

# Tratamiento térmico a velocidad controlada como nuevo método para la preparación de hidroxiapatita sintética

Eduardo Peón Avés, Gastón Fuentes Estévez, Julio C. Llópiz Yurell,\* Anibal Villanueva Alvarez,\*\* Juan Carlos Galván Sierra\*\* y Eduardo Ruíz Hitzky.\*\*

Departamento de Cerámicas y Composites, Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana, Avenida Universidad s/n entre Calle G y Ronda, Vedado, Plaza de la Revolución, Código Postal 10400, Ciudad de La Habana, Cuba.

\*Departamento de Materias Primas, Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de La Habana, Cuba.

\*\*Departamento de Materiales Porosos y Compuestos de Intercalación, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, España.

Recibido: 5 de abril de 1999. Aceptado: 25 de septiembre de 1999.

Palabras clave: hidroxiapatita, formación de hidroxiapatita, tratamiento térmico a velocidad controlada, superficie específica, tamaño de poros.  
Key words: hydroxyapatite, hydroxyapatite formation, control rate thermal treatment, specific surface, pore size.

**RESUMEN.** El control de la morfología del poro en las cerámicas sintéticas de hidroxiapatita ha limitado su aplicación dentro del campo de los materiales para implantes óseos, más aun cuando se utiliza como relleno en cementos y otras formulaciones empleadas en la cirugía ortopédica. En el presente artículo se presentan resultados que demuestran la eficacia de una variante de la novedosa técnica de análisis térmico a velocidad controlada, desarrollada para la preparación de materiales cerámicos con características texturales controladas, en la formación de polvos cerámicos de hidroxiapatita sintética a bajas temperaturas. Los tratamientos térmicos de la hidroxiapatita se llevaron a cabo en un dispositivo conectado a un ordenador 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 cerámicos de hidroxiapatita a 300 y 365 °C bajo presión controlada, a partir de hidroxiapatita sintética deficiente en calcio con una relación molar Ca/P igual a 1,64; lo que fue comprobado por espectroscopia IR y Difracción de Rayos-X. Se observó en estos análisis que la fase formada corresponde a la hidroxiapatita pura, incluso a 300 °C (temperatura máxima del experimento). Al analizar las isotermas de adsorción de nitrógeno por BET, se obtuvieron superficies específicas entre 25 y 35 m<sup>2</sup>/g, con tamaño de poros en el intervalo de 5 a 30 nm en ambos casos. Se demostró que con la utilización de la técnica de tratamiento térmico a velocidad controlada, la temperatura no es el parámetro determinante para la formación de la fase apatítica pura.

**ABSTRACT.** The control of the pore morphology in the hydroxyapatite synthetic ceramics has limited their application inside the field of the bone implant materials, but even when it is used as a filler in cements and other formulations used in the orthopedic surgery. In this paper, the authors show results that demonstrate the effectiveness of a variant from the novel technique of controlled rate thermal analysis, developed for the preparation of ceramic materials with controlled textural characteristic, in the formation of ceramic powders of synthetic hydroxyapatite at 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 and 365 °C at low controlled pressure, starting from calcium deficient synthetic hydroxyapatite with a molar relationship Ca/P equal to 1.64 are reported; it was checked by IR spectroscopy and X-Ray Diffraction, being observed in these analyses that the formed phase corresponds to the pure hydroxyapatite, even at 300 °C of maximum temperature of the experiment. When analyzing the adsorption isotherms of nitrogen for BET, values of specific surface were obtained between 25 and 35 m<sup>2</sup>/g, with pores size at the range of 5-30 nm in both cases. It was demonstrated that with the use of the control rate thermal treatment technique, the temperature is not the decisive parameter for the formation of the apatitic pure phase.

## INTRODUCCION

Es conocida la diversidad de materiales que hoy se emplean como sustitutos del hueso. Entre ellos, hidroxiapatita (HA) sintética ha merecido una especial atención por su excelente biocompatibilidad, al ser un componente del hueso natural. La HA se comercializa en polvo, formas granulares y sólidas y estas, a su vez, como macroporosas (> 100 µm) y microporosas o densas (< 5 µm). Se ha demostrado que esta porosidad es la adecuada para provocar el crecimiento óseo, en su aplicación directa como sustituto del hueso.<sup>1-3</sup> En los últimos años, se han reportado varios métodos para la obtención de HA con características texturales controladas,<sup>4-7</sup> sin embargo, lograr uniformidad del tamaño de poro hasta el momento es un problema.

