

Fibras de hidroxiapatita-sílice para adsorción de Cd(II) y Pb(II) en medio acuoso

Hydroxyapatite-silica fibers for adsorption of Cd (II) and Pb (II) in aqueous media

Jesús Alberto Garibay-Alvarado¹, Simón Yobanny Reyes-López^{1*}, Nahum Andrés Medellín-Castillo².

¹Instituto de Ciencias Biomédicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Envolvente del PRONAF y Estocolmo s/n, Ciudad Juárez, Chihuahua, México, C. P. 32310.

²Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava No. 8, San Luis Potosí, SLP, C. P. 78210, México.

al153366@alumnos.uacj.mx; al171764@alumnos.uacj.mx; nahum.medellin@uaslp.mx;

*corresponding author: simon.reyes@uacj.mx

Keywords: Calcium phosphates, electrospinning, Sol-gel.

Palabras Clave: Fosfatos de calcio, electrohilado, Sol-gel.

Introducción:

La contaminación del agua por metales pesados es generada por distintas actividades antropogénicas. Diferentes tecnologías se han desarrollado para remover metales pesados presentes en el medio. El proceso de adsorción es una alternativa eficiente y de bajo costo para remoción de contaminantes. La hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ es un material cerámico eficiente para procesos de adsorción. Sin embargo, la hidroxiapatita ha sido utilizada principalmente en forma de partículas, lo que genera aglomeración. Una opción para evitar la aglomeración es fabricar materiales cerámicos en forma de fibra continua. El electrohilado es una técnica simple, versátil y de bajo costo para la fabricación de fibras de diámetro nanométrico y micrométrico. El proceso sol-gel es una ruta de síntesis simple y versátil para la obtención de cerámicos. En el presente proyecto, el proceso sol-gel y el electrohilado fueron utilizadas para la fabricación de fibras de hidroxiapatita-sílice. La cinética y la capacidad de adsorción de Cd(II) y Pb(II) fueron evaluados mediante distintos modelos.

Metodología

Obtención del sol-gel de sílice. El sol-gel de sílice fue preparado según la metodología descrita por Martínez en 2015. Las proporciones molares utilizadas del tetraetilortosilicato (Fluka[®], 99%), el etanol (Hycel[®], 99.5%), el agua y el ácido clorhídrico concentrado (Sigma-Aldrich[®], 99%) fueron 1:2:2:0.1, respectivamente. El TEOS primero fue disuelto en etanol y posterior a este paso fue adicionada el agua desionizada y el HCl usado como catalizador bajo agitación constante por 30 minutos a 25 °C. *Obtención del sol-gel de hidroxiapatita.* La síntesis del sol-gel de hidroxiapatita de proporción estequiométrica calcio/fósforo de 1.67 fue llevada a cabo usando la metodología descrita por Lee y Kim en 2014. El nitrato de calcio tetrahidratado ($(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$) (Sigma-Aldrich[®], 99%) fue disuelto en etanol y el trietil fosfito ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$) (Sigma-Aldrich[®], 99%) fue hidrolizado en etanol. A continuación la solución de $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ fue agregada por goteo a la solución de $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ durante

1 h en agitación vigorosa a 25 °C. La mezcla se agitó durante 24 horas más a 40 °C, y posteriormente fue añejada por 6 h a 60 °C. *Obtención del compuesto electrohilado.* Para el proceso de electrohilado fue preparada una solución de polivinilpirrolidona (PVP) (P.M. 360,000; Sigma-Aldrich®, 99%) al 10 p/v % en etanol. La mezcla se llevó a un baño agua a 40 °C y con agitación constante hasta obtener una solución homogénea. Esta solución fue mezclada con los geles antes preparados; el de sílice en proporción de 10 p/v %, y el de hidroxiapatita en 15 p/v % y 20 p/v % en relación al peso del PVP (Martínez, 2015). Las soluciones fueron cargadas en jeringas de 30 mL conectadas a una boquilla coaxial con doble alimentación. Para el electrohilado se utilizó un dispositivo Nanobond modelo NEU-Pro. Los flujos del exterior e interior fueron establecidos en un rango de 0.4 mL/h a 2.0 mL/h en intervalos de 0.2 mL/h. El voltaje se trabajó en un rango de 10 kV a 15 kV y la distancia entre la boquilla y el colector en un rango de 10 cm a 20 cm en intervalos de 5 cm. Las fibras obtenidas fueron secadas a 50 °C por 24 h en estufa (Thermoscientific® mod.OSG60) y posteriormente tratadas térmicamente en una mufla eléctrica (Thermoscientific® mod.FB1410M) a 800 °C por 1 h con una rampa de temperatura de 0.5 °C/min.

