

Síntesis de Hidroxiapatita por Reacción Mecano-química Usando Diferentes Contenedores

M. Pillaca,[†] M. Moreno, A. Guzmán y J. Quispe

Facultad de Ciencias Físicas, Facultad de Química e Ingeniería Química

Universidad Nacional Mayor de San Marcos

[†]*mirthapq@gmail.com*

Recibido el 05 de mayo del 2010; aceptado el 22 de junio del 2010

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de la hidroxiapatita (Hap) obtenida por el método de reacción mecano-química utilizando diferentes contenedores: acero endurecido y polietileno. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas por Espectroscopía de plasma inducido acoplado (ICP), Difracción de Rayos X (DRX), y Espectroscopía Infrarroja (FTIR). Los resultados obtenidos indican la formación un composito bifásico de Hidroxiapatita carbonatada y Fosfato Tricálcico β -TCP.

Palabras Claves: Reacción mecano-química, composito, fosfato, tricálcico.

This paper presents the synthesis and characterization of hydroxyapatite (Hap) obtained by the method of mechano-chemical reaction using different containers: hardened steel and polyethylene. The samples were characterized by induced coupled plasma spectroscopy (ICP), X-Ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR). The results indicate the formation of a composite biphasic carbonated hydroxyapatite and tricalcium phosphate β -TCP.

Keywords: Mechano-chemical reaction, composite, tricalcium phosphate.

1. Introducción

Hidroxiapatita (Hap) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ es una de las más importantes biocerámicas de la familia de los fosfatos de calcio. En las últimas décadas este compuesto a sido cada vez más investigado como un material para restauración ósea y recubrimiento de implantes, debido a su excelente propiedad de biocompatibilidad y osteoconductividad [1], así también por que su estructura y composición son similares a la fase mineral del tejido óseo [2].

Existen otros tipos de fosfato de calcio, como el fosfato tricálcico (TCP) $Ca_3(PO_4)_2$ el cual ha sido reportado que posee buenas propiedades de biocompatibilidad, sin embargo es menos estable dado que se reabsorbe mas rápidamente que la hidroxiapatita [3].

Por otro lado, Daculsi et. al. [4] reportaron que la mezcla del composito Hap/TCP induce la regeneración del tejido óseo mas rápidamente que Hap, así también presenta una mayor resistencia mecánica [5]. En este sentido, el estudio de estos fosfatos de calcio ha atraído una considerable atención por parte de los investigadores.

Para la síntesis de estos compuestos se han empleado diferentes rutas [6], entre las cuales podemos mencionar: método hidrotermal [7], síntesis sol gel [8], microondas [9], y reacción mecano-química [10-11].

La reacción mecano-química, es una técnica de procesamiento de muestras que está basada en reacciones de estado sólido, producto de la transferencia de energía mecánica sobre la muestra debido al choque de bolas altamente energéticas. Esta transferencia genera deformaciones, defectos y vacancias, los cuales, bajo condiciones adecuadas de presión y temperatura, activarán los pro-

cesos de difusión atómica ultra rápidos [12]. Esta técnica está siendo ampliamente usada en muchas áreas de la investigación ya sea en ingeniería de materiales, industria del carbón, farmacia y metalurgia debido a su bajo costo y a su simplicidad en el proceso de síntesis [13].

El objetivo de este trabajo fue sintetizar hidroxiapatita mediante la técnica de reacción mecano-química haciendo uso de dos diferentes tipos de contenedores: acero endurecido (HS) y polietileno de ultra alto peso molecular (PC). Los métodos de análisis empleados fueron: Espectroscopía de plasma inducido acoplado (ICP), Espectroscopía Infrarroja (FT-IR), Difracción de Rayos X (DRX).

2. Parte experimental

Síntesis de hidroxiapatita

La síntesis de la Hap se realizó siguiendo el procedimiento descrito en Quispe et. al. [14], pero esta vez se emplearon dos tipos diferentes de contenedores: acero endurecido y polietileno de ultra alto peso molecular.

Contenedor de acero (HS): Se usó un contenedor de acero templado, de 147,26 cm³ con superficie interior ovalado y billas de acero inoxidable de 1 cm de diámetro.

