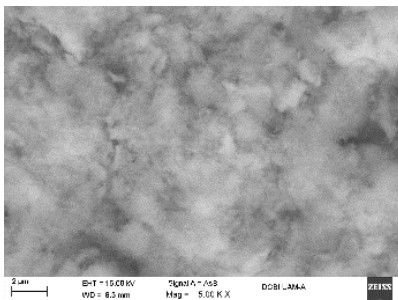


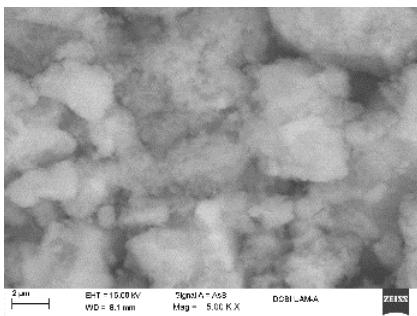
Figura 1. Microfotografía de la hidroxiapatita.



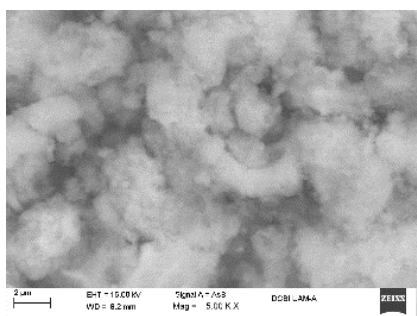
A



B



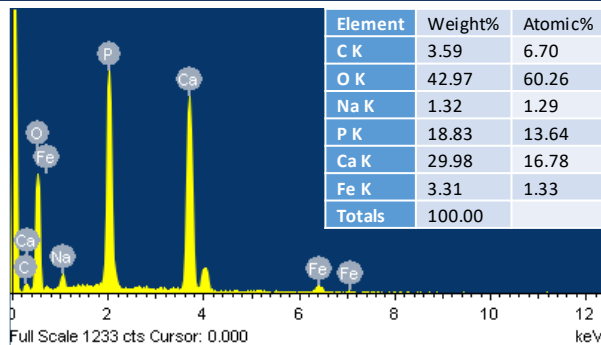
C



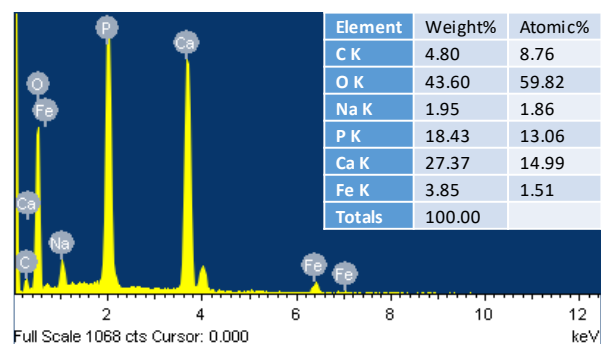
D

**Figura 2.** Microfotografías de la hidroxiapatita con hierro a diferentes tasas de goteo A. FeHA01 B. FeHA02, C. FeHA03, D. FeHA04.

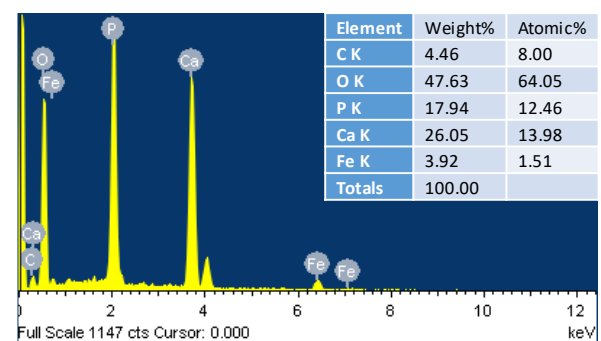
En la figura 3 presenta los resultados del análisis elemental para las muestras con hierro a las diferentes tasas de goteo, en todos los casos se comprobó la presencia de hierro en porcentajes en peso de 3 a 5%.



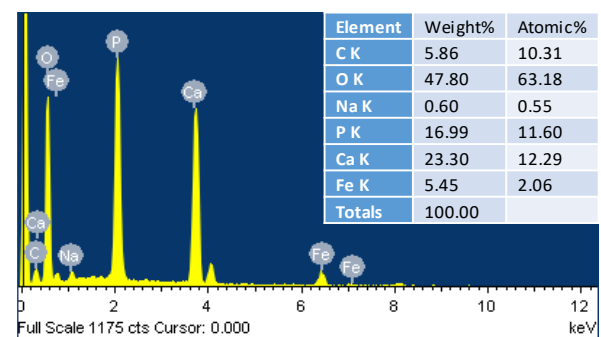
A



B



C



D

**Figura 3.** SEM/EDS de la hidroxiapatita con hierro a diferentes tasas de goteo: A. FeHA01 B. FeHA02, C. FeHA03, D. FeHA04.

