

## **Producción de fibras coaxiales de sílice e hidroxiapatita**

### **Production of silica and hydroxyapatite coaxial fibers**

**Jesús Alberto Garibay-Alvarado<sup>1</sup>, Simón Yobanny Reyes-López<sup>1\*</sup>, Nahum Andrés Medellín-Castillo<sup>2</sup>.**

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

<sup>2</sup>Centro 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.

\*corresponding author: simon.reyes@uacj.mx

**Keywords: Calcium phosphates, electrospinning, Sol-gel.**

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

#### **Introducción:**

La hidroxiapatita de calcio o HAp [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ], de proporción estequiométrica Ca/P de 1.67, es el principal componente mineral de los huesos y dientes (LeGeros y Ben-Nissan, 2014). Puede obtenerse por reacción en estado sólido, reacciones hidrotérmicas, hidrólisis, y por el método de sol-gel (Aoki, 1994). La capacidad de intercambio iónico, de adsorción, y de formar enlaces con diversas moléculas hacen que la HAp de calcio sea considerada como un material útil en la remoción de contaminantes del agua (Barka *et al.*, 2011). Investigaciones han resaltado la capacidad de la HAp para adsorber Cd, Zn, Ba, y U entre otros elementos y compuestos orgánicos (Gómez del Río *et al.*, 2004; Krestou *et al.*, 2004; Lin *et al.*, 2009). Existen métodos de adsorción que utilizan a la hidroxiapatita en forma de nanopulvos o bloques/monolitos compactos, ya que su uso se encuentra restringido por su fragilidad (Lin *et al.*, 2009).

La sílice, ha sido usada extensamente para la adsorción de iones. Cuando la morfología es mesoporosa, es capaz de adsorber una multitud de moléculas (Bois *et al.*, 2003) gracias a su capacidad de interactuar a través de la formación de enlaces químicos, e interacciones débiles (Parida *et al.*, 2006). La sílice posee mejores propiedades mecánicas que la HAp, por lo que su uso combinado puede aportar un material resistente con propiedades adsorbentes.

Los materiales cerámicos sintetizados por la ruta sol-gel tienen ventajas en comparación con otros métodos, como la alta pureza, composición homogénea y baja temperatura de síntesis, además de la facilidad para incorporar el material en distintas superficies (Hsieh *et al.*, 2001). La mezcla de cerámicos obtenidos por sol-gel con polímeros permite el electrohilado de membranas fibrosas no tejidas con usos diversos (Li *et al.*, 2004;

Agarwal *et al.*, 2008; Kenawy *et al.*, 2002; Lee y Kim, 2014). El objetivo de este estudio fue la fabricación de membranas fibrosas no tejidas, porosas para su potencial uso en la remoción de contaminantes del agua utilizando el método sol-gel y la técnica de electrohilado de nanofibras.

## 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<sup>®</sup>, 99%), el etanol (Hycel<sup>®</sup>, 99.5%), el agua y el ácido clorhídrico concentrado (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, 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 ((Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, 99%) fue disuelto en etanol y el trietil fosfito ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>P) (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, 99%) fue hidrolizado en etanol. A continuación la solución de (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O fue agregada por goteo a la solución de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>P durante 1 h en agitación vigorosa a 25 °C. La mezcla se agitó durante 24 horas mas 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<sup>®</sup>, 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<sup>®</sup> mod.OSG60) y posteriormente tratadas térmicamente en una mufla eléctrica (Thermoscientific<sup>®</sup> mod.FB1410M) a 800 °C por 1 h con una rampa de temperatura de 0.5 °C/min.

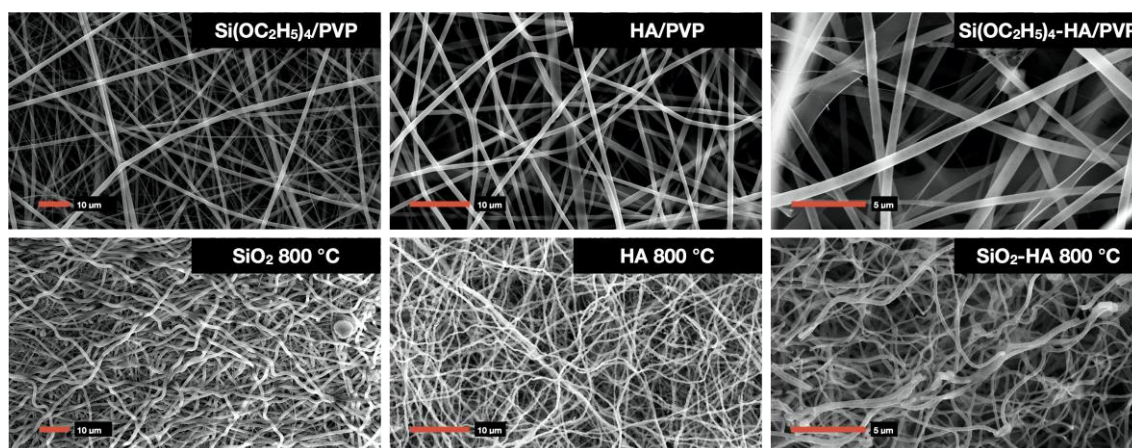
La morfología y el diámetro promedio de las en verde obtenidas, así como de las muestras tratadas térmicamente, fueron determinados por medio de microscopia electrónica de barrido. La técnica de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier fue utilizada para identificar las bandas vibracionales 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 coaxiales de vidrio e hidroxiapatita mostraron morfología homogénea, orientación aleatoria, así como un diámetro aproximado de 300 nm (Figura 1). De las concentraciones de hidroxiapatita utilizadas la de 20 p/v% fue la más efectiva en la interacción con el SiO<sub>2</sub> en la formación de fibras. La naturaleza química de las fases del composito fue determinada por ATR-FTIR mostrando bandas características de la hidroxiapatita y la sílice y un índice de cristalinidad aproximado de 0.61 para HA y 0.18 para la SiO<sub>2</sub>.

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<sub>2</sub> presenta una fase amorfa como la del vidrio (Hench y West, 1990). 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 tratamiento térmicos.



**Figura 1.** Fibras de SiO<sub>2</sub>, HAp y SiO<sub>2</sub>-HA antes (arriba) y después (abajo) del tratamiento térmico.

## 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.

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.

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.

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.

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

Parida, S. K., Dash, S., Patel, S., & Mishra, B. K. (2006). Adsorption of organic molecules on silica surface. *ADV COLLOID INTERFAC*, 121(1-3), 77-110.