

# Síntesis y Caracterización del Fosfato de Calcio Poroso

Granados-Correa F<sup>1\*</sup>., Serrano-Gómez J<sup>1</sup>., Bonifacio-Martínez J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares  
Carretera México Toluca S/N La Marquesa, Ocoyoacac Méx. C.P. 52750  
\*fgc@nuclear.inin.mx

## Resumen

El fosfato de calcio poroso fue preparado por el método de precipitación continua utilizando sales de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . El material sintetizado fue caracterizado estructuralmente y superficialmente empleando las técnicas de DRX, BET, IR, ATG y MEB. El material inorgánico obtenido fue identificado como fosfato de calcio que presenta una gran área específica por lo que puede ser eficazmente utilizado como material adsorbente para estudios de adsorción en el tratamiento de desechos radiactivos presentes en solución acuosa.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la última década la obtención de materiales porosos que presentan una gran aplicación en diversos campos de la tecnología, ha experimentado un gran desarrollo. El fosfato de calcio posee una gran cantidad de potenciales aplicaciones tales como: catalizador ácido o básico, adsorbente cromatográfico, intercambiador iónico para procesos de adsorción de contaminantes presentes en solución acuosa y como biomaterial [1].

En particular, el empleo del fosfato de calcio como adsorbente, se debe en gran medida, a sus propiedades químicas estructurales entre las que se pueden destacar: alta área específica, cristalinidad, elevada estabilidad térmica y química ya que no precipita en solución a ningún pH y se obtiene en fase sólida, gran capacidad de aceptación de iones y

estabilidad a las radiaciones [2]. Por lo tanto las características asociadas con el método de preparación tienen una significativa influencia sobre las propiedades del intercambiador resultante en el tratamiento de contaminantes presentes en agua. El fosfato de calcio también se utiliza con otros propósitos, en donde se destaca su uso como biomaterial por presentar una gran estabilidad y buena biocompatibilidad para formar fuertes enlaces químicos con el hueso natural [3].

La estructura química de un fosfato, le permite intercambiar iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{OH}^-$  para ser reemplazados por otros cationes y aniones y dar origen a una gran variedad de fosfatos metálicos [4]. En muchas investigaciones, han sido sintetizados varios tipos de fosfatos que son considerados importantes compuestos de sales ácidas de metales para usarse como intercambiadores iónicos [5].

En la literatura especializada, se han reportado diferentes métodos para la síntesis del fosfato de calcio, en donde se puede suministrar la

fuentes de calcio en forma de soluciones acuosas de:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  o  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y como fuentes de fosfatos pueden emplearse soluciones acuosas de  $(\text{NH}_2)\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{N}_2\text{HPO}_4$ , o  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Específicamente se describe un proceso para la síntesis del fosfato de calcio empleando el método de precipitación continua, a través de la utilización de fosfato de amonio monobásico y nitrato de calcio altamente purificados, para obtener un material con características adsorbentes y estructurales apropiadas.

Por lo tanto, el propósito del presente estudio, fue encontrar las condiciones óptimas de síntesis del fosfato de calcio y caracterizarlo estructural y superficialmente para posteriormente utilizarlo en la remoción de contaminantes presentes en solución acuosa.

## 2. METODOLOGIA

El fosfato de calcio fue sintetizado por el método de precipitación continua reportado por Rivera et al., 1998 [6]. Se utilizaron reactivos analíticos sin posterior purificación y de acuerdo con su peso molecular y pureza se calcularon las cantidades estequiométricas. Para conseguir un total de 10 g de fosfato de calcio, se utilizaron 23.51g de nitrato de calcio (Merk con 99% de pureza) y 6.87g de fosfato de amonio monobásico (J.T. Baker con 98% de pureza).

