

Síntesis de Hidroxiapatita (HAP) Nanométrica en Medio Acuoso Asistida por Ultrasonido

N.S. Arikado-Lujan¹, L.D. Mejía-Cortés², C.A. Hernández-Escobar², E.A. Zaragoza-Contreras²

¹Facultad de Medicina y Ciencias Biomédicas, Universidad Autónoma de Chihuahua, Chihuahua, Chih., México

²Departamento de Ingeniería y Química de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Chihuahua, Chih., México

Resumen— La hidroxiapatita (HAP) sintética es un biomaterial que se utiliza en el área de medicina (relacionado con huesos y dientes) mezclado con diferentes materiales para aumentar la biocompatibilidad. En esta investigación se sintetizó hidroxiapatita nanométrica en medio acuoso con asistencia de ultrasonido para evaluar cómo influye la amplitud de sonicación sobre la morfología del material. La caracterización por FTIR indicó que los tres materiales sintetizados muestran las señales correspondientes a los grupos OH y PO_4 . Además, la caracterización por XRD mostró los pico principales a 31.5° , 32° , 32.9° y 34.02° , característicos de la hidroxiapatita. Finalmente, se observó por STEM que el tamaño de partícula depende de la amplitud aplicada durante la sonicación. Se realizaron mezclas de HAP con ácido poliláctico (PLA) y se analizaron por TGA y DSC. El análisis por TGA indicó que, en comparación con el PLA sin carga (blanco), los composites muestran un aumento en la temperatura de degradación. Mientras que el DSC mostró cambios mínimos en la temperatura de transición vítrea.

Palabras clave— Hidroxiapatita, Ultrasonido, Biomaterial

I. INTRODUCCIÓN

El objetivo de esta investigación fue obtener HAP nanoestructurada en medio acuoso en presencia de ultrasonido. En este estudio particular, se analizó el efecto de la amplitud (20%, 60% y 100%) del ultrasonido aplicado en la síntesis de HAP. Posteriormente, se obtuvieron composites PLA/HAP, a los cuales se les realizó estudio térmico y mecánico. El propósito del desarrollo de los composites se orienta a bioaplicaciones, por ejemplo, en el área de odontología para la regeneración de piezas dentales para evitar la extracción y sustitución de estos.

II. METODOLOGÍA

La hidroxiapatita se obtuvo a partir del siguiente procedimiento: Se pesaron 21 g de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (1.0 mol) y 7 g de $NH_4H_2PO_4$ (0.67 mol). Cada soluto se diluyó en 500 mL de agua destilada y se sometió a sonicación utilizando una sonda de ultrasonido (Model 505, Fisher Scientific™) por 30 min efectivos, con pulso 01/01 (solamente variando la amplitud 20%, 60% y 100%). Enseguida, se le agregaron 20 mL de solución de NH_4OH (pH 12) a la solución de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, después de haber pasado por la sonicación. Posteriormente, se añadió gota a

gota la solución de $NH_4H_2PO_4$ a la solución de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ distribuida durante 2 h (13 gotas s^{-1}). Se dejó reposar por 24 h y se filtró para recuperar sólidos. Se lavó el sólido 4 veces hasta alcanzar pH 8. Se secó la muestra en la estufa a $100^\circ C$ por 2 h (estufa Lindberg/blue). Finalmente, se calcinó la muestra a $1050^\circ C$ por 2 h en un horno tubular (Model 21100, Thermolyn). Se caracterizó por XRD, FTIR y STEM.

La preparación de 3 composites de PLA con 7.2% en peso de HAP (obtenida a las amplitudes mencionadas) y el blanco, se realizó de la siguiente manera: Primero, se secó el PLA por 2 h a $60^\circ C$. La mezcla se realizó en una cámara de mezclado intensivo (PL2200, C.W. Brander Instrument, Inc.) previamente calentada a $180^\circ C$ por 10 min con alabes tipo Roller. Después, se trituraron las mezclas en un molino de cuchillas (Fritsch) para obtener pelets. Finalmente, los pelets fueron sometidos a prensado por 3 min con presión de 1 ton y un enfriado continuo a $25^\circ C$ para obtener probetas.

Complementariamente, se obtuvieron probetas para estudiar el efecto del porcentaje (3%, 5% y 7%) de HAP en el PLA, con las cuales se realizaron pruebas de esfuerzo-deformación y creep-recovery (RSA III DMA, TA Instruments).

