

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO GỐM XÓP HYDROXYAPATIT TỪ ĐÁ VÔI BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHẢN ỨNG THỦY NHIỆT

Đào Quốc Hương, Phạm Thị Sao

Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn ngày: 15/9/2010

1. MỞ ĐẦU

Hydroxyapatit (HA) với công thức hoá học $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ là khoáng chất chính tạo nên xương (65% - 70% khối lượng) và răng (98% - 99% khối lượng) trong cơ thể con người. Năm 1983, lần đầu tiên Klein đã tổng hợp thành công gốm xốp HA dưới dạng các chi tiết cho mục đích ghép xương. Vật liệu này có thành phần hoá học và cấu trúc xốp tương tự như xương người, có độ tương thích sinh học cao với các tế bào và các mô, tạo liên kết trực tiếp với xương non dẫn đến sự tái sinh xương nhanh mà không bị cơ thể đào thải... [1, 2].

Cho đến nay, loại vật liệu HA xốp đã được chế tạo bằng nhiều phương pháp [2] và sử dụng rộng rãi trong y sinh học như: làm xương nhân tạo, chế tạo các chi tiết để ghép xương và sửa chữa khuyết tật cho xương, chế tạo răng giả và mắt giả, làm ống dẫn máu hoặc làm điện cực sinh học cho thử nghiệm sinh học... [3]. Gần đây, HA xốp còn được sử dụng làm vật liệu truyền dẫn và nhả chậm thuốc [4].

Ở Việt Nam, năm 2005 Viện Công nghệ Xạ hiếm đã triển khai đề tài chế thử gốm xốp HA theo công nghệ của Italia và bước đầu thí nghiệm thành công trên động vật. Công nghệ này dựa trên phương pháp nhúng tấm khung xốp hữu cơ xenlulô vào dung dịch huyền phù HA, sau đó thiêu kết ở nhiệt độ cao [5]. Cũng từ năm 2005 đến nay, Viện Hoá học (Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam) đã công bố một số kết quả nghiên cứu chế tạo HA bột và HA xốp [6, 7, 8]. Việc chế tạo gốm HA từ khung xốp tự nhiên của san hô, mai mực, vỏ sò... được thực hiện bằng phản ứng thủy nhiệt [9, 10]. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo gốm xốp HA bằng phương pháp thủy nhiệt từ nguyên liệu đá vôi.

2. THỰC NGHIỆM

Đá vôi tự nhiên (CaCO_3) được nghiền thành những viên nhỏ kích thước cỡ $1 \times 1 \times 1$ mm, được rửa nhiều lần bằng nước cất và etanol để loại bỏ các tạp chất, sau đó sấy khô ở 100°C trong 24 giờ.

Thí nghiệm chế tạo HA xốp bằng phương pháp thủy nhiệt được tiến hành theo hai hướng: phản ứng trực tiếp từ đá vôi tự nhiên và phản ứng qua giai đoạn trung gian phân hủy đá vôi thành CaO.

Phản ứng trực tiếp: các mẫu đá vôi sau khi xử lý được đưa vào bình phản ứng cùng với muối $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Lượng CaCO_3 trong đá vôi và lượng muối $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ được tính sao cho tỉ lệ Ca/P là 1,67. Thêm một lượng nhỏ nước và điều chỉnh môi trường pH 9 – 10 bằng dung dịch

NH_4OH , sau đó trộn đều hỗn hợp. Phản ứng thủy nhiệt được tiến hành ở 200°C , áp suất nitơ 15 atm, thời gian phản ứng là 48, 70 và 96 giờ.

Phản ứng gián tiếp: các mẫu đá vôi sau khi xử lý được nung đến 900°C trong vòng 1 giờ để CaCO_3 phân hủy hoàn toàn thành CaO . Do CaO dễ phản ứng với nước và CO_2 trong không khí nên cần thực hiện ngay phản ứng thủy nhiệt để giữ nguyên trạng thái xốp của CaO . Hỗn hợp phản ứng cũng được chuẩn bị như trên, tuy nhiên trong phương pháp này không cần dùng NH_4OH để điều chỉnh pH. Phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ 200°C , áp suất nitơ 15 atm, thời gian phản ứng là 24 và 48 giờ.

