

Caracterización estructural y morfológica de hidroxiapatita nanoestructurada: estudio comparativo de diferentes métodos de síntesis

A.B. Martínez-Valencia^{1,2*}, H.E. Esparza-Ponce

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados CIMA, Ave. Miguel de Cervantes 120 C.P. 31109 Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua.

G. Carbajal-De la Torre

² Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo UMSNH, Facultad de Ingeniería Mecánica, Santiago Tapia 403. Centro C.P. 58000. Morelia Michoacán México.

J. Ortiz-Landeros

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, U. P. Adolfo López Mateos, CP. 07730, México D.F., México.

(Recibido: 28 de septiembre de 2008; Aceptado: 19 de noviembre de 2008)

Se presenta un estudio acerca de la síntesis química de hidroxiapatita (HA); y de manera específica, del efecto de diferentes rutas de síntesis en las características estructurales, morfología y tamaño de partícula. La caracterización de las muestras se llevó a cabo por las técnicas de Difracción de rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR), y mediciones de tamaño de partícula. Los resultados muestran la obtención de la fase pura de HA en las diferentes rutas de síntesis seguidas. Los polvos nanocristalinos en todos los casos ($D_c < 40$ nm), se presentan como aglomerados submicrométricos con diferentes morfologías, así como composición homogénea y muy cercana a la estequiométrica.

Palabras clave: Hidroxiapatita; Sol-gel; Cristalización hidrotérmica; Co-precipitación

In this work, we studied the soft chemical synthesis of hydroxyapatite material (HA), and specifically, the effect of different synthesis methods on structural and morphological properties and particle size of materials. Samples characterization was carried out by XRD, SEM, TEM, FTIR Spectroscopy, and particle size measurements.

The results showed the synthesis of nanostructured HA pure phase with crystallite size below 40 nm in all cases. Synthesized powders showed different morphologies and were homogeneous in composition.

Keywords: Hydroxyapatite; Sol-gel; Hydrothermal crystallization; Co-precipitation

1. Introducción

Debido a su similitud con la fase mineral del hueso, la hidroxiapatita sintética HA con fórmula química $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, ha sido ampliamente estudiada y utilizada en el campo de la medicina como biomaterial; pues sus excelentes características de biocompatibilidad promueven su aceptación y adecuada osteointegración en el medio biológico [1-11].

En lo que respecta a su preparación, la hidroxiapatita puede ser obtenida a partir de esqueletos de animales o bien de manera sintética por medio de diferentes rutas de síntesis química; en este último caso pueden obtenerse materiales con diferentes características físico-químicas y morfológicas controladas y con diversas ventajas, entre las que se pueden mencionar la alta pureza y composición homogénea, distribución monomodal y tamaños de partícula nanométricos, entre otras [5-13].

De esta manera, se tiene la posibilidad del diseño y procesamiento de materiales de HA con características que mejoren su desempeño y promuevan su aplicación no solo en el campo de la medicina como sustituto de tejido óseo, sino también presenta algunas otras aplicaciones potenciales como son su uso en el diseño de adsorbentes, sensores, materiales en cromatografía y en el campo de la catálisis heterogénea [12].

En el presente trabajo, el propósito fue estudiar los efectos de diferentes métodos de síntesis; y de manera específica, el método sol-gel, co-precipitación asistida por agitación ultrasónica y cristalización hidrotérmica, en las características estructurales y morfológicas de la hidroxiapatita.

2. Desarrollo Experimental

a) Síntesis

La síntesis de la hidroxiapatita mediante la técnica de coprecipitación se llevó a cabo a partir de soluciones 0.5M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 0.5M de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en agua destilada, manteniendo la temperatura constante a 80 ± 2 °C, agitación continua y manteniendo el pH de la solución entre 8 y 9 mediante la adición de una solución de NH_4OH . Los polvos obtenidos fueron filtrados, lavados y secados a 85 °C por 24 hrs. En esta ruta, la agitación se llevó a cabo mecánicamente a 400 rpm para una primera síntesis, y asistida por agitación ultrasónica para una segunda síntesis.