En la tabla 1 se presentan los resultados del porcentaje en peso de la hidroxiapatita sin hierro y de las muestras con hierro a las diferentes tasas de goteo y en la tabla 2, se reportan los resultados en porcentaje atómico. Se observa que para el caso de la muestra sin hierro el porcentaje en peso en calcio es mayor y este porcentaje se ve disminuido conforme se cambia la tasa de goteo en las muestras con hierro. En particular, para el caso de las muestras con hierro, el contenido en porcentaje en peso se ve incrementado conforme se incrementa la tasa de goteo, aunque el mayor porcentaje atómico lo tiene la muestra HAp40 (tabla 2), lo que sugeriría una posible sustitución de hierro por calcio, cuando la tasa de goteo es mayor. También se observa que el contenido atómico del fósforo disminuye conforme se aumenta la tasa de goteo en las muestras con hierro.

**Tabla 1.** Análisis elemental de las muestras de hidroxiapatita en porcentaje en peso.

Elemento	HAp	HAp10	HAp20	HAp30	HAp40
	Porcentaje en peso				
C	5.08	3.59	4.80	4.46	5.86
O	45.60	42.97	43.60	47.63	47.80
Na	-	1.32	1.95	-	0.60
P	16.85	18.83	18.43	17.94	16.99
Ca	32.47	29.98	27.37	26.05	23.30
Fe		3.31	3.85	3.92	5.45

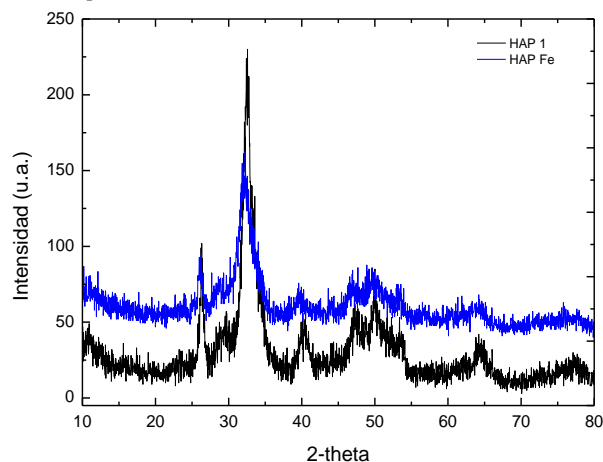
**Tabla 2.** Análisis elemental de las muestras de hidroxiapatita en porcentaje atómico.

Elemento	HAp	HAp10	HAp20	HAp30	HAp40
	Porcentaje atómico				
C	9.14	6.70	8.76	8.00	10.31
O	61.59	60.26	59.82	64.05	63.18
Na	-	1.29	1.86	-	0.55
P	11.75	13.64	13.06	12.46	11.60
Ca	17.51	16.78	14.99	13.98	12.29
Fe	-	1.33	1.51	1.51	2.06

### Difracción de Rayos X

En la figura 4, se presenta el análisis de XRD de la muestra sin hierro (HAp) y de la muestra con hierro (HAp40), en ambos casos se observan los picos característicos de la hidroxiapatita en el ángulo 2θ a valores de 31.78, 32.178, 33.08, 34.38, 46.68 y 49.58° (ICDD-86-0740). Y no se

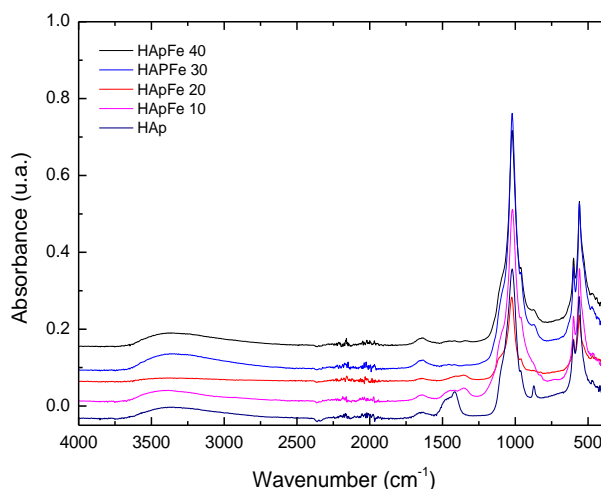
observa ningún pico de difracción para el hierro, probablemente debido al bajo contenido del mismo o a que el hierro está incorporado en la red cristalina de la hidroxiapatita.