Por otra parte, el tratamiento térmico de un material sigue siendo un serio inconveniente, por las dificultades experimentales que plantea, relacionadas en la generalidad de los casos, con el control efectivo de los gradientes de presión y la temperatura que se originan en las diferentes partes de la muestra.<sup>8,9</sup>

El método para el análisis térmico desarrollado por Rouquerol,<sup>10-12</sup> conocido como *Análisis Térmico a Velocidad Controlada* ha sido probado con fines preparativos de sólidos en su control textural (tratamiento térmico a velocidad controlada).<sup>12</sup> 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 permitir 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 fue aplicar la técnica de tratamiento térmico a velocidad controlada para producir HA sintética con un tamaño y una distribución de poros homogéneos y adecuados para su utilización en implantes óseos. Teniendo en cuenta los resultados del análisis termogravimétrico, se ensayaron dos presiones y dos temperaturas de control en la preparación de polvos cerámicos.

**PARTE EXPERIMENTAL**

**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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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 = 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 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  $\text{N}_2$  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  $\pm 1$  °C y conectado a un 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 DISCUSION**

Los análisis químicos de Ca y P de los polvos preparados arrojaron una relación Ca/P de 1,64, la que resultó adecuada para mantener el retículo apatítico, después del tratamiento térmico.

Se obtuvo el espectro IR típico de los polvos preparados (Fig. 1), en el cual se observaron las bandas características reportadas para este tipo de material,<sup>13,14</sup> correspondientes a las vibraciones  $\nu_3$  572,42;  $\delta$  632,70 del  $\text{OH}^-$  y  $\nu_{\text{as}}$  1 092,75; 1043,74;  $\nu_s$  962,55;  $\delta$  603,76 del  $\text{PO}_4^{3-}$ . En el difractograma correspondiente (Fig. 2), se observaron las líneas características para este material según la ASTM.

Del análisis de los diferentes escalones obtenidos por análisis ter-

mogravimétrico (Fig. 3, izquierda), se escogieron las temperaturas para los tratamientos térmicos, que fueron corroborados por Análisis térmico a velocidad controlada (Fig. 3, derecha).

No se conocen reportes sobre el empleo de tratamientos térmicos a velocidad controlada para la HA. Por ello, se ensayaron dos temperaturas de control de presión y dos finales del proceso; que correspondieron a las etapas de la termólisis de la HA: deshidratación (primera etapa) e inicio de la deshidratación + recristalización (segunda etapa), procesos estos estudiados por otros autores<sup>15,16</sup> (Tabla 1).

Las muestras obtenidas en los tratamientos térmicos a velocidad controlada, al ser caracterizadas por IR y DRX (Figuras 4 y 5) demostraron ser fases puras de HA cristalina. Como puede observarse en el espectro IR (Fig. 4), aparecen bandas muy similares a las observadas en la figura 1, aunque las correspondientes al grupo  $\text{OH}^-$  ( $\nu_s = 3\ 571\text{-}3\ 573\ \text{cm}^{-1}$  y  $\nu_1 = 631\text{-}635\ \text{cm}^{-1}$ ) y al grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\nu_3 = 1\ 090, 1\ 045\ \text{cm}^{-1}$  y  $\nu_4 = 602, 571\ \text{cm}^{-1}$ ) se hacen más estrechas y simétricas, lo que implica un aumento de la

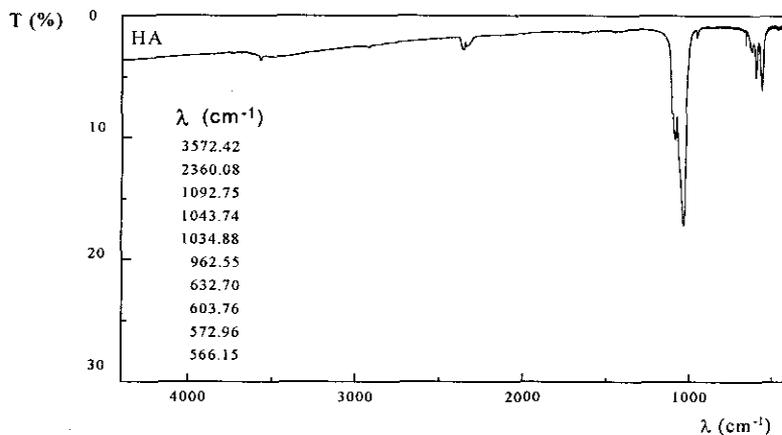


Fig. 1 IR típico de la HA precipitada.

