

## Cerámicas bioautécticas W-TCP

A. Tejeda<sup>a</sup>, C. Piña<sup>a</sup>, S. Martínez<sup>b</sup>, G. Avila<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma México  
Apartado Postal 70-360, México 04510 D.F.

<sup>b</sup>Facultat de Geologia Departament de Cristal·lografia Mineralogia i dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona,  
Martí Franques s/n 08028, Barcelona España.

Recibido el 29 de agosto de 2003; aceptado el 5 de noviembre de 2003

Para la obtención de cerámicas biocompatibles basadas en fosfatos de calcio se escogió el sistema binario eutéctico wollastonita-fosfato tricálcico (W-TCP) y se emplearon diferentes procesos de enfriamiento lento. Las cerámicas eutécticas obtenidas de sistemas basados en fosfatos de calcio reciben el nombre de bioautécticas por sus aplicaciones potenciales en áreas biológicas. Se reporta la relación entre la velocidad del proceso de enfriamiento y la estructura resultante. La caracterización de estos materiales se realizó con difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis térmico diferencial (ATD).

*Descriptores:* Materiales bioautécticos; wollastonita fosfato tricálcico; procesos de enfriamiento.

To obtain of biocompatible ceramics based in calcium phosphate it was chosen the eutectic binary system Wollastonite-Tricalcium Phosphate (W-TCP) and were employed different process of cooling. The obtained eutectic ceramics from calcium phosphate systems are called bioeutectics because their potential applications in biological areas. The relation between cooling rate process and the resultant structure is reported. The characterization of these materials was made with X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Differential Thermal Analysis (DTA).

*Keywords:* Bioeutectic materials; Wollastonite-Tricalcium phosphate; cooling process.

PACS: 81.05.Je; 81.30.-t; 61.10.nz; 81.70.pg; 68.37.hk

### 1. Introducción

Uno de los principales problemas en el uso de implantes metálicos es la utilización de cemento óseo acrílico para rellenar el espacio entre la prótesis y el hueso. Debido a la reacción exotérmica que se presenta en este cemento al introducir un catalizador para provocar el fraguado rápido, el tejido circundante presenta una quemadura que causa la necrosis de dicho tejido, por lo que este cemento no es deseable [1]. Ésta ha sido una de las razones por las cuales se han investigado materiales que se enlacen directamente con el hueso, sin causar daños posteriores; estos materiales reciben el nombre de bioactivos [2].

El desarrollo de materiales bioactivos ha sido importante a partir de que L. Hench [3] trabajó en vidrios y vitrocerámicos basados en el sistema de componentes CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>. Una característica común de estos materiales es que al interactuar con los fluidos fisiológicos se forma una capa de HA en su superficie, mientras que el resto del material no cambia [4–6]. Cuando los materiales bioactivos son implantados en un organismo, la interacción entre ellos y el hueso es a través de su superficie, por lo que para mejorar el crecimiento de hueso nuevo en el implante es recomendable usar materiales con poros de tamaños adecuados [7,8]. En la mayor parte de los casos, la composición y el tratamiento térmico de estos materiales, que le dan las características físico-químicas, se ha seleccionado empíricamente debido a la carencia de conocimiento de los diagramas de fase. Esta situación produce un obstáculo para optimizar sus propiedades mecánicas y biológicas [9,10]. El reto consiste, entonces,

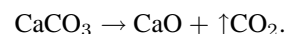
en diseñar materiales cerámicos bioactivos capaces de desarrollar una estructura porosa *in situ* cuando son implantados. Para lograr este propósito el material debe estar constituido al menos por dos fases, una bioactiva y otra bioabsorbible, la microestructura debe ser tan homogénea como sea posible. Esto puede lograrse con estructuras eutécticas binarias de morfologías adecuadas [11,12].

En este trabajo se eligió el mismo sistema que estudiaron P.N. De Aza y colaboradores [13], el sistema binario eutéctico wollastonita-tricalcio fosfato, W-TCP [14] materiales compuestos que tienen una fase biodegradable (TCP) y otra bioactiva (W) [1,2,15]. Se estudia la influencia de la velocidad con que el material obtenido pasa por el punto eutéctico en un proceso de enfriamiento. El punto eutéctico se presenta a una composición de 60 % de W 40 % de TCP y a una temperatura de (1402 ± 3)°C, como puede verse en el diagrama de fases dado en la Fig 1. La caracterización de estos materiales se realizó con difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis térmico (AT) [16].

### 2. Desarrollo experimental

Los materiales de partida fueron: Carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) de Panreac Química con una pureza del 99 %, Cuarzo (SiO<sub>2</sub>) ultrapuro de Merck Germany y β-TCP (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) seco de alta pureza, Merck.

