

TTVC como método para la preparación de hidroxiapatita con diferentes áreas superficiales

EDUARDO PEÓN AVÉS¹, JULIO CÉSAR LLÓPIZ YURELL², GASTÓN FUENTES ESTÉVEZ¹
ANIBAL VILLANUEVA ALVAREZ³, JUAN CARLOS GALVÁN SIERRA³, EDUARDO RUIZ HITZKY³

¹Departamento de Cerámicas y Composites, Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana

²Departamento de Materias Primas, Instituto de Materiales Y Reactivos, Universidad de La Habana

³Depto. Materiales Porosos y Compuestos de Intercalación, Inst. Ciencia de Materiales de Madrid

Resumen

La imposibilidad de controlar el área superficial específica en cerámicas sintéticas de hidroxiapatita ha limitado su aplicación dentro del campo de los materiales para implantes óseos. El presente trabajo presenta resultados que demuestran la eficacia de una variante de la novedosa técnica de Análisis Térmico a Velocidad Controlada (ATVC), en la formación de polvos de hidroxiapatita sintética a bajas temperaturas, técnica desarrollada por J. Rouquerol para la preparación de materiales cerámicos con características texturales controladas. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en un dispositivo conectado a ordenador personal con programa de cómputo capaz de controlar la temperatura y presión del sistema, manteniendo la velocidad de descomposición constante. Se reportan los resultados al preparar polvos a 300, 400 y 850 °C bajo presión controlada, a partir de hidroxiapatita sintética con relación molar Ca/P igual a 1.64, lo que fue comprobado por espectroscopía IR y Difracción de Rayos-X. Se observó en estos análisis que la fase formada corresponde a la hidroxiapatita pura cristalina, incluso a 300°C de temperatura máxima del experimento. Al analizar las isotermas de adsorción de nitrógeno, se obtuvieron superficies específicas (BET) entre 17 y 66 m²/g, con tamaño de poros en el rango de 50-300 Å en todos los casos.

Summary

The impossibility to control the specific surface area in the hydroxyapatite synthetic ceramics has limited their application inside the field of the bone implant materials. In this work, show results that demonstrate the effectiveness of a variant from the novel technique of Controlled Rate Thermal Analysis, developed by J. Rouquerol for the preparation of ceramic materials with controlled textural characteristic, in the formation of ceramic powders of synthetic hydroxyapatite to low temperatures. The thermal treatments of the hydroxyapatite were carried out in a device that is connected to a computer with software able to control the system temperature and pressure, maintaining the speed of constant decomposition. The results when preparing ceramic powders of hydroxyapatite to 300, 400 and 850 °C to low controlled pressure, starting from synthetic hydroxyapatite with a molar relationship Ca/P equal to 1.64, it was checked by IR spectroscopy and X-Ray Diffraction. Being observed in these analyses that the formed phase corresponds to the crystalline pure hydroxyapatite, even at 300 °C of maximum temperature of the experiment. When analyzing the adsorption isotherms of nitrogen, values of specific surface (BET) were obtained between 17 and 66 m²/g, with pores size at the range of 50 to 300 Å in both cases.

Keywords: hydroxyapatite, hydroxyapatite formation, control rate thermal treatment, specific surface, pore size.

Correspondencia:

Eduardo Peón Avés

Depto. Cerámicas y Composites,

Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana, Cuba

Fax: (537) 33 5863

e-mail: epeon@biomat.uh.cu

Introducción

Es conocida la diversidad de materiales que hoy se emplean como sustitutos del hueso. Entre estos materiales la hidroxiapatita (HA) sintética ha merecido una especial atención por su excelente biocompatibilidad, al ser un componente del hueso natural. La HA comercial más empleada en aplicaciones clínicas e investigaciones es en forma granular y sólida, con una porosidad de 100 μm , siendo esta la adecuada para provocar el crecimiento óseo, en su aplicación directa como sustituto del hueso¹⁻⁴. En los últimos años se han reportado varios métodos para la obtención de HA con características texturales controladas y su aplicación como relleno en formulaciones de sistemas utilizados en la cirugía ortopédica, sin embargo, lograr uniformidad del tamaño de poro hasta el momento es un problema⁵⁻⁹.