En lo que respecta a la cristalización hidrotérmica, se trabajó con soluciones cuyas concentraciones se establecieron en base a los diagramas de campos de estabilidad del sistema $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$

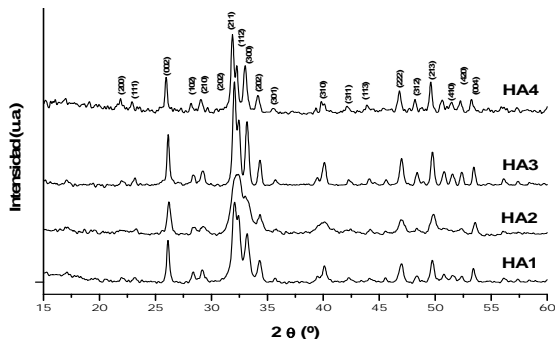


Figura 1. Difractogramas de rayos X de las diferentes muestras sintetizadas.

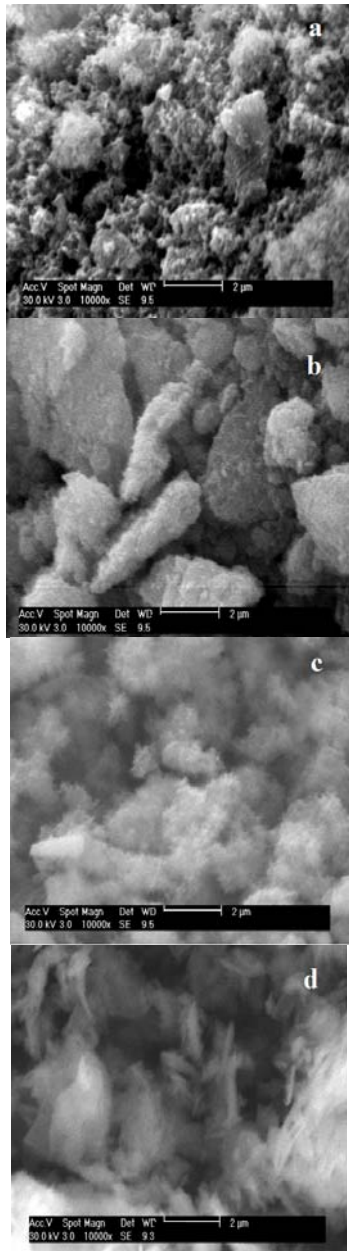


Figura 2. Fotomicrografías MEB: muestra HA1 (a), HA2 (b), HA4 (c) y HA3 (d).

calculados por R.E. Riman y colaboradores [12], y controlando el pH mediante la adición de NH_4OH . El proceso se llevó a cabo en un horno mufla empleando una autoclave (presión autógena) a 175°C por 15 horas.

Finalmente, para el caso de la síntesis de sol-gel los precursores de Ca y P fueron disueltos en una solución de agua-etanol en una proporción de uno a uno en volumen, se agitó mecánicamente durante 20 hrs a una temperatura de 80°C y atmósfera inerte. El gel así obtenido fue calcinado a 650°C durante 4 hrs. En cada una de las síntesis se tuvo especial cuidado en conservar la relación estequiométrica de $\text{Ca/P} = 1.67$ mol.

Las diferentes muestras fueron nombradas como sigue: coprecipitación con agitación mecánica (HA1); coprecipitación asistida por agitación ultrasónica (HA2), cristalización hidrotérmica (HA3) y síntesis sol-gel (HA4).

b. Caracterización

Las muestras preparadas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro modelo Bruker D8 Advance con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Los difractogramas fueron obtenidos en un rango de $10 \leq 2\theta \leq 60$.

La morfología y tamaños de partícula de los polvos fueron observadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un equipo Philips modelo XL30ESEM; además se realizó microanálisis cuantitativo por EDS. Las muestras fueron previamente fijadas con cinta de grafito y metalizadas con Au a fin de garantizar su conductividad.

