**SÍNTESIS DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE HIDROXIAPATITA DOPADA CON SILICIO Y SU CARACTERIZACIÓN**

B. Moreno Péreza\*, Z. Matamoros Velozaa, J. C. Rendón Ángelesb, K. Yanagisawac

a Instituto Tecnológico de Saltillo, Blvd. V. Carranza #2400, Colonia Tecnológico, C.P. 25280, Saltillo, Coahuila, México, \*E-mail:bnmoreno24@gmail.com

b CINVESTAV-IPN, Unidad Saltillo, Industrial, Zona Industrial, C.P. 25903, Ramos Arizpe, Coahuila, México,

c Research Laboratory of Hydrothermal Chemistry, Faculty of Science, Kochi University, 2-5-1, Akebono-cho, Kochi 780-8520.

**RESUMEN**

En la actualidad existes varias rutas de síntesis de nanopartículas de hidroxiapatita dopada con silicio (Si-HAp), ya que es uno de los biomateriales con aplicaciones biomédicas potenciales debido a su naturaleza bioactiva durante la formación de hueso. En el presente trabajo, se sintetizaron polvos de soluciones sólidas de Si-HAp mediante el método de síntesis hidrotérmica. Las soluciones sólidas de Si-HAp se prepararon con diferentes contenidos molares (0, 4, 10 y 20% mol de silicio), empleando solución precursora de silicio, la solución acuosa de silicato de tetrametilamonio (C4H13NO3Si2). La síntesis se llevó a cabo a temperatura de 150 °C, durante un tiempo de 12 horas en condiciones hidrotérmicas convencionales. Los resultados estructurales obtenidos del análisis por difracción de rayos-x indican que las soluciones sólidas de Si-HAp presentan únicamente la fase de la hidroxiapatita estequiométrica, adicionalmente con el incremento del contenido de silicio en la solución sólida, se evidencia un desplazamiento con respecto a las fases de HAp pura, este desplazamiento de las reflexiones en el patrón de difracción ocurrió hacia menores ángulos 2θ. Así mismo, estos resultados son corroborados con el análisis por FT-IR, donde se aprecian bandas adicionales en 894 y 470 cm-1, correspondientes a la presencia de grupos silicatos (SiO44-), lo que indica la sustitución de los grupos silicatos por algunos de los grupos de fosfatos (PO43-) en la estructura de las soluciones sólidas de Si-HAp.

**Palabras clave: soluciones sólidas, síntesis hidrotérmica, hidroxiapatita**

**1. INTRODUCCIÓN**

La hidroxiapatita sintética (fosfato de calcio hidratado, Ca10(PO4)6(OH)2) es un material cerámico muy similar a la apatita que constituye los huesos de los organismos vertebrados. Además, las características importantes de la hidroxiapatita son la biocompatibilidad [1]; así como su naturaleza química que permite la sustitución con otros iones, que pueden incluir el ion Mg2+ [2] y SiO44- [3], mejorando su biocompatibilidad, y con ello se promueve su aceptación y adecuada osteointegración en el tejido óseo [4]. La intención de sintetizar HAp dopada con pequeños contenidos (%mol) de silicio es verificar la máxima concentración molar que es capaz de sustituirse sin alterar la estructura y a su vez obtener una solución sólida de Si-HAp con características semejantes a la fase mineral presente en el hueso. Entre las aplicaciones más importantes de la HAp se tienen los recubrimientos de este cerámico sobre diversos biomateriales metálicos [5,6].

Existen diversos métodos de síntesis para la obtención de HAp entre los cuales se tienen el método por precipitación [7] y sol-gel entre otros, sin embargo todos involucran tratamientos térmicos posteriores [8]. En contraste, el método hidrotérmico, en una tecnología eficaz para la síntesis de materiales cerámicos. El proceso de cristalización de fases sólidas bajo condiciones hidrotérmicas normalmente es conducido bajo presión autógena, logrando una presión de vapor saturada de la solución en la temperatura específica y composición de la solución [9]. Las ventajas del método hidrotérmico respecto a las otras tecnologías de síntesis, son la capacidad de controlar la estequiometria, el tamaño y forma de partícula sin necesidad de realizar tratamientos térmicos adicionales [10]. El método hidrotérmico se ha empleado para sintetizar soluciones sólidas de hidroxiapatita [3]. El presente trabajo, estudia el efecto de diferentes concentraciones molares de silicio en la cristalización y morfología de las muestras de Si-HAp obtenidas a través del método hidrotérmico.