**Figura 4.** XRD de la muestras sin hierro (HAp) y con hierro (HAp40).

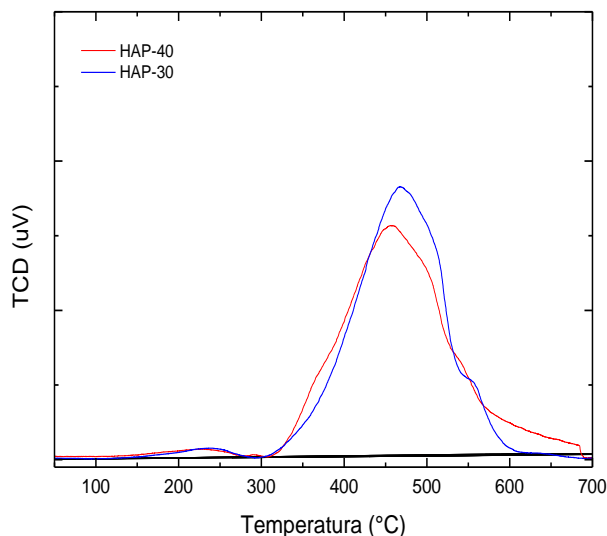
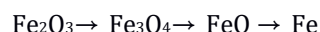
### Espectroscopia de Infrarrojo

En la figura 5, se presentan los resultados de FTIR, de todas las muestras preparadas. Se pueden apreciar las bandas características de la hidroxiapatita encontrándose las bandas vibracionales de ν1 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> alrededor de 962 cm<sup>-1</sup>, ν2 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> alrededor de 472 cm<sup>-1</sup>, ν3 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> alrededor de 1041 y 1091 cm<sup>-1</sup> y ν4 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> alrededor de 565, 602 y 633 cm<sup>-1</sup>. La banda a 3750 cm<sup>-1</sup> se debe al grupo apatítico OH<sup>-</sup> y los picos amplios alrededor de 3500 (estiramiento) y 1600 cm<sup>-1</sup> (flexión) se deben a los grupos de agua absorbida (grupo hidroxilo). Estos resultados están de acuerdo con los reportados en la literatura (Pratap-Reddy et al., 2007; Khachani et al., 2010).



**Figura 5.** FTIR de la hidroxiapatita con hierro a diferentes tasas de goteo y la HAp.

En la figura 6, se presenta a manera de ejemplo, el análisis TPR de la muestra HAp30 y HAp40, para ambos se presentan picos superpuestos en un rango de temperatura entre 300 y 600°C y de acuerdo a lo que reporta Khachani et al., (2010) solo se presenta la reducción de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> y no se observa el proceso completo de reducción del óxido de hierro puro, de acuerdo a la siguiente reacción:



**Figura 6.** TPR de la hidroxiapatita con hierro HAp40 y HAp30.

## Conclusiones

Se demostró que fue posible obtener una hidroxiapatita modificada con hierro por el método húmedo, dado que el uso de HAp también ofrece la posibilidad de generar una composición química modificada y hacer la transición de la forma estequiométrica a la composición deficiente en Ca no estequiométrica. Además, la sustitución de los sitios de Ca<sup>2+</sup> en HApFe por los cationes divalentes o trivalentes del Fe, puede conducir a la formación de un material estable para mejorar de los rendimientos catalíticos.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

## Referencias

Fihri A., Len C., Varma R.S., Solhy A. (2017). Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 347, 48-76.

Khachani M., Kacimi M., Ensuque A., Piquemal J-Y. Connan, C., Bozon-Verduraz, F., Ziya, M. (2010). Iron-calcium-hydroxyapatite catalysts: Iron speciation and comparative performances in butan-2-ol conversion and propane oxidative dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 388, 113-123.

Padayachee D., Dasireddy V.D.B.C., Singh S., Friedrich, H.B., Bharuth-Ram, K., Govender, A. (2017). An investigation of iron modified hydroxyapatites used in the activation of n-octane, *Molecular Catalysis*, 438, 256-266.

Piccirillo C., Castro, P. M. (2017). Calcium hydroxyapatite-based photocatalysts for environment remediation: Characteristics, performances and future perspectives, *Journal of Environmental Management*, 193, 79-91.

Pratap-Reddy M., Venugopal, A., Subrahmanyam, M. (2007). Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension. *Applied Catalysis B: Environmental* 69, 164-170.