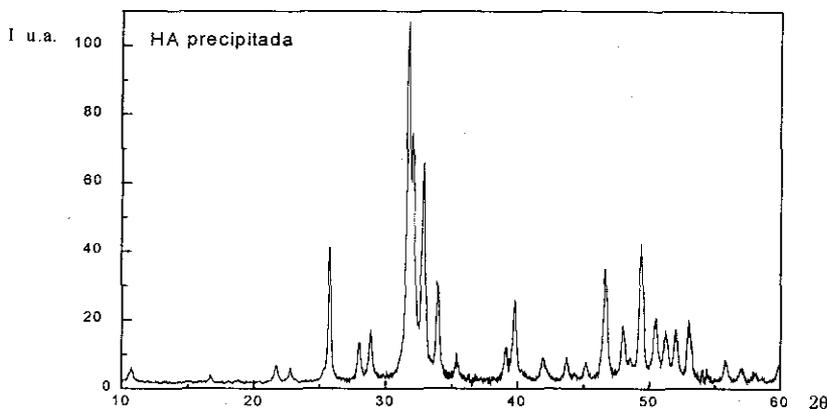


Fig. 2 Patrón de Difracción de Rayos-X de la HA precipitada.

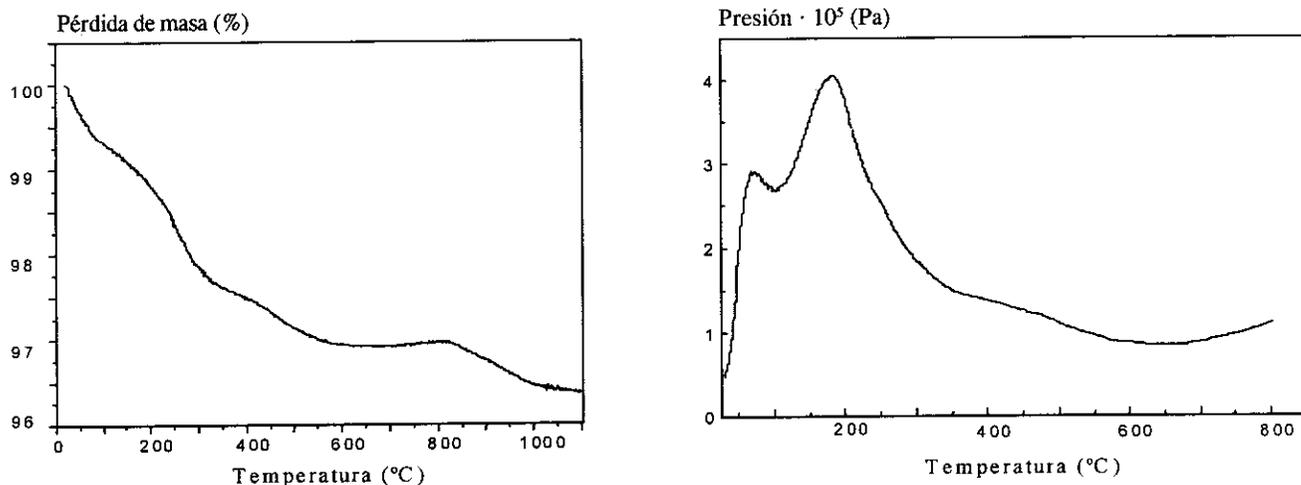


Fig. 3. Análisis térmico de una muestra de HA (izquierda, Análisis termogravimétrico clásico; derecha, Análisis térmico a velocidad controlada).

Tabla 1. Condiciones de temperatura y presión para los tratamientos térmicos a velocidad controlada.

