

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y CERÁMICA DE HIDROXIAPATITAS PRODUCIDAS POR DISTINTOS MÉTODOS DE SÍNTESIS (Parte I)

ANGELINA VILLANI¹, ARNALDO MILLÁN¹, GEMA GONZÁLEZ²

¹ Instituto Universitario de Tecnología Dr. Federico Rivero Palacio, e-mail: villaponte@gmail.com

² Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Carretera Laboratorio de Ciencia e Ingeniería de Materiales, e-mail: gemagonz@ivic.ve

Recibido: enero 2012

Recibido en forma final revisado: junio 2012

RESUMEN

La hidroxiapatita (HA) sintética se ha convertido en un biomaterial con buenas perspectivas de aplicación en medicina, debido a que es semejante a la HA del tejido óseo de los vertebrados y puede responder adecuadamente a su aplicación como bioimplante. En este trabajo se procedió a la caracterización físico-química y cerámica de tres muestras de HA, una no comercial sintetizada por precipitación en fase acuosa (HA1), y dos productos comerciales, sintetizados, respectivamente, por el método hidrotérmico (HA2) y por atomización a alta temperatura (HA3). La caracterización de las muestras se realizó mediante determinaciones de densidad, tamaño de partícula, superficie específica, análisis químico, espectrometría de absorción en el infrarrojo (FTIR), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET) y análisis termogravimétrico (ATG). De los resultados se evidencia que la HA1 presenta baja densidad ($2,69 \text{ g/cm}^3$) en comparación con el valor referencial ($3,16 \text{ g/cm}^3$), se observan partículas de tamaño nanométrico con alta superficie específica ($83,0 \text{ m}^2/\text{g}$), además de agua e iones carbonato adsorbidos y baja cristalinidad. Los productos comerciales HA2 y HA3 presentan densidades comparables con el valor teórico ($3,11 \text{ g/cm}^3$ y $3,16 \text{ g/cm}^3$, respectivamente), partículas de tamaño micrométrico, menor superficie específica, alta cristalinidad y morfología con porosidad y rugosidad superficial en comparación con la HA1.

Palabras clave: Hidroxiapatita, Síntesis, Caracterización.

PHYSICO-CHEMICAL AND CERAMIC CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE OBTAINED BY DIFFERENT SYNTHESIS METHODS (Part I)

ABSTRACT

Synthetic hydroxyapatite (HA) has become an outstanding biomaterial in medicine because it is similar to the HA from vertebrates bone tissues and it reacts positively to its application as a bioimplant. In this research, three HA samples were chemical, physical and ceramics characterized, a non commercial one synthesized by aqueous precipitation method (HA1), and two commercial products, synthesized by hydrothermal method (HA2) and spray pyrolysis (HA3), respectively. Sample characterization was performed by density measurements, particle size, specific surface, chemical analysis, FTIR spectrometry, X-ray diffraction (DRX), scanning electro microscope (SEM); transmission electro microscopy (TEM) and thermogravimetric analysis (TGA). Results showed that HA1 exhibit low density ($2,69 \text{ g/cm}^3$) in comparison with theoretical value ($3,16 \text{ g/cm}^3$), nanometric particles, high specific surface area ($83,0\text{m}^2/\text{g}$), water and adsorbed carbonate ions as well as low crystallinity. Commercial products HA2 and HA3 show densities compared with standard values ($3,11 \text{ g/cm}^3$ y $3,16 \text{ g/cm}^3$, respectively), micrometric particles, lower specific surface, high crystallinity and porous morphology as well as rougher surface than HA1.

Keywords: Hydroxiapatite, Synthesis, Characterization

INTRODUCCIÓN

Entre los biomateriales cerámicos que han despertado gran interés para su estudio y desarrollo se halla la hidroxiapatita (HA) de composición química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, por ser uno de los constituyentes del tejido óseo (huesos, dentina y esmalte dental) de los vertebrados. La HA sintética tiene carácter iónico y su estructura cristalina puede ser descrita como un empaquetamiento compacto hexagonal con átomos de oxígeno con el metal ocupando los espacios tetraédricos y octaédricos de la red periódica (De Aza *et al.* 2005). Es una cerámica dura, refractaria, con punto de fusión mayor a 1500°C , insoluble, con una densidad de $3,16 \text{ g/cm}^3$ y sus propiedades mecánicas varían de acuerdo con el proceso de manufactura (Londoño *et al.* 2006). El carácter iónico de la HA le proporciona la capacidad de sustitución parcial o completa de iones de la red por otros de tamaño similar (PO_4^{3-} por HPO_4^{2-} ; Ca^{2+} por K^+ o Mg^{2+} ; OH^- por F^- , Cl^- , Br^-).

En diversas investigaciones se han diseñado procesos de síntesis para obtener este biomaterial con las especificaciones adecuadas para su utilización como implante. Los materiales sintetizados han demostrado poseer propiedades que sugieren una posibilidad terapéutica futura para la solución de ciertas patologías y contribuir así a la salud y calidad de vida de los pacientes tratados (De Aza *et al.* 2005; Farzadi *et al.* 2011).

