

MODIFICACIÓN DE LA SÍNTESIS RÁPIDA DE HIDROXIAPATITA CELULOSA (Ce_F-Hap) PARA INCREMENTAR SUS PROPIEDADES ADSORBENTES

Autores: **Mónica Barberá de Estrella^a**, **Norberto A. Bonini^b**

^a Facultad de Ingeniería y Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Avda Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina

^b Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Avda. Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina
e-mail: monicabarbera@ing.unsa.edu.ar/monicabarbera@exa.unsa.edu.ar



Congreso Argentino de Físicoquímica y
Química Inorgánica - La Plata 2021

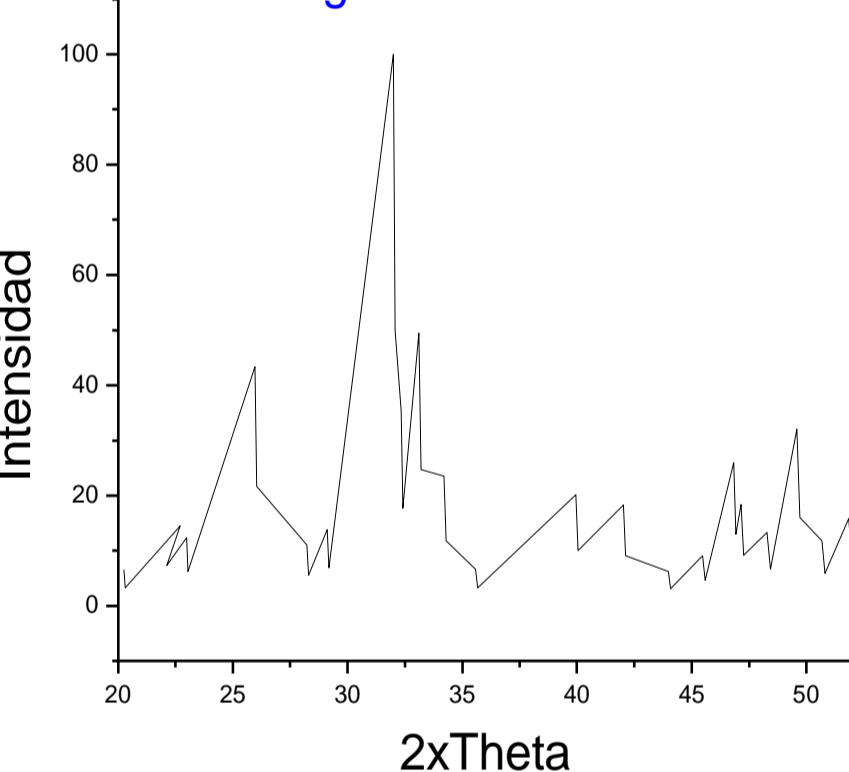


INTRODUCCIÓN:

La síntesis aplicada inicialmente comprende la mezcla de una solución alcalina de celulosa de calidad farmacéutica, enfriada y agitada con los precursores en estado sólido de calcio y fosfato (CaCl₂·2H₂O y Na₂HPO₄) de AsO₄³⁻. La mezcla es tratada térmicamente en un horno microonda a relativamente bajas temperaturas. Así se obtenía un sólido en forma rápida y a relativamente baja temperatura. Las técnicas de FTIR, Raman y XRD permitieron caracterizar la fase hidroxiapatítica y celulósica. El producto de esta preparación es un sólido amorfo con características adsorbentes escasas (superficie específica 1 m²/g). Las modificaciones de la técnica anterior consistieron en reemplazar la agitación breve de los reactivos por la sonicación de la mezcla durante 30 minutos y en lugar de combinar los precursores de calcio y fosfato en forma sólida con la celulosa alcalina, se utilizó soluciones acuosas de estos. El objetivo de estos cambios era obtener un material sólido de pequeño tamaño de partícula –del orden de los nanómetros- pero homogéneo y con mayor superficie específica que permita mejorar su capacidad adsorbente de aniones, como AsO₄³⁻ presente en el agua para consumo humano, aplicando técnicas en batch. El tratamiento térmico no se modificó, ni la separación por centrifugación del precipitado pero se verificó el ajuste de pH del sólido a 8.00, mediante lavados intensivos con solución etanol- agua (1:1).

CARACTERIZACIÓN

Difractograma Celulosa - Hidroxiapatita



Se observa los siguientes picos característicos del fosfato de la hidroxiapatita. Los correspondientes a la celulosa se ubican a 2θ = 19° y 21° pero solo se observa al señal a 21°, porque el gráfico comienza a 2θ = 20°. De todas formas es una señal muy atenuada. Los picos son anchos características de un sólido de baja cristalinidad.

