

STUDII PRIVIND SINTEZA HIDROXIAPATITEI PE CALE CHIMICĂ INVESTIGATIONS REGARDING CHEMICAL SYNTHESIS OF CALCIUM HYDROXYAPATITE

DAN NICOLAE UNGUREANU¹, NICOLAE ANGELESCU^{1*}, VIOLETA TSAKIRIS², VIRGIL MARINESCU²

¹Universitatea „Valahia” din Târgoviște, Bd. Carol I, Nr. 2, 130024 Târgoviște, România

²Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Inginerie Electrică ICPE-CA, Splaiul Unirii, Nr. 313, București, România

În această lucrare este prezentată o metodă de sinteză a unui biomaterial ceramic de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, componentul mineral al țesuturilor dure din organismele vii. Pulberile de hidroxiapatită au fost obținute prin metoda de coprecipitare chimică, prin utilizarea hidroxidului de calciu și a acidului ortofosforic ca surse de calciu și fosfor. Pulberile obținute au fost caracterizate prin intermediul difracției de raze X, metodei de difuzie dinamică a luminii (DLS) și a microscopiei electronice cu baleiaj (SEM). Metoda propusă a condus la obținerea unei hidroxiapatite cu o cristalinitate mai mare de 80%, în cazul tuturor probelor tratate termic la 800°C.

In this paper is presented a synthesis method of calcium phosphate bioceramics such as hydroxiapatite, the mineral component of bones and hard tissue in mammals. Hydroxyapatite powders have been obtained by chemical coprecipitation, by using calcium hydroxide and orthophosphoric acid as a source of calcium and phosphorus. The synthesized powders were characterized by X – ray diffraction, dynamic light scattering technique (DLS) and scanning electron microscopy (SEM). The proposed method lead to obtain a hydroxyapatite with a degree of crystallinity, greater than 80%, in case of all samples thermal treated at 800°C.

Keywords: biomaterials, hydroxyapatite, chemical precipitation, x - ray methods, degree of crystallinity

1. Introducere

Hidroxiapatita, componenta minerală a țesuturilor dure din organismele vii, a reprezentat subiectul a numeroase cercetări în decursul ultimilor 40 de ani. Bioceramicile pe bază de hidroxiapatită prezintă un interes deosebit pentru aplicațiile clinice, datorită înaltei biocompatibilități cu țesutul osos [1]. Hidroxiapatita este cel mai stabil compus fosfocalcic în soluțiile apoase. Solubilitatea sa este influențată de anumiți factori, cum ar fi: raportul molar Ca/P, gradul de cristalinitate, dimensiunea particulelor, prezența unor impurități în structura sa cristalină (de exemplu grupări carbonat, ioni de clor, fluor sau magneziu etc.).

Acest biomaterial poate fi sintetizat prin mai multe rute tehnologice: prin procesarea unor țesuturi dure din structura mamiferelor sau corali [2-3], sau prin intermediul sintezei de laborator. Metodele care stau la baza sintezei pe cale chimică a hidroxiapatitei, au constituit subiectul a numeroase lucrări în domeniul biomaterialelor. Cele mai cunoscute metode sunt: coprecipitarea chimică [4-6], reacțiile de sinteză în stare solidă [7-8], metodele hidrotermale [9-12], procesele sol-gel [13-14], sinteza în câmp de microunde [15-16] ș.a.

Din punct de vedere clinic, hidroxiapatita poate fi utilizată sub diferite forme: ca pulbere sinterizată, în stare compactă sau poroasă, pentru aplicații de acoperire, ca material bioactiv a unui suport bioinert, ca material de umplutură în cazul grefelor de os, sau ca material compozit de tip hidroxiapatită – polietilenă.

1. Introduction

Hydroxyapatite, the mineral component of bones and hard tissue in mammals, has been the subject of much research over the last 40 years. Hydroxyapatite ceramics are of considerable interest for clinical applications due to their high biocompatibility with hard tissues, particularly, bone and teeth tissue [1]. Hydroxyapatite is the most stable calcium phosphate in an aqueous solution, they solubility depend on numerous factors such as: Ca/P ratio, crystallinity degree, particle size and foreign ions such as carbonates, fluorine, chlorine or magnesium ions, which are often present in hydroxyapatite as impurities.

This material can be obtained from various techniques, most important are: processing of hard tissue from mammal or coral [2-3], and laboratory synthesis. Methods underlying the synthesis of hydroxiapatite, by chemical route were the subject of numerous works on biomaterials field. Most known methods are chemical coprecipitation [4-6], reactions in solid state [7-8], hydrothermal methods [9-12], sol – gel process [13-14], microwave processing [15-16] etc.

Clinically, hydroxyapatite may be used in a variety of physical forms: as a sintered ceramic powders, block or porous forms, coating applications, particularly, bioactive coatings on a bioinert implant, or as filler phase in case of bone graft substitute, polymer – ceramic composite material, such as hydroxyapatite – polyethylene.

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.:0040 245 206 106 e-mail: nicolae.angelescu@yahoo.com

Utilizarea unui astfel de material în aplicațiile medicale presupune obținerea acestuia cu anumite valori standard impuse. Din acest motiv, anumiți parametri calitativi trebuie să fie riguros controlați cum este, de exemplu, compoziția fazelor cristaline și gradul de cristalinitate [17]. Difrakția cu raze X este o metodă des folosită în determinarea compoziției de fază și a gradului de cristalinitate, în general, dar și în cazul bioceramicilor fosfocalcice.

Gradul de cristalinitate și compoziția fazelor cristaline depind în mare măsură de parametrii aleși ai rutelor tehnologice utilizate în sinteza hidroxiapatitei. Totodată acești parametri influențează răspunsul biologic dat de biomaterialul folosit ca implant [17].

Scopul acestei lucrări este de a descrie o metodă de obținere a hidroxiapatitei prin procedeul de coprecipitare chimică. Totodată s-a urmărit obținerea unui produs cu un înalt grad de cristalinitate și puritate.

Adoptarea acestei metode de obținere ține seama de principalele avantaje oferite [18-19]:

- utilizarea unor soluții apoase;
- probabilitatea contaminării acestora în timpul procesului de sinteză este foarte scăzută;
- metoda impune un cost de producție relativ scăzut.