Para la preparación de la solución de nitrato de calcio se utilizó un agitador magnético y un recipiente de vidrio con el fin de evitar contaminación metálica. Se disolvieron 23.51g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , en 545 mL de  $\text{H}_2\text{O}$

destilada con un pH inicial de 5. Posteriormente se adicionaron 62 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  para obtener un pH final de 12 y por último se agregó agua destilada hasta alcanzar un volumen total de 890 mL.

Para la preparación de la solución de fosfato de amonio monobásico, se siguieron los mismos parámetros de agitación que en el procedimiento anterior, se disolvieron 6.9 g de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  en 833 mL de agua destilada con un pH inicial de 5. Luego se adicionaron 37 mL de amoníaco ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) para obtener un pH final de 12, ajustándose con agua destilada un volumen total de 1500 mL. Una vez preparadas las soluciones anteriormente descritas, se adicionó el fosfato de amonio sobre el nitrato de calcio con agitación continua por 24 horas y posteriormente se reposó por el mismo tiempo para proceder a una decantación del sobrenadante. Posterior a ello se realizaron 4 lavados con agua destilada con agitación durante 18 horas, finalmente se separaron las fases sólida y líquida por centrifugación. El fosfato de calcio obtenido fue secado a  $120^\circ\text{C}$  durante 2.5 horas y sinterizado a  $1050^\circ\text{C}$  durante 2.5 horas. La alta temperatura alcanzada en el proceso, ayuda a descomponer y volatilizar las trazas de amonio o nitrato que hayan podido quedar atrapadas en el proceso, además de proporcionar la cristalinidad del fosfato de calcio.

El fosfato de calcio sintetizado fue caracterizado por su área específica mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando un analizador Micromeritics Gemini 2360 a un tiempo de calentamiento de 2 h a  $200^\circ\text{C}$ . El análisis infrarrojo (IR) fue llevado a cabo en el sólido sintetizado utilizando un espectrofotómetro IR Nicolet modelo Magna-550, mediante el método de disco de KBr de la manera convencional. El material sintetizado se caracterizó por Difracción de Rayos X, para identificar su fase cristalina. Se empleó un difractómetro de rayos-X SIEMENS modelo D-5000 acoplado a un tubo de rayos X de ánodo de cobre. La selección de la  $K\alpha$  se logró

mediante un monocromador de haz difractado. En un portamuestras se colocaron de 30 a 50 mg del material seco, éste se paso por al goniómetro y se hizo incidir el haz de rayos X sobre la muestra. Se obtuvo el difractograma con un barrido de  $5^\circ$  a  $70^\circ$  en  $2\theta$ . Los resultados obtenidos se confrontaron con las tarjetas de los patrones reportados por el "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" (JCPDS).

El análisis termogravimétrico se realizó con 15 mg de muestra, la cual se colocó en el crisol de platino del equipo termoanalizador TA Instruments modelo TGA-51, previamente calibrado, se sometió al proceso de calentamiento programado desde  $18^\circ\text{C}$  hasta  $900^\circ\text{C}$ , con una tiempo de calentamiento de 20 K/minuto. Los experimentos se realizaron usando  $\text{N}_2$  como gas inerte grado ultra alta pureza marca LINDE.

Se determinó el análisis químico elemental semicuantitativo del compuesto por la técnica EDS y el tamaño de las partículas, utilizando un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JOEL JSM-5900 LV, equipado con una microsonda Oxford para el análisis químico elemental, a un voltaje de aceleración de 30 keV y una máxima ampliación de 1000X. Adicionalmente se determinó el punto isoeléctrico del material sintetizado con un equipo Dispersión Technology DT300.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

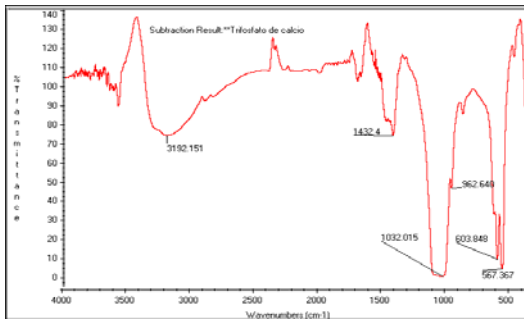
#### 3.1. Área específica.