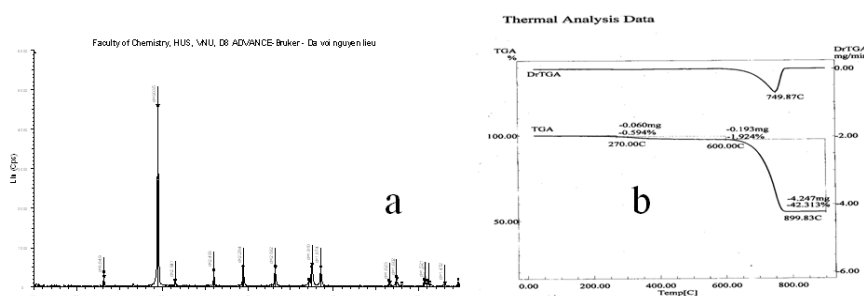
Các mẫu HA thu được ở điều kiện thích hợp đem thiêu kết đến 1000°C trong 1 giờ để tạo gốm.

Sản phẩm được xác định bằng các phương pháp: nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), phân tích nhiệt (DTA/TGA), phổ hấp thụ hồng ngoại (FTIR) và được so sánh với số liệu của mẫu HA chuẩn của Viện Tiêu chuẩn và Công nghệ Quốc gia Mỹ (The National Institute of Standards and Technology – NIST) [11].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phương pháp phản ứng trực tiếp

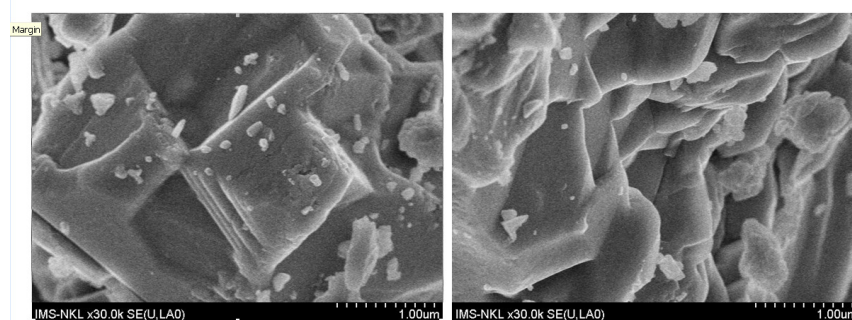
3.1.1. Một số đặc trưng của đá vôi tự nhiên



Hình 1. Giản đồ XRD (a) và đặc trưng nhiệt DTA/TGA (b) của đá vôi

Giản đồ XRD (hình 1a) cho thấy đá vôi có thành phần là CaCO_3 dạng canxit. Đây là dạng khá bền nhiệt trong ba dạng thù hình của CaCO_3 (aragonit, canxit và vaterit).

Trên giản đồ DTA và TGA (hình 1b) của đá vôi (được đo trong khoảng nhiệt độ phòng - 1000°C với tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$) xuất hiện sự giảm khối lượng 0,59% cho đến 270°C , ứng với quá trình bay hơi nước tồn tại trong mẫu. Cho đến 600°C , sự giảm khối lượng là 1,92%, có thể do một số tạp chất trong đá vôi bị phân hủy. Trong khoảng $600 - 899^\circ\text{C}$, xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt mạnh, khối lượng mẫu giảm 42,31% ứng với quá trình phân hủy CaCO_3 thành CaO .