Una de las aspiraciones de los investigadores es la síntesis de una HA con una estructura lo más próxima posible a la del tejido óseo y con todas las características requeridas para un biomaterial, a fin de que sea un sustrato adecuado sobre el cual pueda progresar el crecimiento de nuevo tejido (Orgaz *et al.* 1987; Marín *et al.* 2008; Santos *et al.* 2004).

La síntesis por precipitación en fase acuosa consiste básicamente en mezclar reactivos fuentes de calcio y fosfato manteniendo el pH básico. Es un procedimiento sencillo y con alto rendimiento debido a la baja solubilidad de la HA respecto de los demás fosfatos de calcio, por lo que en condiciones de pH básico se produce preferentemente HA (Villora *et al.* 2002).

El método de síntesis hidrotérmica consiste en la formación de HA a partir de soluciones acuosas de los reaccionantes en un autoclave a temperaturas elevadas, entre 140°C a 500°C . Como materia prima se puede utilizar el esqueleto mineral de coral marino de la familia porites especie *geniopora*, el cual aporta CaCO_3 en su variedad cristalográfica de aragonita, previo tratamiento de eliminación de impurezas y materia orgánica, produciéndose la llamada “Hidroxiapatita Coralina” (Villora *et al.* 2002).

En el método de atomización a alta temperatura una solución constituida por las moléculas reaccionantes es atomizada dentro de una cámara que se encuentra a una temperatura adecuada para la reacción. Al entrar a dicha cámara ocurre la evaporación del solvente, la precipitación de la sustancia, el secado, la descomposición y la sinterización en una sola etapa. La formación del sólido se produce únicamente por efecto del calor, sin reaccionar con la atmósfera (Chow *et al.* 2004).

En el caso de la HA, al igual que para cualquier materia prima cerámica, es de gran importancia el conocimiento de sus características iniciales, mediante estudios físico-químicos, estructurales, térmicos y mecánicos, que permiten obtener información con la cual se podría lograr cierto nivel de predicción sobre el comportamiento de este material durante y después del proceso de conformado del cuerpo cerámico y su posible respuesta como material biomédico.

El objetivo del presente trabajo es la caracterización físico-química y cerámica de muestras de hidroxiapatita obtenidas por diferentes métodos de síntesis, utilizando técnicas de análisis físico, químico, estructural y térmico, bajo las mismas condiciones.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La primera etapa de esta investigación, consiste en la síntesis de HA por el método de precipitación en fase acuosa, utilizando como reaccionantes una suspensión de hidróxido de calcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] y solución de fosfato ácido de amonio [$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$]. En la segunda etapa se realizó la caracterización de la HA sintetizada (HA1) y de dos HA comerciales de uso en biomedicina, la primera sintetizada por el método hidrotérmico, a partir de coral marino como materia prima (HA2), marca Coralina® HAP-200; y la segunda por atomización a alta temperatura (HA3) marca Teknimed; para luego proceder a la comparación entre los tres materiales.

Para la síntesis por precipitación en fase acuosa, cantidades estequiométricas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (J.T. Baker) y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Scharlau, 99% de pureza), se mezclan para obtener una suspensión, mediante la adición gota a gota, de forma lenta y con agitación continua a 20 rpm, de la solución de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sobre la suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, verificando que el pH de la mezcla se mantenga por encima de pH 11. La mezcla se deja en reposo durante 24 horas para permitir la digestión del precipitado, para luego proceder a centrifugar la mezcla y realizar lavados consecutivos del sólido hasta que el pH de la solución sobrenadante sea de pH 7. Seguidamente el precipitado es secado a 105°C durante

24 horas y, finalmente la HA obtenida es “triturada” en un mortero de ágata para romper el compacto que se formó durante el secado a fin de obtener el material en polvo para proceder luego a su caracterización.

Para la caracterización de las tres muestras en polvo se emplearon las técnicas de densidad por Picnometría; granulometría vía laser (Mastersizer 2000, marca Malvern Instruments); superficie específica BET (Micromeritics, modelo ASAP 2010); análisis químico por fluorescencia de rayos X, FRX (ARL ADVANT X+, Sequential XRF, con Perladora Claisse Fluxy); espectrometría de absorción en el Infrarrojo, FTIR (Perkin Elmer Spectrum One); difracción de rayos X, DRX, (Difratómetro Phillips modelo PW 1840); microscopía electrónica de barrido, MEB (Microscopio electrónico de barrido modelo Phillips XL 30); microscopía electrónica de transmisión, MET, (Microscopio electrónico de transmisión marca JEOL, modelo 1220); análisis termogravimétrico, ATG (Termobalanza G70, marca Setaram).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Densidad

En la Tabla 1 se presentan los valores de densidad obtenidos para las muestras estudiadas y densidad relativa respecto al valor referencial.

Tabla 1. Valores de densidad (ρ) para las muestras HA1, HA2, HA3, determinados por el método del picnómetro y densidad relativa respecto al valor referencial

Muestra	Densidad (ρ) g/cm ³	% Densidad relativa respecto a pt (*)
HA1	2,69 ± 0,03	85,1%
HA2	3,11 ± 0,08	98,4%
HA3	3,16 ± 0,07	100%

(*) Densidad referencial (pt)= 3,16 g/cm³

Según estos resultados, destaca la baja densidad de la HA1, respecto al valor referencial. El resultado obtenido nos indica que siendo este material el sintetizado por precipitación en fase acuosa y teniendo presente que por dicho método se producen partículas de tamaño nanométrico con probable aglomeración o agregación de cristales primarios (<1 μ m), tal como lo reseñan Villora *et al.* (2002); Martins *et al.* (2008), pueden entre estos aglomerados quedar espacios vacíos, lo que generaría valores de densidad inferiores al teórico, pues según Spadavecchia & Gonzalez (2007) los patrones de difracción sugieren que este material tiene una estructura cristalina típica.