Se calcinó el CaCO<sub>3</sub> a 900°C durante 2 horas, para obtener óxido de calcio a través de la siguiente reacción:



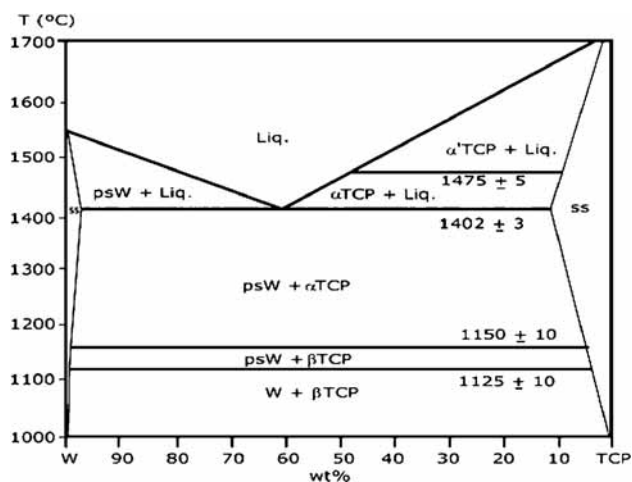


FIGURA 1. Diagrama de fases del sistema wollastonita - TCP, el punto eutéctico se encuentra a una temperatura de  $(1402 \pm 3)^\circ\text{C}$  [14].

Para obtener la wollastonita se mezcló el óxido de calcio con cuarzo a una razón molar 1:1, y se colocó en un crisol Pt-Rh (10%). El producto se sintetizó a través de una reacción en estado sólido, a una temperatura de  $1300^\circ\text{C}$  por 12 horas.



Este producto se mezcló con  $\beta$ -TCP, a una razón molar 1:3, y se colocó de nuevo dentro del crisol para fundirlo a  $1500^\circ\text{C}$  durante 4 horas. El fundente se vació sobre una placa de acero a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) para obtener un vidrio. Éste se trituró en un molino de bolas de ágata, y el polvo se tamizó para obtener un polvo con partículas de  $60\mu\text{m}$ .

El polvo de vidrio fue colocado en un crisol de hoja de platino y calentado a  $600^\circ\text{C/h}$  hasta llegar a  $1500^\circ\text{C}$ , permaneciendo así durante 6 horas. Tras ese lapso de tiempo, se programó una rampa de enfriamiento de  $600^\circ\text{C/h}$  hasta alcanzar los  $1410^\circ\text{C}$ . En este punto se inició un proceso de enfriamiento lento, con una velocidad de  $0.5^\circ\text{C/h}$  hasta  $1390^\circ\text{C}$ ,  $12^\circ\text{C}$  por debajo del punto eutéctico que es  $1402^\circ\text{C}$  (Fig. 1).

Al llegar a  $1390^\circ\text{C}$ , se programó una rampa de enfriamiento final hasta bajar a temperatura ambiente. La velocidad de esta rampa, se varió para cada una de las muestras obtenidas:  $210^\circ\text{C/h}$  para la muestra denominada  $M_1$ ,  $300^\circ\text{C/h}$  para  $M_2$  y  $600^\circ\text{C/h}$  para  $M_3$  (Fig. 2).

Los materiales obtenidos fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (MEB) empleando electrones retrodispersados para determinar las diferentes composiciones químicas en un equipo Leica Cambridge Stereoscan 440 con un analizador para llevar a cabo la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) Oxford Isis. La difracción de rayos X (DRX) se realizó en un equipo Siemens D5000 empleando  $\text{K}\alpha\text{Cu}$ . Además se llevó a cabo la termogravimetría (TG) y el análisis térmico diferencial (ATD) en un equipo de Análisis térmico simultáneo Netzch 409C para las mezclas utilizadas en el proceso de síntesis, incluyendo el vidrio.

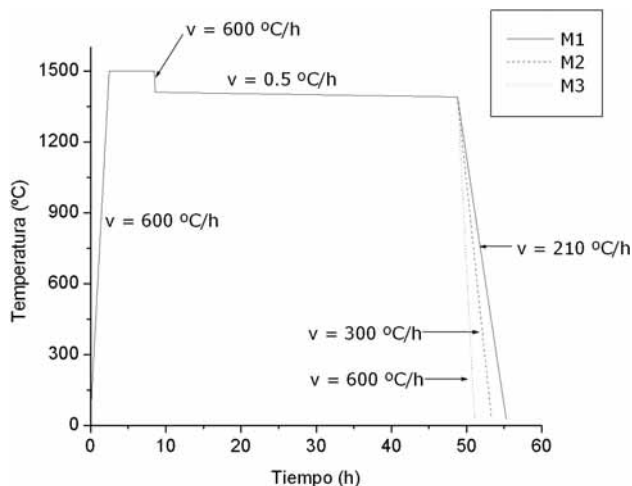


FIGURA 2. Proceso de calentamiento y enfriamiento del horno. Para todas las muestras el método es el mismo hasta antes de la última rampa de enfriamiento. Ahí la velocidad es de  $210^\circ\text{C/h}$  para  $M_1$ ,  $300^\circ\text{C/h}$  para  $M_2$  y  $600^\circ\text{C/h}$  para  $M_3$ .

