

Reemplazamiento de aragonito biogénico por hidroxiapatito en solución hirviente: Resultados preliminares

/DANIEL REINARES-FISAC* (1), SABINO VEINTEMILLAS-VERDAGUER (2), LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ (1,3)

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais 12. 28040 Madrid

(2) Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) (CSIC). C/Sor Juana Inés de la Cruz, 3. Cantoblanco. 28049 Madrid

(3) Instituto de Geociencias (IGEO) (CSIC, UCM). C/ José Antonio Novais 12. 28040 Madrid

INTRODUCCIÓN

El hueso de sepia o jibión representa un destacado ejemplo de la búsqueda de la eficiencia en la naturaleza, a través de un material que permite la regulación de la presión interior y que facilita al organismo vivo desplazarse en la vertical. Ello es posible gracias al desarrollo de un elemento resistente que, sin embargo, presenta una gran porosidad. El resultado es un componente ultraligero cuyas propiedades lo hacen susceptible de poder ser utilizado en el desarrollo de aplicaciones tecnológicas diversas.

El componente inorgánico del hueso de sepia es CaCO_3 con estructura aragonito. Se ha demostrado que es posible transformar este aragonito original en hidroxiapatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) mediante múltiples procedimientos sin que se modifiquen significativamente las características microtexturales del hueso de sepia (Marchegiani et al., 2009; Kasiotas et al., 2010; Sarin et al., 2011). El objetivo final es la obtención de un material cuyas propiedades permitan su uso en el campo de la Medicina o la Odontología, enfocado a la Ingeniería de tejidos. Aunque las perspectivas para un uso cotidiano en un futuro próximo son halagüeñas (Cadman et al., 2012), es fundamental que los procedimientos que se empleen en la transformación sean económicamente sustentables para que permitan una producción de mercado. Además, se debe avanzar en las aplicaciones finales. Hasta el momento, los procedimientos empleados para el reemplazamiento de aragonito por hidroxiapatito en el hueso de sepia han seguido dos aproximaciones: una hidrotermal (Kasiotas et al., 2010) y otra basada en procesos de baja temperatura (Marchegiani et al., 2009). Los resultados preliminares que se presentan aquí permiten concluir que

una aproximación basada en el uso de soluciones hirvientes puede constituir una alternativa a las planteadas anteriormente, con ventajas industriales, económicas y sociales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de los experimentos se emplearon ejemplares de huesos de *Sepia officinalis* recogidos en la costa de Galicia. Previamente a su uso se les retiró la capa orgánica externa y se procedió a cortarlos en cubos de un centímetro de lado. Debido a la baja densidad de este material y con el fin de asegurar su total inmersión, cada uno de los cubos se ató a una plomada teflonada utilizando hilo de nylon. En cada experimento se emplearon cuatro de estos cubos, los cuales se

introdujeron en un recipiente de base esférica que contenía 1,4 litros de una disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Aldrich, calidad reactivo). Esta disolución se mantuvo en ebullición durante toda la duración del experimento, calentando el recipiente mediante una manta calefactora a potencia constante. El recipiente se mantuvo cerrado con una tapa de vidrio con una boca central conectada a un tubo refrigerante por el que se hizo circular agua a 10°C para evitar la evaporación. En los experimentos se emplearon disoluciones con tres concentraciones de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,5, 1 y 1,5M). Los cubos se extrajeron de la disolución tras tiempos de interacción determinados, 1, 3, 6 y 10 horas y se secaron a temperatura ambiente durante 24 horas en contacto con la atmósfera.

