

## SINTESIS DE HIDROXIAPATITA POR COMBUSTION A PARTIR DEL CARBONATO DE CALCIO OBTENIDO DE CASCARAS DE HUEVO DE GALLINA

Juan Vélez<sup>1\*</sup>, Natalia Cardona<sup>1</sup>, Juliana Gómez<sup>1</sup>, Esperanza López<sup>2</sup>

1: Estudiante de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia

2: Docente de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia

\*Contacto: jsebastianvelez@gmail.com

### RESUMEN

La hidroxiapatita actualmente es un biomaterial objeto de múltiples estudios de gran importancia en diferentes ramas de la medicina tales como, la ortopedia y la odontología. En esta investigación se aplicaron tres tratamientos térmicos consecutivos a cáscaras de huevo de gallina, con el fin de usar el Carbonato de Calcio proveniente de las mismas y así sintetizar hidroxiapatita mediante el uso de combustión a altas temperatura. Éste proceso es sencillo en comparación a otros. Finalmente, el producto obtenido después de la reacción de combustión fue caracterizado por los métodos de difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (XFR).

**Palabras Clave:** *Hidroxiapatita, Cascara de huevo, Combustión, Difracción de rayos X*

### ABSTRACT

Hydroxyapatite is a biomaterial that has been subject of many studies of great importance in different branches of medicine such as orthopedics and dentistry. In this research, three consecutive heat treatments were applied to chicken eggshells in order to use the Calcium Carbonate from them so the Hydroxyapatite can be synthesized by using combustion at high temperature. This process is easier than others. Finally, the product obtained after combustion reaction was characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) methods.

**Keywords:** *Hydroxyapatite, Eggshell, Combustion, X-ray diffraction*

### 1 INTRODUCCIÓN

La sustitución y regeneración de partes del cuerpo dañadas o desgastadas se ha convertido en uno de los ejes más importantes de investigación de la ciencia actual. Existen actualmente investigaciones en las que los bloques de coral natural (carbonato de calcio) y su derivado estructuralmente similar en forma de hidroxiapatita (fosfato de calcio) se implantaron en el músculo dorsal ancho de ratas con una médula dorsal ósea autógena para comparar su capacidad formadora de huesos [1], esto con el fin de favorecer la formación de hidroxiapatita porosa constituida a partir de una reacción de intercambio hidrotérmico que finalmente promueve la integración directa con el hueso en contacto. En esta misma línea se han estudiado también otras fuentes generadores de osteoconductividad tales como los derivados biológicos del colágeno, la quitina y el alginato.

Teniendo en cuenta la búsqueda de nuevos métodos que mejoren la biocompatibilidad de los compuestos obtenidos al momento de estar en contacto con los fluidos corporales, o al momento

de interactuar directamente con la parte del cuerpo de interés, se ha creado la necesidad de explorar materias primas alternativas que logren cumplir o incluso superar las propiedades estudiadas en otros compuestos ya analizados. En este sentido, es importante anotar que recientes investigaciones han demostrado que es posible obtener Hidroxiapatita mediante el uso de cáscaras de huevo y ácido fosfórico [5]; esta formación está supeditada a la proporción de mezcla, más específicamente al porcentaje en peso de cada uno de los elementos que la componen e incluso, se establece que el tiempo de calcinación y las temperaturas usadas para las mismas, tienen alta influencia en la estabilidad del producto obtenido [2,6]. Dentro de los métodos utilizados para la síntesis de Hidroxiapatita, se encuentran aquellos que a partir de la activación mecánica favorecen la formación del producto final, por lo cual deben establecerse parámetros que favorezcan la homogeneización de los componentes involucrados en las diferentes reacciones a lo largo del proceso de síntesis.