Tamaño de Partícula

En la Figura 1 se presentan las distribuciones granulométricas de las muestras HA1, HA2 y HA3, obtenidas por granulometría láser, y se puede observar su morfología en las microfografías adjuntas de cada muestra, obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB).

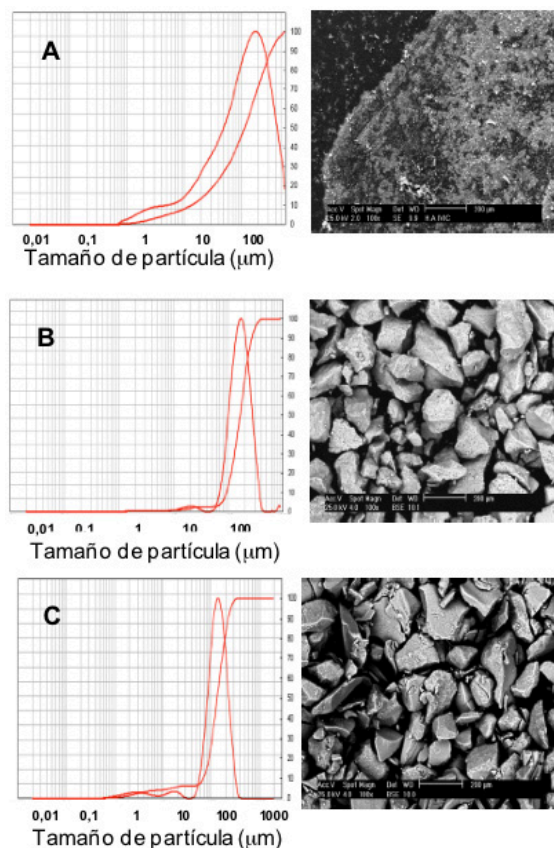


Figura 1. Distribución del tamaño de partículas y microfografías (MEB) de las muestras: A. HA1, B. HA2, C. HA3

Se puede indicar que según la distribución granulométrica de la HA1 el tamaño medio de partículas es de 117 μ m, con una distribución desde 0,8 μ m hasta 600 μ m; la HA2 presenta un tamaño medio de partículas de 165 μ m, con una distribución entre 11 μ m y 400 μ m; mientras que la HA3 tiene un tamaño medio de partículas de 136 μ m con predominio de una familia granulométrica comprendida entre 40 μ m y 400 μ m. Es bien significativo que la HA1 presente un intervalo de tamaño de partículas más amplio que la HA2 y la HA3, lo cual tiene cierta relación con los valores de densidad. Sin embargo, considerando los resultados descritos y las microfografías de las tres muestras, se encuentra que, en el caso de la HA1, al comparar los tamaños de partícula obtenidos por granulometría láser y los observados en su micrografía, no hay concordancia entre estos resultados.

En esta última se evidencia la presencia de partículas mucho más pequeñas de lo que indica la granulometría, en principio se trata de partículas del orden de los nanómetros, tal como lo indican Spadavecchia & Gonzalez (2007) y es por ello que formarían aglomerados difíciles de dispersar incluso con ultrasonido, lo que sugiere que la técnica aplicada no es adecuada para determinar el tamaño real de partículas de la HA1, ya que probablemente éste se encuentre fuera de los intervalos de medida del equipo.

Por otro lado, al comparar la granulometría con las micrografías de la HA2 y la HA3, se pueden observar partículas bien definidas y con tamaños coincidentes entre las dos técnicas, además de que el intervalo de distribución granulométrica, para ambas muestras es menor que el de la HA1, y en el caso de la HA3 los valores obtenidos coinciden en gran medida con los aportados por el proveedor, quien reporta que el 70% del material es inferior a los 200 µm. En el caso de la HA2 el proveedor no reporta esta característica.

Superficie específica

En la Tabla 2, se presentan los valores de superficie específica para las tres muestras caracterizadas.

Tabla 2. Valores de superficie específica para las muestras HA1, HA2, HA3, determinados por el método de adsorción/desorción de N₂

Muestra	Superficie específica (m ² /g)
HA1	83,0 ± 0,6
HA2	5,4 ± 0,1
HA3	3,4 ± 0,1

Estos resultados muestran que existe una considerable diferencia entre la superficie específica de la HA1 en comparación con la HA2 y la HA3. La correlación de estos valores con los obtenidos para la densidad sugiere que la HA1 debería tener partículas con tamaños mucho menores a los de las muestras HA2 y HA3, lo que también se evidencia en las micrografías presentadas en la Figura 1, además, estas partículas pueden tener intersticios entre sus aglomerados, lo cual incrementaría el fenómeno de adsorción/desorción de N₂, contribuyendo a la determinación de su alta superficie específica. Este resultado corrobora lo expuesto sobre la densidad y granulometría de la HA sintetizada.

