

R. González, E. Handal, J. Fernández

Dpto. de Química Analítica - CENIC - Apdo. 6880 - C. Habana - Cuba

Recebido em 25/6/92; cópia revisada em 15/2/93

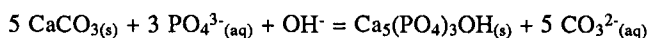
The kinetics of the hydrothermal reaction for the transformation of coral to hydroxyapatite has been determined using quantitative analysis by infrared spectroscopy. The reaction is diffusion controlled and the activation energy is 170.3 kJ mol⁻¹.

Keywords: coral; hydroxyapatite; kinetics; hydrothermal reaction.

INTRODUCCION

El empleo de cerámicas de hidroxiapatita (HA) y/o fosfato tricálcico (TCP) se ha extendido en los últimos años como excelentes biomateriales para la sustitución y/o reconstrucción ósea en diferentes especialidades médicas, debido a que éstos presentan una alta biocompatibilidad y una rápida osteointegración¹⁻⁵. En particular, la conocida como "hidroxiapatita coralina" ha encontrado un amplio campo de utilización con muy buenos resultados⁶⁻⁹, ya que al ser obtenida por transformación química de los corales marinos (CaCO₃), conserva la estructura morfológica inicial del coral, con poros uniformes y tridimensionalmente interconectados, por lo que además de la identidad química se logra una gran similitud estructural con el hueso.

La síntesis de la hidroxiapatita se lleva a cabo por transformación hidrotérmica del coral (CaCO₃) en contacto con una disolución acuosa de iones fosfato (PO₄³⁻) a pH, temperatura y presión controlada, según la ecuación química fundamental siguiente:^{10,11}



sin embargo, no ha sido estudiada la cinética de esta reacción, lo cual tiene importancia para el conocimiento de los procesos que tienen lugar, así como su incidencia en otros aspectos de índole práctico.

En el presente trabajo se presentan los resultados del estudio de la cinética de transformación del coral en hidroxiapatita utilizando el método de los modelos físico-geométricos para reacciones heterogéneas en la fase sólida.

Teoría

A pesar de que los fundamentos teóricos para el estudio cinético de reacciones heterogéneas no han sido aún definitivamente establecidos, se han empleado varios procedimientos diferentes por distintos autores para el procesamiento de los datos experimentales^{12,17,18}. En este caso particular empleamos el método del modelo físico-geométrico, el cual se describe de forma resumida a continuación:

La expresión matemática más frecuentemente empleada para la descripción de la cinética de reacciones heterogéneas, tanto en régimen isotérmico como no isotérmico es la siguiente:¹³

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

donde α : fracción transformada o grado de transformación

t: tiempo

k = A exp (-E/RT): constante de velocidad

A : factor pre-exponencial

E : energía de activación

R : constante de los gases

T : temperatura, K

f(α) : una función que describe la dependencia de $\frac{d\alpha}{dt}$ con α .

la cual en su forma integral se transforma en:

$$\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = kt \quad (2)$$

Como la forma de la función g (α) depende del mecanismo que tiene lugar (nucleación, difusión, reacción química, etc)^{14,15,16}, se puede encontrar éste linearizando los datos experimentales con cada modelo (g (α) vs t) y seleccionando el que mejor ajuste (coeficiente de regresión r). Una vez encontrado el mecanismo, los parámetros cinéticos se pueden evaluar según Arrhenius; en nuestro caso linearizando ln g (α)/t vs $\frac{1}{T}$ según la transformación de la ecuación 2 en:

$$\ln g(\alpha)/t = \ln A - E/RT \quad (3)$$

Los mecanismos analizados en este trabajo se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 1

Mecanismo	g(α)	Paso limitante
D ₁	α^2	Difusión en una dimensión
D ₂	$\alpha + (1-\alpha) (\ln 1-\alpha)$	Difusión en dos dimensiones
D ₃	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	Difusión en tres dimensiones (función de Jander)
D ₄	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$	Difusión en tres dimensiones (función de Ginstling - Brousttein)
R _n	$1 - (1-\alpha)^{1/n}$	Reacción química con movimiento de la interfase en una, dos y tres dimensiones (n = 1, 2, 3)
A _m	$[-\ln (1-\alpha)]^{1/m}$	Nucleación "Random" y subsecuente crecimiento en una, dos y tres dimensiones (m = 1, 2, 3)