### 3. Resultados

En el análisis TG, ver Fig. 3, se observa una pérdida continua de peso debida a deshidratación de los compuestos y una pérdida del 19.13% en  $805.4^\circ\text{C}$  propia de la reducción del carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono. La pérdida de masa teórica de este último es de 19.19%, por lo que se tiene un error menor al 1%. La rapidez de calentamiento fue de  $10^\circ\text{C/min}$ .

Para poder determinar el número de fases cristalinas que crecen a partir del vidrio obtenido, se realizó un análisis térmico diferencial ATD (Fig. 4). En este se identificó un solo pico de recristalización en  $922.5^\circ\text{C}$ , lo que implica que

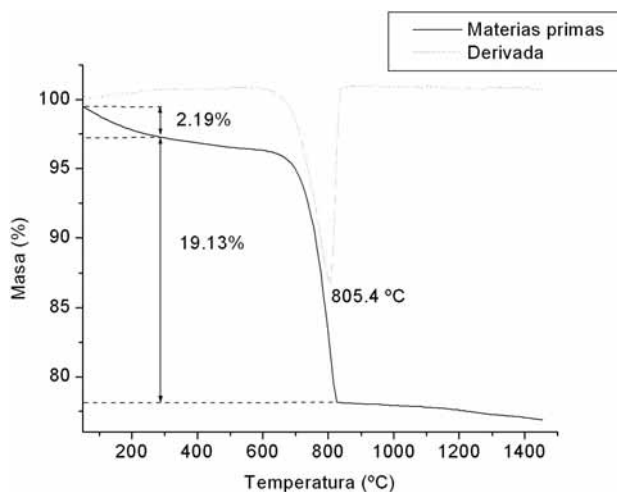


FIGURA 3. Análisis de termogravimetría de la mezcla de las materias primas utilizadas en la obtención del vidrio. En él observa una pérdida de masa del 2.19% debida a la deshidratación de los compuestos y otra de 19.13% producto de la descarbonatación del  $\text{CaCO}_3$ .

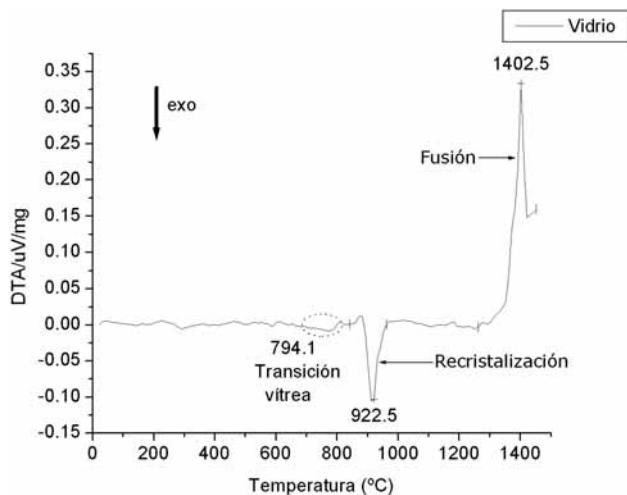


FIGURA 4. Análisis térmico diferencial del vidrio obtenido. En este se encuentra un solo pico exotérmico de cristalización a 922.5 $^{\circ}\text{C}$ , lo que indica una única fase cristalina, la cual funde congruentemente en la temperatura del punto eutéctico 1402.5  $^{\circ}\text{C}$ .

el vidrio efectivamente tiene una composición eutéctica. En 1402.5 $^{\circ}\text{C}$  se encontró otro pico. Este indica que a esa temperatura se da una fusión congruente. Esta temperatura además concuerda con la temperatura del punto eutéctico del diagrama de fases.