Las muestras comerciales HA2 y HA3 presentan superficies específicas bastante próximas, lo cual es congruente con el tamaño de partículas y la densidad de ambas muestras. Es de destacar que durante sus procesos de síntesis la HA2 y la HA3 fueron sometidas a altas temperaturas, lo que no es

el caso de la HA1, hecho que pudo producir características tan diferentes respecto a ésta.

Análisis químico

En la Tabla 3 se presentan los resultados de los análisis químicos por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) de las tres muestras de hidroxiapatita estudiadas, la relación molar Ca/P calculada, y la pérdida al fuego de cada una determinada por gravimetría.

Tabla 3. Análisis químico de las muestras HA1, HA2 y HA3, relación molar Ca/P calculada y pérdida al fuego

Muestra	%Ca	%P	Relación	
			Molar Ca/P	P.F.
HA1	36,62	16,92	1,67	7,39
HA2	38,04	17,58	1,67	3,19
HA3	39,81	18,59	1,66	0,68

Como se puede observar, el análisis químico revela que, la relación molar Ca/P de 1,67 obtenida para las tres muestras corresponden a hidroxiapatita estequiométrica y es característica de las HA empleadas en biomedicina (Willmann, 1996); aun cuando la hidroxiapatita natural es deficiente en calcio y por tanto no estequiométrica (De Aza *et al.* 2005).

Estos resultados permiten verificar que, los valores de pH, concentración y velocidad de adición de reaccionantes, orden de adición, tiempo de digestión del precipitado y temperatura de reacción, utilizados en la síntesis de la HA1, permiten obtener una HA estequiométrica (Villani, 2009).

Si se observa los valores de pérdida al fuego, el valor obtenido para la HA1 es mayor que los obtenidos para la HA2 y HA3, teniendo esta última una pérdida al fuego muy pequeña. La pérdida de masa y su posible naturaleza se complementan con el análisis termogravimétrico (ATG) de las tres muestras de HA.

Espectrometría de absorción en el infrarrojo (FTIR)

En la Figura 2 se presentan los espectros FTIR de las muestras HA1, HA2, HA3.

Los espectros que se presentan en la Figura 2, son típicos de hidroxiapatita, por la presencia de sus bandas características: una banda estrecha y corta a 3566 cm⁻¹ atribuible al estiramiento (stretching) del enlace O-H en grupos hidroxilo; tres bandas en la región entre 1000 cm⁻¹ y 1100 cm⁻¹, atribuible al estiramiento (stretching) del enlace

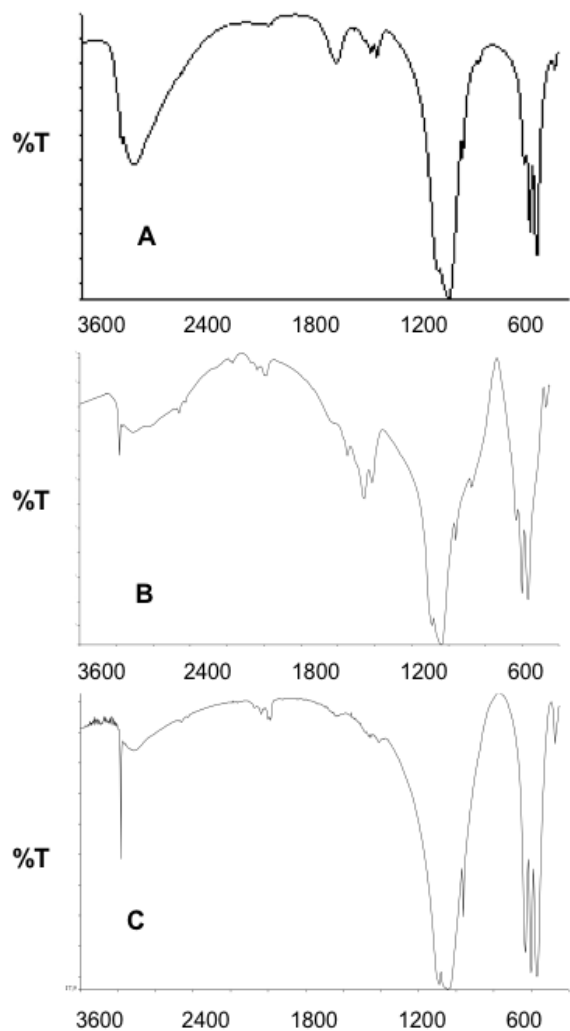


Figura 2. Espectros FTIR de las muestras: A. HA1, B. HA2, C. HA3

P-O en grupos fosfato; 3 bandas en la región entre 500 cm^{-1} y 570 cm^{-1} debidas a la flexión (bending) del enlace P-O en grupos fosfato; bandas de vibración combinadas (overtone) poco intensas, del estiramiento del enlace O-H a 2924 cm^{-1} y 2845 cm^{-1} y varias bandas poco intensas alrededor de 2070 cm^{-1} , debidas a vibraciones combinadas (overtone) del enlace P-O en grupos fosfato (Baddiel & Berry, 1996).