**2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

**2.1 Síntesis hidrotérmica**

Para la síntesis hidrotérmica de polvos de hidroxiapatita dopada con diferentes concentraciones molares de silicio (Si-HAp), inicialmente se prepararon soluciones acuosas precursoras de nitrato de calcio tetrahidratado Ca(NO3)2·4H2O 1 M (Aldrich, 99%), fosfato dibásico de amonio (NH4)2 HPO4 0.6 M (Aldrich, 98%) y solución de silicato de tetrametilamonio (C4H13NO3Si2) 0.6 M (Aldrich, 99.99%). Las concentraciones de las soluciones precursoras utilizadas para la preparación de las soluciones acuosas se determinaron en base a la estequiometria de la reacción, asumiendo que el silicio puede sustituir al fósforo en la estructura de la HAp y manteniendo la relación estequiométrica de acuerdo a la reacción química, manteniendo la relación (Ca)/(P+Si) de 1.67 (Tabla 1), de acuerdo a las siguientes reacciones:

a) Ecuación de la reacción química para la hidroxiapatita pura:

10Ca(NO3)2∙4H2O + 6(NH4)2HPO4 + 8NH4OH → Ca10(PO4)6(OH)2 + 20NH4NO3 + 46H2O;

b) Ecuación de la reacción química para las soluciones sólidas de hidroxiapatita dopada con silicio:

Ca10(PO4)6(OH)2 + xSiO44- = Ca10(PO4)6-x(SiO4)x(OH)2-x + xPO43- + xOH-.

Tabla 1. Fórmula de las muestras de soluciones sólidas de hidroxiapatita y las cantidades molares empleadas para su preparación.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Muestra (%mol)** | **n Ca(NO3)2 (1 M)** | **n NH4)2 HPO4 (0.6 M)** | **n C4H13NO3Si2 (0.6 M)** | **Formula química** | **Relación Ca/(P +Si)** |
| HAp | 10 | 6 | 0 | Ca10(PO4)6(OH)2 | 1.67 |
| 4Si-HAp | 10 | 5.76 | 0.24 | Ca10(PO4)5.76 (SiO4)0.24(OH)1.76 | 1.67 |
| 10Si-HAp | 10 | 5.40 | 0.60 | Ca10(PO4)5.40  (SiO4)0.60(OH)1.40 | 1.67 |
| 20Si-HAp | 10 | 4.80 | 1.20 | Ca10(PO4)4.80  (SiO4)1.20(OH)0.80 | 1.67 |

La síntesis de los polvos de HAp, se realizó mezclando las soluciones precursoras de calcio y fósforo bajo agitación constante. De la misma manera se llevó a cabo la síntesis de las soluciones sólidas de Si-HAp, mezclando las soluciones precursoras de fósforo y silicio agregando al final la solución precursora de calcio. En ambos casos, el valor de pH se ajustó a 10 con amoniaco concentrado (NH4OH). Finalmente, se efectuó la reacción en condiciones hidrotérmicas colocando la mezcla de soluciones en un reactor autoclave sellado, a una temperatura de 150 °C en un horno de laboratorio convencional durante 12 horas (Figura 1). Los productos de reacción se lavaron con agua destilada para eliminar el amoniaco remanente; y posteriormente se secaron a una temperatura de 100 °C. Finalmente los polvos fueron llevados a caracterización.

Ca(NO3)2∙4H2O (NH4)2HPO4 C4H13NO3Si2

Disolución en agua destilada

Solución de Ca2+ pH = 10 (NH4OH) Solución de H2PO4- Solución de SiO44-

Mezcla de soluciones

pH = 10 (NH4OH)

Precipitación

Tratamiento Hidrotérmico T=150°C, t=12 horas

Lavado y secado

Polvos cristalinos de Si-HAp Caracterización

Figura 1. Diagrama de flujo del método para la síntesis de soluciones sólidas de Si-HAp.

**2.2 Caracterización de polvos**

Las fases presentes en las soluciones sólidas fueron determinadas por difracción de rayos-x empleando un difractómetro Philips con una radiación monocromática CuKα con una longitud de onda (λ=1.514 Å). El rango de análisis fue de 10 a 80 ° 2θ. El tamaño de paso fue de 0.02°/seg.

Los grupos funcionales presentes en los polvos de HAp y Si-HAp fueron identificados a través de la técnica FTIR, en el rango de 4000-400 cm-1.

**3. RESULTADOS Y DISCUCIÓN**

Los patrones de difracción de rayos-x de las soluciones sólidas obtenidas mediante la reacción utilizando soluciones precursoras en condiciones hidrotérmicas a 150 °C durante 12 horas se muestran en la Figura 2. Los patrones de difracción indican que las reflexiones pueden ser indexadas de acuerdo a la carta JCPDS # 09-0432 correspondiente a la fase de hidroxiapatita, sin la presencia de otras fases relacionadas con otras fases de óxidos de silicio u otras especies de fosfatos de calcio, por lo que se asume que la sustitución de silicio en la estructura de la hidroxiapatita no afecta la estructura de la HAp. Todos los patrones de difracción de las soluciones sólidas Si-HAp corresponden a la fase de hidroxiapatita pura, no obstante las reflexiones de difracción presentan un pequeño desplazamiento hacia ángulos 2θ menores, mostrando una disminución en su intensidad, con el incremento del contenido de silicio, reflejando una pérdida de cristalinidad; este fenómeno puede estar asociado a que el silicio promueve la disminución del tamaño de cristal.