Para determinar el tipo de fase formada durante la cristalización se realizó un estudio de DRX en muestras del vidrio calentadas en un intervalo de 825 $^{\circ}\text{C}$  a 980 $^{\circ}\text{C}$  (Fig. 5). De acuerdo a los resultados, se observa que a temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea  $T_g$  (794.1  $^{\circ}\text{C}$ ), la fase que cristaliza primero es fosfato de calcio en forma de hidroxiapatita (a), mientras que a temperaturas cercanas al punto de recristalización ya se han formado dos fases, la hidroxiapatita y la fase de silicato de calcio en forma de wollastonita (b), que son identificadas plenamente a temperaturas superiores (c). La hidroxiapatita tiene una celda unitaria hexagonal mientras que la wollastonita tiene una celda triclinica, los parámetros de red correspondientes se muestran en la Tabla I.

Una vez terminados estos estudios, se analizaron las cerámicas obtenidas. Los espectros de difracción se muestran en la Fig. 6. La muestra  $M_1$  está formada por una mezcla de fases cristalinas: tricalcio fosfato  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , silicato de calcio ( $\text{CaSiO}_3$ ). Al aumentar la velocidad de enfriamiento a 300 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$  se obtiene la muestra  $M_2$ , la fase fosfato pasa a ser una combinación de hidroxiapatita y tricalcio fosfato, mien-

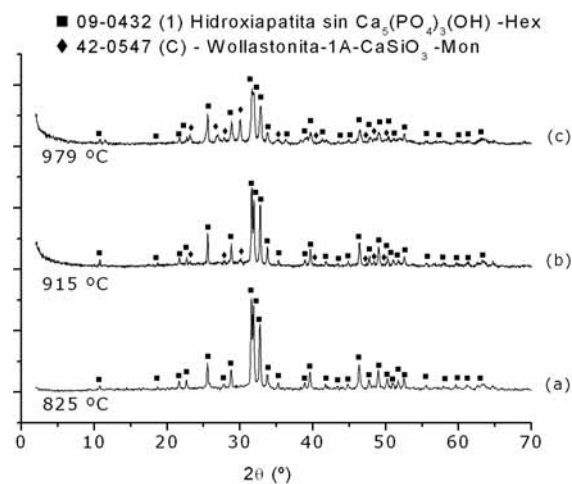


FIGURA 5. Espectros de difracción de rayos X de la cristalización del vidrio a distintas temperaturas. Se observa que la primera fase en cristalizar primero es la de fosfato de calcio, que lo hace en forma de hidroxiapatita, mientras que la fase de silicato de calcio lo hace en wollastonita.

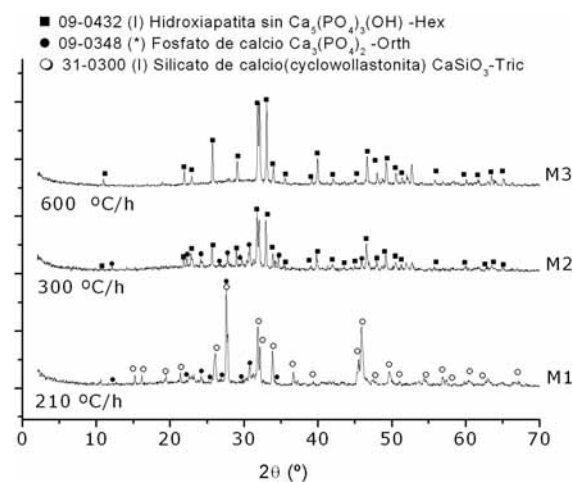


FIGURA 6. Espectros de difracción de rayos X de las cerámicas obtenidas a partir del vidrio variando los tiempos de enfriamiento terminal. Al aumentar la velocidad de enfriamiento, la fase cristalina de silicato de calcio desaparece.

tras que la fase silicato se vuelve indetectable, es decir, no forma parte de la estructura cristalina del material. En contraste, en  $M_3$ , el espectro de difracción, a diferencia de los anteriores, muestra solamente una fase cristalina de fosfato formada por hidroxiapatita. La Tabla I muestra los parámetros de red y los tipos de celda unitaria de los materiales obtenidos.

TABLA I. Parámetros de red y tipo de celda encontradas en cada una de las muestras.

| Nombre                                 | Fórmula                               | Tipo de celda | Parámetros de red |        |       |
|--|---------------------------------------|---------------|-------------------|--------|-------|
|  |                                       |               | a                 | b      | c     |
| Fosfato de Calcio                      | $\alpha-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$   | Ortorrónica   | 15.22             | 20.71  | 9.109 |
| Silicato de calcio (cyclowollastonita) | $\text{CaSiO}_3$                      | Triclinica    | 6.82              | 6.82   | 19.65 |
| Hidroxiapatita                         | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ | Hexagonal     | 9.418             | —      | 6.884 |
| Wollastonita                           | $\text{CaSiO}_3$                      | Triclinica    | 10.104            | 11.054 | 7.305 |

Los estudios de MEB revelaron la morfología y los EDS la composición química de cada una de las muestras, los porcentajes elementales se presentan en la Tabla II, donde se diferencian las dos fases encontradas por MEB, una clara denominada b y una oscura n. La Fig. 7 corresponde a un corte transversal de la muestra M<sub>1</sub>, se analizan dos zonas diferentes dadas por (a) y (b). La primera corresponde a una zona cercana al crisol, ésta presenta dos zonas de contraste con una estructura de tipo lamelar con distintas orientaciones, el material también es bifásico en esta región, la zona clara presenta fracturas indicando una mayor fragilidad que la zona oscura.

