

**PREPARACIÓN DE COMPACTADOS POROSOS DE POLVOS DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE HIDROXIAPATITA DEL TIPO Ca10 (PO4) (6-X) (SiO4) X (OH) (2-X) MEDIANTE COMPACTACIÓN HIDROTÉRMICA EN CALIENTE**

*D. de J. Bordallo-Veleza\*, Z. Matamoros-Velozaa, J.C. Rendón Ángelesb, K. Yanagisawac*

*aInstituto Tecnológico de Saltillo, V. Carranza 2400, Col. Tecnológico, C.P. 25280, Saltillo, Coahuila México ,E-mail: bor\_dallo@hotmail.com*

*bCINVESTAV-IPN, Unidad Saltillo, Carr. Saltillo-Monterrey Km. 13.5, Ramos Arizpe, Coahuila,*

*cResearch Laboratory of Hydrothermal Chemistry, Faculty of Science, Kochi University*

**RESUMEN**

Hidroxiapatita dopada con silicio (Si-HAp) ha sido investigada recientemente como un biomaterial prometedor debido a que contribuye a la biomineralización y la formación del hueso. En el presente trabajo, los polvos de Si-HAp fueron sintetizados por el método de síntesis hidrotérmica la cual fue estudiada en término de composición molar de Si-HAp con contenidos de 0 a 12% mol de silicio, utilizando solución de TEOS como precursor del Silicio. Se realizó una densificación subsecuente mediante la técnica de compactación hidrotérmica en caliente a baja temperatura (150°C) y utilizando 10 % p/p en agua como solvente, con presión de carga de 60 MPa y periodos de 1-6h. Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X indican que todas las muestras preparadas y compactadas conservan la fase de HAp y se encontró que en general la densidad de todos los compactados disminuye significativamente con el incremento del contenido de silicio, lográndose un valor de densidad mínimo de 2.04g/cm3  para compactados de Si-HAp preparados a 150 °C, 10 P/P % de agua y 60 MPa durante un periodo de 6h.

**INTRODUCCIÓN**

Las cerámicas bioactivas, y más concretamente los fosfatos de calcio suscitan el gran interés en estos últimos años debido a sus múltiples aplicaciones clínicas : el relleno de hueso defectuoso, reconstrucción del hueso, reemplazo del hueso, recubrimiento de prótesis en metal, entre estas biocerámicas está la hidroxiapatita (HAp) con formula general Ca10 (PO4)6 (OH)2, la cual es ampliamente utilizada debido a su composición química similar a la del hueso y su relación Ca/P cercana al valor estequiométrico ideal (1.67) además de su biocompatibilidad, bioactividad, y unión directa al hueso [1-4].

Con el fin de mejorar las características de HAp estequiométrica, se puede modificar su composición química utilizando algunos elementos dopantes que aportan propiedades biológicas para simular la HAp natural presente en el hueso. El silicio es un elemento esencial que se encuentra en contenidos traza, y es añadido con el propósito de incrementar la bioactividad, promoviendo a su vez la formación de hueso [5-7].

Un reciente estudio indica que el silicio substituye el fosfato en hidroxiapatita estequiométrica formando iones de SiO44−. Se cree que la carga negativa del ion SiO44− sustituye al ion PO43− y es estabilizado por la formación de una vacancia del ion hidroxilo (HO−) que puede ser expresado en la formula general de Si- HAp [Ca10 (PO4)6 − x (SiO4)x (OH)2 –X][8-11].

La síntesis de HAp sustituida con Si se puede procesar por varios métodos entre los que se encuentran: el método de reacción en estado sólido, el método químico-húmedo en solución acuosa, sol-gel, precipitación continua y síntesis hidrotérmica [12].

Mientras que para la densificación, los métodos más comunes son prensado isostático en frio utilizando cargas de 200 MPa y un posterior sinterizado a temperatura de alrededor de 1250 °C y prensado isostático en caliente con temperatura en un rango entre 700 y 1000° C a 100 MPa. Si se utiliza una temperatura cercana a los 1000 °C, da como resultado la pérdida del ion hidroxilo o causa una disminución de la bioactividad. Además durante la sinterización se modifica la morfología de las partículas, lo que afecta las propiedades mecánicas y la porosidad [13,15].