III. RESULTADOS.

En la Figura 1 se muestran los espectros de difracción de rayos X. Los tres espectros muestran patrones muy similares, sobresaliendo los picos a $2\theta = 31.5^\circ$, 32° , 32.9° y 34.02° , correspondientes, respectivamente, a los planos 211, 112, 300 y 202. Estos picos son característicos de la HAP y coinciden con resultados reportados en la literatura [1,2] confirmándose que sí es hidroxiapatita.

En la Figura 2 se ilustran los espectros de FTIR de las hidroxiapatitas. Como se observa, todos los espectros muestran bandas equivalentes, de las cuales sobresalen las bandas a 3570 y 628 cm^{-1} , asignadas a los grupos hidroxilo y las bandas a 1086 , 1021 , 961 , 598 , 560 y 474 cm^{-1} , correspondientes al grupo PO_4 [2,3].

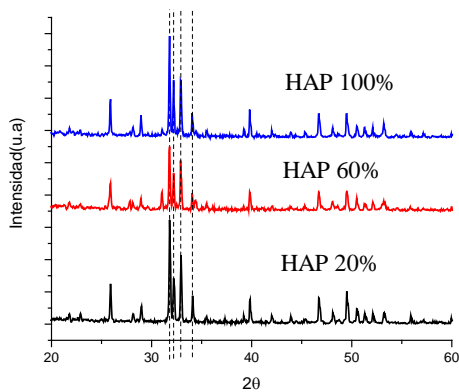


Figura 1. Difracción de rayos de las 3 hidroxiapatitas sintetizadas

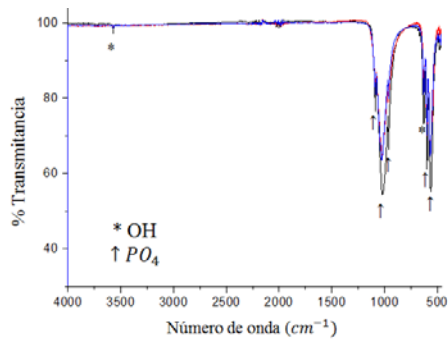


Figura 2. Espectros de FTIR que muestra a las bandas de los grupos funcionales presentes en las HAPs sintetizada

En la Figura 3 se observa la caracterización por microscopía electrónica de barrido en modo transmisión (STEM). En general, se observa que las partículas presentan una morfología irregular, formando aglomeraciones. A 20% de amplitud (Figure 3a), se observan partículas con longitudes de 206 nm en promedio; a 60% de amplitud (Figure 3b), las partículas presentan una medida de 235 nm en promedio; mientras que a 100% de amplitud (Figure 3c) las partículas son de 266 nm en promedio. Lo que indica que el tamaño de la hidroxiapatita es influenciado por la amplitud del ultrasonido aplicado y se pueden considerar nanométricas.

La Figura 4 muestra las trazas termogravimétricas de los composites PLA/HAP y PLA blanco. Como se observa en los termogramas, la temperatura de degradación de los composites y PLA blanco no presentan diferencias significativas. Sin embargo, el análisis detallado de la transición indicó temperaturas de degradación para el PLA blanco de 353.47°C, mientras que para los composites obtenidos con HAP (7.2 % en peso) las temperaturas de degradación fueron de 355.87°C para PLA-HAP20%, 356°C

para PLA-HAP60% y finalmente, 357.29°C para PLA-HAP100%. Lo anterior indica que la presencia de la HAP mejora, aunque de manera moderada, la estabilidad térmica de la matriz. Por otro lado, el tamaño de la partícula también mostró un efecto sobre la estabilidad térmica, incrementándose dicho efecto con el tamaño de ésta.

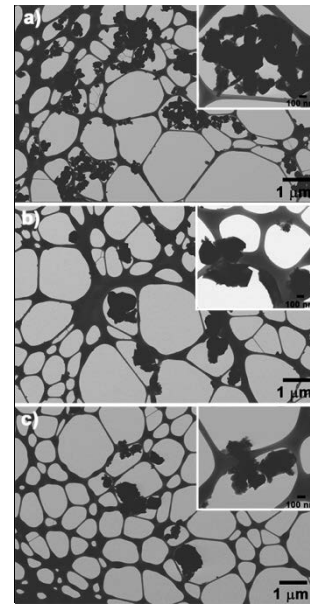


Figura 3. Microscopía STEM de HAPs obtenidas con amplitud de sonicación de: a) 20%, b) 60% y c) 100%.