2θ(°)	Planos	Intensidad
25,97	(002)	43,32
31,99	(211)	100
32,07	(112)	50
33	(300)	49,4
34,21	(202)	23,57
39,95	(310)	20,18
41,5	(222)	18,28
49,6	(213)	32,6

SÍNTESIS MODIFICADA HIDROXIAPATITA CELULOSA (Ce_F-Hap)

SÍNTESIS

Preparación y mezcla con agitación y sonicación (2 hs) de las soluciones :

- Soluciones alcalinas de celulosa - calidad farmacéutica -mezclada con NaOH y urea y congeladas (temperatura de un congelador de una heladera comercial) durante 12 horas
- Solución de CaCl₂·x2H₂O 0,6 M
- Solución de Na₂HPO₄ , 0,29 M

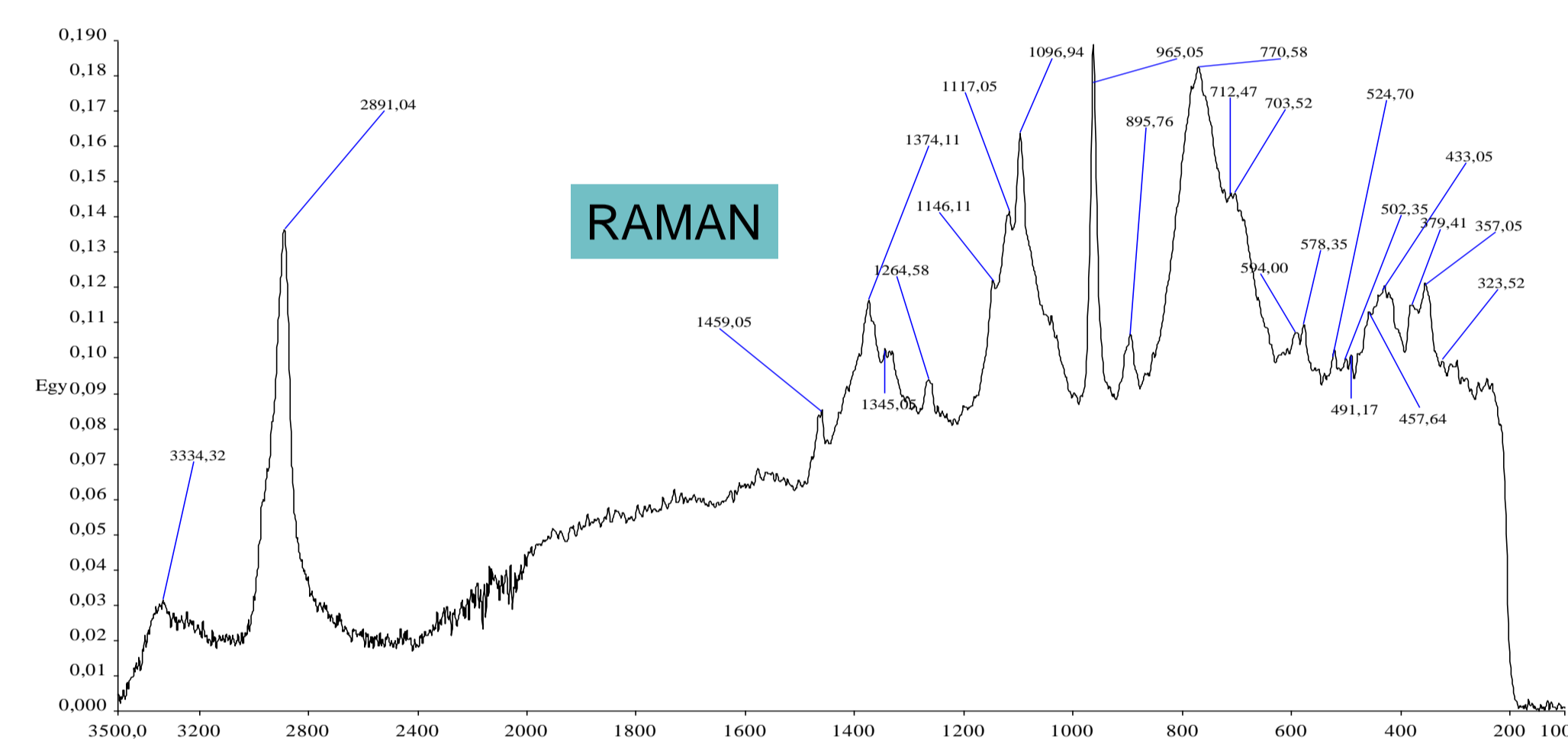
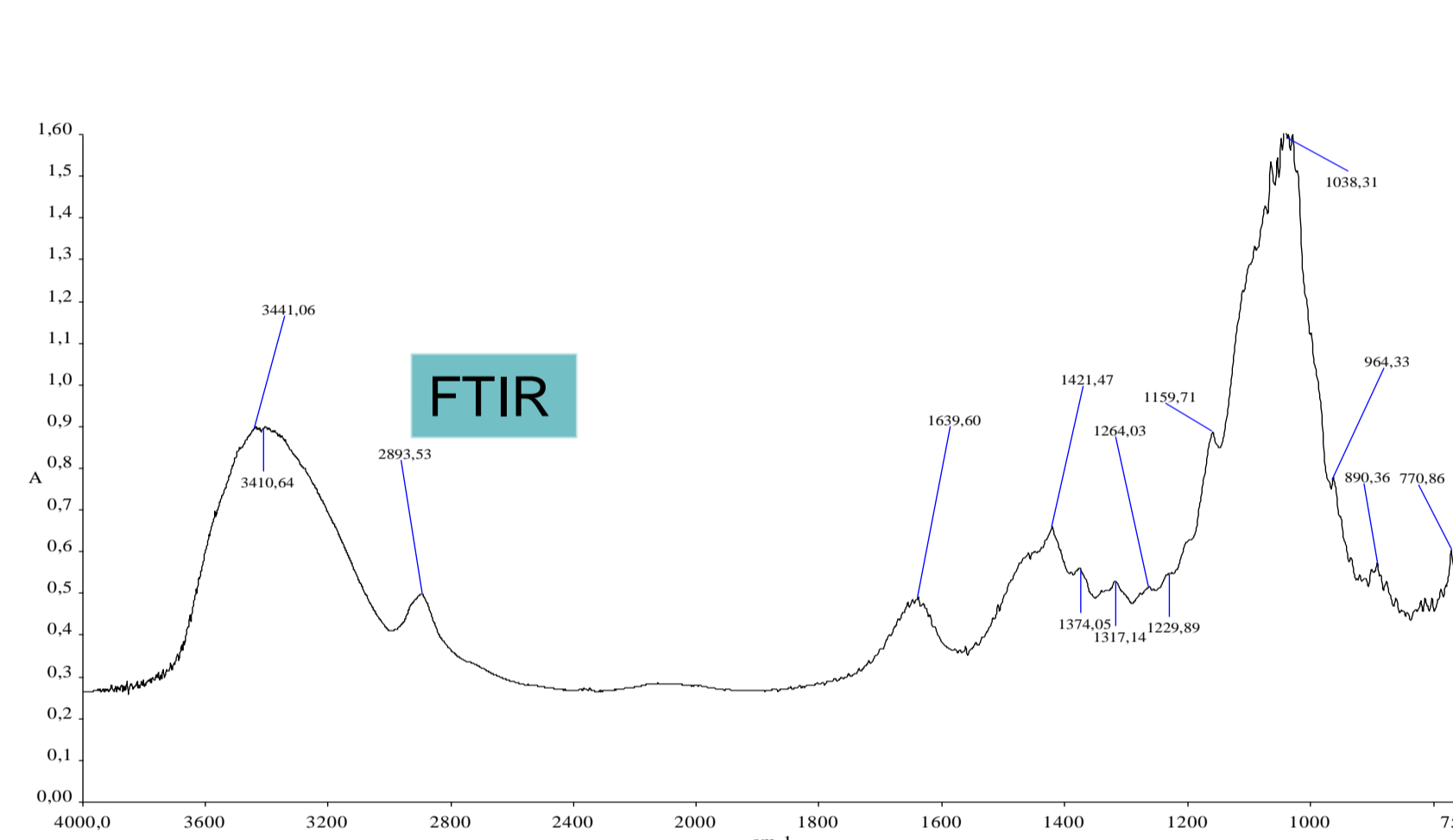
Calentamiento en Horno microonda (40% de potencia) durante 12 minutos hasta alcanzar la temperatura de 70°C

Separación por centrifugación durante 5 minutos y lavados sucesivos (incluye varias etapas) con solución hidroalcohólica (1:1) hasta alcanzar pH=8.00

La incorporación de celulosa a la hidroxiapatita para generar un material compuesto orgánico-inorgánico. La función de la celulosa en este material es evitar la aglomeración de las partículas, ejerciendo la función de dispersante porque favorece la formación de partículas de tamaño homogéneo y manométrico, con morfología esférica y elevada superficie con el objetivo de preparar un adsorbente efectivo. Además es no tóxico, estable y propicia la formación de precipitado entre los iones Ca(II) y el grupo fosfato (PO₄³⁻).