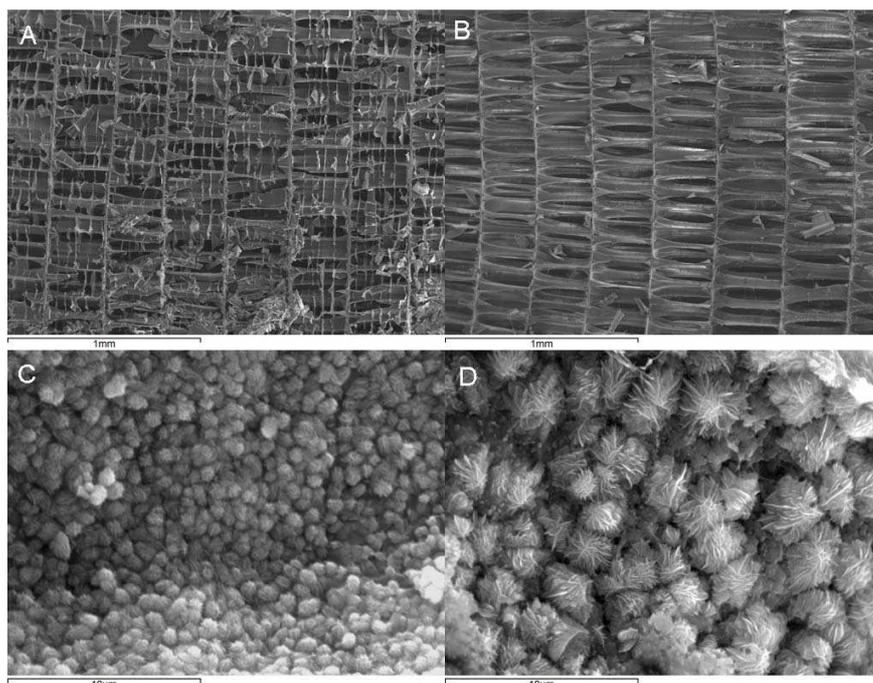


fig 1. A) Estructura original. B) Muestra transformada, solución 0.5M, tiempo de interacción (t_i) = 6 horas. C) Microcristales esféricos de fosfato, (t_i) = 10 horas, concentración 1M. D) Microcristales esféricos de hidroxiapatito, (t_i) = 10 horas, solución 1,5M.

palabras clave: reemplazamiento mineral, solución hirviente

key words: mineral replacement, boiling solution

resumen SEM 2014

* corresponding author: danielle@ucm.es

Tanto el material de partida como las muestras obtenidas se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (XRD), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), técnicas térmicas (TG-ATD) y espectroscopías infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y Raman.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras el secado de las muestras, la observación de *visu* muestra que tras la interacción las características macroscópicas del material se mantienen inalteradas con respecto a las de partida. La posterior observación mediante SEM permite comprobar que, así mismo, sus principales características microtexturales se preservan durante todo el proceso de interacción. Como puede comprobarse en las figuras 1A y 1B, la estructura en capas y pilares característica de los huesos de sepia, que está constituida por elementos con tamaño en el entorno de las decenas de micra, permanece inalterada. Sin embargo, los elementos de detalle más fino, como el agregado de microcristales de aragonito, desaparecen sustituidos por un material con un aspecto masivo. Simultáneamente a la desaparición de esta fina microestructura se observa el desarrollo sobre la superficie del material de cristales de hábito laminar, que definen agregados esferulíticos con un tamaño no superior a los 3 ó 4 µm. El tamaño de estos cristales aumenta a lo largo del proceso de interacción y con el aumento de la concentración (fig.1C y 1D). De acuerdo con las características de los espectros obtenidos mediante microsonda Raman, desde los estadios iniciales de la interacción las muestras están constituidas sólo por dos fases, aragonito y un fosfato cuyas bandas se sitúan en frecuencias típicas del hidroxiapatito. Por tanto, se puede concluir que los esferulitos observados en las imágenes de SEM corresponden a esta última fase. La evolución de la intensidad de las bandas en los espectros Raman conforme avanza el tiempo de interacción indica que la transformación de aragonito en hidroxiapatito ocurre rápidamente en etapas tempranas (tiempos de una y tres horas), con desaparición prácticamente total de las bandas de aragonito en los espectros correspondientes al tiempo de interacción más largo (10 horas). Además, espectros Raman recogidos sobre secciones de las muestras indican que la transformación avanza desde el

exterior hacia el interior de los cubos de sepia, aunque se identifican bandas de hidroxiapatito en la zona interior ya en los espectros correspondientes a 1 hora de interacción.