Contenedor de polietileno (PC): Se usó un contenedor de polietileno de ultra alto peso molecular, de 175,81 cm³ con superficie interior ovalado y billas de óxido de zirconio de 2 mm de diámetro.

La reacción mecano-química se realizó empleando un equipo de molienda de alta energía SPEX8000-MIXER MILL y para ambos casos la razón de masa de las mues-

tras y masa de las billas fue de 1:8.

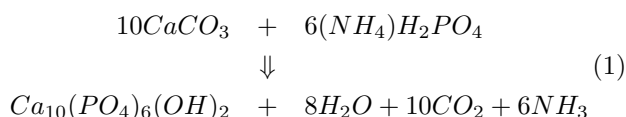
La materia prima empleada fue cáscara de huevo de gallina, como fuente de carbonato de calcio $CaCO_3$ y fosfato de amonio $(NH_4)H_2PO_4$ (Fisher P.A.). Previo a su empleo, la cáscara de huevo de gallina fue sometida a la eliminación de materia orgánica [15].

El análisis elemental mediante ICP de la cáscara de huevo ya utilizada para el proceso de síntesis, se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición elemental de la cáscara de huevo

Elemento	% Wt
Calcio	32,49
Magnesio	0,35
Fósforo	0,10
Fierro	0,06

La fórmula estequiométrica utilizada para la síntesis mediante reacción mecano-química se muestra en la ecuación (1):



Para estudiar el proceso de formación de la hidroxiapatita mediante el método de reacción mecano-química se extrajeron pequeñas cantidades de muestras a intervalos de $t = 5h, 10h, 15h, 20h, 25h$ y $30h$.

Para estudiar la estabilidad térmica, las muestras obtenidas para $t = 30h$ de molienda, fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos a $400^\circ C, 600^\circ C, 700^\circ C$ y $900^\circ C$ durante 6 horas. La codificación de las muestras obtenidas en el contenedor HS y PC se muestran a continuación:

Hap-HS: Hidroxiapatita sintetizada en el contenedor de acero.

Hap-PC: Hidroxiapatita sintetizada en el contenedor de polietileno.

Caracterización estructural

Difracción de Rayos X (DRX): La estructura cristalina y la composición de las fases presentes de las muestras fueron determinadas mediante Difracción de Rayos X. El equipo empleado fue un difractor D8 FOCUS-BRUKER, que utiliza radiación de $Cu-K_\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), los datos se registraron en el intervalo de 20° a 60° con un paso de $0,02^\circ$ por 12 segundos. Los parámetros de red, así como la concentración de las fases para las muestras de estudio fueron refinadas usando el software TOPAS.

Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR): Esta técnica nos permite obtener información estructural mediante la identificación de los principales grupos funcionales (P-O, O-H, P-O-H, H-O-H, C-O), que pueden tener gran influencia en las propiedades del material, el número, posición e intensidad de las bandas están

relacionadas con la estructura, fortaleza del enlace y el número de especies activas en el infrarrojo. Este análisis servirá de un complemento importante a los resultados obtenidos por la técnica de DRX para polvo cristalino. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Thermo NICOLET Impact 410, en el rango de medida comprendida entre la región de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, paso 4 cm^{-1} y utilizando como soporte bromuro potásico (KBr).

Espectroscopía de plasma inducido acoplado (ICP): El análisis elemental de las muestras se realizó por Espectroscopía de plasma inducido acoplado (ICP) en un equipo Panalytical Axios 4kW.

3. Resultados y discusión

La reacción mecano-química de la mezcla de $CaCO_3$ - $(NH_4)H_2PO_4$ en los contenedores de acero (HS) y polietileno (PC) fueron monitoreados por DRX y FTIR. Los patrones de DRX de las muestras obtenidas en el contenedor HS para diferentes tiempos de molienda se observan en la figura 1. Donde se muestran los cambios producidos durante la síntesis de Hap-HS en función del tiempo de molienda. Los resultados obtenidos muestran que el proceso de síntesis se da inicio desde las primeras horas de molienda y para tiempos de molienda mayores que $t = 10h$ se produce la formación de una nueva fase. El análisis estructural de la muestra molida durante 30 horas ($t = 30h$) indica la formación de una fase de hidroxiapatita nano-estructurada (nano-Hap) tal como fue reportado por Coreño et. al. [16].