CARACTERIZACIÓN

Se caracterizó el material compuesto hidroxiapatita carbonatada y celulosa mediante espectroscopia de transformadas de Fourier, espectroscopia raman, difracción de rayos X y análisis superficial.



Espectroscopias	FTIR	RAMAN
3550-3300 cm ⁻¹	OH (Hidroxiapatita)	No se observa el pico fino característico. Está enmascarado con las correspondientes señales de la celulosa
	-OH (celulosa)	Banda ancha debida a los puentes hidrógeno intra e intermoleculares
3350-2700 cm ⁻¹	-CH- (grupos metino)/ -CH ₂ -	Vibraciones de estiramiento de metinos y metilenos. Se observa un pico agudo a 2891 cm ⁻¹
2800-2900 cm ⁻¹	-CH-	Grupos metino del anillo piranoide de la celulosa
1750-800 cm ⁻¹	-CH ₂ -	Deformación del grupo metileno como rocking y wagging + deformación en el plano de -C-O-H
1630 cm ⁻¹	H ₂ O	No se observa
1457 cm ⁻¹	CO ₃ ²⁻	Estiramientos C-O
1433 cm ⁻¹	-CH ₂ -	No se observa porque está solapado con bandas de la celulosa
1415-1420 cm ⁻¹	CO ₃ ²⁻	Deformación del grupo metileno. Se observa como un hombro (baja definición)
1374-1317 cm ⁻¹	-C-O-H	Estiramientos C-O
1264 cm ⁻¹	HPO ₄ ²⁻	Bending del grupo -C-O-H de la celulosa
1160-1120 cm ⁻¹	-O-C-O-	Estiramiento del enlace β-glucosídico -O-C-O-
1046-1029 cm ⁻¹	-CH ₂ - PO ₄ ³⁻	Estiramiento correspondiente al grupo. Pico de baja intensidad
1038 cm ⁻¹	PO ₄ ³⁻	Bending del grupo metileno
1032-1112 cm ⁻¹	C-O-	Señales correspondientes al estiramiento asimétrico del P-O (simetría t ₂), caracterizadas por su debilidad y confundidas con el ruido el espectro (transición prohibida por la regla de selección)
1095 cm ⁻¹	-C-O-C-	Estiramiento P-O. Pico ancho en intenso debido a la influencia de la red cristalina
1121 cm ⁻¹	-C-O-C-	Estiramiento C-O- (puente) y vibración de esqueleto del anillo piranoide
960-966 cm ⁻¹	PO ₄ ³⁻	Señales enmascaradas por la banda intensa del estiramiento P-O de la hidroxiapatita
896 cm ⁻¹	-O-C-O-	Estiramiento asimétrico y simétrico correspondiente al enlace β-glucosídico -O-C-O-
885-890 cm ⁻¹	CO ₃ ²⁻	Estiramiento P-O (modo a ₁ simétrico) de la hidroxiapatita. Señal poco intensa
610-650 cm ⁻¹	-C-C-C- -C-O-C- -O-C-O- -O-C-C-	Estiramiento P-O (modo a ₁ simétrico) de la hidroxiapatita. Pico agudo e intenso
590-577 cm ⁻¹	PO ₄ ³⁻	Bending del enlace glucosídico -O-C-O- (muy débil confundida con el ruido del espectro).
450-323 cm ⁻¹	-C-C-C- -C-O-C-	Banda característica de la red cristalina de celulosa. Su intensidad es inversamente proporcional al tamaño de los cristales de la celulosa y proporcional al desorden molecular.
445-432 cm ⁻¹	PO ₄ ³⁻	Vibraciones de deformación del esqueleto, con una pequeña contribución de los grupos metino.
		Señales correspondientes al estiramiento asimétrico del P-O (Deformación de anillo piranoide. Son muchas señales de baja intensidad y definición)
		Señales correspondientes al estiramiento asimétrico del P-O