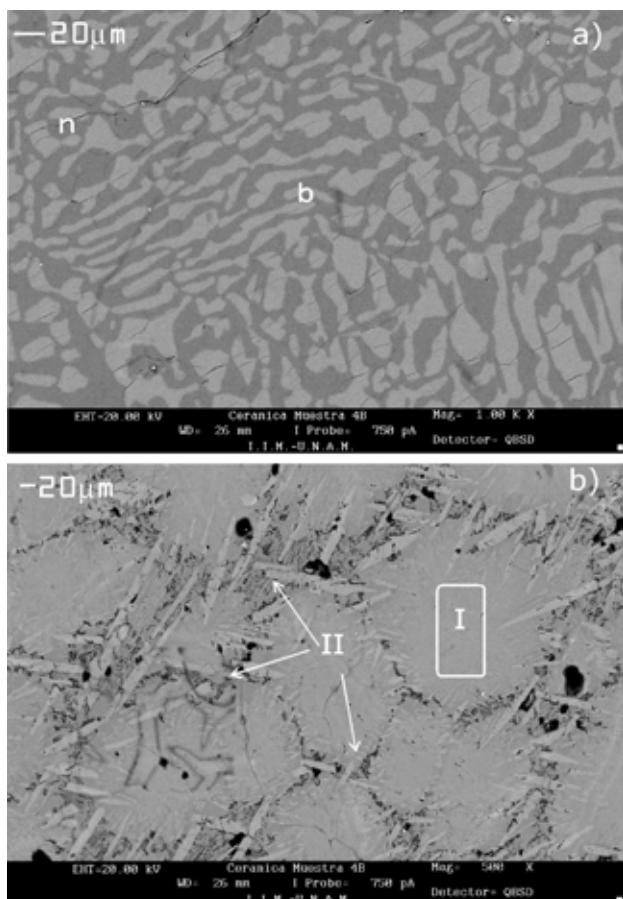


FIGURA 7. Cerámica M<sub>1</sub> obtenida a partir de un enfriamiento terminal de 210°C/h. Se analizan dos regiones correspondientes a por (a) una región cercana al crisol y (b) al centro de la muestra.

Por otro lado, la zona (b) corresponde al centro de la muestra, exhibe una estructura completamente distinta. Se observa la formación de granos con diámetros del orden de 100µm (I), unidos por puentes, que atraviesan las fronteras de grano (II). El hecho de que en un corte transversal puedan observarse dos tipos de estructuras tan diferentes, es una clara muestra de la existencia de un gradiente de temperatura entre el centro de la muestra y las zonas cercanas al crisol.

La Fig. 8 corresponde a un corte transversal de M<sub>2</sub>. En la foto (a) se observan dos fases con un ligero contraste. Se puede ver que la más clara está constituida por pequeños granos alineados que forman guías en distintas direcciones (I).