Tal como lo plantea Koutsopoulos (2002), el espectro de una hidroxiapatita sintética típica, puede presentar, además de las bandas anteriormente indicadas, bandas en (870, 1415, 1460, 1550) cm^{-1} si la muestra contiene grupos CO_3^{2-} , y en algunos casos puede presentar dos bandas, una ancha a 3434 cm^{-1} y otra a 1639 cm^{-1} si hay H_2O adsorbida sobre la HA. Se observa entonces que la HA1 presenta agua adsorbida (banda ancha y muy intensa) y grupos carbonato, mientras que en la HA2 se evidencia la presencia de grupos carbonato y con poca intensidad la presencia de agua.

Considerando los métodos de síntesis de las HA estudiadas, es posible hallar agua adsorbida y grupos carbonato en la estructura de la HA1, ya que su obtención fue en fase acuosa y a temperatura ambiente, lo cual se ve favorecido por el tamaño de sus partículas y también explicaría su elevada pérdida al fuego. Aun cuando la muestra fue secada a 105°C, es probable que quedaran moléculas de agua adsorbidas por fisisorción o quimisorción; además, durante la síntesis en fase acuosa, el CO_2 atmosférico al ser adsorbido por la solución alcalina y transformado en CO_3^{2-} , pondría en contacto los iones en solución con el precipitado formado, lo que facilitaría su adsorción sobre este sólido con alta superficie específica. La presencia de iones CO_3^{2-} se evidencia en el espectro FTIR de la HA1, y la describen Martins *et al.* (2008), y también ha sido indicada por Markovic *et al.* (2004), quienes han señalado que los iones carbonato son una impureza común en la hidroxiapatita sintética.

En el caso de la HA2 se observa con poca intensidad en el espectro FTIR la existencia de moléculas de agua adsorbidas, sin embargo se observa claramente la presencia de grupos CO_3^{2-} . Esto último puede deberse a la utilización de esqueleto mineral de coral marino como materia prima para su síntesis, el cual aporta CaCO_3 al producto, pudiendo algunos de estos grupos carbonato quedar adsorbidos o formar parte de la estructura.

Como lo explican Barinov *et al.* (2006), los iones CO_3^{2-} pueden sustituir competitivamente 2 sitios de la estructura de la apatita, la posición del OH^- o la del PO_4^{3-} , resultando las denominadas apatita carbonatada tipo A o tipo B respectivamente. Los dos tipos de sustitución pueden ocurrir simultáneamente, produciendo una mezcla de sustitución denominada tipo AB. El mineral del hueso humano difiere en composición de la HA estequiométrica en que es una apatita que contiene carbonato entre 2 y 8% en peso dependiendo de la edad del individuo; en este material, la sustitución siempre es del tipo AB, predominando la sustitución tipo B sobre la A.

Aparentemente, debido al tipo de síntesis de la HA1 y la HA2, la HA1 sólo tendría iones CO_3^{2-} adsorbidos, sin sustituir otros iones en su estructura, mientras que la HA2 presentaría además de iones CO_3^{2-} adsorbidos, iones OH^- y/o iones PO_4^{3-} parcialmente sustituidos por iones CO_3^{2-} , tal como lo describen Martins *et al.* (2008), quienes indican que la HA obtenida empleando como precursores el esqueleto mineral de coral Porites está parcialmente sustituida con CO_3^{2-} en las posiciones del PO_4^{3-} y del OH^- ; estos autores no especifican sobre el tipo de sustitución que predominaría en el material así obtenido.

Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 3 corresponde a los difractogramas obtenidos por DRX de la HA sintetizada y de los dos productos comerciales.

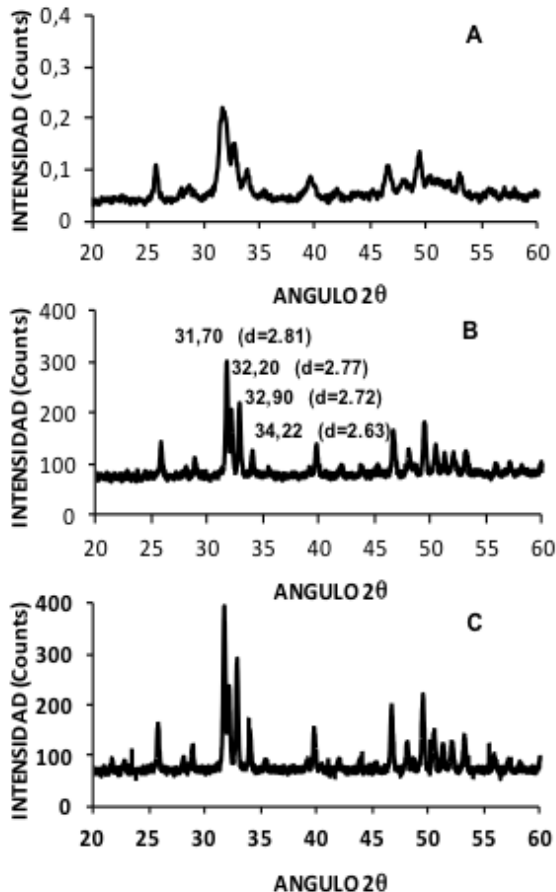


Figura 3. Difractogramas de las muestras: A. HA1, B. HA2, C. HA3

Se puede observar que el pico principal y con la mayor intensidad de la HA se encuentra a $2\theta = 31,70^\circ$, correspondiente al plano (211), acompañado por tres picos cercanos; el de $2\theta = 32,20^\circ$, correspondiente al plano (112), de menor intensidad del anterior; el de $2\theta = 32,90^\circ$, correspondiente al plano (300) de casi igual intensidad al anterior y un pico a $2\theta = 34,22^\circ$, más pequeño de los tres anteriores, correspondiente al plano (202). Esta serie de cuatro picos, con sus intensidades relativas, son característicos de la hidroxiapatita al igual que los picos de menor intensidad que también están presentes (según ficha técnica ICCD-JCDPS # 9-0432).