Sin embargo un análisis similar para la muestra sintetizada en el contenedor PC, muestra que los cambios producidos en la reacción de la mezcla inicial son más lentos ya que para $t = 10h$ el pico característico del $CaCO_3$ recién empieza a ensancharse.

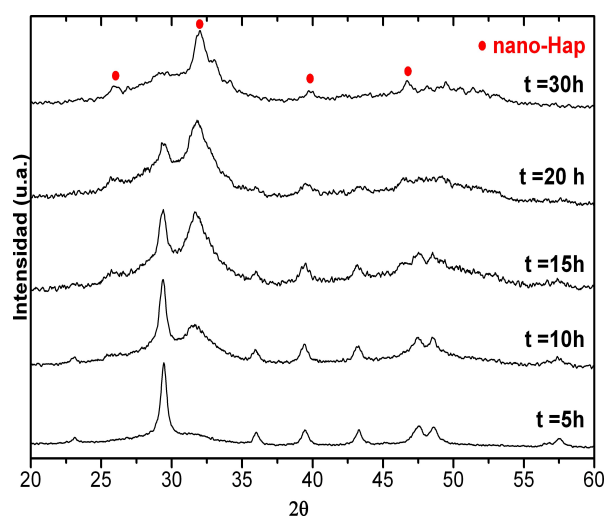


Figura 1. Cambios producidos en la muestra Hap-HS en función del tiempo de molienda. (●) Formación de hidroxiapatita nano-estructurada (nano-Hap).

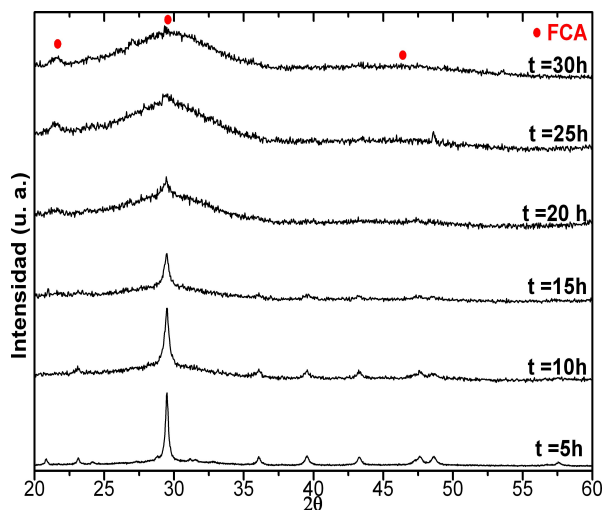


Figura 2. Cambios producidos en la muestra Hap-PC en función del tiempo de molinda. (●) Formación de fosfato de calcio amorfo (FCA).

Para tiempos mayores que $t = 20\text{h}$ se observa la formación de una fase amorfa de fosfato de calcio FCA tal como fue reportado por Suchanek et. al [17].

En las figuras 3 y 4 se observan los patrones DRX de las muestras Hap-HS y Hap-PC en función de la temperatura de tratamiento térmico.

En la figura 3 se muestra que a 400°C y 600°C no se observa cambios estructurales, solo una reducción del ancho de línea asociado al crecimiento del tamaño de grano y la liberación de micro-tensión.

A 700°C la muestra inicial se descompone en dos fases las cuales se identifican como fases de hidroxiapatita (Hap) y Fosfato tricálcico (β -TCP).