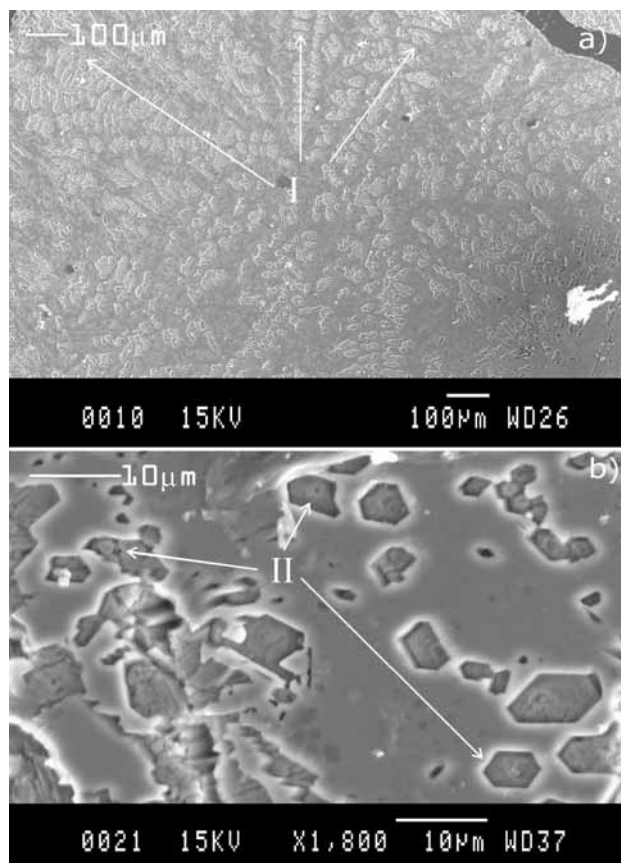


FIGURA 8. Cerámica M<sub>2</sub> obtenida a partir de un enfriamiento terminal de 300°C/h. En (a) se observan dos zonas de contraste y (b) es un detalle de estas.

TABLA II. Porcentajes elementales obtenidos en EDS para cada una de las muestras. La b indica las zonas que se observan claras y la n las zonas oscuras de las fotografías MEB (Figs. 7a, 7b, 8 y 9).

| Muestra | Ca (%) |       | P (%) |      | Si (%) |       | O (%) |       |
|---------|--------|-------|-------|------|--------|-------|-------|-------|
|         | b      | n     | b     | n    | b      | n     | b     | n     |
| M1      | 36.32  | 27.38 | 8.27  | 1.05 | 10.69  | 33.22 | 38.13 | 38.35 |
|         | 32.70  | —     | 10.65 | —    | 19.49  | —     | 32.70 | —     |
| M2      | 27.47  | 27.25 | 5.94  | 1.27 | 15.66  | 30.06 | 50.92 | 41.42 |
| M3      | 37.97  | 36.56 | 8.99  | 5.90 | 13.87  | 16.79 | 39.17 | 40.76 |

En la foto (b) se muestran en detalle estos granos, que son nucleaciones de una fase inmersa dentro de una matriz que de acuerdo al análisis EDS, está compuesta principalmente de Si, Ca y P, (Tabla II). Los granos tienen forma de polígonos irregulares (II) con tamaños que van de 1 a 20  $\mu\text{m}$ . y cuya composición difiere en sus porcentajes elementales de aquella correspondiente a la matriz. En este caso, la alineación de los granos es la que indica la existencia de un gradiente de temperatura durante el enfriamiento de la muestra.

Para la muestra  $M_3$  (Fig. 9) también se hallaron diferencias estructurales entre la zona central y la parte cercana al crisol. En la foto (a) se muestra un área cercana al crisol. En ella se puede distinguir la formación de una gran cantidad de dendritas ordenadas en distintas direcciones (I). En la foto (b) se muestra la región central, se observa una densidad granular mucho mayor a la observada cerca del crisol. Nuevamente es clara la presencia de un gradiente de temperatura marcado por la orientación de las dendritas en el proceso de enfriamiento. Esta rapidez de enfriamiento es lo suficientemente grande para no permitir el crecimiento de  $\text{CaSiO}_3$ ; sin embargo es claro que en la región alejada del centro de la muestra hay un marcado gradiente de T entre el crisol y el centro de la muestra que permite que haya un mayor número de dendritas. Al comparar con los difractogramas, se puede

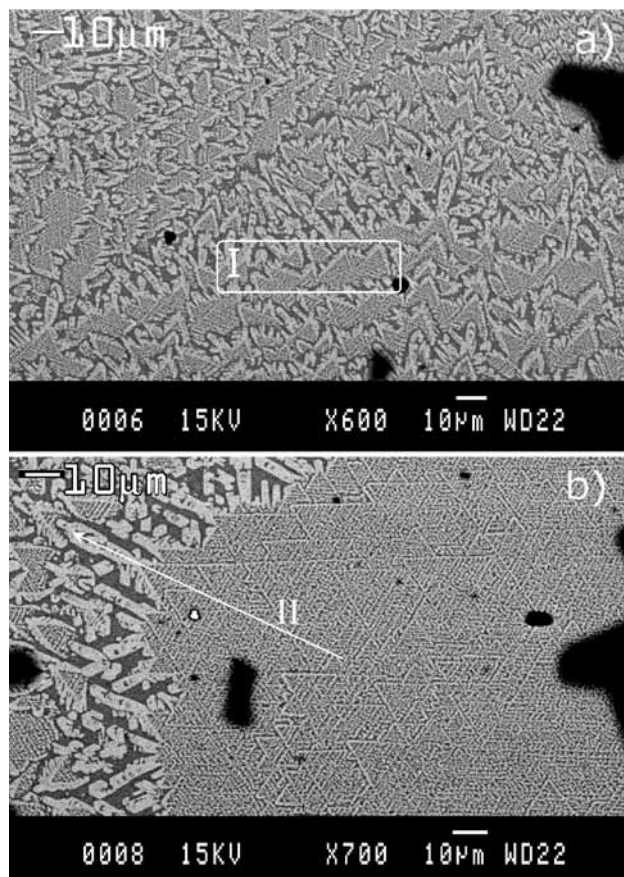


FIGURA 9. Cerámica  $M_3$  obtenida con un enfriamiento terminal de  $600^\circ\text{C/h}$ . Se analizan dos regiones correspondientes a por (a) una región cercana al crisol y (b) al centro de la muestra.