Totodată, metoda aleasă în cazul de față este una destul de simplă, nepoluantă și potrivită pentru a fi realizată pe scară largă.

Dezavantajele aduse de utilizarea acestei rute tehnologice constau în solubilitatea relativ scăzută a hidroxidului de calciu și viteza de adiție a acidului fosforic, care trebuie să rămână suficient de scăzută în vederea evitării creșterii acidității mediului de reacție, având drept consecință formarea unor produși de reacție precum hidrogenfosfatul de calciu.

Tratamentul termic aplicat are scopul de a preveni sau limita descompunerea hidroxiapatitei, obținute prin această metodă, în alți compuși calcofosfatici, cum ar fi fosfatul tricalcic - β .

2. Modul și metodele de lucru

Sinteza hidroxiapatitei s-a realizat prin coprecipitare chimică, iar precursorii folosiți au fost hidroxidul de calciu, de proveniență Acros Organics - Belgia, de puritate 99,4% și acidul ortofosforic, de proveniență Fisher Chemical - S.U.A., sub formă de soluție cu concentrația de 86,14%.

Reacția chimică care stă la baza acestei sinteze este următoarea:



În vederea obținerii unei hidroxiapatite de compoziție stoichiometrică s-a preparat o suspensie de 4,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ în apă distilată și o soluție de 0,18 M acid ortofosforic.

The use of such material in medical applications required compliance with the standard values. For this reason, the crystalline phase present in the calcium phosphate ceramics and the degree of crystallinity must be controlled [17]. X-ray diffraction is a commonly used method for determining the phase composition and degree of crystallinity, in case of calcium phosphate bioceramics.

Both the crystallinity and the crystalline phase composition depend on the chosen parameters of technology used in the synthesis of hydroxyapatite. These parameters also affect the biological response given by the implant [17].

The aim of this work is to describe a method for obtaining hydroxyapatite by chemical coprecipitation. Another goal was to obtain a product with a high degree of crystallinity and purity.

The choices of this method take account of the main advantages of wet chemical synthesis [18-19]:

- use of aqueous solution;
- probability of contamination during processing is very low;
- low processing costs.

Also, the method chosen in this case is quite simple, non-polluting by nature and suitable for large scale production.

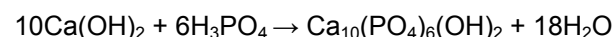
Disadvantages arising in the use of this procedure consist of relatively low solubility of calcium hydroxide and phosphoric acid addition rate, which must remain sufficiently low in order to avoid increasing acidity of the reaction environment. In this case the reaction products is formed, such as calcium hydrogen phosphate.

The heat treatment is applied to prevent or limit the decomposition of hydroxyapatite powders obtained by this method in other calcium phosphate compounds, such as β - tricalcium phosphate.

2. Experimental procedure

Hydroxyapatite was synthesized by chemical coprecipitation method. As the starting reagent, analytical grade calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (99.4%, Acros Organics, Belgia) and orthophosphoric acid, H_3PO_4 (86.14%, Fisher Chemical, U.S.A) were used.

The chemical equation that describes the reaction is :



In order to obtain a stoichiometric hydroxyapatite a suspension of 4.2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in distilled water and a solution of 0.18 M orthophosphoric acid was prepared.

For obtaining a hydroxyapatite slurry, H_3PO_4 solution was added by drop wise, for the 1 - 2 hours over the suspension based on $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in conditions of intense stirring. In order to obtain a

Pentru obținerea unui precipitat gelatinos soluția preparată de acid ortofosforic este adăugată prin picurare, timp de 1 - 2 ore peste suspensia de hidroxid de calciu, care este agitată intens. În vederea menținerii unui pH = 10,5, cu scopul de a obține o hidroxiapatită stoichiometrică, adică un raport Ca/P = 1,67, în soluție se adaugă hidroxid de amoniu [4].

Pentru a obține un randament cât mai mare, amestecul de reacție s-a agitat timp de 2 ore la temperatura de 60°C, s-a maturat timp de 48 ore, și apoi precipitatul s-a filtrat și spălat cu apă distilată și etanol, timp de o oră.

Precipitatul rezultat în urma filtrării a fost uscat în etuvă la 80°C și apoi a fost calcinat la temperatura de 200°C și, respectiv, 800°C, timp de 60 min. În următoarea etapă, precipitatul a fost mărunțit într-un mojar cu pistil și apoi măcinat într-o moară de porțelan cu bile din carbură de wolfram, timp de o oră.

Pe această cale au fost procesate trei probe. Sinteza acestora a presupus utilizarea unor debite de adiție a acidului ortofosforic în suspensia de hidroxid de calciu de 3,3 ml/min - pentru proba notată P_1; 2 ml/min - pentru proba P_2, respectiv, 1,6 ml/min - pentru proba P_3.

2.1 Metode de investigație

Metodele de analiză prin difracția cu raze X sunt folosite în scopul de a oferi informații cu privire la unele aspecte particulare ale unei anumite faze, cum ar fi structura cristalină, dimensiunea cristalitelor sau forma acestora etc.

Metoda utilizată în cazul de față presupune realizarea unei analize comparative între datele de difracție obținute în cazul investigării materialului pulverulent studiat pe de o parte, și datele publicate în literatura de specialitate, pe de altă parte.

Estimarea gradului de cristalinitate s-a realizat prin intermediul programelor de calculator pe baza interpretării datelor în urma analizei de difracție.

Pentru efectuarea difractometriei de raze X s-a utilizat un generator de raze X Seifert, prevăzut cu un tub Roentgen cu anod de Cu, care are radiația caracteristică $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), alimentat la 40 KV și 30 mA și un goniometru HZG₃ cu fanta de intrare de 2 mm și fanta contor de 0,28 mm prevăzut cu dispozitiv de rotire a probei. Proba a fost mojarată la o finețe mai mică de 40 μm și compactată ușor într-un suport de aluminiu, trasându-se apoi difractogramele obișnuite. Domeniul de măsurare a fost setat în intervalul 20 - 60° 2 θ .