La técnica de compactación hidrotérmica en caliente (CHC) ha sido utilizada para la solidificación de varios materiales inorgánicos a temperaturas bajas < 300° C. La solidificación de los polvos como dióxido de titanio, dióxido de silicio, carbonato de calcio, desechos radioactivos y óxido de zinc han sido preparados por esta técnica. De esta manera se pretende utilizar esta técnica CHC la cual es promisoria para densificar soluciones solidas de Si-HAp, asumiendo que no eliminara los iones hidroxilo, así como también no modificara no la morfología ni el tamaño del cristal del polvo consolidado [14].

**PARTE EXPRIMENTAL**

Se sintetizaron polvos de Si- HAp con contenido de Silicio de 0-12 % mol utilizando el reactivo TEOS (Tetraetil ortosilicato) como precursor del silicio mediante la síntesis hidrotérmica subsecuentemente se consolidaron los polvos mediante la técnica de compactación hidrotérmica en caliente a temperatura en un rango entre (150-200°C) , tiempo de (6h) a una presión de carga de (60 MPa) y un contenido de agua de (10 % P/P), los productos obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X, análisis químico mediante la técnica de ICP y determinación de densidad aparente.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**Análisis estructural de los productos de compactación en condiciones hidrotérmicas**

El análisis estructural de los polvos de la HAp dopada con silicio después de ser sometidos a procesos de compactación fue realizada mediante difracción de rayos X, con el propósito de verificar el efecto que presenta el incremento de contenido de silicio sobre la red de hidroxiapatita.

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos x de los compactados hidrotérmicos de hidroxiapatita sustituidos parcialmente con Si, los cuales fueron obtenidos a una temperatura de 150° C y 6 horas con diferentes contenidos molares de Si. Las líneas punteadas corresponden a las reflexiones de la carta JCPDS-089-6438 para la HAp estequiométrica.

El polvo de hidroxiapatita estequiométrica, sin adicción de silicio se pueden indexar las reflexiones correspondientes a la carta de difracción con grupo espacial p63/m JCPDS-089-6438 corroborando la presencia de HAp hexagonal y las señales principales con una intensidad mayor 31.79, 32.94 y 34° en el ángulo 2θ que corresponden a los planos cristalográficos (211), (112) y (300) se identifican fácilmente.

Los polvos de las soluciones solidas HAp dopadas con silicio corresponden de igual manera a la estructura de la hidroxiapatita, sin embargo las reflexiones se vuelven más amplias y las intensidades más débiles con el aumento de la adición de silicio. En consecuencia la adición del silicio logro afectar el crecimiento de cristales de Si-HAp y disminuye la cristalinidad, esto se atribuye al incremento del Silicio en la red de hidroxiapatita debido a una sustitución isomorfa de PO43- por SiO44- ya que la temperatura y el tiempo de reacción son constantes, a pesar de esto no se muestra la formación de otros compuestos u otra fase relacionada con la formación de óxidos de silicio o especies secundarias del fosfato de calcio como el TCP o la formación de CaO

La diminución de la intensidad de los patrones es más evidente para soluciones solidas con contenidos mayores de Si hasta 12%.



Figura 1. Patron de difraccion de rayos x de compactados de HAp dopada con diferentes contenidos de Si obtenidos a 150°C, 6h, con 10% P/P de agua

**Composicion quimica de las soluciones solidadas del tipo Ca10 (PO4)6 − x (SiO4)x (OH)2 –X determinada por ICP**

Los resultados de la composición química de los compactados de hidroxiapatita pura HAp y Si-HAp obtenidos mediante compactación hidrotérmica en caliente fueron determinados por ICP y se enlistan en la tabla 1.

Las muestras analizadas presentan una relación Ca/P entre 1,66 y 1,73, todos los compactados se encuentran cerca del valor estequiométrico ideal 1.67 corroborando además, que la adición molar del silicio corresponde al porcentaje de silicio añadido en los polvos de partida.