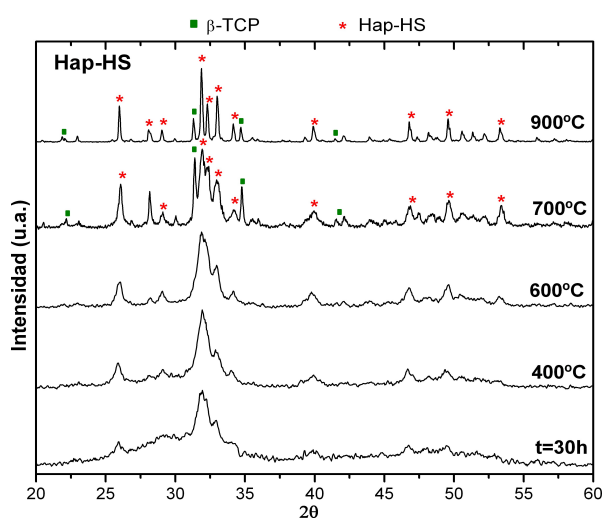


Figura 3. Patrón de DRX de la evolución térmica de Hap-HS.

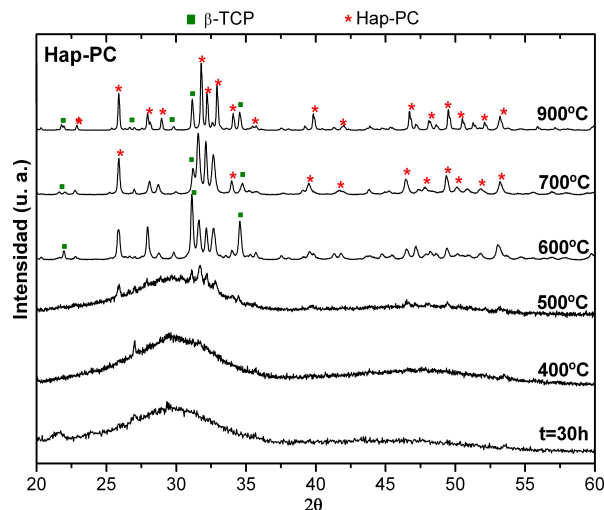


Figura 4. Patrón de DRX de la evolución térmica de Hap-PC.

Estas fases terminan de recristalizar y se definen a 900°C , determinándose que la proporción de fases fue de 64,01% - Hap y 35,99% β -TCP e identificadas como (JCPDS-ICDD: N° 89-1998) y (JCPDS-ICDD: N° 49-1223) respectivamente.

Los parámetros de red de la fase Hap a 900°C fueron: $a = b = 9,416 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$, así mismo los parámetros de red de la fase β -TCP fueron: $a = b = 10,374 \text{ \AA}$, $c = 37,302 \text{ \AA}$. Además el análisis elemental para esta muestra obtenida por ICP, se indica en la tabla 2.

En la figura 4 se observa la evolución térmica de Hap-PC sintetizada en el contenedor PC. Se observa que a comparación de la muestra sintetizada en HS, la cristalización en este caso se produce a menor temperatura.

Después de un tratamiento térmico de 500°C se observa que la fase amorfa de fosfato de calcio (FCA) comienza a cristalizarse, y a 600°C se forman dos fases cristalinas identificadas como Hidroxiapatita deficiente en calcio HapDC (JCPDS-ICDD: N°: 84-6438) presente en un 42,42% y Fosfato Tricálcico β -TCP (JCPDS-ICDD: N° 70-681) en un 57,58%.

Tabla 2. Composición elemental de la muestra Hap-HS tratada térmicamente a 900°C .

Elemento	% Wt.
Calcio	34,43
Fósforo	18,19
Fierro	0,39
Magnesio	0,37

Tabla 3. Composición elemental de la muestra Hap-PC tratada térmicamente a 900°C .

Elemento	% Wt.
Calcio	39,73
Fósforo	19,45
Fierro	0,07
Magnesio	0,39

Para 700°C se observa que la fase TCP disminuye hasta un 28,18% y finalmente para la temperatura de 900°C se identificó una fase de Hap no estequiométrica

identificado con (JCPDS-ICDD: N° 84-6439) presente en un 66,66% y β -TCP (JCPDS-ICDD: N° 70-681) en un 33,34%.

Los parámetros de red de la fase HA a 900°C fueron: $a = b = 9,420 \text{ \AA}$, $c = 6,880 \text{ \AA}$, así mismo los parámetros de red para la fase β -TCP fueron: $a = b = 10,380 \text{ \AA}$, $c = 37,304 \text{ \AA}$.