Muestra	Presión control ( $\cdot 10^5$ Pa)	Temperatura (°C)	
		Control presión	Final
HATT1	2,65	100	300
HATT2	0,33	365	850

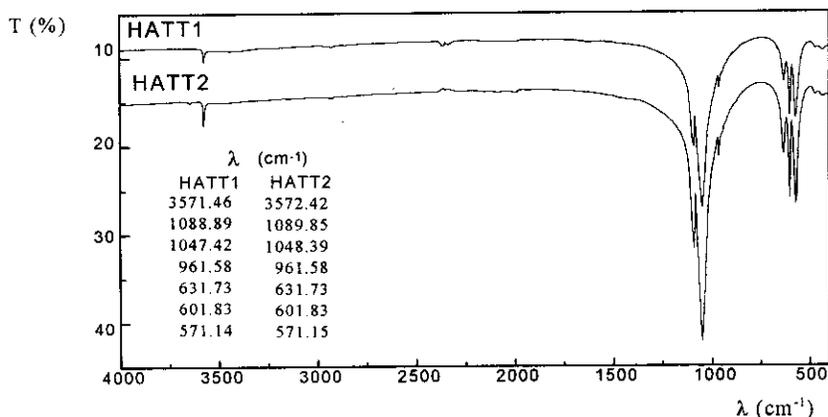


Fig. 4. Espectros IR característicos de las muestras HATT1 y HATT2.

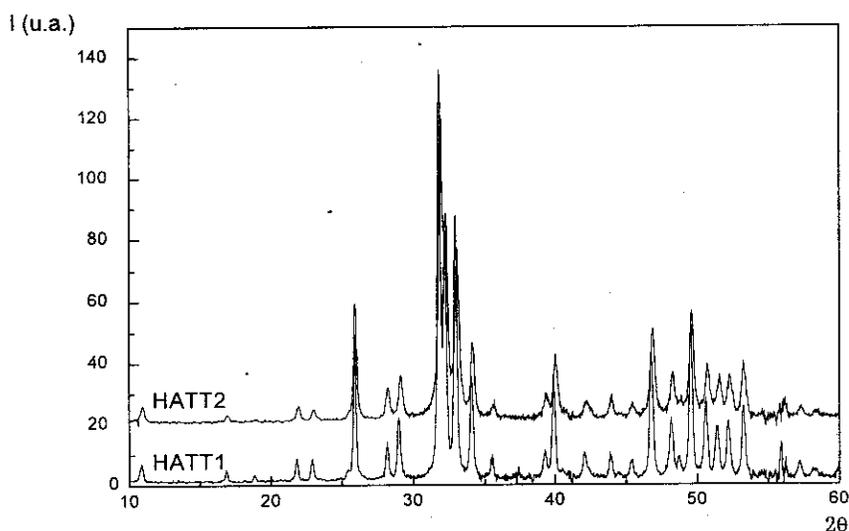


Fig. 5. Difractogramas de rayos-X de las muestras HATT1 y HATT2.

cristalinidad del material.<sup>14</sup> Igualmente, las líneas aparecidas en el difractograma de rayos X, se corresponden con lo reportado por la ASTM.

Del análisis de las isothermas de adsorción de nitrógeno para las mediciones BET, se obtuvo el área superficial específica y el tamaño de poro (Tabla 2). Se observó que éste fue el mismo para ambos casos, sin embargo, el área superficial específica resultó mayor para la muestra HATT1, a temperaturas tan bajas como 300 °C. Esto indica que controlando esta variable, así como la presión del proceso por este método, se obtiene una fase pura de HA con diferentes áreas superficiales. En comparación con los métodos tradicionales de preparación de HA que requieren elevadas temperaturas, el estudiado ahorra no sólo tiempo, sino también, gastos energéticos.

## CONCLUSIONES

Se demostró la eficacia, así como la utilidad de la novedosa técnica de tratamiento térmico a velocidad controlada para la preparación de polvos cerámicos de HA cristalina, lo que fue comprobado por espectroscopia IR y Difracción de Rayos-X. Fueron ensayadas dos temperaturas de control de presión y dos máximas, con lo que se obtuvieron dos áreas superficiales específicas, sin variación en los tamaños de poro determinados por isoterma de BET.

## AGRADECIMIENTOS

A la Agencia Española de Cooperación Internacional por el soporte financiero con cargo al proyecto del Fondo de Expertos "Desarrollo de cerámicas de fosfato de calcio para uso médico", así como al Departamento

**Tabla 2.** Análisis por el método de la isoterma de BET para la HA obtenida por tratamiento térmico a velocidad controlada.

Muestra	Area superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)
HATT1	34,911	5-30
HATT2	26,022	5-30

de Materiales Porosos y Compuestos de Intercalación del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid por facilitar los programas de cómputo utilizados en este trabajo.