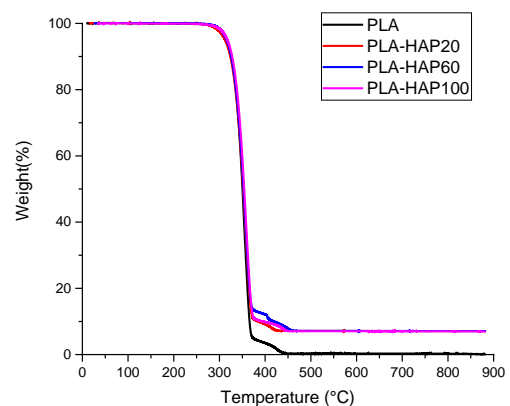


Figura 4. Trazas termogravimétricas de los composites PLA/HAP y PLA sin carga.

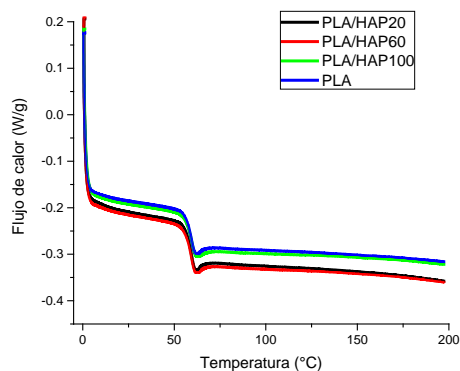


Figura 5. Termogramas de DSC de los composites PLA/HAP y PLA sin carga.

La Figura 5 muestra los termogramas de DSC. En estos se aprecia la transición correspondiente a la temperatura de transición vítrea. El PLA blanco mostró una Tg de 59.49°C; mientras que para los composites la Tg fue, respectivamente, de 59.53°C, 59.62°C y 59.67°C para para PLA-HAP20%, PLA-HAP60% y PLA-HAP100%. Evidentemente, las variaciones no son significativas, es decir, la HAP no influyó en esta propiedad, ya que, como lo indica la literatura, la Tg del PLA se encuentra cercana a los 60°C [4].

La Figura 6 muestra la recuperación del compuesto de PLA-HAP con diferentes porcentajes de carga de hidroxiapatita. El composite que mostró mayor recuperación es el PLA-HAP 5%, ya que alcanzó un 1% de recuperación y cuando se volvió a aplicar la fuerza ésta tuvo una recuperación de 0.3%, lo cual indica que la recuperación final del composite con 5% de hidroxiapatita fue de un 0.7%, haciéndola la más idónea como refuerzo de la matriz. La que se tomó como base fue la mezcla que contiene 7% de carga de hidroxiapatita como reforzante en el PLA.

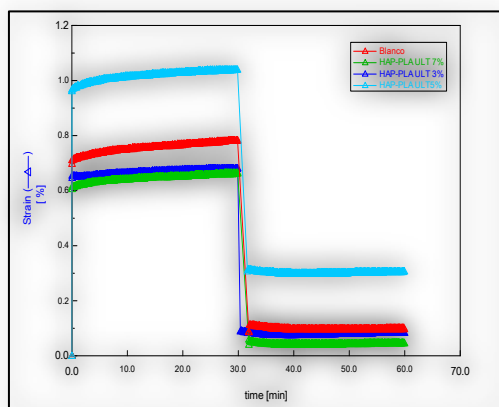


Figura 6 Compuestos PLA-HAP obtenida por ultrasonido, con diferencia porcentaje de carga, el creep-recovery.

La Figura 7 muestra las gráficas de creep-recovery para los composites con 3, 5 y 7 % en peso de HAP. Como se observa, la aplicación de un porcentaje de carga de hidroxiapatita en el PLA provoca un cambio en la deformación del material, donde la HAP actúa como un refuerzo de la matriz.