MATERIALES Y METODOS

Los corales utilizados fueron de la familia porites²⁰, los cuales después de un tratamiento para la eliminación de impurezas mecánicas y materia orgánica fueron analizados y caracterizados como CaCO₃ variedad aragonito (>99%). Las muestras experimentales se prepararon en forma de pequeños bloques rectangulares de aproximadamente 500 mg de peso y se pusieron en un reactor con recipiente de reacción de teflón conteniendo 1000 mg de PO₄³⁻ disolución acuosa (5 M de PO₄³⁻/Atg de Ca²⁺). Durante los experimentos la presión se mantuvo constante en un valor de 8 MPa, así como los demás parámetros como pH (8 ± 0.1), concentración, etc, variando sólo la temperatura (a tiempo constante) o el tiempo de reacción (a temperatura constante), según el caso para cada muestra.

Los análisis del producto sólido de la reacción se hicieron por espectroscopía IR en un espectrómetro Carl Zeiss UR-20 en pastillas de KBr. El análisis cuantitativo se efectuó mediante curva de calibración con mezclas de patrones puros de HA y CaCO₃ (Aragonito) utilizando la relación de intensidades de las bandas en 1045 y 1485 cm⁻¹ respectivamente (fig 1) y determinando finalmente las concentraciones de ambas fases en las muestras mediante procesamiento automático de los espectros (Philips Data Station CNIC).

Se emplearon asimismo como técnicas auxiliares las de análisis de fases por difracción de rayos X, microscopía electrónica y las técnicas usuales de vía húmeda para el análisis químico elemental.

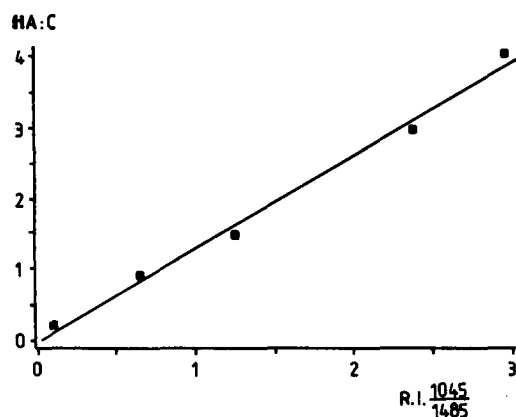


Figura 1. Curva de calibración mediante análisis cuantitativo por IR con patrones de hidroxiapatita y CaCO₃ (aragonito). $r = 0,9955$. HA: C - relación en peso hidroxiapatita: aragonito; R.I. $\frac{1045}{1485}$ relación de intensidades de las bandas de hidroxiapatita (1045 cm⁻¹) y aragonito (1485 cm⁻¹).

RESULTADOS Y DISCUSION

En la fig. 2 se muestran los espectros IR donde aparece la muestra inicial de coral con las bandas características del Aragonito en 705, 715, 860 y 1485 cm⁻¹, así como su transformación paulatina según el tiempo de reacción en hidroxiapatita (570, 610, 635, 1045 y 1095 cm⁻¹). Las fracciones en peso de hidroxiapatita formada y calculada por los espectros IR a diferentes tiempos y temperaturas se muestran en las Tablas 2 y 3.

Con el objetivo de disminuir los errores en la determinación del grado de transformación α (α exp.), los datos experimentales fueron ajustados mediante una ecuación de regresión $\alpha = f(t)$ (fig 3), los cuales se utilizaron para los cálculos posteriores (α cal.).