De acuerdo a Markovic *et al.* (2004), la teoría de la difracción predice que los picos en los difractogramas de una sustancia patrón en polvo serán muy agudos

para materiales cristalinos constituidos por cristalitas suficientemente largos y libres de deformaciones, siendo el ancho de los picos inversamente proporcional al tamaño y la perfección de la red cristalina. El término “cristalinidad” se usa comúnmente para representar el tamaño del cristallito y la perfección del retículo.

Al comparar los tres difractogramas se puede observar que la HA sintetizada (HA1) presenta picos anchos, poco definidos y bajas intensidades, mientras que los productos comerciales (HA2 y HA3) presentan picos estrechos, agudos y altas intensidades. Estas diferencias sugieren que con la síntesis por precipitación en fase acuosa a temperatura ambiente (HA1) se obtiene un material con baja cristalinidad, a diferencia de los sintetizados por el método hidrotérmico (HA2) y por atomización a alta temperatura (HA3); sin embargo, en este punto, se debe destacar que las tres HA presentan la misma estructura cristalina, dado que poseen los mismos planos cristalográficos, aunque el pequeño tamaño de partículas de la HA1 en comparación con los productos comerciales, produce mayor dispersión de energía difractada, lo cual se traduce en ensanchamiento de los picos de su difractograma. En el caso de las muestras HA2 y HA3, la síntesis de estos materiales procede a alta temperatura, por lo que se obtienen productos de mayor tamaño de partículas y difractograma con picos más agudos, lo cual indica una alta cristalinidad. En consecuencia, probablemente, con un tratamiento térmico posterior a la síntesis de la HA1 se incidiría sobre el tamaño de partículas del material y se lograría aumentar su cristalinidad y densidad, de manera que se alcancen valores próximos a los de las otras HA estudiadas, lo que posiblemente produciría una respuesta similar del implante.

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Las micrografías de las muestras HA1, HA2 y HA3 se presentan en la Figura 4.

En estas se puede apreciar una evidente diferencia en el tamaño de partículas de la HA1 en comparación con la HA2 y la HA3, corroborando lo comentado en puntos anteriores.

La HA1 presenta una morfología de partículas alargadas y aciculares de diferentes tamaños, siendo todas de dimensiones nanométricas. La HA2 presenta granos de geometría de formas diversas, fundamentalmente equiaxiales; mientras que la morfología que se puede apreciar en la HA3 es de partículas uniformes en su tamaño y de formas redondeadas y alargadas.

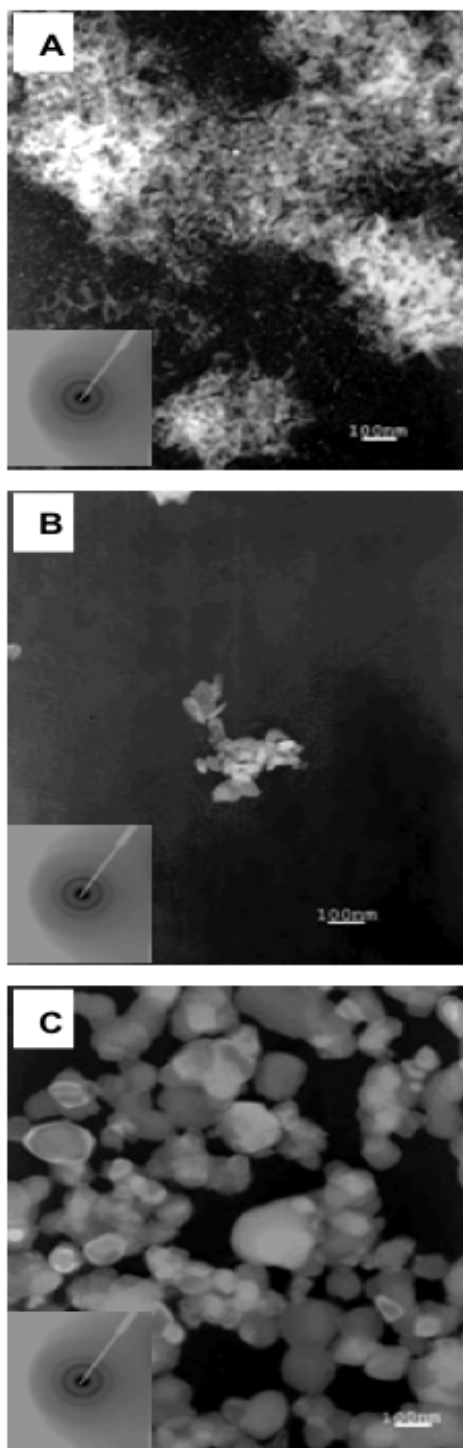


Figura 4. Micrografías de las muestras: A. HA1, B. HA2 y C. HA3

Con la microscopía electrónica de transmisión se corrobora el tamaño manométrico de la HA1, por lo que si se requiere modificar su morfología, tamaño de partícula o cristalinidad, dicha muestra debe ser sometida a tratamiento térmico posterior a su síntesis.