La morfología y el diámetro promedio de las en verde obtenidas, así como de las muestras tratadas térmicamente, fueron determinados por medio de microscopia electrónica de barrido. La técnica de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier fue utilizada para identificar las bandas vibracionales características de enlaces y grupos funcionales de las especies presentes en las fibras en verde y en las muestras tratadas térmicamente a 800 °C. La técnica de difracción de rayos X fue utilizada para identificar las fases cristalinas presentes en las muestras térmicamente (800 °C). La evolución térmica desde las fibras en verde hasta obtener un material cerámico denso fue determinada por medio de las técnicas de Análisis térmico.

Resultados

Las fibras de Hidroxiapatita-sílice en verde y las tratadas térmicamente se muestran en la Figura 1. Como se observa en la imagen superior, las muestras en verde están conformadas por fibras continuas con superficie homogénea/lisa y están orientadas de manera aleatoria. En esta etapa inicial, las fibras presentaron un diámetro promedio de 250 ± 65 nm. En las figuras 1-c y 1-d se muestran las fibras cerámicas tratadas térmicamente. La rugosidad de las fibras aumentó y se observan cuentas distribuidas a lo largo de la estructura. De la misma manera, la estructura continua y homogénea disminuyó. En su lugar, se observa que las fibras están conformadas por la unión de pequeños segmentos. Además, el diámetro promedio de las fibras disminuyó a 150 ± 40 nm. En el análisis por difracción de rayos X se observó que la hidroxiapatita presenta una cristalinidad alta semejante con la de la hidroxiapatita estequiométrica mientras que la SiO_2 presenta una fase amorfa como la del vidrio. Ambos resultados corresponden con los mostrados en el análisis por ATR-FTIR. También se pudo comprobar que la modificación de los parámetros de electrohilado como el flujo de las soluciones y la concentración de las mismas tiene un efecto directo en la morfología de las fibras antes y después de los tratamientos térmicos. El proceso de adsorción se ajusta al modelo cinético de pseudo-segundo orden y a la isoterma de Freundlich. La adsorción tiene lugar sobre una superficie heterogénea y es de naturaleza química. Mayor capacidad de adsorción de Pb(II) que de Cd(II). Radio iónico, radio iónico hidratado, energía de hidratación de acuerdo a los resultados en la figura 2.

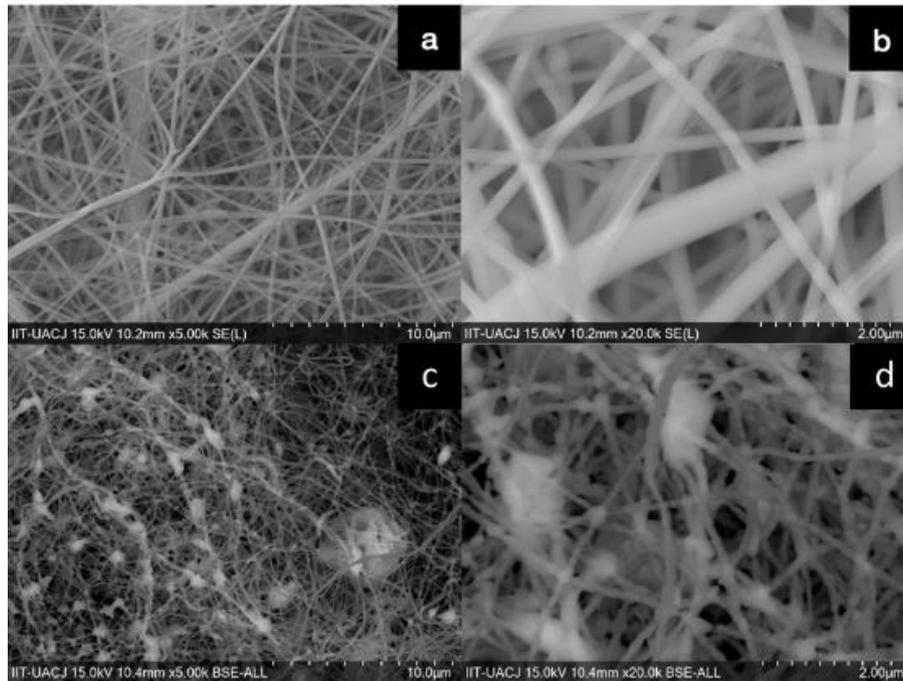


Figura 1. Fibras de SiO₂-HA antes (arriba) y después (abajo) del tratamiento térmico.