Tabla 1 Composición química de HAp pura y Si-HAp determinada por ICP.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| % Silicio | Estequiometria | Ca/ P+Si |
| 0 | Ca(9.33)(PO4)(5.61)(SiO4)(0)(OH)(2) | 1.663 |
| 2 | Ca(9.09)(PO4)(5.37)(SiO4)(0.05)(OH)(2) | 1.677 |
| 4 | Ca(9.04)(PO4)(5.22)(SiO4)(0.08)(OH)(2) | 1.705 |
| 6 | Ca(9.14)(PO4)(5.24)(SiO4)(0.15)(OH)(2) | 1.695 |
| 8 | Ca(9.02)(PO4)(5.25)(SiO4)(0.23)(OH)(2) | 1.645 |
| 12 | Ca(8.98)(PO4)(5.14)(SiO4)(0.52)(OH)(2) | 1.586 |

**Comportamiento de densificación de polvos compactados de Si-HAp en condiciones hidrotérmicas.**

El comportamiento de la densidad aparente de los compactados de HAp sustituida con diferentes concentraciones molares de silicio, llevados a cabo a temperatura de 150°C durante un periodo de 6 h utilizando diferentes contenidos de silicio se muestran en la figura 2. Se evidencia la disminución de la densidad aparente con el incremento de la concentración molar de Si y de manera más marcada para compactados con contenidos de silicio superiores al 8% mol.

Este comportamiento se atribuye a que los parámetros de unidad de celda del polvo compactado de Si-HAp se incrementan con el aumento del contenido de silicio.



Figura 2. Densidad aparente de compactados obtenidos por CHC de polvos de soluciones solidas de Si-HA preparados a 150°C 6h con 10% H20

**CONCLUSIONES**

* Se logró la densificación de polvos del tipo Ca10 (PO4) (6-x) (SiO4) x (OH) (2-x) mediante la técnica de compactación hidrotérmica en caliente a temperatura de 150°C y 6 h utilizando contenido de 10% agua , y 60 MPa de carga de presión.
* El precursor TEOS es una fuente de silicio viable para la síntesis de Si-HAp
* La incorporación del silicio en la estructura de hidroxiapatita es exitosa y se confirmó mediante análisis de difracción de rayos x, además mediante esta técnica se observó que el aumento de silicio provoca una pérdida de la cristalinidad en los compactados de Si-HAp.
* El análisis químico confirma que los polvos presentan una relación no- estequiométrica Ca/P entre 1.66 y 1.70
* La adición de silicio en los compactados tiene efecto en la disminución de densidad de las muestras.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. M. Aminzare, “Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties”, Ceramics International., Vol. 39, 2013, pp. 2197–2206.
2. T. Eng San, “The response of osteoblasts to nanocrystalline silicon-substituted hydroxyapatite thin films”, Biomaterials., Vol. 27, 2006, pp. 2692–2698.
3. N. Zhang, “Hydrothermal synthesis and characterization of Si and Sr co-substituted hydroxyapatite nanowires using strontium containing calcium silicateas precursors”, Materials Science and Engineering C.,Vol. 37, 2014, pp. 286–291.
4. M. Shojai, “Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures”, ActaBiomaterialia., Vol 9, 2013, pp. 7591–7621.
5. Z. Qiu, “Fine structure analysis and sintering properties of Si-doped hydroxyapatite”, Biomed. Mater., Vol. 7, 2012.
6. M. Sadat, “Hydrothermal processing of hydroxyapatite nanoparticles, A Taguchi experimental design approach”, Journal of Crystal Growth., Vol.361, 2012.
7. L. Bang, “Effect of silicon and heat-treatment temperature on the morphology and mechanical properties of silicon - substituted hydroxyapatite”, Ceramics International., Vol. 37, 2011.
8. K. Farooq K., “ Bioactive behavior of silicon substituted calcium phosphate based bioceramics for bone regeneration, Materials Science and Engineering C., Vol. 35, 2014.
9. Y. Kim, “Preparation of porous Si-incorporated hydroxyapatite, Current Applied Physics”., Vol. 5, 2005.
10. A. Portera, “Comparison of in vivo dissolution processes in hydroxyapatite and silicon-substituted hydroxyapatite bioceramics”, Biomaterials., Vol. 24, 2003.
11. E. Thian, “Silicon-substituted hydroxyapatite: The next generation ofbioactive coatings, Materials Science and Engineering C”., Vol. 27, 2007.
12. L. Gonzalo, “Obtención de hidroxiapatita sintética por tres métodos diferentes y su caracterización para ser utilizada como sustituto óseo”, *Rev. Colomb. Cienc.Quím.Farm., Vol. 4, 2012.*
13. G. Tomoaia, “Silicon effect on the composition and structure of nano calcium phosphates In vitro biocompatibility to human osteoblasts, Materials Science and Engineering C., Vol.37 2014.
14. 14.K. Yanagisawa, “Preparation of Hydroxyapatite Ceramics by Hydrothermal Hot-PressingTechnique”, *Key Engineering Materials., Vols. 309-311, 2006.*