Identificarea fazelor s-a realizat prin compararea difractogramelor hidroxiapatitei obținute cu fișierele ICDD - PDF2 (The International Centre for Diffraction Data - Powder Diffraction File 2), și anume fișierul 09-0432 pentru hidroxiapatită, fișierul 09-0169 pentru fosfatul

stoichiometric hidroxiapatite, therefore Ca/P = 1.67, the pH of the solution was continuously adjusted at 10.5 by the addition of NH_4OH [4].

To increase efficiency, the reaction mixture was stirred for 2 hours at temperature of 60°C and then was aged for 48 hours. The precipitate obtained was filtered and washed with distilled water and ethanol for one hour.

The filtered precipitate was oven dried at 80°C for 24 hours and then was calcined at 200°C and 800°C for 60 min. Finally, powders was ball milled, using a porcelain mill pot with tungsten carbide balls, for 1 hour.

For this work were prepared three samples. Their synthesis involved the use of various addition rate of orthophosphoric acid to calcium hydroxide suspension: 3.3 ml/min for sample P_1, 2 ml/min. for sample P_2, respectively, 1.6 ml/min for sample P_3.

2.1 Sample characterization

Methods of analysis by X-ray diffraction are designed to provide information on particular aspects of a certain phase, such as crystal structure, size or form crystallites etc.

In this case, the method used, there should be a comparative analysis between the diffraction data obtained for investigation of hydroxyapatite obtained in laboratory, on the one hand, and the data published in literature, on the other hand.

An estimate in terms of crystallinity was achieved through computer programs dedicated to the interpretation of diffraction data analysis.

The products were characterized by X - ray diffraction using a Seifert diffractometer equipped with Roentgen tube with Cu anode powered at 40 KV and 30 mA and goniometer HZG₃ with input slit of 2 mm and slit meter of 0.28 mm and fitted with rotating sample device. The sample has been crushed in to a powder with a fineness smaller than 40 μm and then was compacted easily into a aluminum holder. Data were collected over the 2 θ range 20 - 60°.

Phases identification was achieved by comparing the diffraction patterns of hydroxyapatite obtained with ICDD - PDF2 standards: 09-0432 card for hydroxyapatite, 09-0169 card for β -tricalcium phosphate, 09-0348 card for α -tricalcium phosphate and 37-1497 card for calcium oxide.

The degree of crystallinity can be evaluated by the ratio between the sum of the area under all the hydroxyapatite crystalline peaks and the sum of all peaks that form the background (halo), present in the scan range between 20° to 60° [19].

Some procedures [20-21] present a simplified method regarding degree of crystallinity for hydroxyapatite, and corresponding to the fraction of crystalline phase present in the examined volume. Degree of crystallinity was evaluated as follows:

tricalic β , 09-0348 pentru fosfatul tricalic α și 37-1497 pentru oxidul de calciu.

Estimarea gradului de cristalinitate poate fi privită ca un raport între suma ariilor tuturor liniilor de difracție caracteristice hidroxiapatitei și suma ariilor tuturor liniilor de difracție care formează fondul difractogramei studiate obținută în intervalul 20° - 60° 2θ [19].

Unele proceduri [20-21] prezintă o variantă simplificată, în ceea ce privește stabilirea gradului de cristalinitate al hidroxiapatitei, X_c , care corespunde fracției de fază cristalină prezentă într-un volum examinat.

Gradul de cristalinitate este estimat prin intermediul următoarei relații de calcul:

$$X_c = 1 - \frac{V_{112/300}}{I_{300}} \quad (1)$$

unde I_{300} este intensitatea liniei de difracție a hidroxiapatitei, corespunzător planului (300), linia $d = 2,72 \text{ \AA}$, iar $V_{112/300}$ este intensitatea fondului difractogramei între liniile de difracție caracteristice hidroxiapatitei corespunzătoare planelor (112) și (300), liniile $d = 2,78 \text{ \AA}$ și $2,72 \text{ \AA}$.

Determinarea diametrului hidrodinamic al particulelor de hidroxiapatită a avut la bază tehnica de difuzie dinamică a luminii (DLS) emisă de un laser, prin folosirea unui analizor de particule de tipul Nanosizer 90 Plus (Brookhaven Instruments).

Studiul morfologic al particulelor de hidroxiapatită s-a realizat cu ajutorul unui microscop electronic cu baleiaj și emisie de câmp (SEM – FE) de tipul Auriga (Carl Zeiss). Tensiunea de lucru a aparatului poate fi setată în intervalul $0,1 - 30 \text{ kV}$, iar mărirea se realizează în domeniul $12 - 1.000.000 \times$. Totodată microscopul este dotat cu o sondă de tip EDS, care permite obținerea unor analize compoziționale.

3. Rezultate și discuții

În figura 1 sunt prezentate difractogramele probelor experimentale, obținute în conformitate cu metodologia prezentată mai sus.

În urma analizei difractogramelor, corespunzătoare probelor de hidroxiapatită menționate, se constată faptul că hidroxiapatita nu este singura fază obținută.

Astfel, analiza computerizată a difractogramelor evidențiază existența și a altor compuși, cum ar fi fosfatul tricalcic (β - C_3P) și oxidul de calciu (CaO).

Se poate face mențiunea că pentru cele trei probe analizate P_1, P_2 și P_3 gradul de formare a unor produși de reacție este totuși diferit. Astfel, dacă linia de 100 a hidroxiapatitei are aceeași intensitate pentru toate cele trei probe, unele dintre liniile secundare au intensități diferite, așa cum este cazul liniilor de difracție situate la $25,87 \text{ } 2\theta$; $32,90 \text{ } 2\theta$; $39,81 \text{ } 2\theta$; $46,71 \text{ } 2\theta$; $49,47 \text{ } 2\theta$, ceea ce poate presupune unele deosebiri în privința evoluției

$$X_c = 1 - \frac{V_{112/300}}{I_{300}} \quad (1)$$

where I_{300} is the intensity of the (300) reflection of hydroxyapatite, $d = 2.72 \text{ \AA}$ and $V_{112/300}$ is the intensity of the hollow between the (112) and the (300) reflections, $d = 2.78 \text{ \AA}$ and 2.72 \AA .

The measurement of hydrodynamic diameter of the hydroxyapatite particles has been achieved by dynamic light scattering technique, by using a 90 Plus Particle size analyzer (Brookhaven Instruments).