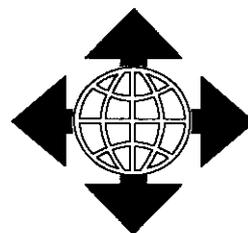
**BIBLIOGRAFIA**

1. Klawitter J.J. and Hulbert S.F. *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, **2**, 161, 1971.  
 2. Eggli P.S., Müller W. and Schenk R.K. *Clin Orthop. Rel. Res.*, **232**, 127, 1988.

3. Liu D.M. *Ceramics International*, **23**, 135, 1997.  
 4. White R.A., Weber J.N. and White E.W. *Science*, **176**, 922, 1972.  
 5. White E.W. and Shors E.C. *Deut Clin. North Am.*, **30**, 49, 1986.  
 6. Valerie P. *The International Journal of Prosthodontics*, **4**, 58, 1991.  
 7. Hing K.A. et al. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, **8**, 731, 1997.  
 8. Rouquerol F, Rouquerol J. and Imelik B. Haynes and P. Rossi-Dori Eds., Arrowsmith, Bristol, 1987.

9. Rouquerol J. *J. Therm. Anal.*, **5**, 203, 1983.  
 10. Criado J.M., Ortega A., Rouquerol J. and Rouquerol F. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **25**, 407, 1986.  
 11. Criado J.M., Ortega A., Rouquerol J. and Rouquerol F. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **26**, 3, 1987.  
 12. Rouquerol J. *J. Therm. Anal.*, **00**, 1, 1989  
 13. Ishikawa T., Wakamura M. and Kondo S. *Amer. Chem. Soc.*, **5**, 140, 1989.  
 14. Pleshko N., Boskey A. and Mendelsohn R. *J. Biophys.*, **60**, 786, 1991.  
 15. Toriyama M., Kawamura S., Ito Y. and Naagae H. *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **97**, 545, 1989.  
 16. Peón E. Tesis en opción al título de Maestro en Ciencias Químicas, Facultad de Química, Universidad de La Habana, junio, 1998.

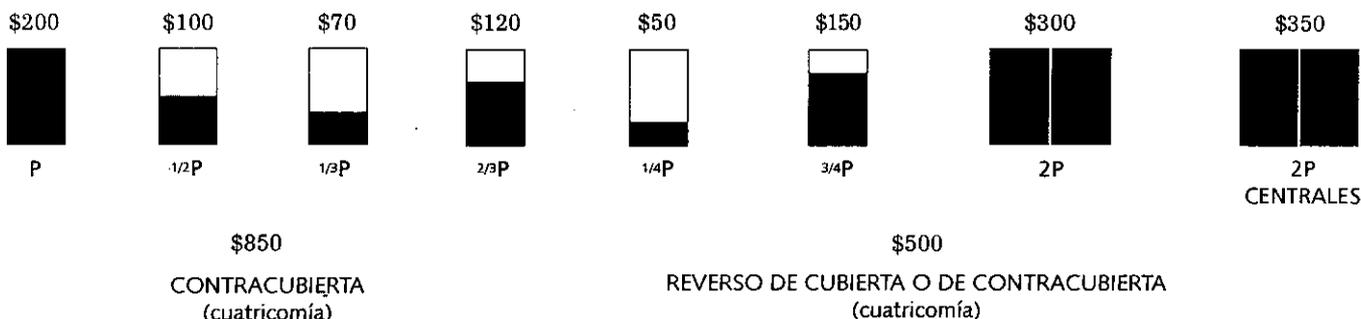
# ¿BUSCA PUBLICIDAD?



*La Revista CENIC Ciencias Químicas le puede ayudar eficazmente a difundir su mensaje, así como a viabilizar sus contactos y propiciar intercambios y relaciones futuras con la comunidad científica nacional e internacional y sus instituciones respectivas.*

*Aproveche esta oportunidad que a módicos precios le ofrece para que su mensaje viaje y llegue con ella, a su círculo especializado de lectores.*

**TARIFAS (USD)**



*La contratación por un año (tres números) de este servicio, le proporciona como beneficio adicional, un descuento del 15 %.*

*Dirija su solicitud a:*

**Editorial CENIC**  
**CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS**  
 Avenida 25 y 158, Playa, Apartado Postal 6990, Ciudad de La Habana, Cuba.