Por otra parte, el tratamiento térmico de un material sigue siendo un serio inconveniente, por las dificultades experimentales que plantea, centrados en la generalidad de los casos, en el control efectivo de los gradientes de presión y temperatura que se originan en las diferentes partes de la muestra^{9,10}.

El método para el análisis térmico desarrollado por Rouquerol¹⁰⁻¹⁴, conocido como "Control Rate Thermal Analysis" (CRTA), ha sido probado con fines preparativos de sólidos en su control textural (Control Rate Thermal Treatment, CRTT)^{12,13}. Este método es muy útil para el caso de termólisis complejas que suelen transcurrir a través de reacciones paralelas o consecutivas superpuestas. El tratamiento térmico a velocidad controlada puede permitirnos obtener la formación de una porosidad homogénea a la vez que un estado de superficie homogéneo en su composición química y en su distribución de poros.

El propósito de este estudio es aplicar la técnica de Tratamiento Térmico a Velocidad Controlada (TTVC) para producir polvos de HA sintética con una superficie específica determinada así como un tamaño y distribución de poros homogéneo, adecuados para ser utilizados para implantes óseos y otras aplicaciones dentro de la cirugía ortopédica. Por ejemplo cuando la HA es utilizada como relleno en composites, utilizados como cementos óseos, el área superficial específica debe ser pequeña, aunque no se ha establecido la adecuada, ya que de ser muy grande aparecen centros de microfractura haciéndose frágil el material; por otra parte a menor área superficial puede introducirse mayor cantidad de relleno, elevándose las propiedades mecánicas

del composite. Teniendo en cuenta los resultados de Análisis Termogravimétrico, se ensayaron varias presiones y temperaturas de control en la preparación de polvos cerámicos.

Materiales y métodos

Preparación de la hidroxiapatita

La HA utilizada en este estudio fue preparada utilizando el método tradicional de reacción de neutralización entre el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el H_3PO_4 en un reactor con agitación constante a 90 °C. Los reactivos utilizados fueron de calidad analítica (Merck) y sin previa purificación.

Caracterización de los polvos de hidroxiapatita

La relación Ca/P fue calculada a partir del contenido de Ca (%), determinado por espectroscopia de absorción en equipo Philips Pye Unicam SP9 a una longitud de onda igual a 422,7 nm y el de P obtenido por espectrometría de emisión en equipo Perkin Elmer Plasma 40 a una longitud de onda igual a 213,6 nm. Por otra parte los polvos fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja (IR) en equipo PHILIPS FTIR PU 9800, mediante el método de pastillas de KBr y Difracción de Rayos-X (DRX), en equipo Philips Pye Unicam PW1710, por el método de polvos. El Análisis Termogravimétrico (ATG), se realizó en equipo de la firma SHIMATZU a una velocidad de 10 °C/min, hasta 1 200 °C y 30 mg de muestra. La superficie específica (BET) y la porosidad del material, se determinaron en un equipo Coulter, modelo Omnisorp TM 100 a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K.

Preparación de la hidroxiapatita por tratamiento térmico a velocidad controlada

Para el tratamiento térmico a velocidad controlada, se colocaron muestras de 1 g en un portamuestras de cuarzo, colocado en horno tubular de control programable de temperatura Eurotherm con un error de ± 1 °C y conectado a sistema de vacío, antes del cual, se encontraba un diafragma con una abertura de 0,1 mm. Todos los controles fueron conectados a un ordenador personal, el cual permitió regular la temperatura y medir la presión generada.