Las cáscaras de huevo han sido estudiadas ampliamente como fuente natural de Carbonato de Calcio, el cual es una de las materias primas más importantes en la síntesis de Hidroxiapatita, motivo por el cual durante este trabajo se han desarrollado tratamientos térmicos consecutivos entre los cuales se realizan diferentes reacciones en estado sólido, teniendo como objeto la obtención de fases estables, caracterizadas por medio de métodos de Difracción de rayos X y Fluorescencia de rayos X; es importante resaltar que todo el diseño experimental es establecido teniendo en cuenta diferentes investigaciones en las cuales se comparan las fases obtenidas experimentalmente a partir del tratamiento de cáscaras de huevo y fosfatos de calcio para la obtención de la HAp ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ).

## **2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

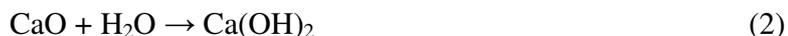
El tratamiento de las cáscaras de huevo establecido y las condiciones fueron fundamentales para alcanzar la síntesis, el proceso de molienda previo al tratamiento térmico fue realizado en un molino de alta eficiencia y libre de la mayor cantidad de impurezas posibles. Posterior al proceso de molienda, se realiza un análisis granulométrico donde el polvo obtenido debe tener un tamaño aproximado de  $75\mu\text{m}$ , la finalidad de tener este tamaño se da principalmente porque la hidroxiapatita microestructuralmente debe presentar un tamaño de partícula entre  $53\mu\text{m}$ - $75\mu\text{m}$  para sus diversas aplicaciones [3]. Luego de obtenido el tamaño de partícula, los polvos de cáscaras de huevo pasaron a un horno para un tratamiento térmico, el cual consiste en dos etapas: La primer etapa consistió en el calentamiento de las cáscaras de huevo a  $450^\circ\text{C}$  durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , a esta temperatura los compuestos orgánicos que presentan las cáscaras de huevo son eliminados, dejando solo el carbonato de calcio [4,7].

La segunda etapa consistió en un calentamiento del carbonato de calcio a  $900^\circ\text{C}$  durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ , cuando se alcanzó esta temperatura la muestra de calcio comenzó a reaccionar liberando dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y dando como producto final óxido de calcio, según lo muestra la siguiente reacción [4]:



Aunque en este proceso se dio una variación, debido a que el óxido de calcio es un compuesto muy higroscópico y al no tenerse control sobre la humedad del ambiente este presenta una

hidratación dando como resultado hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) como se muestra en la siguiente reacción[4]:

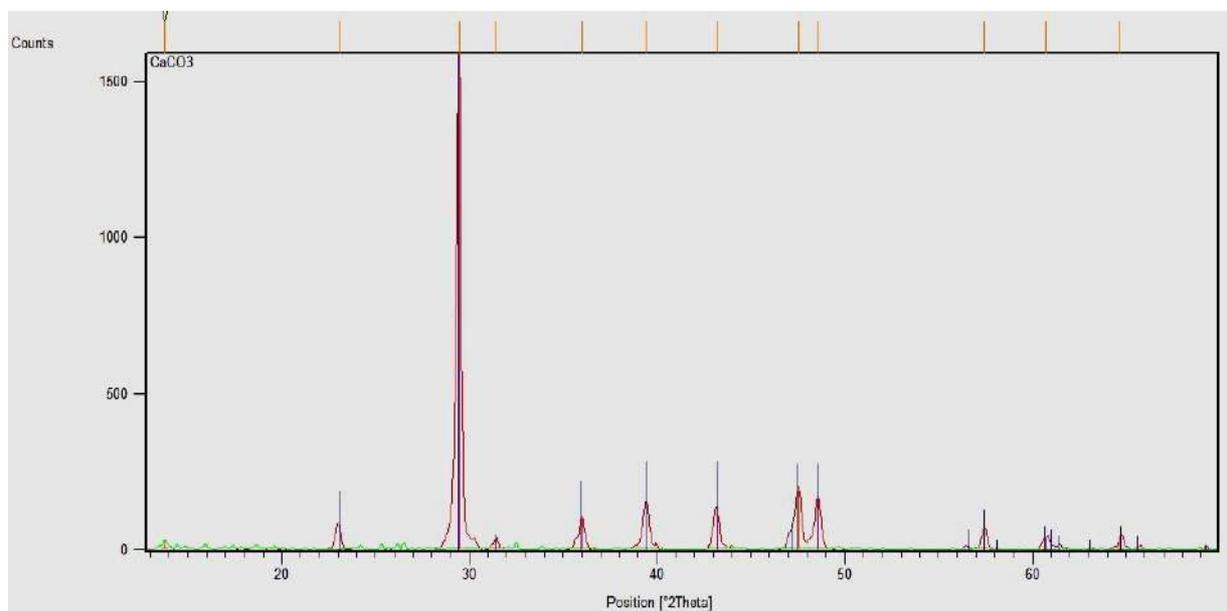


La muestra de calcio obtenida después de la segunda etapa del tratamiento térmico fue adicionada con un fosfato de calcio ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), sin embargo cabe señalar que para varios procesos de síntesis de hidroxiapatita es importante establecer una relación donde se elija la concentración de los reactivos iniciales, de tal forma que la relación Ca/P sea igual a 1.67, el cual es el valor óptimo y estable para diferentes procesos, aunque la relación Ca/P del hueso puede variar entre 1.5 hasta 1.9 [5]. Luego de esto la muestra fue llevada al horno a una última etapa de combustión hasta llegar a una temperatura de  $1050^\circ\text{C}$  durante tres horas con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , finalmente después de esta última etapa la reacción esperada es la siguiente [4]:



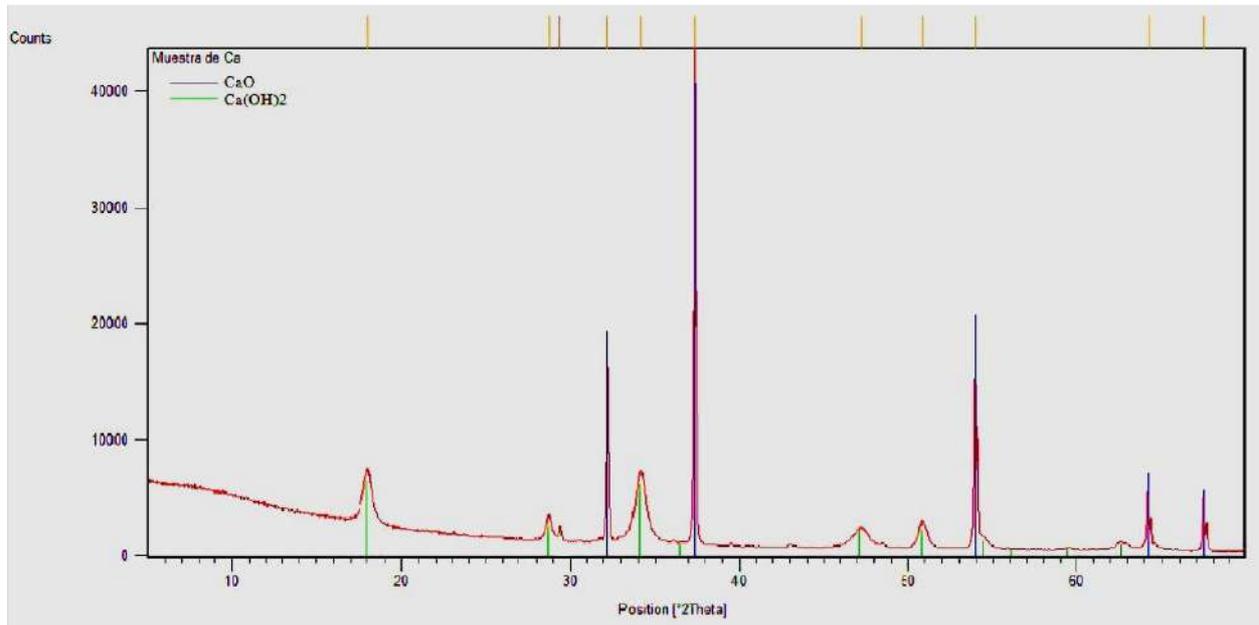
### 3 CARACTERIZACIÓN, RESULTADOS Y ANÁLISIS

Mediante la técnica de difracción de rayos X, utilizando un equipo marca Bruker D8 Advanced con una fuente de radiación de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operado a 40 kV y 30 mA, se pudo identificar el material obtenido después de la primera etapa del tratamiento térmico, el cual es carbonato de calcio o calcita ( $\text{CaCO}_3$ , JCPDS-PDF 05-0586)[4] como se observa en la figura 1.