En material sintetizado presentó un área específica de  $24.5 \text{ m}^2/\text{g}$  la cual

esta de acuerdo con lo reportado en la literatura [7].

#### 3.2. Análisis por espectroscopia Infrarroja.

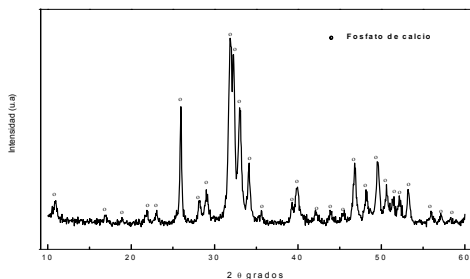
En el análisis espectroscópico se observa una coincidencia total de las bandas del espectro IR (Fig. 1) con las reportadas con este tipo de fosfato de calcio. Se puede observar que a los  $962.6$  y  $1040 \text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas de la vibración fundamental del  $(\text{PO}_4^{3-})$ , por otro lado a los  $957 \text{ cm}^{-1}$ , se presenta una banda fina de poca intensidad asignable a la vibración correspondiente al grupo (P-OH) del  $\text{HPO}_4^{2-}$  que puede estar enriquecida por la presencia de aniones  $\text{CO}_3^{2-}$ , cuya banda vibracional en el espectro infrarrojo se encuentra fundamentalmente alrededor de los  $1432.4 \text{ cm}^{-1}$ . A la izquierda de estas dos últimas bandas, en los  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , se observa una banda fina de baja intensidad asignada a los enlaces H-O-H del agua, posiblemente absorbida durante el proceso de síntesis, también enmarcada sobre los  $3461 \text{ cm}^{-1}$ . En tanto, la vibración correspondiente a los grupos  $(\text{OH}^-)$  se encuentra en los  $3192.1 \text{ cm}^{-1}$ , que confirma la estructura del fosfato de calcio obtenido como adsorbente en nuestra síntesis. Hacia números de onda más pequeños nos encontramos con las bandas  $605 \text{ cm}^{-1}$  asignados a grupos vibracionales  $(\text{OH}^-)$ , y las bandas  $603.8$  y  $567.3 \text{ cm}^{-1}$ , se refieren a las vibraciones de grupos  $(\text{PO}_4^{3-})$ . A manera de resumen podemos establecer que el material sintetizado en el laboratorio es puro lo que se comprueba por los resultados obtenidos del espectro IR.



**Figura 1.** Espectro Infrarrojo del fosfato de calcio

### 3.2. Análisis por difracción de rayos X.

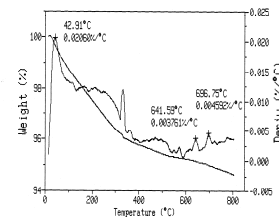
La Figura 2 muestra el espectro de difracción de rayos X del fosfato de calcio sintetizado. Se observa que en la zona entre  $20^{\circ}$  y  $60^{\circ}$  de  $2\theta$  es donde ocurren la mayoría de las reflexiones más significativas o de mayor intensidad del fosfato de calcio, que coinciden en intensidad y posición con las reportadas en el espectro de difracción de la tarjeta JPDS No. 9-0432. Es bueno señalar que la presencia de agua y carbonato vistas en IR no afectan la estructura deseada de nuestro material, pues ambas son por adsorción y no reaccionan con la muestra, lo que permite calificar como buena la pureza del fosfato de calcio sintetizado.