Morphology of the hydroxyapatite powders was studied by using scanning electron microscopy (SEM) on FE-SEM Auriga (Carl Zeiss) (accelerating voltage, $0.1 - 30 \text{ kV}$), magnification: $12 - 1.000.000 \times$, equipped with EDS detector.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the X - ray diffraction patterns for the samples obtained in according with experimental procedure above described.

The XRD analysis shows that hydroxyapatite is not the only phase obtained. Thus, computerized data analysis, in case of diffraction patterns, reveals the presence of other compounds such as β - tricalcium phosphate and calcium oxide.

In case of samples analyzed P_1, P_2 and P_3, it can be mentioned that the formation of reaction products is different. Thus, if the main diffraction line of hydroxyapatite (211) have the same intensities for all three samples, some of the secondary lines have different intensities, as is the case of diffraction lines located at $25.87 \text{ } 2\theta$; $32.90 \text{ } 2\theta$; $39.81 \text{ } 2\theta$; $46.71 \text{ } 2\theta$; $49.47 \text{ } 2\theta$. This aspect can reveals some differences regarding hydroxyapatite reaction evolution for each sample. In case of calcium oxide, if its formation is quite significant, for all samples analyzed, the presence of this oxide can be revealed in case of diffraction lines located at $37.34 \text{ } 2\theta$ and $53.85 \text{ } 2\theta$ for samples P_1 and P_2.

In case of sample P_3, CaO presence was reveals by the diffraction line situated at $37.34 \text{ } 2\theta$.

As well, β - tricalcium phosphate are formed in very small quantities, and its presence was detected in the case of diffraction line located at $34.99 \text{ } 2\theta$, having the same intensity.

As we mentioned, the differences outlined above, which occur between the three samples, is due to different conditions regarding synthesis of hydroxyapatite such as acid addition rate with different speed to the suspension of calcium hydroxide.

The presence of β - tricalcium phosphate can be explained by a possible transformation of calcium deficient apatite. Therefore, is accepted that upon heating to $750 - 800^\circ\text{C}$, calcium deficient apatite transform to tricalcium phosphate,

reacției de formare a hidroxiapatitei pentru fiecare probă în parte.

such as $\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, with a loss of water as described in the following reaction [22]:

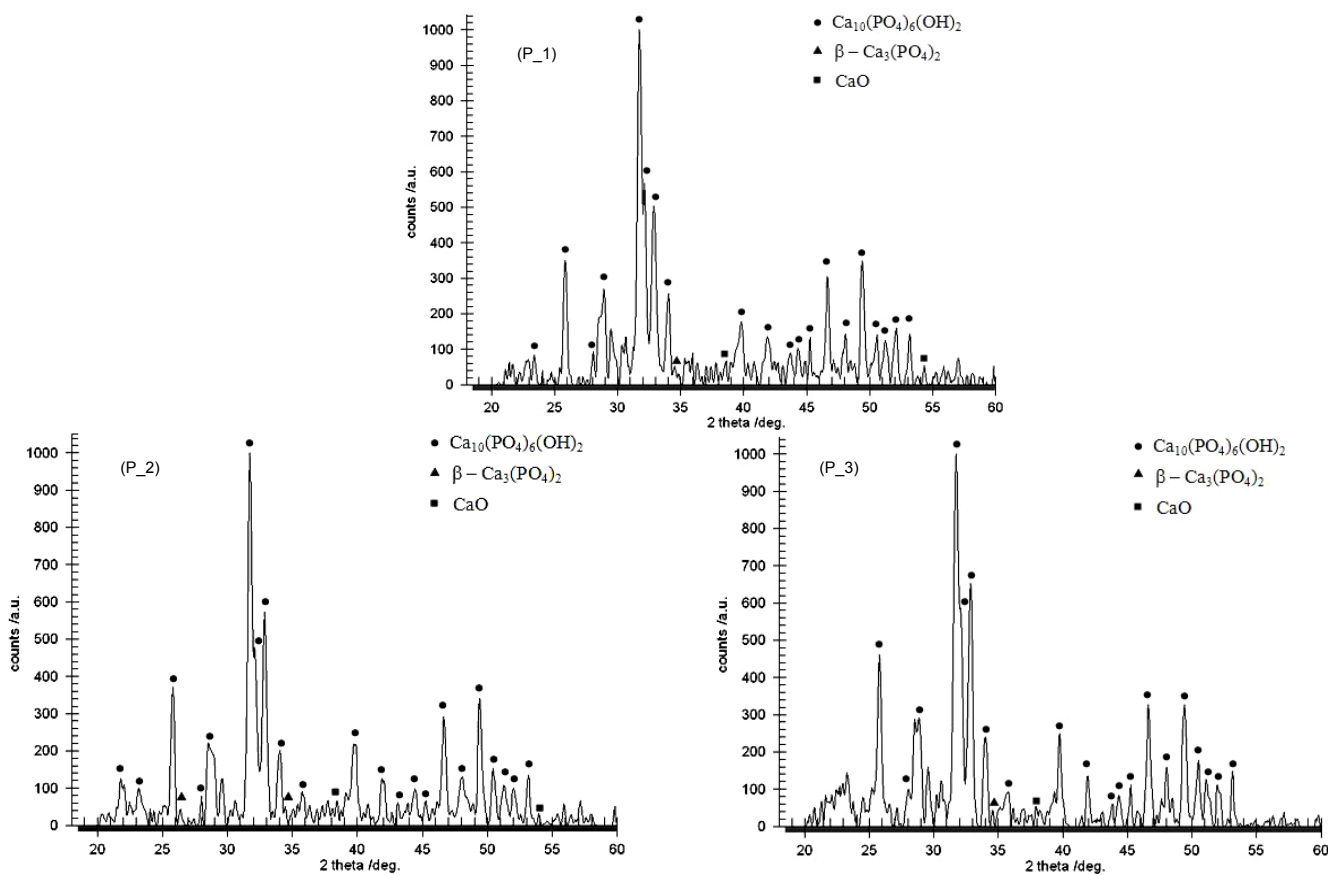
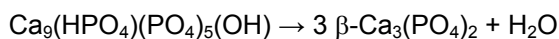


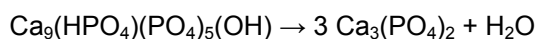
Fig. 1 - Difractogramele caracteristice probelor calcinate la 800°C / X-ray diffraction patterns of hydroxyapatite samples after heat treatment at 800°C .