Resultados y discusión

Los análisis químicos de Ca y P de los polvos preparados arrojaron una relación Ca/P de 1.64,

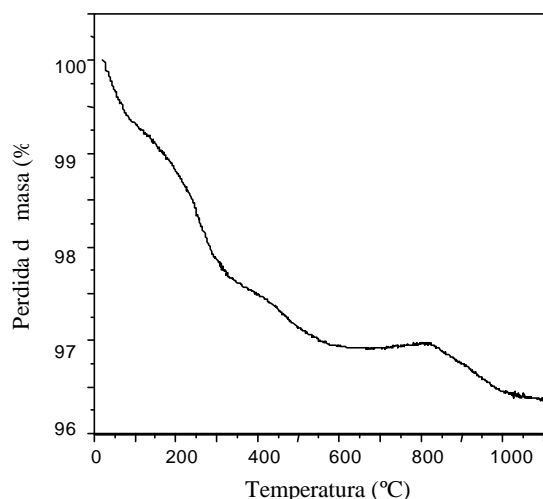


Figura 1. ATG de la HA sin tratamiento térmico.

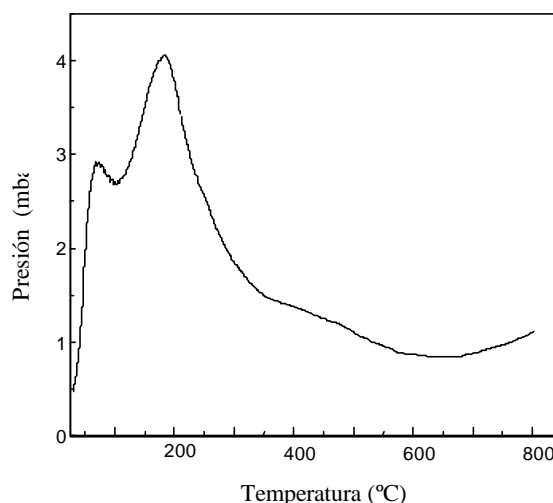


Figura 2. CRTA típico de una muestra de HA.

adecuada para mantener el retículo apatítico, después del tratamiento térmico.

En la literatura consultada no se encuentran reportes en el empleo de tratamientos térmicos a velocidad controlada para la HA, tampoco el uso de la técnica de TTVC con estos fines. Por ello y con el fin de determinar las temperaturas características en la descomposición de la HA, se realizó el ATG, cuyos resultados se muestran en la Figura 1. El ATG mostró las diferentes etapas en la termólisis de la HA: deshidratación (Primera Etapa) e inicio de la deshidratación + recristalización (Segunda Etapa), procesos estos estudiados por otros autores¹⁵⁻¹⁸. Estas etapas fueron corroboradas por ATVC (Figura 2), definiendo con mayor claridad las temperaturas características en la que ocurre cada etapa. A partir de estos experimentos se seleccionaron las temperaturas de control de presión y finales para los TTVC, los que se muestran en la Tabla 1.

Las muestra obtenida por tratamiento convencional y a partir de los tratamientos por TTVC, al ser caracterizadas por IR y DRX demostraron ser fases puras de HA.

En la Figura 3 se muestra los espectros IR típicos de la HA sin tratamiento térmico, tratamiento térmico convencional (HA-TTC) y después de los TTVC (HA-1 to HA-5), donde se observan las bandas características reportadas para este tipo de ma-

terial¹⁵, correspondientes a las vibraciones fundamentales 3571.46 y 631.73 cm^{-1} del OH^- y ν_3 1092.75 y 1045.49 cm^{-1} , ν_1 963.51 cm^{-1} , ν_4 602.80 y 568.08 cm^{-1} del PO_4^{3-} .

Como puede observarse en todos los espectros IR (Figura 3), las bandas son muy similares, solo se observa en la HA-verde y HA-TTC la banda ancha correspondiente a la vibración del OH^- del H_2O (3442.22 cm^{-1}). Es significativo destacar que todas las bandas se hacen más estrechas y simétricas para la HA-4 y HA-5, lo que indica un aumento en la cristalinidad del material de acuerdo a lo estudiado por otros autores¹⁵.

Tabla 1. Condiciones experimentales para los TTVC.