**Figura 1.** Difracción de rayos X del  $\text{CaCO}_3$  obtenido después de la primera etapa del tratamiento térmico

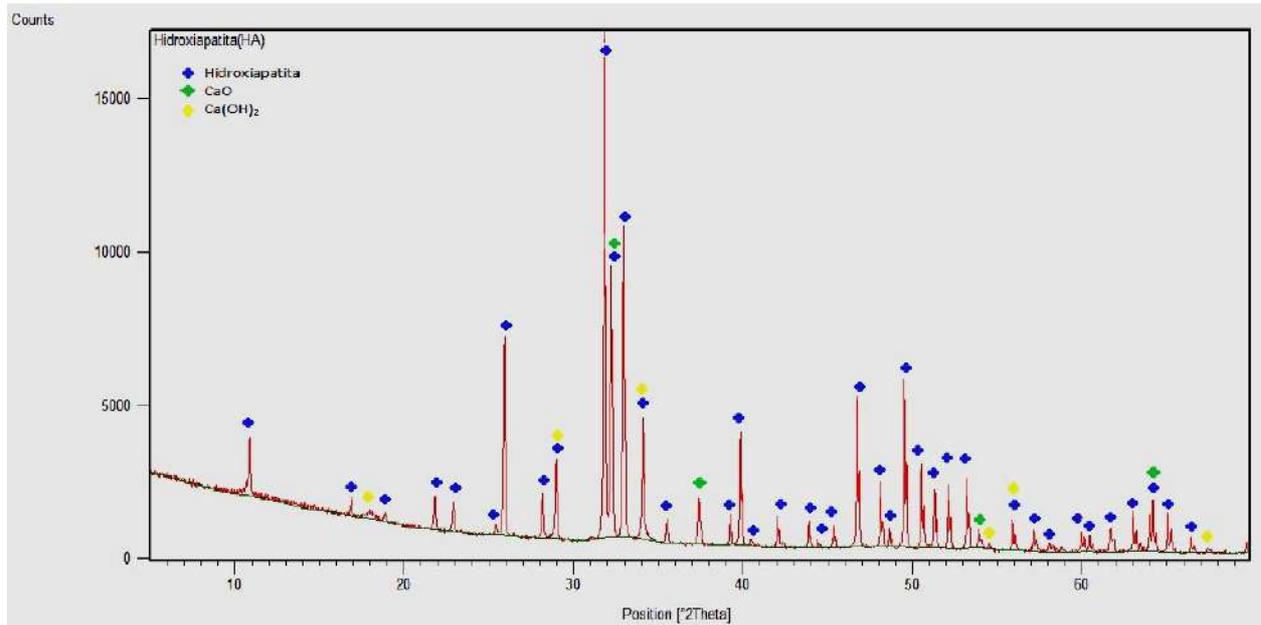
Luego de la segunda etapa del tratamiento térmico a 900°C, se produjo un material sólido de color blanco. La difracción de rayos X (Fig. 2) para este compuesto muestra 2 fases identificadas como óxido de calcio (CaO, JCPDS-PDF 01-082-1690) e hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>, JCPDS-PDF 044-1481), este último formado por la absorción de humedad del óxido. Al realizar una cuantificación de fases se determinó que el hidróxido de calcio está en mayor proporción con un valor de ≈ 84% en comparación al óxido de calcio el cual sólo presenta un 16%.