În ceea ce privește oxidul de calciu, dacă pentru toate cele trei probe formarea sa este destul de puțin importantă, se constată prezența acestui oxid în cazul liniilor de difracție situate la $37,34\ 2\theta$ și $53,85\ 2\theta$, pentru probele P_1 și P_2. În cazul probei P_3 prezența sa a fost constatată la $37,34\ 2\theta$. Fosfatul tricalcic, $\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, se formează, de asemenea, în cantități foarte mici, iar prezența sa a fost constatată în cazul liniei de difracție situate la $34,99\ 2\theta$, intensitățile liniei fiind comparabile pentru cele trei probe. Așa cum s-a mai menționat, deosebirile evidențiate mai sus, care apar între cele trei probe, se datorează condițiilor diferite în care au avut loc reacțiile de formare a hidroxiapatitei, cum ar fi aditia cu viteză diferită a acidului la suspensia de hidroxid de calciu.

Prezența fosfatului tricalcic - β poate fi explicată printr-o posibilă transformare a apatitei deficitare în calciu. Prin urmare, este acceptat faptul că la o temperatură peste $750 - 800^\circ\text{C}$, apatita deficitară în calciu se poate transforma în fosfat tricalcic - β , odată cu pierderea apei legată chimic, în conformitate cu reacția chimică de mai jos [22]:



Prezența fosfatului tricalcic forma α este



The presence of α - tricalcium phosphate is highly unlikely due to the improper heat treatment conditions. It is known that, a phase transformation from β - tricalcium phosphate to α - tricalcium phosphate occurs under high-temperature treatment above 1125°C [22]. In this paper, thermal treatment of hydroxyapatite powder was achieved at 800°C .

The appearance of calcium oxide as a secondary phase may be due to incorporation of CO_3^{2-} ions into the calcium hydroxyapatite structure. The presences of this calcium phosphate compound are found to lower the thermal stability of hydroxyapatite. The amount of CaO increase with increase treatment temperatures [23].

As mentioned before, most obvious phase, as expected, is hydroxyapatite, which is confirmed by comparing data obtained with the ICDD-database PDF2 card 09-0432. The presence of secondary phases is insignificant, related to hydroxyapatite phase. In case of β - tricalcium phosphate and calcium oxide, relative intensities of diffraction lines were located below the established standards.

foarte puțin probabilă din cauza condițiilor improprie de tratament termic. Este cunoscut faptul că o transformare de la faza β a fosfatului tricalcic în fosfat tricalcic – α se produce în condițiile unui tratament termic la temperaturi ridicate, mai mari de 1125°C [22]. În această lucrare tratamentul termic aplicat pulberilor de hidroxiapatită s-a realizat până la temperatura de 800°C .

Apariția oxidului de calciu, în structura probelor analizate, ca fază secundară, poate fi explicată printr-o eventuală impurificare a hidroxiapatitei, în urma încorporării în structura acesteia a unor grupări carbonat de tipul CO_3^{2-} . Este cunoscut faptul că prezența oxidului de calciu conduce la o scădere a stabilității termice a hidroxiapatitei. Proporția oxidului de calciu în compoziția fosfocalcici crește direct proporțional cu temperatura de tratament termic [23].

Cum s-a mai spus, faza care predomină, în măsură hotărâtoare, așa cum era de așteptat, este hidroxiapatita, lucru confirmat prin compararea datelor obținute cu cele din baza de date ICDD – PDF2 (9-432). Prezența celorlalți produși secundari de reacție, menționați este nesemnificativă; intensitățile relative ale liniilor de difracție ale acestora s-au situat cu mult sub cele stabilite de standardele ICDD – PDF2.

Prezența unor faze secundare, așa cum sunt cele amintite mai sus, poate fi și rezultatul alegerii inadecvate a unor parametri de proces, în speță utilizarea unei temperaturi de sinteză scăzute, a unei viteze de agitare a reactanților necorespunzătoare sau a unor viteze prea mari de adăugare a acidului la suspensia de hidroxid de calciu. Astfel, unele studii [24-25] au arătat influența jucată de temperatură în obținerea unei hidroxiapatite stoechiometrice. Aceste informații fac referire la faptul că sinteza unor hidroxiapatite stoechiometrice este corelată direct cu existența unor temperaturi de reacție cât mai ridicate.

Datele estimate, în ceea ce privește gradul de cristalinitate al hidroxiapatitei sunt prezentate în tabelul 1, conform relației 1.

Temperatura la care are loc procesul de calcinare joacă un rol important în obținerea unei hidroxiapatite cu un grad înalt de cristalinitate.

În general, toate probele prezentate au un grad de cristalinitate cuprins între 80% și 86%, așa cum este prezentat în tabelul 1.

Aceste valori pot fi explicate, așa cum s-a mai spus, prin nefolosirea la valoarea optimă a parametrilor de lucru în cazul procesului de sinteză sau a unei temperaturi de tratament termic cu valoare mai mică. Este de așteptat să se producă o creștere a gradului de cristalinitate în urma realizării tratamentului de calcinare la temperaturi mai mari de 1100°C .

Prin comparație Sanosh, s.a. [21] raportează un grad de cristalinitate de 12%, în cazul tratamentului termic la 200°C , respectiv un grad de cristalinitate de 88%, în urma calcinării hidroxiapatitei la 800°C .

The presence of secondary phases such as those mentioned above may be the result of improper selection of technological parameters, such as low temperature synthesis, a inappropriate stirring rate of reactants or excessive addition rate of acid to the suspension of calcium hydroxide. Thus, some studies [24-25] showed the influence played by temperature to obtaining stoichiometric hydroxyapatite. These data refer to the fact that synthesis of stoichiometric hydroxyapatite is correlated with the existence of the highest reaction temperatures.

Data obtained regarding the estimated degree of crystallinity for samples analyzed are presented in Table 1 in according with equation 1.

The calcinations temperatures have an important role to obtaining a hydroxyapatite with a high degree of crystallinity.