Muestra	V_c [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]	T_{cp} [$^{\circ}\text{C}$]	p_c [mbar]
HA-1	2	100	2.65
HA-2	2	100	0.50
HA-3	2	50	0.50
HA-4	2	300	1.00
HA-5	2	300	0.33

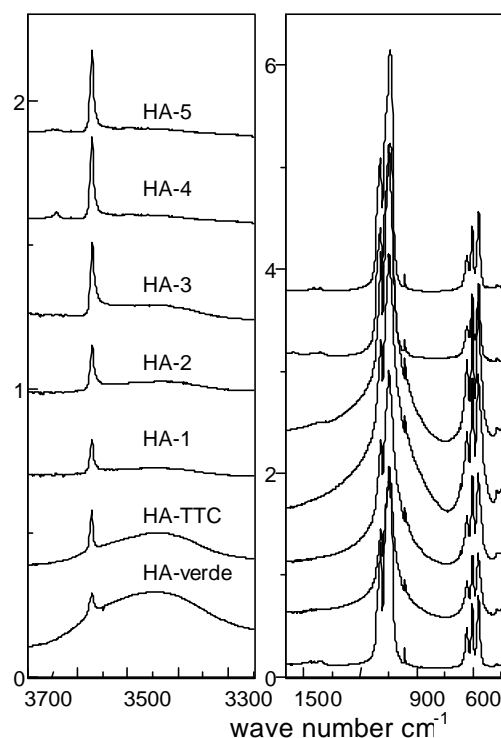


Figura 3. Espectro IR de la HA verde y después de los TTVC.

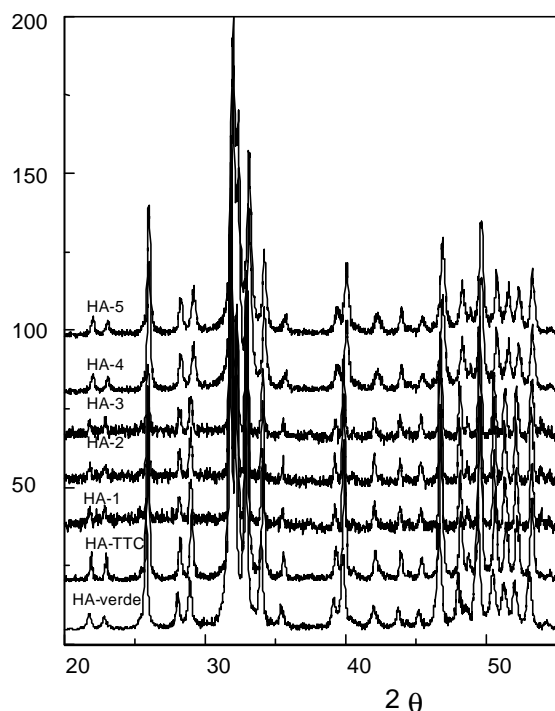


Figura 4. Patrón de DRX HA verde y después de los TTVC.

La Figura 4 muestra los difractogramas obtenidos donde aparecen las líneas características para este material. En todos los casos las líneas aparecidas en todos difractogramas se corresponden con lo reportado por la carta No. 9-0432, calcium phosphate hydroxyde (hydroxyapatite) de la ASTM.

Los resultados para las mediciones BET, se describen en la Tabla 2. En ella se aprecia la gama de áreas superficiales específicas después de los CRTT. Se observa entre las muestras HA-1 y HA-2 la notable dependencia del área superficial con la presión a iguales temperaturas de control, elevándose casi al doble al disminuir la presión de control. Es significativo destacar que ambas muestras a pesar de haber sido tratadas a 100°C de temperatura de control de la presión, se obtuvo una fase pura de hidroxiapatita.

Tabla 2. Resultados en las determinaciones BET para la HA después de diferentes TTVC.

Muestra	S_{BET} [m ² /g]
HA-CTT	14.0
HA-1	34.9
HA-2	66.7
HA-3	32.0
HA-4	17.2
HA-5	26.0

El área superficial de la muestra HA-3 fue muy similar a la HA-1, donde se varió la temperatura de control de la presión, manteniendo la misma presión de control. En las muestras HA-4 y HA-5 hay una significativa disminución del área superficial al aumentar la temperatura de control de la presión del proceso y al igual que para las muestras HA-1 y HA-2 se observa un aumento del área al disminuir la presión de control.