DATOS DE SUPERFICIE :
Área superficial BET : **42.1803 m²/g**

Calculo del tamaño de partícula (aplicación de la fórmula de Scherrer)

Muestras pico (002)	Θ(°)(rad)	Coseno Θ	B (rad)	Tamaño cristalino (en la dirección de c)/nm
Ce _F -HAp	12.9° (0.226)	0,9745	0,0079 41	17,92

INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS FTIR Y RAMAN

- En ambos espectros brindan información complementaria de la estructura del material compuesto celulosa hidroxiapatita y es posible identificar las señales correspondientes características a la celulosa y al grupo PO₄³⁻ como también la modificación de la intensidad, agudeza y definición de algunos picos debido a la interacción entre las dos componentes orgánico-inorgánico (uniones puente hidrógeno entre los grupos -OH y el PO₄³⁻).
- En el espectro Raman entre 2400-1400 cm⁻¹ se observan una señal ancha, correspondiente al efecto de fluorescencia del grupo PO₄³⁻.
- Los picos correspondientes al CO₃²⁻ debido al efecto de sustitución de este anión por el fosfato (sustitución tipo B) en la estructura de la hidroxiapatita, si bien algunos están enmascarados o atenuados por los picos de la celulosa porque absorben radiación en la misma región del espectro.
- Se observan en forma diferenciada los estiramientos asimétricos (modo vibracional de simetría t₂) y los simétricos (modo vibracional de simetría a₁), los primeros muy intensos en FTIR y muy débiles en Raman y los segundos lo contrario (reglas de selección de las transiciones vibracionales).
- Asimismo se advierte que el pico en FTIR de simetría t₂ pierde la degeneración por influencia de la red cristalina. Los grupos -OH de la celulosa enmascaran o se solapan con el pico de oxhidrilo característico de la hidroxiapatita.

CONCLUSIONES:

- El material compuesto sintetizado mediante el procedimiento descrito fue caracterizado e identificadas los dos componentes: hidroxiapatita +celulosa por espectroscopia FTIR y Raman y difracción de rayos X. La espectroscopia vibracional permitió detectar también la fuerte interacción entre ambas fases (uniones puente hidrógeno entre los grupos -OH y los PO₄³⁻) evidenciada en la modificación de los picos de la celulosa y el fosfato (modificación en intensidad y definición). La presencia de CO₃²⁻ es verificada parcialmente por FTIR -como anión sustituyente del PO₄³⁻ en la estructura de la hidroxiapatita- porque algunos picos correspondientes a esta especie química se solapan con deformaciones de los metilenos de la estructura de la celulosa.
- Como resultado del procedimiento experimental de síntesis aplicado y descrito se logró preparar un material de tamaño manométrico –calculado con la fórmula de Scherrer- con una disminución en el tamaño de 31% respecto a los materiales obtenidos antes de las modificaciones realizadas al procedimiento de síntesis. El aumento de la superficie específica es importantísimo y abre expectativas de incrementar las cualidades adsorbentes del material compuesto, considerando además que los lavados exhaustivos del precipitado separado por centrifugación, hasta llegar a bajar el pH del sistema a 8.00, interpreto que también suma al mismo propósito porque los al eliminar los iones oxhidrilos, estos liberan sitios activos de adsorción en la superficie del sólido

BIBLIOGRAFÍA:

- Mahamudur islam et al, J. Hazard. Mater., India, 2011, 189, 755–763.
- Anna S'lo'sarczyka et al, J. Mol. Struct., Poland, 2004, 744–747, 657–661
- Microwave-assisted synthesis and characterization of cellulose – carbonated hydroxyapatite nanocomposites in NaOH-urea aqueous solution. Ning Jia, Shu-Ming Li, Jie-Fang Zhu, Ming-Guo Ma, Feng Xu, Bo Wang, Run-Cang Sun. Mater of Hydroxyapatite Bioceramics Letters 64, (2010) 2223-2225.
- S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollanta, P. Thomas. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders. Biomaterials 23(2002) 1065-1072.
- Jia N, Li SM, Zhu JF, Ma MG, Xu F, Wang B, Sun RC, Microwave-assisted synthesis and characterization of cellulose-carbonated hydroxyapatite nanocomposites in NaOH-urea aqueous solution, Mater Lett, 64, 2223-2225, 2010.
- L. Hong, Y.L. Wang., S.R Jia., Y.Huang, C. Gao , Y. Z Wan. Hydroxyapatite/bacterial cellulose composites synthesized via a biomimetic route. Mater Lett 60,(2006) (13-14),1710-1713.