Generally, for all sample presented the degree of crystallinity are between 80% and 86%, as we presented in Table 1.

These values can be explained, as was said, by not using the optimal value of working parameters for the synthesis process or a lower temperature for the thermal treatment. It is expected that the degree of crystallinity for hydroxyapatite powders will increase proportionally with temperature, after calcination above 1100°C .

By comparison, Sanosh et al. [21] reported synthesis of hydroxyapatite with crystallinity of 12 %, in case of hydroxyapatite heat treatment of 200°C . After calcination at 800°C , crystallinity increases to 88%.

The formation of relatively large crystallites size was influenced by the ripening time. It is expected that crystallites size will grow up after a long periods of maturation until the crystallization process reaches a phase equilibrium or the heat treatment temperature will exceed 800°C .

The result obtained reveals the importance of reagents addition speed. Thus, in case of the samples studied, a lower addition rate of orthophosphoric acid will lead to an increase of the hydroxyapatite crystallinity degree. The data confirm an increase of hydroxyapatite crystallinity degree from 80% to 86% when the reactant addition rate increases from 3.3 ml / min to 1.6 ml / min.

The number average particle size from dynamic light scattering measurement was found to be 437 nm for hydroxyapatite thermal treated at 200°C , respectively 232 nm, in case of samples calcinated at 800°C as are presented in Fig. 2.

Also can be observed unimodal distribution for all samples analyzed.

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) images of hydroxyapatite synthesized in according with procedure described above and thermal treated at different temperatures are presented in Fig. 3.

Tabelul 1

Valorile gradului de cristalinitate pentru probele studiate
 The values regarding degree of crystallinity for the three sample obtained

Probă Sample	Gradul de cristalinitate / Degree of crystallinity, %	
	Tratament termic la 200°C Samples heat treated at 200°C	Tratament termic la 800°C Samples heat treated at 800°C
P_1	25	80
P_2	24	86
P_3	24	86

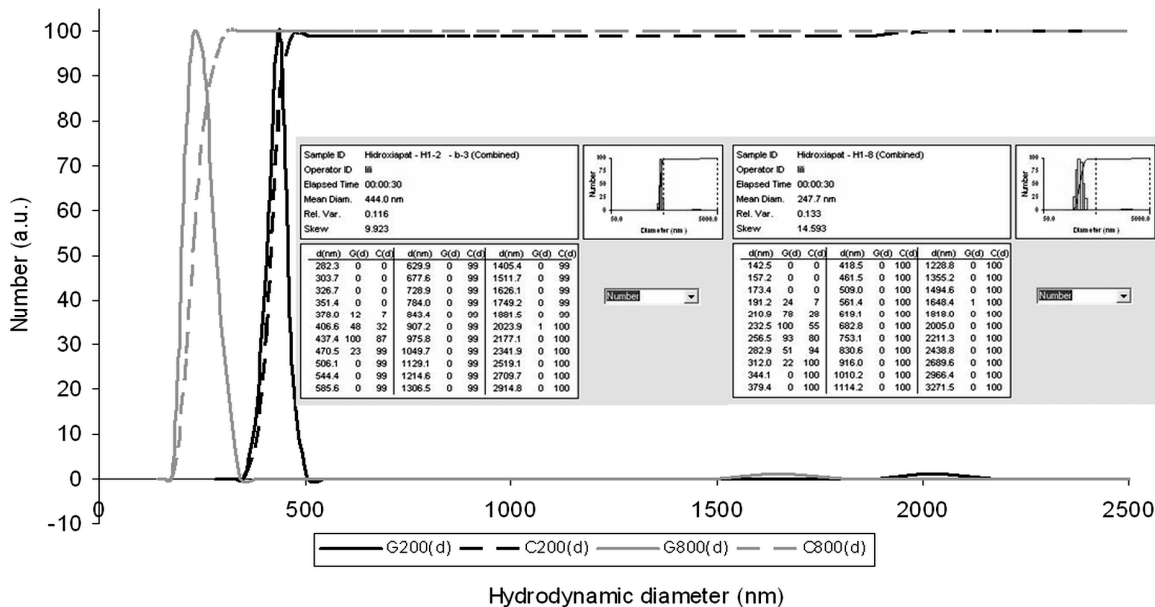


Fig. 2 – Analiza distribuției granulometrice prin metoda DLS pentru pulberile de hidroxiapatită tratate termic la (a) 200°C și (b) 800°C. Particle size distribution of hydroxyapatite nanopowders analyzed by DLS method after heat treated at (a) at 200°C and (b) 800°C.

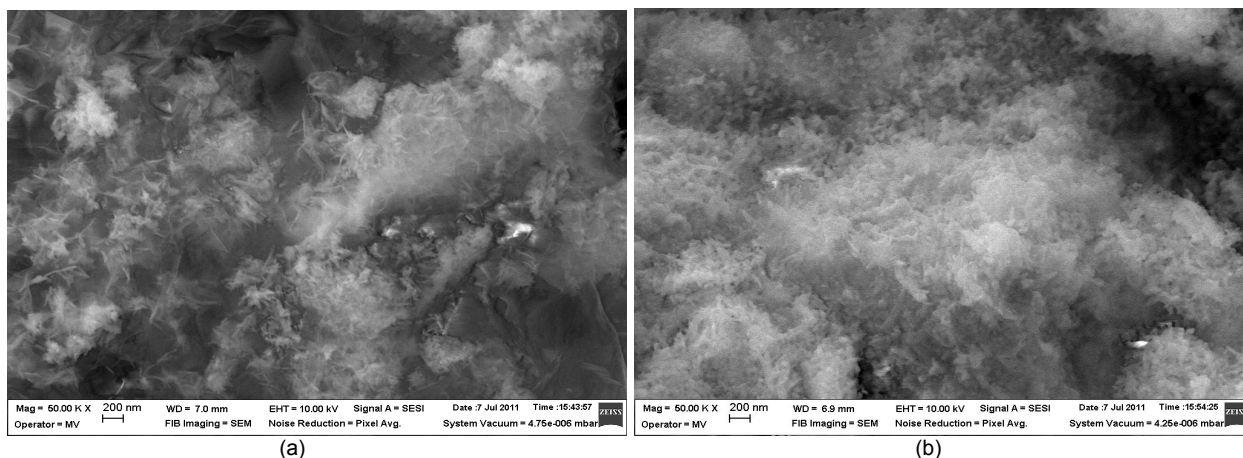


Fig. 3 – Imagini SEM ale pulberilor de hidroxiapatită tratate termic la (a) 200°C și (b) 800°C/ SEM images of hydroxyapatite powders heat treated at (a) 200°C and (b) 800°C.