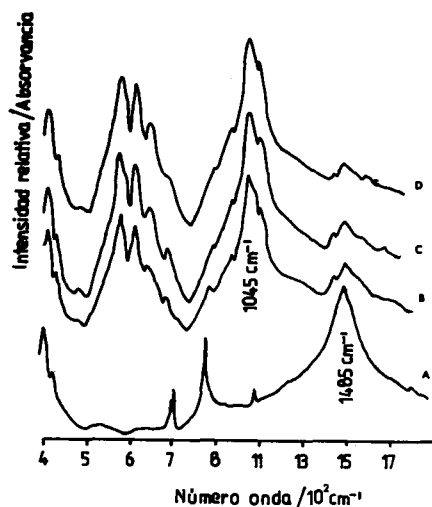


Figura 2. Espectros IR. A - muestra inicial de coral; B, C y D - productos de la reacción de intercambio hidrotérmico a 36, 60 y 96 horas respectivamente ($T = 448K$)

Tabla 2. Fracción en peso de hidroxiapatita formada a partir de coral (CaCO₃) a diferentes tiempos ($T = 448 K$).

α (exp)	α (calc.)	$t/10^3$ s.
0.53	0.54	36
0.61	0.64	54
0.75	0.71	72
0.76	0.76	90
0.82	0.80	108
0.85	0.83	126
0.88	0.85	144
0.87	0.87	162
0.85	0.88	180
0.88	0.90	198
0.90	0.91	216

Tabla 3. Fracción en peso de hidroxiapatita formada a diferentes temperaturas ($t = 4.68 \times 10^4$ s)

α (exp)	T/K
0.24	427
0.27	433
0.38	438
0.43	443
0.56	448
0.67	453
0.79	458
0.89	463

El análisis de regresión lineal según la ecuación 2, aplicada a los diferentes mecanismos (Tabla 4), permite seleccionar el D₃ como más probable ($r > 0.99$), el cual representa un proceso limitado por la difusión tridimensional en el volumen de reacción del sólido.

En un estudio anterior de esta reacción¹⁹, los autores explican la transformación del aragonito en hidroxiapatita según una reacción topotáctica, describiendo la estructura ortorrómbica del aragonito como pseudo-hexagonal, formada por unidades estructurales de Ca₈O₂(CO₃)₆(CO₃)₂, la cual tiene mucha similitud con las unidades Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ en la estructura hexagonal de la hidroxiapatita, sin embargo, el estudio cinético

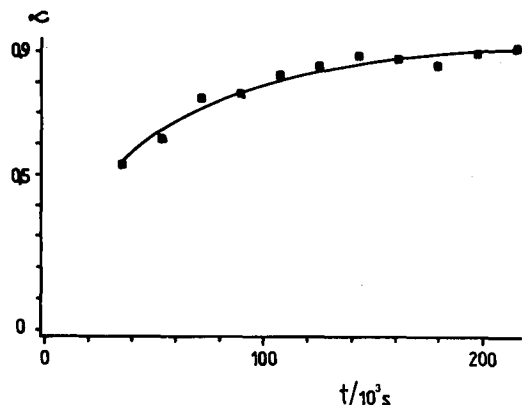
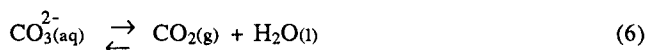
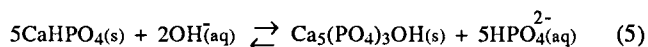


Figura 3. Gráfico de α vs t ($T=448$ K): ■ Valores experimentales de α (α_{exp}); - Valores calculados de α (α_{calc}).

Tabla 4. Resultados de la regresión $g(\alpha)$ vs t para diferentes mecanismos y el valor calculado de la constante de velocidad para el mecanismo D_3 .