Figura 2. Patrones de difracción de rayos-x de las soluciones sólidas de Si-HAp, preparadas hidrotérmicamente a una temperatura de 150 °C durante 12 horas: a) HAp; b) 4Si-HAp (4% molar); c) 10Si-HAp (10% molar); y d) 20Si-HAp (20% molar).

Por otra parte, los espectros del análisis por FT-IR se utilizaron para determinar el efecto de la sustitución de silicio sobre los grupos hidroxilo y fosfato respectivamente en la estructura de la hidroxiapatita. La Figura 3 muestra los espectros de infrarrojo de las soluciones sólidas Si-HAp sintetizadas. Se puede apreciar que las bandas 3577 y 631 cm-1 corresponden al estiramiento y modos de vibración del grupo hidroxilo. El doblete entre 1450 y 1408 cm-1 se asigna a los grupos asociados al CO32-, ya que el carbono está presente en la solución de silicato de tetrametilamonio empleada para la preparación de la solución precursora de silicio. Las bandas intensas en 1085 y 1025 cm-1 corresponden a modos de vibración de estiramiento del grupo P-O, mientras que el doblete en 601-561 cm-1, corresponde al modo de flexión del enlace O-P-O. Por otra parte en el espectro de las soluciones sólidas Si-HAp se aprecian bandas adicionales en 894 y 470 cm-1 que se pueden asignar a los grupos SiO4-4 [3], correspondientes a la presencia del silicio, sustituyendo parte de los grupos de PO43- y OH- en su estructura.



Figura 3. Espectros de FT-IR para las muestras de soluciones sólidas Si-HAp, preparadas hidrotérmicamente a una temperatura de 150 °C durante 12 horas de reacción.

**4. CONCLUSIONES**

Se produjeron exitosamente polvos de soluciones sólidas de hidroxiapatita a través de la síntesis hidrotérmica.

La incorporación silicio en la estructura de la hidroxiapatita se confirmó mediante los análisis de difracción de rayos-x y FT-IR, que confirman que se llevó a cabo la sustitución del grupo PO43- por el grupo SiO44-. El análisis de difracción de rayos-x reveló únicamente la presencia de la fase cristalina hidroxiapatita sin la existencia de fases secundarias en la estructura de las soluciones sólidas. Además, la incorporación de silicio promueve la eliminación de los grupos OH- con la finalidad de mantener el balance de carga, ocasionando cambios en la estructura de la hidroxiapatita.

**5. FUENTES DE INFORMACIÓN**

[1] Ariadne Cristiane Cabral da Cruz, Márcia Thaís Pochapski, Josélia Borba Daher, Jose Caetano Zurita da Silva, Gibson Luiz Pilatti and Fábio André Santos, “Physico-chemical characterization and biocompatibility evaluation of hydroxyapatites”, Journal of Oral Science, 48 (4), 2006, 219-226

[2] F. Ren et al., “Synthesis, characterization and ab initio simulation of magnesium-substituted hydroxyapatite”, Acta Biomaterialia, 6, 2010, 2787-2796

[3] A. Aminiam et al., “Synthesis of silicon-substituted hydroxyapatite by a hydrothermal method with two different phosphorous sources”, Ceramics International, 37, 2011, pp: 1219-1229

[4] Hench, “Bioceramics: From concept to clinic”, J. Am. Ceram. Soc., 74, 1991, pp. 1487-1510

[5] F.V. Anghelina et al., “Fine structure analysis of biocompatible ceramic materials based hydroxyapatite and metallic biomaterials 316L”, Applied Surface Science, 285P, (2013), 65-71

[6] T. Kokubo and S. Yamaguchi, “Novel bioactive titanate layers formed on Ti metal and its alloys by chemical treatments”, Materials, 3, 2010, 48-63

[7] Ferraz et al., “Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies”, Journal of Applied Biomaterials & Biomachanics, 2, 2004, pp. 74-80

[8] G. Renaudin, P. Laquerriere, Y. Filinchuk, E. Jallot and J. M. Nedelec. “Structural characterization of sol-gel derived Sr-substituted calcium phosphates with anti-osteoporotic and anti-inflamatory properties”, J. Mater. Chem., 18, 2008, pp. 3593-3600

[9] R. E. Riman et al., “Hydrothermal crystallization of ceramics”, Ann. Chim. Sci. Mat., 27 (6), 2002, pp. 15-36

[10] S. Somiya and R. Roy, “Hydrothermal synthesis of fine oxide powders”, Bull. Mater. sci., 23 (6), 2000, pp. 453-460