La morfología y tamaños de cristal fueron determinados por microscopía electrónica de transmisión (MET) en un equipo Philips modelo CM200.

En el estudio de las muestras por espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) se usó un espectrómetro Bruker modelo Equinox 55 en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} .

Finalmente, se realizaron mediciones de la distribución de tamaños de partícula que se llevaron a cabo por la técnica de centrifugación en un equipo Zhimadzu modelo SA-CP4.

3. Resultados y Discusión

En la figura 1, se presentan los difractogramas de rayos X de las diferentes muestras sintetizadas. Los resultados muestran la obtención a baja temperatura de la fase cristalina de la HA; en todos los casos están presentes únicamente las reflexiones correspondientes al compuesto en estudio (JCPDF 07-0028). Y pueden apreciarse cualitativamente, en base al perfil de difracción, diferentes grados de cristalización en las muestras. Específicamente la muestra HA2 presenta picos de difracción más anchos; lo cual indica tamaños de cristalito menores.

En la tabla 1, se presentan los valores de los parámetros de red y tamaño de cristal calculados mediante la ecuación de Scherrer, y usando los valores del ancho medio (FWHM) de las reflexiones (002), (300) y (222).

Los valores calculados de los parámetros de celda son cercanos a los teóricos ($a = 0.9418$ y $c = 0.6884 \text{ nm}$)

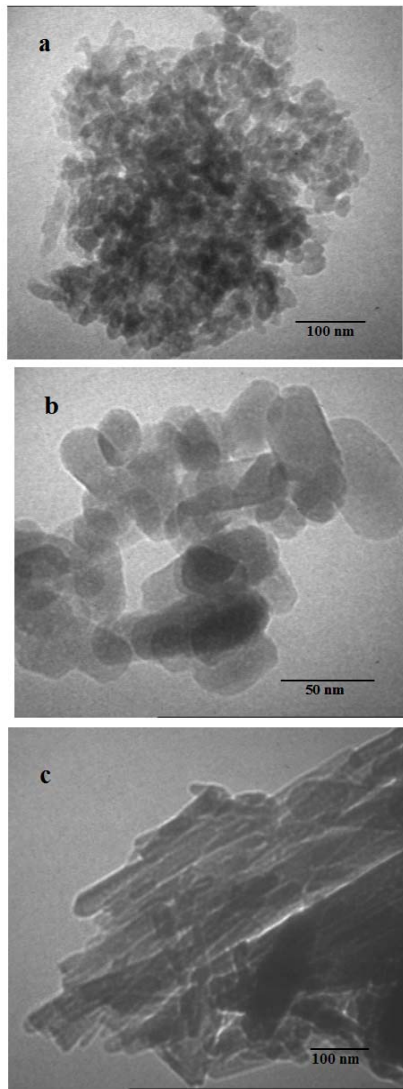


Figura 3. Fotomicrografías MET (ver escalas); imágenes de campo claro de las muestras: HA2 (a), HA3 (b), HA4 (c).

reportados por S. Lazic et al. [9]. Solo se observan pequeñas variaciones que pueden ser atribuidas al grado de perfección cristalina como resultado de las diferentes metodologías de síntesis.

Al considerar que los cristales de HA son prismas cuya altura se asocia al tamaño de cristal en el plano (002) y longitud igual al tamaño en el plano (300); la relación de tamaños $D_c(002)/D_c(300)$ puede considerarse como un indicativo de la morfología del cristal (tabla 1). Así, puede observarse que mientras que para la muestra HA3

se sugiere una morfología de cristales relativamente equiaxiales, en la muestra HA4 se tienen cristales más grandes y alargados.