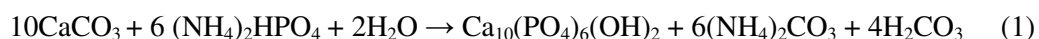


Hình 2. Ảnh SEM của đá vôi tại các vị trí khác nhau

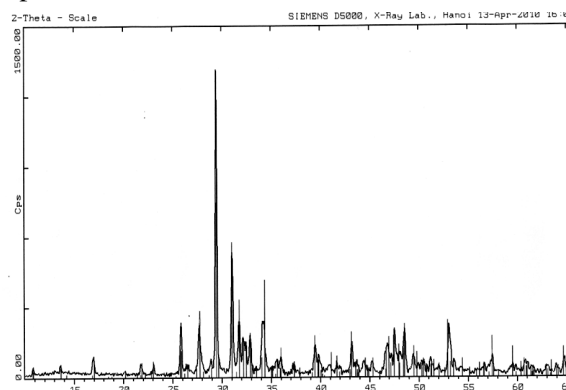
Ảnh SEM (hình 2) ở các vị trí khác nhau thể hiện đá vôi có cấu trúc gồm các lớp xếp chồng lên nhau, giữa các lớp không có biên và sắp xếp không theo một trật tự nhất định. Các lớp này đặc khít, bề mặt khá bằng phẳng, không có khe hở hoặc lỗ xốp. Cấu trúc như vậy có thể gây khó khăn cho phản ứng thủy nhiệt trực tiếp.

3.1.2. Chế tạo HA xốp trực tiếp từ đá vôi tự nhiên

Phản ứng thủy nhiệt diễn ra theo phương trình:



Thí nghiệm cần thực hiện ở nhiệt độ và áp suất tương đối cao trong thời gian dài vì đây là phản ứng dị thể giữa hai pha rắn là CaCO_3 và $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ với sự có mặt của một lượng nhỏ nước và NH_4OH . Các yếu tố này giúp tăng cường sự tiếp xúc giữa hai pha, đồng thời cung cấp năng lượng cần thiết để phản ứng dị thể xảy ra dễ dàng hơn. Mặt khác, duy trì áp suất 15 atm để tránh làm giảm lượng nước và NH_3 do bay hơi, giữ cho pH của phản ứng ở 9 – 10, giúp cân bằng dịch chuyển về bên phải.



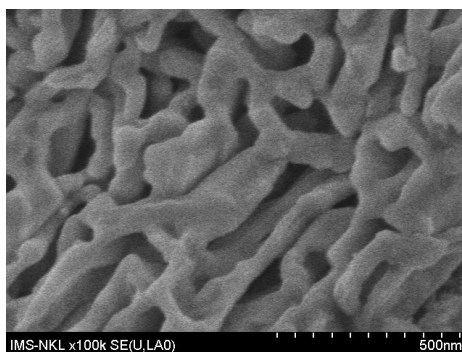
Hình 3. Giản đồ XRD của sản phẩm

Hình 3 là kết quả XRD của mẫu thu được sau phản ứng. Sản phẩm chủ yếu vẫn là CaCO_3 dạng canxit, không thấy xuất hiện các vạch đặc trưng cho HA. Do cấu tạo đặc khít, bề mặt bằng phẳng, không có rãnh hoặc lỗ xốp như đã mô tả ở trên nên muối $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ không thể phản ứng trên bề mặt hay khuếch tán vào bên trong khối CaCO_3 , mặc dù thời gian phản ứng lên đến 96 giờ.

Có thể kết luận rằng phản ứng thủy nhiệt ở áp suất 15 atm và nhiệt độ 200°C giữa đá vôi và $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ không xảy ra. Do vậy, để chế tạo HA cần thử nghiệm bằng phản ứng gián tiếp thông qua giai đoạn trung gian chuyển hoá CaCO_3 thành CaO .

3.2. Phương pháp phản ứng gián tiếp

3.2.1. Ảnh SEM của CaO từ đá vôi

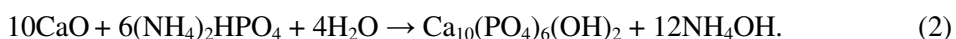


Hình 4. CaO từ đá vôi sau khi nung ở 900°C

Ảnh SEM của đá vôi sau khi nung phân huỷ ở 900°C trong 1 giờ cho thấy CaO có cấu trúc xốp hơn. Trong khối xuất hiện các đường rãnh không có hình dạng xác định, liên thông 3 chiều với nhau, kích thước khoảng 100 – 200 nm. Việc xuất hiện các rãnh làm cho tổng diện tích bề mặt của toàn khối tăng lên nhiều lần so với đá vôi ban đầu. Điều này giúp phản ứng thủy nhiệt tạo HA có thể diễn ra dễ dàng hơn phản ứng trực tiếp.