Formarea unor cristalite cu dimensiuni relativ mari a fost influențată și de timpul de maturare al soluțiilor. Astfel, este de așteptat o creștere a dimensiunii cristalitelor în urma unor perioade de maturare îndelungate, până când procesul de cristalizare ajunge într-o fază de echilibru sau a unor tratamente termice la temperaturi superioare celei de 800°C.

Rezultatele obținute evidențiază importanța vitezei de adiție a reactanților. Astfel, în cazul probelor studiate, utilizarea unor viteze de adiție mai mici influențează pozitiv gradul de cristalinitate al hidroxiapatitei. Datele obținute confirmă o

It can be observed that the temperature of heat treatment had a significant effect on the particle morphology. In case of sample thermal treated at 200°C can be observed the presence of agglomerates with needle-like shape crystallites, exhibiting a non uniform size distribution (Fig. 3a).

In case of sample calcinated at 800°C (fig. 3b) can be observed the particles with fine grain, more homogeneous and uniform distribution of components. As well, hydroxyapatite crystallites tend to change form to spherical shape, this will allow a high degree of packing.

creștere a gradului de cristalinitate, de la 80%, în cazul utilizării unui debit de adădire a acidului ortofosforic de 3,3 ml/min, până la 86%, pentru un debit de 1,6 ml/min.

Analiza granulometrică realizată prin metoda de difuzie dinamică a luminii (DLS) a evidențiat obținerea unor dimensiuni medii de particule de 437 nm, în cazul hidroxiapatitei pulbere tratate termic la 200°C și, respectiv, 232 nm, în cazul pulberii calcinate la 800°C, așa cum este prezentat în figura 2. Totodată, se observă o distribuție unimodală în cazul celor două pulberi analizate.

În figura 3 sunt prezentate imaginile FESEM ale pulberilor de hidroxiapatită obținute în concordanță cu procedeul tehnologic prezentat mai sus și tratate termic la diferite temperaturi. Se poate observa efectul temperaturii tratamentului termic asupra morfologiei particulelor. În cazul hidroxiapatitei tratate termic la 200°C se poate observa prezența unor aglomerări de particule ale căror cristalite au o formă aciculară, cu dimensiuni diferite (Fig. 3a). În cazul probei calcinate la 800°C (Fig.3.b) se observă obținerea unor pulberi de hidroxiapatită cu granulație fină, distribuție mai omogenă și repartiție mai uniformă. De asemenea, se poate observa tendința cristalitelor de a-și schimba forma într-una sferică, fapt care va permite realizarea unui grad mare de împachetare a particulelor pulverulente.

4. Concluzii

Lucrarea prezintă o metodă de sinteză a unor substanțe fosfocalcice de tipul hidroxiapatitei prin coprecipitare chimică.

Studiul unor parametri calitativi precum gradul de cristalinitate s-a realizat experimental pentru trei probe tratate termic la 800°C, prin intermediul difracției cu raze X.

Difractogramele obținute evidențiază prezența hidroxiapatitei ca fază majoritară și a unor proporții reduse de fosfat tricalcic (β - TCP) și oxid de calciu (CaO). Prezența fazelor secundare precum: β -C3P și CaO, poate fi rezultatul unor abateri de la stoechiometria hidroxiapatitei sau prezenței în structura hidroxiapatitei a unor grupări carbonat.

Datele obținute cu privire la gradul de cristalinitate al probelor studiate indică valori ale acestuia cuprinse în intervalul 80 - 86%. Obținerea unor valori optimizate se estimează a se realiza în urma unor timpi mai îndelungați de maturare, a creșterii temperaturii de sinteză, precum și a unei calcinări la temperaturi mai mari de 800°C.

Analiza dimensională prin metoda difuziei dinamice a luminii, evidențiază obținerea unor particule de hidroxiapatită submicronice, caracterizate printr-o distribuție unimodală.

Analiza de microscopie electronică cu baleiaj a evidențiat influența temperaturii de tratament termic asupra morfologiei particulelor de hidroxiapatită.

4. Conclusions

In this paper we present a synthesis method for obtaining hydroxyapatite by chemical precipitation.

Study of qualitative parameters such as: degree of crystallinity were experimentally determined for three hydroxyapatite samples thermal treated at 200°C and 800°C.

The X – ray diffraction patterns reveal presence of hydroxyapatite as major phase and small amounts of β – tricalcium phosphate and calcium oxide. The presence of secondary phases such β – tricalcium phosphate and calcium oxide can be the result of small deviations from the hydroxyapatite stoichiometry or presence of CO_3^{2-} ions into the hydroxyapatite structure.

Data obtained regarding degree of crystallinity in case of the samples studied shows that the values of it's between 80 and 86%. Optimized values are expected to be achieved after the aging time will grow up, a increase of synthesis temperature and the calcination temperatures will exceed 800°C.

Particle size distribution of hydroxyapatite powders derived from dynamic light scattering analysis highlights the presence of submicronic size hydroxyapatite particles, with unimodal distribution.

Scanning Electron Microscopy analysis reveals the influence of heat treatment temperature on the morphology of hydroxyapatite particles.