Los resultados del análisis por microscopía electrónica de barrido son mostrados en la figura 2. De manera general se observan dos diferentes morfologías: los materiales obtenidos por precipitación con agitación mecánica y precipitación con agitación ultrasónica (muestras HA, HA1) se constituyen agregados irregulares de partículas submicrométricas, notándose la diferencia obtenida en los materiales cristalizados hidrotérmicamente y sintetizados por sol-gel (Figura 2c y 2d); en estos últimos casos las observaciones al MEB revelaron la presencia de partículas ultrafinas las cuales conforman a su vez aglomerados micrométricos con morfología de fibras. Estas diferencias morfológicas pueden establecerse como resultado de la morfología que presentan las partículas individuales, tal como lo indicaron los resultados de DRX.

En todos los casos los aglomerados presentan tamaños que varían de entre 0.5 a 3 μm en base a las fotomicrografías de MEB; y tamaños promedio de aglomerados de entre 0.22 y 0.79 μm en base a los resultados de las mediciones de tamaño de partícula realizadas en el analizador por centrifugación.

En la tabla 1, también se incluyen los valores de la relación Ca/P calculada tomando los resultados del microanálisis por EDS. Los valores varían entre 1.52 y 1.73; todos ellos, valores muy cercanos a 1.67, el cual corresponde a la composición de la HA estequiométrica. Al respecto cabe mencionar que dicho valor fue obtenido en la muestra HA3; lo cual indica la obtención de polvos más homogéneos en composición vía procesamiento hidrotérmico, con respecto a los demás métodos de síntesis utilizados.

Un resumen de los resultados obtenidos del análisis de las muestras por espectroscopía de Infrarrojo se presenta en la tabla 2. En todos los espectros (datos no mostrados), se identificaron las bandas correspondientes al grupo fosfato (PO_4^{3-}) y grupo (OH^-), ambos característicos de la HA estequiométrica. Aunado a esto, se identificaron las bandas pertenecientes al grupo carbonato (CO_3^{2-}), resultados que indican que las hidroxiapatitas sintetizadas son del tipo B, que se refieren a la carbohidroxiapatita, en las cuales los grupos carbonato (CO_3^{2-}) se encuentran sustituyendo parcialmente al grupo fosfato en la estructura cristalina [8,12].

En la Figura 4, se presentan las fotomicrografías de microscopía electrónica de transmisión (MET). Se observa que los tamaños y morfología de cristal

Tabla 1. Parámetros de red y tamaños de cristalita.

| Muestra | Relación Ca/P (molar) | Parámetros de red (Å) | | Tamaño de cristalita (nm) | | | Relación de tamaños (002)/(300) |
|---------|-----------------------|-----------------------|-------|---------------------------|-------|-------|---------------------------------|
| | | a | c | (002) | (300) | (222) | |
| HA1 | 1.54 | 9.348 | 6.821 | 30 | 18 | 19 | 1.66 |
| HA2 | 1.73 | 9.414 | 6.801 | 22 | - | 15 | - |
| HA3 | 1.67 | 9.354 | 6.819 | 36 | 26 | 25 | 1.38 |
| HA4 | 1.52 | 9.403 | 6.868 | 41 | 22 | 21 | 1.86 |

corresponden en buena manera a los resultados obtenidos por DRX y MEB.

Tabla 2. Bandas identificadas por espectroscopía de Infrarrojo FTIR.

| IR (cm ⁻¹) | HA1 | HA2 | HA3 | HA4 |
|---|------|------|------|------|
| H ₂ O | 1638 | 1630 | 1630 | 1630 |
| ν ₃ (CO ₃ ²⁻) | 1454 | 1468 | 1467 | 1465 |
| | 1093 | 1414 | 1422 | 1419 |
| | | 1093 | 1453 | 1481 |
| | | | 1090 | 1091 |
| ν ₃ (PO ₄ ³⁻) | 1032 | 1036 | 1046 | 1042 |
| ν ₁ (PO ₄ ³⁻) | 961 | 962 | 962 | 962 |
| ν ₂ (CO ₃ ²⁻) | 875 | 874 | 874 | 876 |
| OH ⁻ | 632 | 630 | 632 | 630 |
| ν ₄ (PO ₄ ³⁻) | 602 | 603 | 602 | 602 |
| | 564 | 564 | 567 | 565 |
| ν ₂ (PO ₄ ³⁻) | 472 | 472 | 472 | 472 |
| ν ₃ (CO ₃ ²⁻) | | 420 | 420 | 418 |

Las diferentes morfologías pueden atribuirse a los diversos fenómenos involucrados durante las diferentes etapas en las rutas de síntesis. En el caso de la precipitación asistida por agitación ultrasónica (figura 3a), se hace mención a la nucleación y crecimiento de los cristalitos y el rompimiento y generación de enlaces por efecto de los fenómenos de cavitación durante la irradiación ultrasónica.