Mecanismo	$g(\alpha)$	r	$k/10^{-6} \text{ S}^{-1}$	$\pm\sigma/10^{-8}$
D_1	α^2	0,9605		
D_2	$\alpha + (1-\alpha) (\ln 1-\alpha)$	0,9800		
D_3	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	0,9960	1,39	4,41
D_4	$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1-\alpha)^{2/3}$	0,9872		
R_1	α	0,9398		
R_2	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	0,9744		
R_3	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	0,9798		
A_1	$-\ln(1-\alpha)$	0,9861		
A_2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	0,9797		
A_3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	0,9706		

resulta de mucho interés no sólo desde el punto de vista de los procesos o factores que pueden influir en la velocidad de reacción, sino que tiene también importancia práctica para optimizar la obtención de hidroxiapatita por esta vía. La cinética e incluso el mecanismo de las reacciones heterogéneas frecuentemente están sujetos a la influencia de múltiples factores a considerar, de tal forma que cualquier mecanismo derivado solo de medidas formales puede realmente ser cuestionable, ya que la linealidad de $g(\alpha)$ vs t es una condición necesaria pero no suficiente para asignar inequívocamente una función $g(\alpha)$. En efecto, en el caso de la reacción que analizamos pueden tener lugar procesos competitivos que se verifican en varios pasos como son por ejemplo:



sin embargo, las observaciones y los resultados experimentales obtenidos en este trabajo ofrecen una explicación razonable del mecanismo que tiene lugar, ya que como producto de la reacción se obtiene un bloque de hidroxiapatita que conserva la estructura morfológica original del coral, por lo que un proceso controlado por la difusión sugiere un intercambio

en la interfase sólido-solución, y en este caso, donde se analiza después de haberse transformado el 50% del sólido ($\alpha > 0.5$), resulta lógico suponer que la disolución de los iones Ca^{2+} y la formación y cristalización de la hidroxiapatita sobre la propia superficie tiene lugar simultáneamente, formando capas sucesivas desde el exterior hacia el interior del sólido. De esta manera, con el avance de la reacción, el producto formado dificulta el contacto de los iones PO_4^{3-} con el sólido sin reaccionar (CaCO_3).

Del cálculo por el método de Arrhenius (fig 4) resulta que la energía de activación (E) para esta reacción es $170.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ y el factor pre-exponencial (A) $8.9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

El valor elevado de la energía de activación calculada y del factor pre-exponencial son términos relativos que en general para procesos heterogéneos no resulta fácil de explicar por la propia complejidad del sistema, los diferentes tipos de reacciones que pueden tener lugar y el número de factores que pueden afectarlas.

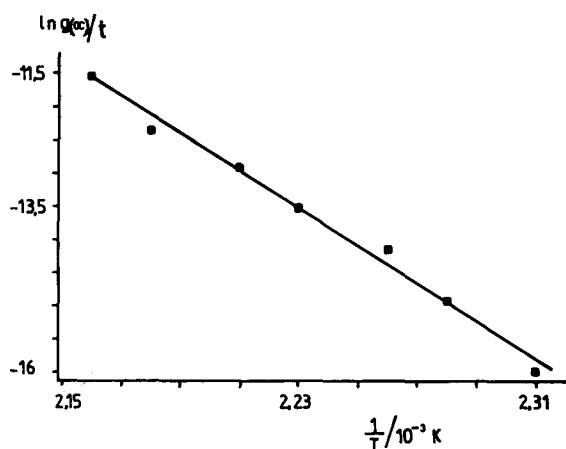


Figura 4. Gráfico de $\ln g(\alpha)/t$ vs $1/T$ para el cálculo de los parámetros cinéticos ($r = 0,9960$).

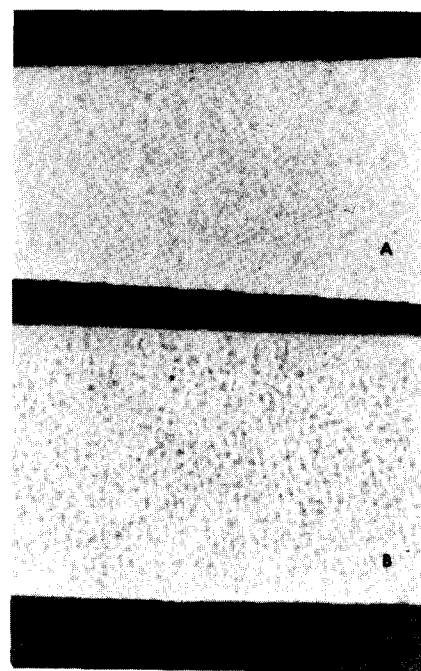


Foto 1. A- Bloque de coral porites; B- Bloque de hidroxiapatita obtenida por transformación hidrotérmica del coral.