En las figuras 5 y 6 se muestran los espectros de absorción infrarroja de la evolución térmica de las muestras HA-HS y HA-PC respectivamente. En ambas figuras a la temperatura de 900°C se indica la presencia de bandas de absorción del carbonato $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$, los cuales se caracterizan por presentar una doble banda ancha alrededor de $1490 \text{ cm}^{-1} - 1410 \text{ cm}^{-1}$, y una sola banda $\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$ en $\sim 872 \text{ cm}^{-1}$. En los espectros FTIR de la evolución térmica para las muestras Hap-HS y Hap-PC se observa aún bandas de $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ en $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$ lo cual indica una sustitución parcial del grupo carbonato (tipo B) en el sitio fosfato de la estructura cristalina de Hap [18] y hacen referencia a la carbo-hidroxiapatita [19, 20].

Las bandas en la región 2150 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} corresponden a las absorciones del PO_4^{3-} asociado a un fosfato ácido según fue reportado por Gibson et. al. [21]. Bandas características del fosfato como $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ 962 cm^{-1} , $\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$ 472 cm^{-1} , $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ $1120 \text{ cm}^{-1} - 1070 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ $602 \text{ cm}^{-1} - 571 \text{ cm}^{-1}$, son observables. También se observan otras bandas en 3570 cm^{-1} y 633 cm^{-1} correspondientes a las frecuencias vibracionales del grupo oxidrilo (OH^-), así como también las bandas anchas observadas en el rango $3200 \text{ cm}^{-1} - 3500 \text{ cm}^{-1}$ y 1630 cm^{-1} , esta última puede ser atribuida a los cambios en el ángulo de enlace del hidrógeno en aguas cristalizadas.

Por otra parte, estudios realizados por García y colaboradores [22], encontraron que al someter térmicamente muestras de Hap sintéticas así como naturales, en intervalos de 20°C a 900°C se desprenden dos tipos de radicales hidroxilos: los expulsados dentro del hexágono que son de carácter estructural de la Hap y los restantes que solo pueden provenir de los alrededores de la estructura cristalina.

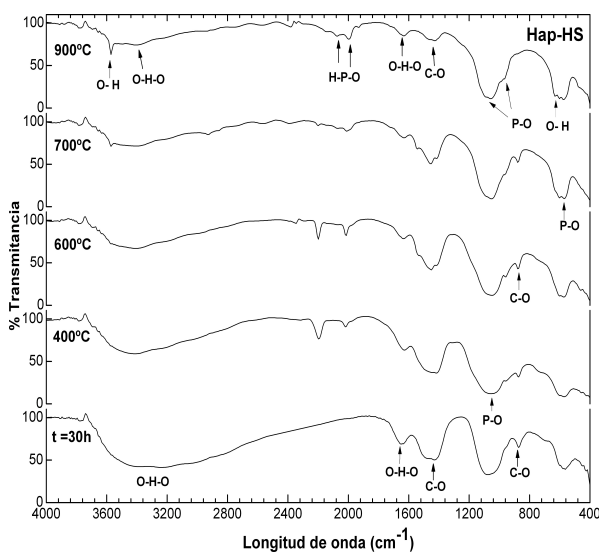


Figura 5. Espectro FTIR de la evolución térmica de Hap-HS, identificado como hidroxiapatita carbonatada (tipo B).

En condiciones térmicas superiores a 500°C, el radical hidroxilo conduciría a modificar el eje a de la celda unitaria del cristal de Hap.

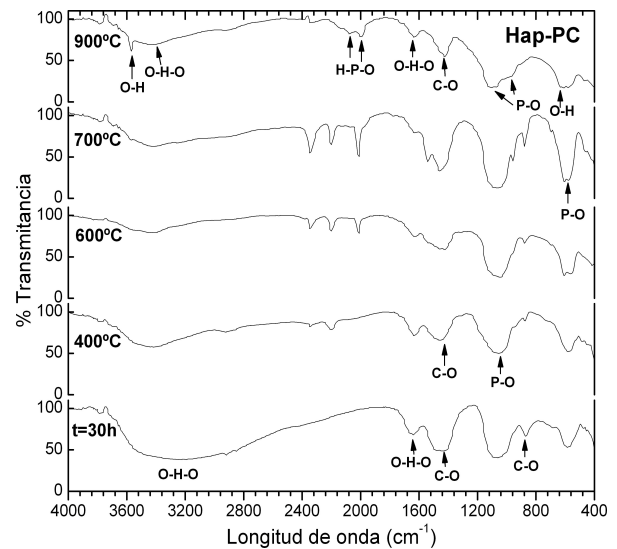


Figura 6. Espectro FTIR de la evolución térmica de Hap-PC, identificado como hidroxiapatita carbonatada (tipo B).