concluir que la fase cristalina corresponde a hidroxiapatita, mientras que la otra fase (oscura) corresponde al silicato de calcio amorfo. Los resultados de EDS para la muestra  $M_3$  se muestran en la Tabla II.

Las muestras fueron atacadas químicamente con ácido clorhídrico (HCl) para simular la reacción del material en un medio biológico y observar si existe alguna fase bioabsorbible [1]. En la Fig. 10 se muestra el ataque químico de  $M_1$ , después del cual se puede medir por EDS que en la superficie no está presente el fósforo, es decir, la fase correspondiente desaparece. Se deduce por lo tanto que en la superficie se distingue la morfología correspondiente a la fase rica en silicio de la Fig. 7a.

La Fig. 11 muestra a  $M_2$  atacada químicamente. La superficie presenta una erosión inhomogénea provocada por el ataque. La razón Ca/Si medida por EDS es de 0.35, lo cual queda muy por debajo de la esperada en compuestos de  $\text{CaSiO}_3$  (Tabla III). De esto y de la ausencia de fases cristalinas de silicato de calcio reportadas por DRX (ver Fig. 6) se infiere que la matriz es amorfa.

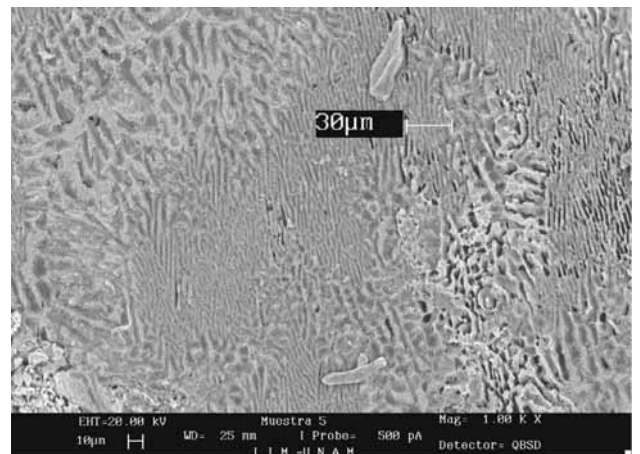


FIGURA 10. Ataque químico de la muestra  $M_1$ . En ella se observan dos morfologías, una de cadenas largas (I) y otra de tipo fibrillas (II).

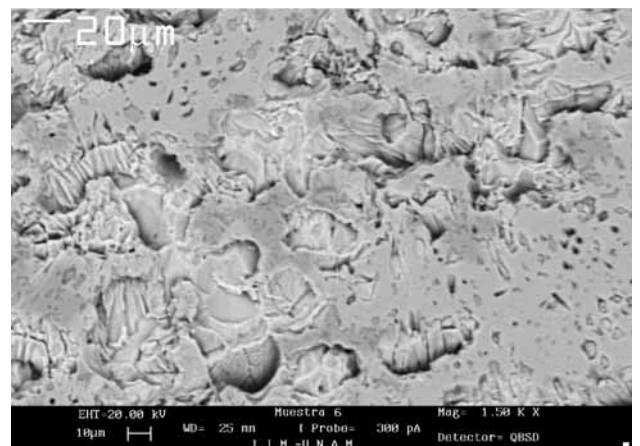


FIGURA 11. Ataque químico de la muestra  $M_2$ . El ataque sólo provoca una erosión de la superficie.

TABLA III. Porcentajes elementales obtenidos en EDS para cada una de las muestras después del ataque químico con HCl. La última columna indica la relación Ca/Si para el material no degradado (Figs. 7, 8, 9).

| Muestra | Ca(%) | P(%) | Si(%) | O(%)  | Ca/Si |
|---------|-------|------|-------|-------|-------|
| M1      | 31.55 | 0.00 | 27.11 | 41.34 | 1.16  |
| M2      | 12.83 | 0.00 | 36.18 | 50.99 | 0.35  |
| M3      | 26.13 | 0.00 | 28.72 | 45.15 | 0.806 |

En la Fig. 12 se muestran los resultados del ataque químico de M<sub>3</sub>, donde se pueden diferenciar estructuras dendríticas correspondientes a la fase de silicato de calcio, que permanecen después del ataque. Ver Tabla III. La fase rica en fósforo se degrada dejando relieves en la superficie. El análisis DRX no muestra fases cristalinas de silicato de calcio, por lo que se deduce que esta fase se encuentra en forma amorfa.