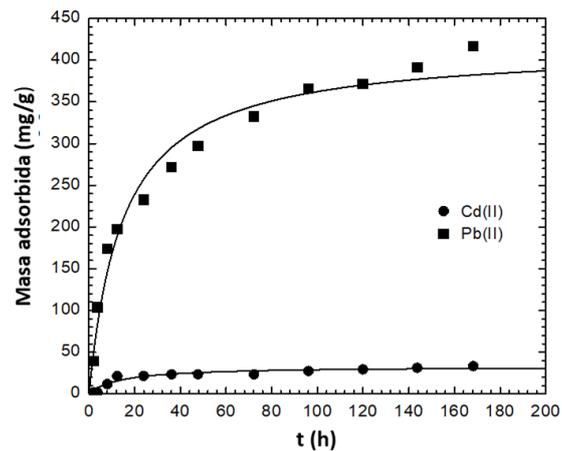


Figura 2. Cinéticas de pseudo-segundo orden para la adsorción de Cd(II) y Pb(II) por las fibras HA-SiO₂.

BIBLIOGRAFÍA

Agarwal, S.; Wendorff, J.; Greiner, A. Use of electro-spinning technique for biomedical applications. *POLYMER* vol. 49, 26 (2008) 5603–5621.

Aoki, H. (1994). *Medical Applications of Hydroxyapatite*. 1a Edición. Japón. Ishiyaku EuroAmerica, Inc.

Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A., & Ait-Ichou, Y. (2011). Removal of reactive yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite. *J SAUDI CHEM SOC*, 15(3), 263-267.

Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. S. 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Adv Colloid Interfac. No. 140*. pp. 114-131.

Bois, L., Bonhommé, A., Ribes, A., Pais, B., Raffin, G., & Tessier, F. (2003). Functionalized silica for heavy metal ions adsorption. *COLLOID SURFACE A*, 221(1-3), 221-230.

Chand, P., Pakade, Y. B. 2015. Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles impregnated on apple pomace to enhanced adsorption of Pb(II), Cd (II) and Ni (II) ions from aqueous solution. *Environ Sci Pollut Res* 22. pp. 10919-10929.

del Rio, J. G., Morando, P. J., & Cicerone, D. S. (2004). Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: batch experiments. *J ENVIRON MANAGE*, 71(2), 169-177.

Fu, F., Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal from wastewaters: a review. *J Environ Manage*. No. 92. pp. 407-418.

Hsieh, M.; Perng, L.; Chin, T.; Perng, H. Phase purity of sol-gel-derived Hydroxyapatite ceramic. *BIOMATERIALS*, 22 (19). 2001. 2601-2607.

Kenawy, E.; Bowlin, G.; Mansfield, K.; Layman, J.; Simpson, D.; Sanders, E.; Wnek, G. Release of tetracycline hydrochloride from electrospun poly(ethylene-co-vinylacetate), poly(lactic acid) and a blend. *J CONTROL RELEASE*, 81. 2002. 57-64.

Lee, J. H., & Kim, Y. J. (2014). Hydroxyapatite nanofibers fabricated through electrospinning and sol-gel process. *CERAM INT*, 40(2), 3361-3369.

LeGeros, R.; Ben-Nissan, B. Ed: Ben-Nissan, B. introduction to Synthetic and Biologic Apatites. En: *Advances in Calcium Phosphate Biomaterials*. Springer. Alemania. 2014. p. 1-18.

Li, D.; Xia, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *ADV MATER*, 16. 2004. 1151-1170.

Lin, K., Pan, J., Chen, Y., Cheng, R., & Xu, X. (2009). Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders. *J HAZARD MATER*, 161(1), 231-240.

Roque-Ruiz, J. H., Cabrera-Ontiveros, E. A., Torres-Pérez, J., Reyes-López, S. Y. 2016. Preparation of PCL/Clay and PVA/Clay Electrospun Fibers for Cadmium (Cd⁺²), Chromium (Cr⁺³), Copper (Cu⁺²) and Lead (Pb⁺²) Removal from Water. *Water Air Soil Pollut*. 227:286, pp. 1-17.

Martínez-Máynez, H. Obtención de soporte Sílica-Titania para la amplificación de señales en espectroscopía Raman. Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. México. 2015. p. 28-60.

Krestou, A., Xenidis, A., & Panias, D. (2004). Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by hydroxyapatite. *MINER ENG*, 17(3), 373-381.