



MX0500300

XVI Congreso Anual de la SNM y XXIII Reunión Anual de la SMSR
XVI SNM Annual Meeting and XXIII SMSR Annual Meeting
Oaxaca, Oaxaca, México, Julio 10-13, 2005 / Oaxaca, Oaxaca, México, July 10-13, 2005

Saturación de la Fase Mineral Hidroxiapatita Utilizando Flúor Radiactivo

J. Armando Flores de la Torre, *Verónica E. Badillo Almaraz

Unidad Académica de Estudios Nucleares

Universidad Autónoma de Zacatecas

** ebadillo@cantera.reduaz.mx*

Fred A. López Durán

Unidad PET/Ciclotrón, Facultad de Medicina

Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., C.P. 04510

Resumen

Con el propósito de conocer la Capacidad de Intercambio Aniónica (CIA) de la fase mineral hidroxiapatita, comercializada por BIO-RAD, se hace necesario saturar la superficie del mineral con una especie aniónica que posea una fuerte afinidad por este sólido como es el caso del flúor. Además se aprovecha la ventaja que ofrece la técnica de trazadores radiactivos, utilizando el isótopo radiactivo del flúor, ^{18}F , producido en el ciclotrón de la UNAM. Esta saturación se obtiene en términos de la cantidad de flúor retenido (mmol/100g) en la hidroxiapatita sintética en función de la concentración de la solución de NaF que oscila desde 0.7 M hasta 0.16 M a valores fijos de pH de 9.2. Los resultados demuestran que a este valor fijo de pH se logra la saturación de la superficie de la hidroxiapatita en aproximadamente 30 mmol/100g, utilizando concentraciones importantes de NaF que corresponden a 0.14 M en adelante. Este resultado demuestra la elevada capacidad del sólido considerado para retener cantidades considerables de flúor aun a valores básicos de pH.

1. INTRODUCCIÓN

El mineral hidroxiapatita está estrechamente ligado a nuestras vidas ya que es el principal componente de huesos y dientes. Muchos compuestos del grupo mineral apatita como la fluorapatita, la cloroapatita, la carbonato-apatita y la hidroxiapatita se utilizan en el campo industrial como fertilizantes, sustancias fluorescentes, catalizadores, absorbentes, sensores de humedad y materiales para partes eléctricas. En el campo de la medicina, se utiliza la hidroxiapatita como huesos artificiales, dientes, pasta de dientes, traqueas, vasos sanguíneos, y como dosificadores de fármacos [1].

En el presente trabajo de investigación se estudia la especie mineral sintética Bio-Gel HTP comercializada por BIO-RAD llamada hidroxiapatita de fórmula ideal $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, fosfato de calcio dibásico, considerado como un intercambiador de iones inorgánico ideal para retener especies tanto aniónicas como catiónicas [2, 3, 4], con innumerables aplicaciones, como por ejemplo en la purificación de aguas, como matrices en la vitrificación de desechos nucleares, o bien como soporte en generadores de radionúclidos [5]. En el campo de la química ambiental, la hidroxiapatita ha sido ampliamente estudiada para remover iones metálicos o moléculas de soluciones acuosas contaminadas [6]. En la industria, este fosfato de calcio ha sido considerado para el tratamiento de desechos industriales acuosos ya que presenta una capacidad elevada de fijación de elementos metálicos disueltos en solución acuosa [7, 8].

Las posibles aplicaciones necesitan de conocer un parámetro fisicoquímico muy importante, la capacidad de intercambio aniónico de la hidroxiapatita, valor no reportado en la literatura. El interés del presente trabajo es determinar la capacidad de intercambio aniónica de este mineral, ya que es un parámetro que da la posibilidad de saber la cantidad exacta de aniones que pueden ser adsorbidos por cantidad de hidroxiapatita.

Para la determinación de este parámetro se recurre a la técnica de saturación de la superficie del mineral, utilizando un anión, que en este caso es el flúor debido al comportamiento único que presenta en solución acuosa, una sola especie química, y debido a la fuerte afinidad que ofrece por este sólido. La evaluación de la saturación de la especie mineral hidroxiapatita se lleva a cabo con la ayuda de la técnica de trazadores radiactivos, aprovechando las ventajas de contar con el ^{18}F , isótopo inestable del ^{19}F , obtenido a partir de un bombardeo de protones al ^{18}O oxígeno por medio de un acelerador de partículas, disponible en la Facultad de Medicina de la UNAM en la Unidad PET-Ciclotrón, además por su tiempo de vida media que es de 110 minutos da la posibilidad de manejarlo con mayor facilidad y una energía de la partícula β^+ de 0.25 MeV [9].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Fase Mineral Hidroxiapatita