En lo que se refiere a la morfología relativamente equiaxial de los polvos cristalizados hidrotérmicamente, aquí haremos mención de los fenómenos de disolución parcial-reprecipitación de los polvos precursores alimentados a la autoclave; esto es durante el proceso de cristalización a alta presión [12].

Finalmente, los materiales sintetizados por sol-gel presentaron un crecimiento de cristalita anisotrópico, dando lugar a la obtención de partículas en forma de fibras o agujas (figura 3c); de hecho, esta muestra (HA4) fue la que presentó la relación de tamaños mayor $D_{c(002)}/D_{c(300)} = 1.86$.

4. Conclusión

Los resultados del presente estudio mostraron la obtención a baja temperatura de la fase de HA constituida de polvos nanocristalinos presentes en aglomerados submicrométricos de morfología irregular. El análisis por FTIR reveló la obtención de materiales con sustitución parcial de grupos (CO₃²⁻) en la estructura; es decir carbohidroxiapatita.

Las diferentes rutas de síntesis dan lugar al crecimiento anisotrópico de partículas, obteniéndose tamaños y morfologías de cristal diferentes en cada caso.

Agradecimientos

Los autores expresan su gratitud a la I.Q.I J. Ramírez Moreno y al Dr. M. A. Espinosa Medina por su valiosa ayuda en el análisis de FTIR y MEB respectivamente.

A.B. Martínez agradece el apoyo económico otorgado por CONACyT. J. Ortiz agradece a PIFI-IPN (proyecto 20091008).

Referencias

- [1] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, and G. Dias, *Biomaterials*, **27**, 1728 (2006).
- [2] L.L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (7), 1705 (1998).
- [3] L. Fang, P. Gao y Y. Leng, *Composites B: Eng.*, **38** (3) (2007).
- [4] M.S. Djosic, V.B. Miskovic-Stankovic, S. Milonjic, Z.M. Kacarevic-Popovic, N. Bibic, J. Stojanovic, *Materials Chemistry and Physics*, **111**, 137 (2008).
- [5] S. Ramesh, C.Y. Tan, S.B. Bhaduri, W.D. Teng, I. Sopyan, *J. of Mater. Proces. Tech.* **206**, 221 (2008).
- [6] Ying-Min Liao, Zu-De Feng, Si-Wei Li, *Thin Solid Films* **516**, 6145 (2008).
- [7] Peixin Zhu, Yoshitake Masuda, Kunihito Koumoto, *Biomaterials* **25**, 3915 (2004).
- [8] D. Rosales Suárez, J. Zarate Medina, C. Piña Barba, N.Munguía Acevedo, *Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales*, **3**, 139 (2006). (ISBN 970-9798-02-2).
- [9] S. Lazic, S. Zec, N. Miljevic, S. Milonjic, *Thermochemica Acta* **374**, 13 (2001).
- [10] R. LeGeros, *Clin. Orthop. Relat. Res.* **395**, 81(2002).
- [11] R. LeGeros, J. LeGeros, *Key Eng. Mater.* **240**, 3(2003).
- [12] R.E. Riman, W.L. Suchanek, K. Byrappa, C-W. Chen, P. Shuk, Charles S. Oakes, *Solid State Ionics* **151**, 393 (2002).
- [13] Y. Wang, S. Zhang, K. Wei, N. Zhao, J. Chen, X. Wang, *Mater. Lett.* **60**, 1484 (2006).