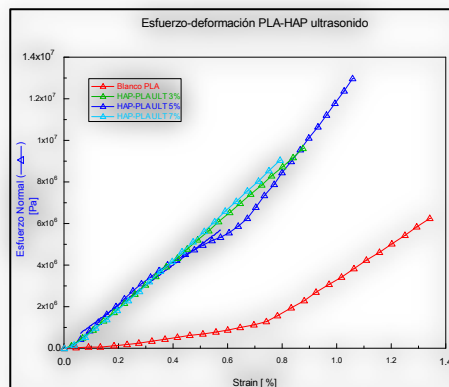


Figura 7 Compuestos PLA-HAP obtenida por ultrasonido, con diferente porcentaje de carga de HAP, el esfuerzo-deformación.

DISCUSIÓN

Al comparar los espectros de XRD de las hidroxiapatitas sintetizadas con los reportados en la literatura, se determinó que efectivamente son hidroxiapatitas los productos obtenidos, ya que los espectros mostraron las señales que caracterizan a este material [1,2,3].

La microscopia electrónica mostró que la morfología de las hidroxiapatitas sintetizadas no depende de la amplitud del ultrasonido aplicado, ya que la morfología de las partículas fue similar; sin embargo, la amplitud sí influyó sobre el tamaño de partícula.

El análisis termogravimétrico mostró aumentos en la estabilidad térmica de la matriz polimérica, que aunque de manera moderada, reflejaron que el tamaño de partícula influencia este comportamiento.

Finalmente, los ensayos de creep-recovery mostraron que la HAP actúa como un refuerzo de la matriz en comparación con el blanco de PLA, ya que dependiendo del porcentaje de carga se determinará si se refuerza o se volverá frágil a la matriz, según la bibliografía consultada [5].

CONCLUSIÓN

De acuerdo con los resultados obtenidos, la amplitud del ultrasonido presentó influencia en el tamaño de partícula, y de acuerdo con la bibliografía, dependiendo del tamaño de las nanopartículas obtenidas se determinarán las propiedades del material. De acuerdo con las características que presentó la HAP, se podrá definir en qué bioaplicaciones se puede utilizar, porque si la partícula es pequeña puede aplicarse en el área odontológica, pero no en la ortopedia, como se menciona en la bibliografía consultada (6). Con los datos obtenidos se puede concluir que las HAPs sintetizadas tendrán mejor respuesta en aplicaciones odontológicas [7,8], pero primero deben hacerse las pruebas de biocompatibilidad para poder corroborar con los resultados obtenidos.

Además, los composites con PLA mostraron que las HAPs producen un desplazamiento de la temperatura de degradación de hasta 4°C, lo cual puede ser una ventaja durante el procesamiento del composite.

RECONOCIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV) por las facilidades prestadas durante el desarrollo de esta investigación. En especial al Laboratorio de Cerámicos Funcionales (Ing. Alonso Concha Balderrama) y a los Laboratorios de Química de Polímeros y de Procesamiento de Polímeros.

REFERENCIAS

1. Fathi, M.H., Hanifi, A. & Mortazavi V. (2008) Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder. *Journal of Materials Processing Technology*, 202, 536-542.
2. Rapacz-Kmita, A., Paluszkievicz, C., Slásarczyk, A., Paszkiewicz, Z. (2004). FTIR and XRD investigations on the thermal stability of hydroxyapatite during hot pressing and pressureless sintering processes. *Journal of Molecular Structure*, 744-747, 653-656.
3. Rehman, I., Bonfield, W. (1997) Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, 1-4.
4. Martin, O., & Avérous, L. (2001). Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 42, 6209-6219.
5. Estupiñán, H., Vásquez, C., & Ardilla, L. (2011). Degradación de ácido poliláctico/hidroxiapatita y ácido. *Revista de la facultad de Ingeniería Fisicomécanicas*, 145-150.
6. Muratore, G., Ojeda, J., Erdocia, P., Carrasco, L., Chirino, A., & Rodríguez, J. (2003). Biomateriales cerámicos. *XVII Jornadas Canarias de Traumatología y Cirugía Ortopédica*, 306-311.

7. Sadat-Shojai, M., Atai M., Nodehi, A. & Khanlar L. N. (2010) Hydroxyapatite nanorods as novel fillers for improving the properties of dental adhesives: Synthesis and application. *Dental Materials*, 26, 471-482.
8. Hontsu, S. & Koshikawa, K. (2015) Chapter 6. *Ultra-thin hydroxyapatite sheets for dental applications*. In "Hydroxyapatite (HAP) for Biomedical Applications". Editor Michael Muçalo. Woodhead Publications (Elsevier), Amsterdam.