La estructura del mineral hidroxiapatita no es muy compleja ya que se encuentra en forma de cristales formando una red, como especie de nido de abejas que da la posibilidad de intercambiar sus iones por otros que se encuentren en contacto con su superficie [10]. Las apatitas constituyen un grupo de sólidos isomorfos que cristalizan en el sistema hexagonal y cuyo prototipo es la fluorapatita fosfocálcica. En 1964 un grupo de investigadores [10] describieron la estructura de la hidroxiapatita como un apilamiento de grupos fosfato y de iones calcio. La malla elemental está conformada por el motivo $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

Por el contrario, la fase mineral hidroxiapatita tiene un comportamiento muy complejo en solución acuosa primero debido a los múltiples equilibrios de disociación del ácido fosfórico y a los equilibrios de hidrólisis del calcio. El sólido es estable en un intervalo de pH algo estrecho pero manejable donde su solubilidad interviene, ya que a valores de pH por debajo de 5 empieza a disolverse [11].

2.2 Preparación de las suspensiones hidroxiapatita-NaF.

En tubos de capacidad de 50 mL. de policarbonato marca Nalgene se pesaron 0.250 gr de hidroxiapatita tamizada previamente con un tamaño de partícula de 34 a 72 μm . Se prepararon soluciones de NaF de concentraciones 0.08M, 0.09M, 0.10M, 0.11M, 0.12M, 0.13M, 0.14M, 0.15M y 0.16M, aproximadamente al mismo valor de pH. Una vez preparadas se le agregaron aproximadamente 25 mL a cada tubo que contiene hidroxiapatita. Cada valor de concentración en flúor se preparó por duplicado o bien por triplicado. Una vez preparadas las suspensiones, se pusieron en agitación durante el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio termodinámico, siendo éste determinado mediante mediciones de pH y cuantificaciones de la concentración de flúor. Una vez alcanzado el equilibrio termodinámico se procedió a marcar las muestras con el radionúclido ^{18}F .

2.2 Protocolo de Obtención de la Concentración de Flúor Retenido en la Hidroxiapatita

Para obtener la concentración de flúor retenido en el mineral, primero es necesario alcanzar el equilibrio termodinámico entre la solución y la fase mineral, el cual se verifica por medio de mediciones continuas de los valores de pH y de la concentración de fluoruros en solución, hasta que se obtengan valores constantes para así, después proceder a determinar la repartición del flúor entre la fase sólida y la solución acuosa por medio del coeficiente de distribución K_d expresado en (mL/g) cuyo valor se obtiene fácilmente con la ayuda de trazadores radiactivos. La definición dada para el coeficiente de distribución es igual a la relación de la concentración total del elemento en el sólido por unidad de masa del mismo sólido, \bar{C} (mmol/g) entre la concentración total del elemento en la fase líquida por unidad de volumen en solución, C (mol/L).

$$K_d = \frac{\bar{C}}{C}$$

Siendo el flúor radiactivo, su coeficiente de distribución también se puede expresar así:

$$K_d = \left(\frac{A^0}{A_t} - 1 \right) \cdot \frac{V}{m}$$

Donde:

A^0 = Actividad inicial en solución acuosa del ^{18}F .

A_t = Actividad en solución acuosa del ^{18}F después del equilibrio.

V = Volumen de la solución acuosa (mL).

m = Masa de la hidroxiapatita (g).

Una vez obtenido el coeficiente de distribución y medida la concentración de flúor en la solución acuosa antes de marcar con el trazador radiactivo por medio de electrodo selectivo, la concentración de flúor retenida en la hidroxiapatita se obtiene por medio de la siguiente expresión:

$$[F_{HAP}] = Kd \cdot [F_{LIQ}] \cdot 100$$

Donde:

$[F_{HAP}]$ = Concentración de flúor adsorbido en la fase sólida hidroxiapatita (mmol/100g)

Kd = Coeficiente de distribución de flúor (mL/g)

$[F_{LIQ}]$ = Concentración de flúor en la fase líquida al equilibrio (mol/L)

La concentración de flúor retenido en la fase mineral permite determinar la cantidad de anión capaz de ser adsorbida por la hidroxiapatita después de establecerse un equilibrio sin precisar las formas de las especies retenidas ni aquellas presentes en la fase acuosa. Las medidas de pH se efectúan en modo estático con el fin de evitar toda pérdida de sólido, con una previa calibración del pH-metro, realizándose esta con soluciones comerciales.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se reportan en términos de la concentración de flúor retenida por masa de hidroxiapatita, en función de la concentración de la solución de NaF. Las barras de error corresponden a dos veces la desviación estándar estimada al medir la concentración de flúor retenido.