Todo lo anterior sugiere que para lograr una fase cristalina pura de hidroxiapatita con un área específica por método de TTVC, la presión de control del proceso es el parámetro fundamental, lográndose obtener fases puras incluso a bajas temperaturas.

Conclusiones

En el presente trabajo se demostró la eficacia y utilidad en el empleo de la novedosa técnica de TTVC para la preparación de polvos cerámicos de HA con diferentes área superficial específica, lo que hace atractiva esta técnica para la obtención de polvos de hidroxiapatita sintética con fines médicos. La pureza de la fase de las muestras obtenidas por TTVC se comprobó por espectroscopía IR y Difracción de Rayos-x. Fueron ensayadas varias temperaturas de control de presión y presiones de consigna, observándose la dependencia del área superficial específica con estos parámetros, lográndose obtener áreas superficiales desde 17.2 hasta 66.7 m²/g. Se logró obtener hidroxiapatita pura a 100°C de temperatura de control de la presión.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el soporte financiero de la AECI-ICI con cargo al proyecto del Fondo de Expertos "Desarrollo de cerámicas de fosfato de calcio para uso médico".

Bibliografía

- Klawitter JJ y Hulbert SF.** J. Biomed. Mater. Res. Symp. 1971, 2, 161.
- P. S. Egli, W. Müller, R.K. Schenk,** Clin Orthop. Rel. Res., 1988, 232, 127.
- Liu DM.** Influence of porosity and pore-size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic. Ceramics International. 1997; 23: 135-139.
- Hing KA, Best SM, Tanner KE, Bonfield W y Revell PA.** Biomechanical assessment of bone ingrowth in porous hydroxyapatite. Journal of Materials Science-Materials in Medicine. 1997; 8: 731-736.

5. **R. A. White, J. N. Weber, E. W. White**, Science, 1972, 176, 922.
6. **E. W. White, E. C. Shors**, Deut Clin. North Am., 1986, 30, 49.
7. **Valerie P.** Production of bioceramic surfaces with controlled porosity. The International Journal of Prosthodontics. 1991; 4: 58-61.
8. **Liu DM.** Fabrication of hydroxyapatite ceramic with controlled porosity. Journal of Materials Science-Materials in Medicine. 1997; 8: 227-232.
9. **Rouquerol J.** The Controlled rate thermal analysis. Journal Thermal Analysis. 1980; 18: 123-138.
10. **Rouquerol F, Rouquerol J y Imelik B, Haynes and P. Rossi-Dori Eds., Arrowsmith, Bristol (1987).**
11. **Rouquerol J.** A method of thermal analysis under low pressure and at constant decomposition rate. Bull. Soc. Chim. France. 1983, 31, 203-212.
12. **Criado JM, Ortega A, Rouquerol J y Rouquerol F.** Un nuevo método de análisis térmico: el análisis térmico a velocidad de transformación controlada I. Boletín Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 1986; 25: 407-414.
13. **Criado JM, Ortega A, Rouquerol J y Rouquerol F.** Un nuevo método de análisis térmico: el análisis térmico a velocidad de transformación controlada I. Boletín Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 1987; 26: 3-11.
14. **Rouquerol J.** Controlled transformation rate thermal analysis: the hidden face of thermal analysis. Thermochemica Acta. 1989; 1: 1-100.
15. **Ishikawa T, Wakamura M y Kondo S.,** Surface Characterization of calcium hydroxylapatite by fourier transform infrared spectroscopy. Langmuir. 1989; 5: 140-144.
16. **Pleshko N, Boskey A y Mendelsohn R.** Novel infrared spectroscopic method for the determination of crystallinity of hydroxyapatite minerals. Journal Biophysical. 1991; 60: 786-793.
17. **Toriyama M, Kawamura S, Ito Y y Naagae H.** Thermal change of calcium deficient apatite obtained by mechanochemical treatment. Journal Ceramic Society of Japan International Edition. 1989; 97: 545-551.
18. **Peón E,** Tesis en opción al grado de Maestro en Ciencias, Facultad de Química, Universidad de La Habana, 1998.