3.2.1. Chế tạo HA xốp qua giai đoạn trung gian

Phản ứng thủy nhiệt xảy ra giữa CaO với $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ diễn ra theo phương trình:



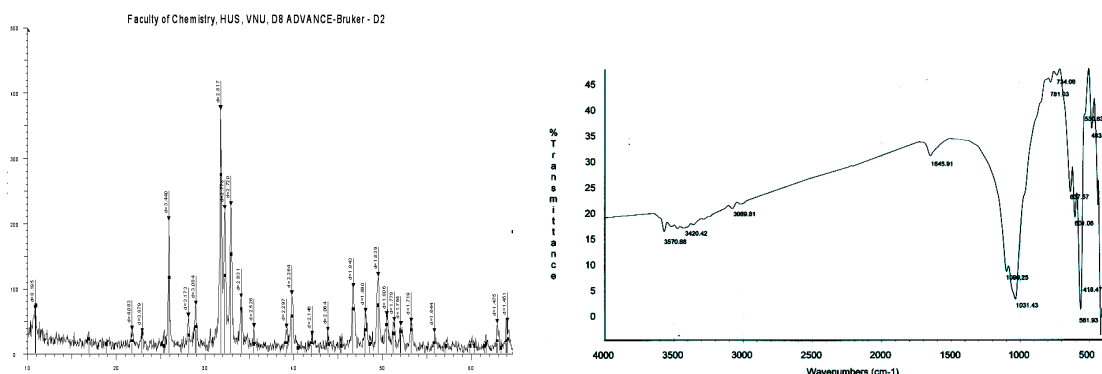
Đây là phản ứng dị thể giữa hai pha rắn là CaO và $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ với sự có mặt của một lượng nhỏ nước. Không cần sử dụng NH_4OH để điều chỉnh pH vì chất đầu CaO và sản phẩm phụ của phản ứng là NH_4OH đã đảm bảo duy trì pH 9 – 10. Trong phương pháp này, nước có ảnh hưởng quyết định đến sự hình thành sản phẩm HA. Nước là một thành phần tham gia phản ứng đồng thời đóng vai trò dung môi hoà tan muối $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, giúp muối khuếch tán sâu vào bên trong khối CaO, làm cho phản ứng xảy ra hoàn toàn.

Một số thí nghiệm chế tạo HA xốp từ CaO ở áp suất cao và không có nước đã được tiến hành. Kết quả cho thấy phản ứng trên không xảy ra, sản phẩm phản ứng vẫn là CaO và $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Như vậy, sau thời gian phản ứng là 24 giờ ở áp suất 15 atm, 200°C với một lượng nước rất nhỏ (0,4 ml) đã hình thành HA đơn pha với độ kết tinh cao.

3.2.3. Một số đặc trưng của HA từ phương pháp gián tiếp

- Giảm đo XRD và phổ FTIR

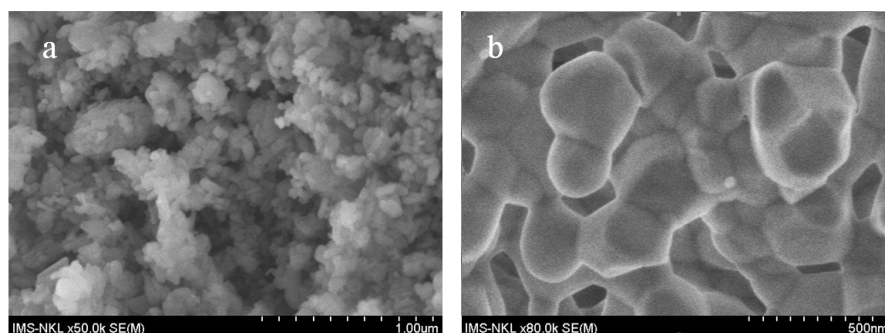


Hình 5. Giải đồ XRD và phổ FTIR của mẫu HA

Giải đồ XRD cho thấy sản phẩm thu được là đơn pha, thể hiện ở tất cả các vạch với cường độ và vị trí đặc trưng cho HA và phù hợp mẫu HA chuẩn của NIST.