**Figura 2.** Difracción de rayos X del CaO y Ca(OH)<sub>2</sub> obtenido después de la segunda etapa del tratamiento térmico a 900°C

Finalmente el proceso térmico realizado a 1050°C a la muestra de calcio con adición de fosfato, fue analizado mediante la técnica de difracción de rayos X (Fig. 3). Las fases cristalinas identificadas son HA (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, JCPDS-PDF 01-074-0566), hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>, JCPDS-PDF 01-078-0315) y óxido de calcio (CaO, JCPDS-PDF 04-0777), además al realizar una cuantificación de las fases se determinó que el porcentaje de hidroxiapatita es 39% aproximadamente, el hidróxido de calcio 31% y el óxido 30%. Los resultados muestran que el tratamiento fue insuficiente para lograr una transformación total tanto del hidróxido de calcio como del óxido, esto es debido a que la temperatura no fue suficientemente alta, o a que el tiempo de combustión fue muy corto, aunque la existencia de estas otras fases es de poca influencia debido a que la fase predominante es la hidroxiapatita.

De igual forma mediante el método de fluorescencia de rayos X (XRF), utilizando un equipo ARL OPTIM'X WDXRF Spectrometer marca Thermo Scientific, se logró determinar la relación Ca/P, la cual arrojó un resultado de 1.92, este valor puede tomarse como aceptable en el rango establecido para la relación Ca/P del hueso el cual está entre 1.5 – 1.9, aunque también al realizar una optimización en el proceso de síntesis podría alcanzarse un valor más adecuado en este rango.



## **6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Hirotaka Maeda, Toshihiro Kasuga, Larry L. Hench, “Bone marrow induced osteogenesis in hydroxyapatite and calcium carbonate implants”, *Biomaterials*, Vol 17, Publicado en línea 10.1016/0142-9612(95)00351-7
2. Gergely G, Wéber F, Lukács I, Tóth A, Horváth E, Mihály J, Balázs C, “Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell”, *Ceramics International* 36, p 803 – 806, 2010.
3. Arboleda, A; Franco, M; Caicedo, J; Goyes C. “Síntesis de hidroxiapatita nanoestructurada a partir de cáscaras de huevo para aplicaciones médicas”. Congreso Internacional de Materiales, Bogotá, Colombia, 2011
4. Rivera E.M, Araiza M, Brostow W, Castaño V. M., Díaz Estrada J, Hernández R, Rodríguez J.R, “Synthesis of hydroxyapatite from eggshells”, *Materials Letters* 41, p 128-134, 1999.
5. Goloshchapov D, Kashkarov V, Rumyantseva N, Seredin P, Lenshin A, Agapov B, Domashevskaya E, “Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by precipitation using hen’s eggshell”, *ceramics International* 39, p 4539-4549, 2013.
6. Kothapalli C, Wei M , Vasiliev A , Shaw M.T , “Influence of temperature and concentration on the sintering behavior and mechanical properties of hydroxyapatite”, *Acta Materialia* 52, p 5655–5663, 2004
7. Acevedo-Dávila J.L, López-Cuevas J, Vargas-Gutiérrez G , rendón-angeles J.C and Méndez-Nonell J , “Chemical synthesis of bone-like carbonate hydroxyapatite from hen eggshells and its characterization”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio*, Vol 46, p 225-231, 2007.
8. Balázs C, Wéber F, Kövér Z, Horváth E, Németh C, “Preparation of calcium–phosphate bioceramics from natural resources”, *Journal of the European Ceramic Society* 27, p 1601-1606, 2007.
9. Leea S, Oh S.H, “Fabrication of calcium phosphate bioceramics by using eggshell and phosphoric acid”, *Materials Letters* 57, p 4570–4574, 2003.
10. López M, Echavarría A, Suarez R, Herrera N. “Hidroxiapatita macroporosa obtenida en la Universidad de Antioquia: Síntesis, caracterización y comparación con el hueso esponjoso y calcinado de bovino”. *Revista Facultad Ingeniería Universidad de Antioquia*, Vol. 30, 2003.
11. Kim S, Kumita P, “Sol-gel synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite powder”. *Materials Science and Engineering B*, Vol 111, p 232-236, 2004.