En la figura 1 se observa la concentración de flúor retenida por cada 100 gramos de hidroxiapatita en función de la concentración de NaF de las suspensiones a valores de pH muy cercanos que van de 9.11 a 9.29, con bastante precisión a pesar de que dos puntos se salen de los valores esperados, se puede observar de manera clara que no se alcanza una saturación de la superficie mineral por lo que los siguientes experimentos se realizaron a concentración mas elevadas de NaF, mostrados a continuación.

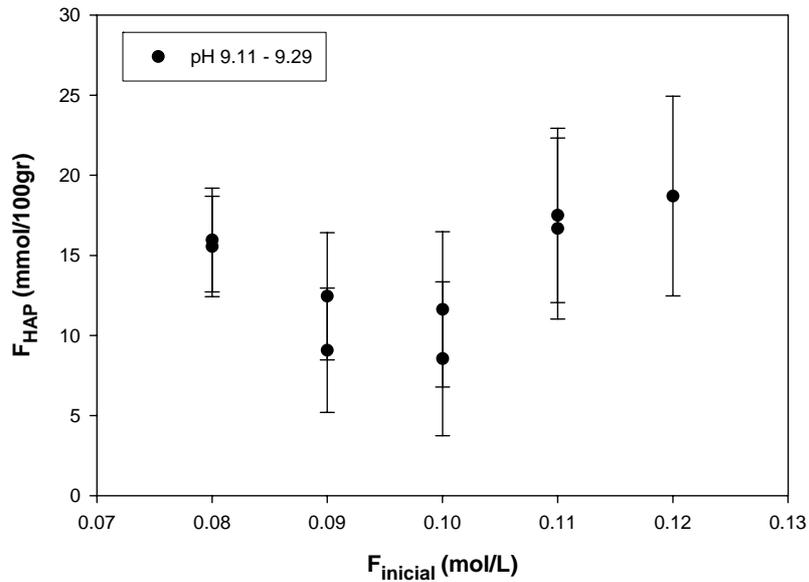


Figura 1. Concentración de flúor retenido en una suspensión de Hidroxiapatita sintética/solución de NaF en función de las concentraciones de NaF

La figura 2 muestra la concentración de flúor retenido en la hidroxiapatita en función de la concentración de la solución de NaF que oscila desde 0.11 M hasta 0.16M con el fin de lograr la saturación de la superficie del mineral. Los valores de pH que se obtienen en las suspensiones están muy cercanos entre sí, de 9.2 a 9.3. Sin embargo, la falta de precisión en los resultados del experimento no permite obtener una definición clara del comportamiento de los puntos por lo que se realizó nuevamente.

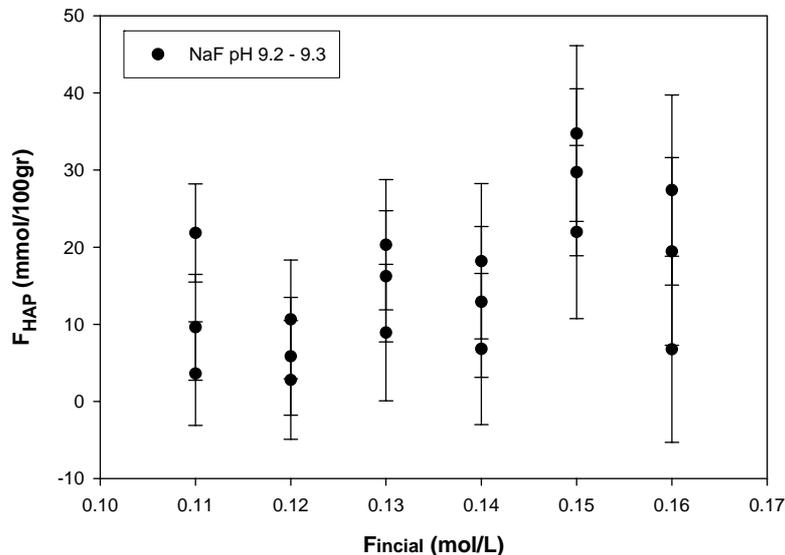


Figura 2. Concentración de flúor retenido en una suspensión de Hidroxiapatita sintética/solución de NaF en función de las concentraciones de NaF.

En la figura 3 se observa la concentración de flúor retenido por cada 100 gr de hidroxiapatita en función de la concentración de la solución de NaF de las suspensiones a valores de pH muy cercanos entre si que van de 9.10 a 9.23, y muestra un comportamiento constante con una concentración de flúor retenida de 30 mmol/100 gr. de mineral a partir de la concentración de 0.14 M a 0.16 M, mostrando una saturación de la superficie de la fase mineral hidroxiapatita.