El análisis semicuantitativo realizado a partir de los diagramas de difracción de rayos X confirma el rápido avance del reemplazamiento de aragonito por hidroxiapatito. Así, tras una hora de interacción, el porcentaje de hidroxiapatito en la muestra varía entre el 50 y el 60% según la concentración inicial de la disolución acuosa, alcanzando unos valores próximos a 90 y 95% para las concentraciones 0,5 y 1,5M, respectivamente, al cabo de diez horas. A las tres y a las seis horas de interacción, los datos indican, respectivamente, una transformación próxima al 75 y 85% en el caso de la disolución menos concentrada y del 90 y 95% en el de la más concentrada. Estos datos se ajustan bien a una función exponencial. Los datos obtenidos a través de FTIR confirman las conclusiones derivadas de los análisis de XRD y espectroscopia Raman.

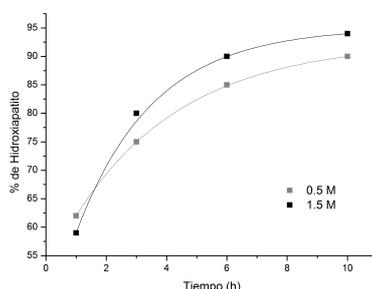


Fig. 2. Cinética de la transformación. Los datos se ajustan a función una función exponencial. Se muestran los resultados correspondientes a las soluciones acuosas las concentraciones menor y mayor empleadas 0,5 y 1,5 M.,

Aunque el empleo de disoluciones acuosas con distintas concentraciones no parece afectar significativamente a la velocidad del proceso de reemplazamiento mineral, el estudio mediante SEM permite observar que los cristales de hábito laminar interpretados como hidroxiapatito alcanzan mayores tamaños para idéntico tiempo de interacción cuando la concentración de la disolución es más alta. Esta observación puede apuntar a que el empleo de disoluciones con distintas concentraciones puede incidir en la evolución de las características microtexturales de detalle durante el reemplazamiento y afectar a la escala del pseudomorfismo (Xia et al. 2009).

CONCLUSIONES

Con los resultados preliminares antes comentados, se puede concluir que la eficiencia de un método basado en el uso de soluciones hirvientes para la transformación de aragonito en hidroxiapatito es mayor que la de los métodos hidrotermales y de baja temperatura explorados por otros autores. El primer tipo de métodos requiere la aplicación de una tecnología más compleja, así como temperaturas elevadas (Kasioptas et al., 2010), con el consiguiente gasto energético. El segundo implica periodos de transformación de hasta dos meses (Marchegiani et al., 2009). Por tanto, además del reducido y competitivo tiempo de transformación, el uso de la solución hirviente para el desarrollo de este reemplazamiento mineral tiene como ventajas añadidas, con respecto a los otros sistemas, la simplicidad del montaje experimental y un balance energético más favorable.

AGRADECIMIENTOS

Daniel Reinares agradece al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte el disfrute de una Beca de Colaboración en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid durante el curso 2013/2014. Este trabajo ha sido financiado a través del proyecto CGL2010-20134-784 C02-01.

REFERENCIAS

- Cadman J., Zhou Sh., Chen Y., Li Q. (2012): *Cuttlebone: Characterisation, Application and Development of Biomimetic Materials*. *J. Bionic Engineering*, **9**, 367-376. DOI: 10.1016/S1672-6529(11)60132-7
- Kasioptas A, Geisler T, Putnis C V, Perdikkouri C, Putnis A. (2010): *Crystal growth of apatite by replacement of an aragonite precursor*. *Journal of Crystal Growth*, **312**, 2431-2440. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2010.05.014
- Marchegiani F., Cibej E., Vergni P., Tosi G., Fermani S., Falini G. (2009): *Hydroxyapatite synthesis from biogenic calcite single crystals into phosphate solutions at ambient conditions*. *Journal of Crystal Growth*, **311**, 4219-4225. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2009.07.010
- Sarin P., Lee S., Apostolov Z., Kriven W. (2011): *Porous Biphasic Calcium Phosphate Scaffolds from Cuttlefish Bone*. *J. American Ceramic Society*, **94**, 2362-2370. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04404.x
- Xia F., Brügger J., Chen G., Ngôthai Y., O'Neill, Putnis A. and Pring A. (2009): *Mechanism and kinetics of pseudomorphic mineral replacement reactions: A case study of the replacement of pentlandite by violarite*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 1945-1969.