REFERENCE

1. E. Andronescu, C.S. Ciobanu, L. Pall, M. Costache, and D. Predoi, Preliminary biocompatibility studies of hydroxyapatite coated iron oxide, Romanian Journal of Materials, 2010, **40**(3), 242.
2. M. E. Bahrololooma, M. Javidia, S. Javadpoura and J. Ma, Characterisation of natural hydroxyapatite extracted from bovine cortical bone ash, Journal of Ceramic Processing Research, 2009, **10**(2), 129.
3. I. Manjubala, M. Sivakumar, T.S. Sampath Kumar, and K. Panduranga Rao, Synthesis and characterization of functional gradient materials using Indian corals, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2000, **11** (11), 705.
4. M. Akao, H. Aokit, and K. Kato, Mechanical properties of sintered hydroxyapatite for prosthetic applications, Journal of Materials Science, 1981, **16** (3), 809.
5. S.H. Rhee, and J. Tanaka, Hydroxyapatite coating on a collagen membrane by a biomimetic method, Journal of the American Ceramic Society, 1988, **81** (11), 3029.
6. R. N Correia, M.C.F. Magalahaes, P.A.A.P. Marques, and A.M.R. Senos, Wet synthesis and characterization of modified hydroxyapatite powders, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1996, **7** (8), 501.
7. R. Rao Ramachandra, H.N.Roopa and T.S.Kannan, and Solid State Synthesis and Thermal Stability of HAP and HA- β -TCP Composite Ceramic Powders, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1997, **8** (8), 511.
8. Wanta Kim, Oiwu Zhang, Fumio Saito, Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite from $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{CaO-Ca}(\text{OH})_2\text{-P}_2\text{O}_5$ mixtures, Journal of Materials Science, 2000, **35** (21), 5401.

9. J.S. Earl, D.J. Wood, and S.J. Milne, Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite, *Journal of Physics: Conference Science*, 2006, **26** (26), 268.
10. H.S. Liu., T.S. Chin, L.S. Lai, S.Y. Chiu, K.H. Chung, C.S. Chang and M.T. Lui, Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method, *Ceramics International*, 1997, **23** (1), 19.
11. M. Preda, A. Melinescu, M. Zaharescu, and A. Brăileanu, Hydroxyapatite obtaining by hydrothermal route, *Romanian Journal of Materials*, 2002, **32** (4), 250.
12. M. Preda, A. Melinescu, and I. Teoreanu, Sintering behavior of hydroxyapatite, *Romanian Journal of Materials*, 2003, **33** (3), 200.
13. T. Anee Kuriakosea, S. Narayana Kalkuraa, M. Palanichamy, and D. Arivuolid, Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanol-based sol-gel technique at low temperature, *Journal of Crystal Growth*, 2004, **263** (1-4), 517.
14. D.M. Liu, Q.Z. Yang and T. Troczynski, Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development, *Biomaterials*, 2002, **23**, 691
15. M. Preda, A. Melinescu, I. Teoreanu, and M. Zaharescu, Hydroxyapatite synthesis in the microwave field, *Romanian Journal of Materials*, 2004, **34** (1), 3.
16. M. Preda, A. Melinescu, I. Teoreanu, R. Trușcă, and G. Cotigă, Alternating routes for hydroxyapatite synthesis, *Romanian Journal of Materials*, 2006, **36** (2), 96.
17. P. S. Prevéy, X-ray diffraction characterization of crystallinity and phase composition in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2000, **9** (3), 369.
18. A. Afshara, M. Ghorbania, N. Ehsania, M.R Saeria, and C.C Sorrell, Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite. *Mater Design*, 2003, **24** (3), 197.
19. N. Angelescu, D. Ungureanu, V. Bratu, and V. Anghelina, Synthesis and Characterization of Ceramic Hydroxyapatite, *The Scientific Bulletin of Valahia University Materials and Mechanics*, 2010, **5** (8), 15.
20. E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, and S. Sprio, Densification Behavior and Mechanisms of Synthetic Hydroxyapatites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20** (14-15), 2377.
21. K. P. Sanosh, Min-Cheol Chu, A. Balakrishnan, T.N. Kim, and Seong-Jai Cho, Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite powder using sol-gel technique, *Bull. Mater. Sci.*, 2009, **32** (5), 465.
22. D. Choi, and P. N. Kumta, Mechano-chemical synthesis and characterization of nanostructured β -TCP powder, *Materials Science and Engineering*, 2007, **27** (3), 377.
23. A. Slosarczyk, Z. Paszkiewicz, and C. Paluszkiwicz, FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods, *Journal of Molecular Structure*, 2005, **744-747**, 657.
24. S. Lazic, J. Katanic-Popovic, S. Zec, and N. Miljevic, Properties of Hydroxyapatite Crystallized from High Temperature Alkaline Solutions, *Journal of Crystal Growth*, 1996, **165** (1), 124.
25. S. Kannan, J.H.G. Rocha, J.M.G. Ventura, A.F. Lemos, and J.M.F. Ferreira, Effect of Ca/P ratio of precursors on the formation of different calcium apatitic ceramics-An X-ray diffraction study, *Scripta Materialia*, 2005, **53**, 1259

NOUTĂȚI / NEWS

Modul de generare al suprafețelor biomimetice superhidrofobe din nanomateriale **Engineering biomimetic superhydrophobic surfaces of electrospun nanomaterials**

Biomimetica furnizează un model pentru dezvoltarea suprafețelor funcționale cu umectabilitate specială. Recent, fabricarea suprafețelor superhidrofobe biomimetice a devenit un subiect de mare interes. Tehnica *electrospinning* este o metodă versatilă și eficientă pentru fabricarea nanomaterialelor cu compoziții și structuri controlabile, și de aceea, furnizează o strategie ideală pentru construirea suprafețelor superhidrofobe pe scară largă. Ulterior, s-au subliniat progresele recente în designul și fabricarea acestor suprafețe superhidrofobe biomimetice prin tehnica *electrospinning*. S-a făcut referire și la studiile schimbării umectabilității suprafeței nanofibroase generată de stimuli externi.

Biomimetics provides a model for developments of functional surfaces with special wettability. Recently, manufacturing bio-inspired superhydrophobic surfaces has become an increasingly hot research topic. The electrospinning technique is a versatile and effective method for manufacturing nanomaterials with controllable compositions and structures, and therefore provides an ideal strategy for construction of superhydrophobic surfaces on a large scale. Subsequently, we highlighted the recent progresses in design and fabrication of these bio-inspired superhydrophobic surfaces via *electrospinning* technique. The studies on the switchable wettability of nanofibrous surface brought about by external stimuli are also addressed.

Material prelucrat de ing. Alina Melinescu, din Nano Today, p.510-530, 6, 2011

Material worked by eng. Alina Melinescu from Nano Today, p.510-530, 6, 2011