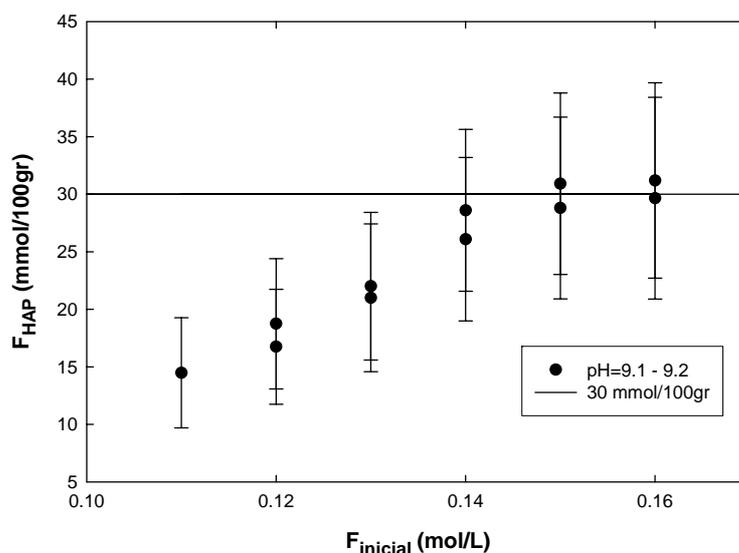


Figura 3. Concentración de flúor retenido en una suspensión de Hidroxiapatita sintética/solución de NaF en función de las concentraciones de NaF.

4. CONCLUSIONES

Después de diseñar un protocolo experimental utilizando técnicas radioanalíticas para poder cuantificar la concentración de flúor retenido en la superficie mineral hidroxiapatita Bio-Gel HTP comercializada por BIO-RAD, los resultados demuestran una fuerte afinidad del mineral por el halógeno a valores de pH básicos, es decir, donde la concentración de iones hidroxilo ya no es despreciable. Se obtiene la capacidad de intercambio aniónico para valores de pH entre 9.10 y 9.23, equivalente a 30 mmol/100g de hidroxiapatita.

El carácter novedoso de este trabajo de investigación consiste en obtener un valor experimental no reportado en la literatura, de la capacidad de intercambio aniónico, debido a la elevada sensibilidad de la técnica de trazadores radiactivos para detectar cualquier cambio provocado por las oscilaciones en el valor de pH.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al personal de la Unidad PET-Ciclotrón de la Facultad de Medicina de la Universidad Nacional Autónoma de México por las facilidades otorgadas para la realización del presente trabajo de investigación.

REFERENCIAS

1. Hideki Aoki, *Science and Medical Applications of Hydroxyapatite*, JAAS, Tokio, Japan (1991).
2. Susuki T., Hatsushika T., Hayakawa Y., "Synthetic Hydroxyapatites Employed as Inorganic Cation-exchangers", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **77**, pp 1059-1062 (1981).
3. Shigeru Sugiyama, Hironori Matsumoto, Hiromu Hayashi, John B. Moffat, "Sorption and ion-exchange properties of barium hydroxyapatite with divalent cations", *Colloid and Surfaces*, **169**, p.17-26 (2000).
4. Sudarsanan K., Young R. A., "Structural Interactions of F, Cl, and OH in Apatites", *Acta Cryst.* **B34**, pp 1401-1407 (1978).
5. Aguilar Dorado C. I., Monroy Guzmán F., Badillo-Almaraz V. E., "Estudio de la viabilidad de la hidroxiapatita como matriz del generador $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$.", *Memorias en CD del Congreso Internacional Joint Meeting Cancún 2004*, 11-144 de Julio (2004).
6. Traina M. A., Logan S. J., Ryan J. A., "Effects of Aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Z non Pb immobilization by Hydroxyapatite", *Environ. Sci. Technol.*, **28**, pp. 1219-1228 (1994).
7. Jeanjean J., Rouchaud J. C., Tran L., Fedoroff M., "Sorption of uranium and other heavy metal son hydroxyapatite", *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, **201**, pp. 526-539 (1995).
8. Soriano Rodríguez J. M., Monroy Guzmán F., Badillo-Almaraz V. E., "Fijación de Metales Divalentes, Sr y Cd en la Hidroxiapatita Sintética", *Memorias del XXXIX Congreso Mexicano de Química*, Mérida, Yucatán, 3-7 de Octubre, **48**, p. 143 (2004).
9. Rodríguez Villafuerte M., Ávila Rodríguez M. A., "Como funciona el cuerpo humano", *Ciencia*, pp. 28-39 (2002).
10. Sudarsanan K., Young R. A., "Crystal Structure of Hydroxyapatite", *Nature*, **204**, pp. 1050-1052 (1978).
11. Sigurd Larsen, "Solubility of Hydroxyapatite", *Nature*, **5062**, pp. 605 (1966).