Análisis termogravimétrico (ATG)

En la Figura 5 se presentan los termogramas correspondientes a las muestras estudiadas, en un intervalo de temperaturas entre 25°C y 1000°C. En esta figura se observa que la pérdida de masa total fue de 7,81% para la HA1, 3,07% para la HA2 y 0,30% para la HA3.

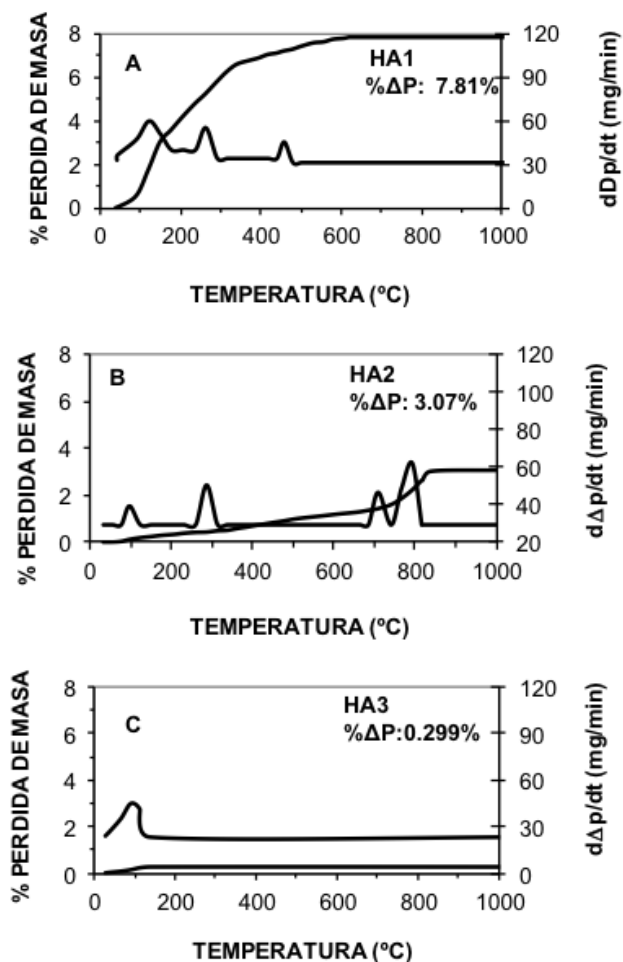


Figura 5. Termogramas de las muestras: A. HA1, B. HA2, C. HA3

Estas pérdidas de masa pueden ser analizadas considerando los trabajos de Markovic *et al.* (2004), quienes realizaron estudios del comportamiento térmico de la HA, observando que los cambios de masa de este material podrían corresponder:

- a.- entre 100°C y 250°C a la salida de agua adsorbida físicamente, la cual formaría una primera capa sobre la superficie de las partículas o bien puede ser debido a la salida de una porción del agua adsorbida químicamente sobre dicha superficie;
- b.- entre 250°C y 360°C a la pérdida de la capa de agua adsorbida químicamente; y

c.- entre 360°C y 850°C a la pérdida de una fracción de masa por reacciones de $\text{HPO}_4^{2-} / \text{P}_2\text{O}_7^{4-} / \text{HA} / \beta\text{-TCP}$ o por descomposición de CO_3^{2-} o por la pérdida de una capa de agua que está más fuertemente unida a las partículas que la capa de agua adsorbida químicamente o bien agua ocluida o estructural.

Según estas consideraciones, la pérdida de masa de 3,6% que ocurre en la HA1 entre la temperatura ambiente y 180°C correspondería a la salida de agua adsorbida por fisiorción, mientras que la pérdida de 2,2% entre 180°C y 350°C se puede atribuir a la adsorbida por quimisorción; seguidamente se evidencia una tercera pérdida de masa de 1,4% alrededor de los 450°C, ésta parecería estar asociada con la salida de carbonato, el cual podría estar adsorbido al igual que las moléculas de agua y cuya presencia se observan en el espectro FTIR de esta muestra; y es notoria la coincidencia entre la pérdida de masa total de 7,81% registrada con esta técnica y la determinada por gravimetría.

En el termograma correspondiente a la HA2 se observan una pérdida de masa relativamente continua entre 80°C y 825°C aproximadamente, haciéndose muy pronunciada a esta última temperatura. Así iniciando a una temperatura de 100°C, ocurre la salida de agua de fisiorción y cierta cantidad de agua de quimisorción cerca de 380°C, la cual es de 0,6% aproximadamente. Esta muestra evidencia, además, dos pérdidas de masa mayores de 1,1% y 1,4% entre 700°C y 800°C, respectivamente, que se inician a 680°C, las cuales se podrían atribuir a la descomposición del carbonato, estos iones carbonato podrían estar más fuertemente ligados a la estructura de la HA2 que en el caso de la HA1, tal vez sustituyendo iones PO_4^{3-} o iones OH^- , por lo que saldrían a mayor temperatura. Al correlacionar estos resultados con el espectro FTIR de la HA2, se podría corroborar la presencia de agua adsorbida, la cual se observa con mayor claridad en el termograma de esta muestra.