Algunos autores han considerado como un criterio adicional de selección de la función $g(\alpha)$ el hecho de que el factor pre-exponencial calculado para dicha función se encuentre dentro de los límites de las frecuencias de vibración del complejo activado (10^{11} - 10^{15} cm^{-1})¹⁴. En nuestro caso se obtiene un valor aceptable para este parámetro.

CONCLUSIONES

La transformación hidrotérmica del coral a hidroxiapatita resulta una reacción compleja, no solo por llevarse a cabo en fase heterogénea sino también por el número de mecanismos y factores que pueden afectarla, sin embargo, por los resultados obtenidos en este trabajo, se ha determinado que el modelo cinético que mejor describe el proceso hacia el final de la reacción corresponde a un mecanismo asociado a una reacción controlada por difusión (D_3).

El análisis cuantitativo de fases por espectroscopía IR resulta un método adecuado en este caso, ya que permite calcular la concentración relativa de ambos compuestos directamente sobre la muestra, lo que unido al procesamiento automático de los espectros, tiende a disminuir los errores experimentales.

RECONOCIMIENTOS

Los autores desean expresar su gratitud a los técnicos Miriam Hernández y María C. Melo por su apoyo en la realización de los análisis.

REFERENCIAS

1. Boretos, J.; Eden, M. en "Contemporary Biomaterials, Material and Host Response, Clinical Applications, New

- Technology and Legal Aspects", Noyes Press, Park Ridge, N.Y., (1984).
2. Han, T.; Carranza, F.A.; Kenney, E.B.; *J. Western Soc. Period.*, (1984), **32**, 88.
 3. Hulbert, S.F.; Young, F. A.; Mathews, R.S.; *J. Biomed. Mater. Res.*, (1970), **4**, 433.
 4. Bowers, G.M.; y cols.; *J. Period.*, (1986), **57**, 286.
 5. Griffiths, F.G.; *J. Prosth. Dent.*, (1985), **53**, 109.
 6. Holmes, R.E.; *Plast. Reconstr. Surg.*, (1979), **63**, 626.
 7. Holmes, R.E.; Bucholz, R.W.; Mooney, V.; *J. Orthop. Res.*, (1987), **5**, 114.
 8. Kenney, E.B. y cols.; *J. Period.*, (1985), **56**, 82.
 9. Socarrás, E.; "Evaluación clínica de hidroxiapatita porosa obtenida a partir de corales marinos", Tesis de Doctorado, CIMEQ, C. Habana, (1990).
 10. Roy, D.M.; Linnehan, S.K.; *Nature*, (1974), **274**, 220.
 11. González, R.; Melo, M.C.; "Método de obtención de hidroxiapatita a partir de corales marinos", RPI No. 135/88, ONIITEM, Cuba.
 12. Sestak, J.; "Teoría del Análisis Térmico", Ed. Mir, Moscú (1987), 186 (en ruso).
 13. Somasekharan, K.N.; *Indian J. of Chemistry*, (1990), **29A**, 737.
 14. Gorbachev, V.M.; *J. Therm. Anal.*, (1982), **23**, 161.
 15. Elder, J.P.; *Thermochim. Acta*, (1985), **95**, 41.
 16. Criado, J. M. y cols.; *Clay Minerals*, (1984), **19**, 653.
 17. Sharp, J.H., Brindley, G.W., Achar, B.N.; *J. Am. Ceram. Soc.*, (1966), **49**, 379.
 18. Criado, J.M.; Morales, J.; *Thermochim. Acta*, (1976), **16**, 382.
 19. Eysel, W.; Roy, D.M.; *Z. Kristallogr.*, (1975), **141**, 11.
 20. Zlatarskii, V.N., Martínez, N., "Scleraktinii Cuby", Izd. Acad. Nauk, Sofía, (1980).