Los espectros infrarrojos, permiten sugerir que el radical oxidrilo está involucrado en estos procesos térmicos, y que su desprendimiento se observa en todas las muestras en los intervalos de temperatura aplicados. Además, la banda de absorción del oxidrilo a los 3000 cm^{-1} y la banda de 1620 cm^{-1} indica que el enlace de los (OH^-) al grupo fosfato decrecen con el aumento de la temperatura [22].

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos mediante la técnica de reacción mecano-química indican que la muestra sintetizada en el contenedor de acero es una hidroxiapatita nanoestructurada mientras que la muestra obtenida en el contenedor de polietileno es un fosfato de calcio amorfo.

La cristalización de la mezcla Hap-TCP se produce a menor temperatura en la muestra Hap-PC respecto a la muestra Hap-HS. Determinándose además que la fase TCP cristaliza antes que la fase Hap en la muestra Hap-PC.

La fase Hap obtenida en ambos contenedores fue una hidroxiapatita carbonatada tipo B y la proporción de fases fue de aproximadamente Hap-35% y β -TCP-65% en ambos casos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al VRI-UNMSM por el apoyo financiero mediante el proyecto multidisciplinario N° PEM2006B19 y al VRAC-UNMSM por el apoyo financiero mediante los Proyectos de Iniciación Científica (PIC).

1. H. Aoki, Tokio, Takayama Press System Center Co. Inc. (1991).
2. R.Z. LeGeros, *Clinical Orthopaedics and Related Search*, 395 (2002) 81-98.
3. Y. Harada, *J. Tokyo Dent. College Soc.* 89 (1989) 263-297.
4. G. Daculsi, *Biomaterials* 19 (1998) 1473-1478.
5. H. Monma, *Yogyo-Kyokai-Shi (J. Ceram. Soc. Jpn)* 96 (1987) 60-64.
6. N. Mostafa., *Mat. Chem. Phy.* 94 (2005) 333-341.
7. A. Aqif et. al., *Chem. Commun.* (2006) 2286-2288.
8. K. P. Sanosh et. al., *Current Applied Physics* 9 (2009) 1459-1462.
9. D. Siva Rama Krishna, *J Mater Sci: Mater Med.* 18 (2007) 1735-1743.
10. N. Tabrizi, *Mat. Lett.* 63 (2009) 543-546.
11. C. C. Silva, *Materials Science and Engineering C* 24 (2004) 549-554.
12. Suryanarayana, Pergamon Press, Oxford. C. 1999. T
13. P. Balaz, E. Dutková, *Mineral Engineering*, 22 (2009) 681-694.
14. J. Quispe M., *Revista de Investigación de Física.* 12 (2009) 21-24.
15. S. Sasikumar, R. Vijayaraghavan, *Trends Biomater. Artif. Organs.* 19 (2006) 70-73.
16. J. Coreño et. al., *Optical Materials* 27 (2005) 1281-1285.
17. W.L. Suchanek, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 793-799.
18. M.H. Fathi, E. M. Zahrani, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 1392-1403.
19. D. Rosales, J. Zarate, C. Piña Barba, N. Munguía, *Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales*, 3 (2006) 139 (ISBN 970-9798-02-2).
20. R.E. Riman, W.L. Suchanek, K. Byrappa, C.W. Chen, P. Shuk, Charles S, Oakes, *Solid State Ionics* 151 (2002) 393.
21. I. R. Gibson, S. M. Best, W. Bonfield *J Biomed Mater Res.* 44 (1999) 422-8.
22. G. García, A. Tapia, J. Reyes, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 22N 22 (2002) 73-77.