#### 4. Conclusiones

La temperatura de fusión obtenida en el análisis ATD (Fig. 4) demuestra que efectivamente la composición es la eutéctica y que en el calentamiento se produce una única cristalización. Por otro lado, de acuerdo a los resultados de DRX, la fase que primero se forma es la de fosfato de calcio, que se presenta como  $\alpha$ -TCP o como hidroxiapatita debido a que el experimento no se llevó a cabo en una atmósfera controlada inerte, sino en aire. Esto significa que existe un pequeño desfase en la composición eutéctica ya que de otra manera se

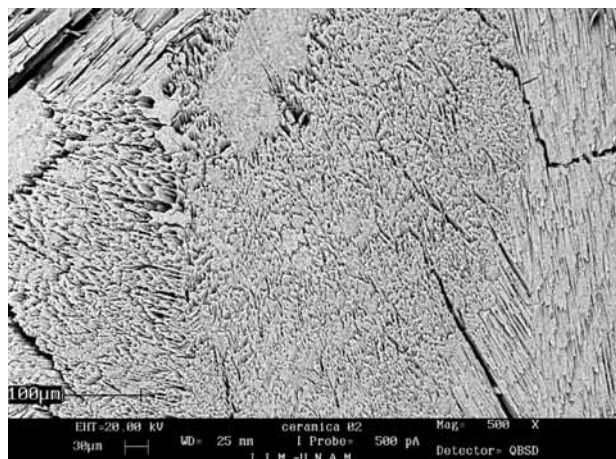


FIGURA 12. Ataque químico de la muestra M<sub>3</sub>. Se observan dendritas pertenecientes a la fase de fosfato de calcio.

formarían las dos fases simultáneamente, lo que puede deberse a la presencia de impurezas en los materiales de partida.

Durante el enfriamiento este resultado es más claro, pues mientras la fase de fosfato de calcio está presente en todas las muestras, sólo en algunas se formaron fases de silicato de calcio. Esto además demuestra que la formación de esta fase depende fuertemente de la velocidad de enfriamiento de las muestras.

#### Agradecimientos

A DGAPA-UNAM, proyecto PAPIIT 1N110401, a Q. Leticia Baños, al M. en I. Armando Ortiz y al Biol. Germán Álvarez.

1. R. Steffman y J.F. Sheen, *An introduction to Materials in Medicine* (Academic Press, USA, 1996).
2. D.F. Williams, *Definitions in Biomaterials* (Elsevier, Switzerland, 1987).
3. L.L. Hench, R.J. Splinter, W.C. Allen y T.K. Greenlee, *J. Biomed. Mater. Res. Symp* **2** (1971) 117.
4. L. Hench y D.E. Clarck, *J. Non-Cryst. Solids* **28** (1978) 83.
5. L. Hench y J. Wilson, *Science* **226** (1984) 630.
6. Zdeněk Strnad, *Biomaterials* **13** (1992) 317.
7. J. Clément *et al.*, *Bioceramics* **12** (1999) 378.
8. O. Gauthier, J.M. Boulter, E. Aguado, P. Pilet y G. Daculsi. *Biomaterials* **19** (1998) 133.
9. L.L. Hench in *Fundamentals aspects of Biocompatibility*. (CRC Press, FL. USA, 1981).
10. J.Ma. Rincón y M. Romero, *Characterization Techniques of Glasses and Ceramics* (Springer Ed., Berlin Germany, 1999).
11. R.L. Ashbrook, *Amerian Ceramic Soc* **60** (1977) 435.
12. W. Kurz y D.J. Fisher, *Fundamentals of solidification*. (Trans. Tech Pub, Switzerland, 1985).
13. P.N. De Aza, F. Guitián y S. De Aza, *Biomaterials* **18** (1997) 1285.
14. P.N. De Aza y F. Guitián, *J. Am. Ceram. Soc.* **6** (1995) 1653.
15. D.F. Williams, *Fundamentals Aspects of Biocompatibility* (CRC Press. USA, 1981).
16. A. Tejada Cruz, *Obtención y estudio de cerámicas a base de fosfatos y silicatos de calcio con fines biológicos y médicos* (Tesis de Maestría UNAM. México, 2003).