**Figura 2.** Difractograma de rayos X del fosfato de calcio sintetizado

### 3.4. Análisis termogravimétrico.

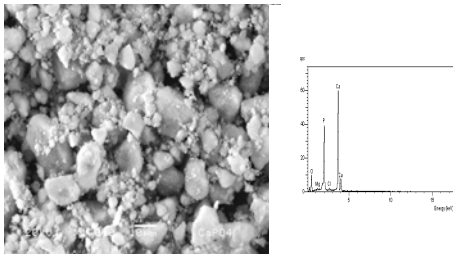
En el análisis termogravimétrico del fosfato de calcio sintetizado (Figura. 3) se observa en ambas curvas, una ligera pérdida de masa conforme aumenta la temperatura a una velocidad constante. Se observa en la curva de la primera derivada, que a  $43^{\circ}\text{C}$  aproximadamente hay un cambio de la curva, indicando la pérdida de masa debido a las moléculas de agua interlaminares, presentando un máximo a  $42.91^{\circ}\text{C}$ . También se observa otro cambio rápido en la curva (ATG) aproximadamente a los  $600^{\circ}\text{C}$ , indicando otra pérdida de masa, en este caso debido a la deshidroxilación y descarbonatación del material, que en la primera derivada corresponde a una pérdida de masa a  $641.59^{\circ}\text{C}$  y  $696.75^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Estos cambios de masa son poco significativos ya que nuestro material es en lo general térmicamente estable.



**Figura 3.** Análisis termogravimétrico y diferencial del fosfato de calcio

### 3. 5. Análisis por microscopía electrónica de barrido.

En la Figura 5 se muestra la micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de bajo vacío del fosfato de calcio y el análisis químico elemental semicuantitativo por la técnica EDS. Los resultados muestran un material con tamaño de partícula homogénea y de gran porosidad constituido elementalmente con 15.5 % de fósforo, 39.75% de calcio, 34.5 % de oxígeno y 9.6% de carbono.



**Figura 5.** Micrografía y espectro de rayos X del microanálisis elemental del fosfato de calcio

### CONCLUSIONES

Se concluye que el material sintetizado por el método de precipitación continua es el fosfato de calcio cristalino y puro, que fue preparado de manera sencilla y eficiente como un material inorgánico con propiedades estructurales y superficiales óptimas que le permiten emplearse como un eficaz material adsorbente en estudios de adsorción para el tratamiento de desechos en solución acuosa.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el CONACYT, Proyecto 52858. Los autores agradecen el apoyo técnico de Pérez del Prado J. y Rodríguez-Flores C.

### REFERENCIAS

[1] Breitbart A.S., Staffenberg D., Thorne C., Glat P., Cuningham N. (1995). *Tricalcium phosphate and osteogenin: a bioactive onlay bone*

*graf substitute. Pastic ans Reconstructive Surg.* 96 (3), 699-707.

[2] Dhiba D., Hakam A., El-Khoukhi H., Albourine A., Nounah A. (2005). *Effect of the temperature on the synthesis of dicalcium phosphate dihydrate.* J. Physique VI, 123 (1) 255-258.

[3] Jarcho M. (1981). *Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics.* Clin. Orthod. 157, 259-278.

[4] Dorozhikin S.V., Epple M. (2002). *Biological and medical significance of calcium phosphates.* Ang. Chem. Int. 41, 3130-3146.

[5] LeGeros R.Z. (1991). *Calcium phosphate in oral biology and medicine.* Myers HM. Editors, Monograph in oral science. San Francisco Cal.

[6] Rivera J.A., Riaño C.H., Echavarría A., Monsalve P.A. Alzate G.J, Restrepo L.F., Jaramillo C.D. (2003). *Injertos óseos-Nueva alternativa. Fase III: Obtención, caracterización y evaluación de apatita sintética.* Rev. Col. Cienc. Pec. 17, 20-28.

[7] Jinlong N., Zhenxi Z., Dazong J. (2004). *Investigation of phase evolution during the thermochemical synthesis of tricalcium phosphate.* J. Mater. Synth. Process.9 (5), 235-240.