En el termograma de la HA3 sólo se puede observar una pérdida de masa del 0,3% a 100°C, la cual se puede atribuir a la salida de una muy pequeña cantidad de agua de fisiorción. Siendo la HA3 sintetizada por atomización de alta temperatura sin porosidad, por lo que es posible, tal como ha sido evidenciado en los espectros FTIR, que su estructura no posea mayores cantidades de agua adsorbida ni carbonato sobre su superficie ni estructural, lo que sugiere que se trata de una HA pura de superficie poco activa, por lo que no hay variaciones importantes en su termograma.

CONCLUSIONES

La hidroxiapatita sintetizada por precipitación en fase

acuosa, siendo una HA estequiométrica, presentó baja densidad en comparación con el valor referencial, partículas de dimensiones nanométricas, alta superficie específica, presencia de agua e iones carbonato adsorbidos y baja cristalinidad, siendo difícil determinar su morfología por microscopía electrónica de barrido.

En la caracterización y comparación de la hidroxiapatita sintetizada (HA1) con los productos comerciales (HA2 y HA3), se determinó que estos últimos poseían densidades comparables con el valor teórico, tamaño de partículas micrométrico, menor superficie específica que la HA1, presencia de iones carbonato (sólo en la estructura de la HA2), alta cristalinidad, porosidad y rugosidad superficial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero del FONACIT a través del Proyecto 2005000173.

REFERENCIAS

- BADDIEL, C. & BERRY, E. (1996). Spectra structure correlations in hydroxy and fluoroapatite. *Spectrochimica Acta*. 22: 1407-1416.
- BARINOV, S., RAU, J., NUNZIANTE, S., DURISIN, J., FADEERA, I., FERRO, D., MEDVECKY, L., TRIONFETTI, G. (2006). Carbonate release from carbonated hydroxyapatite in the wide temperature range. *Journal of Material Science: Materials in Medicine*. 17: 597-604.
- CHOW, L., SUN, L., HOCKEY, B. (2004). Properties of nanostructured hydroxyapatite prepared by spray drying technique. *Journal of the National Institute of Standards and Technology*. 19 (6): 543-551.
- DE AZA, P., DE AZA, A., DE AZA, S. (2005). Crystalline bioceramic materials. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 44 (3):135-145.
- FARZADI, A., SOLATI-HASHJIN, M., BAKHSHI F., AMINIAN, A. (2011). Synthesis and characterization of hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate nanocomposites using microwave irradiation. *Ceramic International* 37:65-71.
- KOUTSOPOULOS S. (2002). Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. *Journal of Biomedical Materials Research*. 62 (4): 600-612.

- LONDOÑO, M. E., ECHAVARRÍA, A., DE LA CALLE, F. (2006). Características cristalográficas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. (5): 109-118.
- MARÍN, N., ESCOBAR, D., OSSA, C., ECHAVARRÍA, A. (2008). Síntesis y caracterización de hidroxiapatita microporosa, comparación con un producto comercial. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. (43): 67-76.
- MARKOVIC, M., FOWLER, B., TUNG, M. (2004). Preparation and Comprehensive Characterization of Calcium Hydroxyapatite Reference Material. *Journal of Research of the National Institute of Standard and Technology*. 109: 553-568.
- MARTINS, M., GARCÍA, R., DERENZO, S., GIULIETTI, M., RODRÍGUEZ, C. (2008). Técnicas de obtención de Hidroxiapatita y otros fosfatos de calcio. Recuperado: 28 de marzo de 2008, de http://www.fq.uh.cu/dpto/qi/estadosolido/QES/laboratorios/web_labques_ha/documents
- ORGAZ, F., RINCÓN, J., CAPEL, F. (1987). Materiales biocerámicos y biovidrios. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 26 (1): 13-19.
- SANTOS, M., OLIVEIRA, M., SOUZA, L., SAUDER, H., VASCONCELOS W. (2004). Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. *Materials Research*. 7 (4): 625-630.
- SPADAVECCHIA, U. & GONZÁLEZ, G. (2007). Obtención de hidroxiapatita nanométrica para aplicaciones médicas. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la UCV*. 22 (4): 37-44.
- VILLANI, A. (2009). Estudio comparativo de hidroxiapatitas para uso biomédico, sintetizadas por procesos diferentes. Trabajo de Ascenso, Instituto Universitario de Tecnología Dr. Federico Rivero Palacio, Caracas, Venezuela.
- VILLORA, J. M., CALLEJAS, P., BARBA, M. F. (2002). Métodos de síntesis y comportamiento térmico del hidroxiapatito. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 41 (5): 443-450.
- WILLMANN, G. (1996). Medical grade hydroxyapatite: state of the art. *British Ceramic Transactions*. 95 (5): 212-216.