Trên phổ FTIR xuất hiện đầy đủ các vạch đặc trưng cho các nhóm PO_4^{3-} , OH^- có trong HA và nước tự do, không thấy có vạch đặc trưng của nhóm CO_3^{2-} . Điều này chứng tỏ CaCO_3 hoàn toàn không có trong mẫu. Kết quả này phù hợp với dữ liệu XRD và với mẫu HA chuẩn của NIST.

- Ảnh SEM



Hình 6. Ảnh SEM của HA trước (a) và sau xử lý nhiệt (b)

Mẫu HA sau phản ứng thủy nhiệt ở áp suất cao (hình 6a) gồm các tinh thể HA ở dạng hạt, kích thước không đồng đều và nằm trong khoảng 0,2 – 0,5 μm . Cũng tương tự như mẫu chế tạo từ nguyên liệu khác như mai mực, san hô..., các hạt HA không liên kết với nhau, giữa chúng tồn tại các biên hạt rõ rệt, chứng tỏ mẫu nhận được chỉ ở dạng khối xốp, chưa tạo thành gốm HA.

Mẫu HA sau khi thiêu kết ở 1000°C (hình 6b) gồm các khối, phần lớn biên hạt giữa các tinh thể HA biến mất, chúng liên kết với nhau tạo thành gốm xốp HA. Các lỗ xốp liên thông ba chiều với nhau và có kích thước trong khoảng 100 đến 300 nm.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo được gốm xốp HA đơn pha từ đá vôi tự nhiên bằng phản ứng thủy nhiệt qua sản

phẩm trung gian CaO ở điều kiện 200°C, 15 atm trong 24 giờ. Nước đóng một vai trò quan trọng, vừa là chất tham gia phản ứng vừa là dung môi hoà tan và khuếch tán muối $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ vào bên trong khối CaO.

Quá trình nung kết khối ở 1000°C thời gian 1 giờ đã tạo gồm HA với các lỗ xốp liên thông ba chiều với nhau và có kích thước trong khoảng 100 đến 300 nm.

Gốm xốp HA có các đặc trưng XRD và IR tương tự như của mẫu chuẩn NIST.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. T. G. Neih, B. W. Choi, A. F. Jankowski - Minerals, Metal and Materials Society Annual Meeting and Exhibition, New Orleans, L. A., February 2001, pp. 11-15.
2. T. G. Neih - Synthesis and Characterization of porous Hydroxyapatite and Hydroxyapatite Coating, Lawren Livermore Lab. USA, 2000, pp. 4-13.
3. R. Murugan, S. Ramakrishna - Development of Cell-Responsive Nanophase hydroxyapatite for Tissue Engineering, American Journal of Biochemistry and Biotechnology **3** (3) (2007) 118-124.
4. James F. Shackelford - Advanced Ceramics, Bioceramics, Division of Materials Science and Engineering University of California, Davis, Gordon and Breach Science Publishers, Vol. 1, USA, 1999.
5. Đỗ Ngọc Liên - Nghiên cứu quy trình tổng hợp bột và chế thử gốm xốp hydroxyapatit (HA), Báo cáo tổng kết đề tài khoa học công nghệ cấp Bộ Khoa học và Công nghệ, 2006.
6. Đào Quốc Hương, Phan Thị Ngọc Bích - Tổng hợp bột hydroxyapatit kích thước nano bằng phương pháp kết tủa hoá học, Tạp chí Hoá học **45** (2) (2007) 147-151.
7. Dao Quoc Huong, Phan Thi Ngoc Bich - Synthesis and characterization of porous hydroxyapatite for bone implant, Proceedings of the 1st IWO FN - 3rd IWONN Conference, Ha Long, Vietnam, December 2006, pp. 18-20.
8. Vũ Duy Hiền, Đào Quốc Hương, Phan Thị Ngọc Bích - Tổng hợp và khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến kích thước hạt hydroxyapatit bằng phương pháp kết tủa hoá học, Tạp chí Hoá học **45** (6A) (2007) 21-25.
9. Vũ Duy Hiền, Đào Quốc Hương, Phan Thị Ngọc Bích - Nghiên cứu chế tạo HA từ khung xốp tự nhiên của mai mực bằng phản ứng thủy nhiệt, Tạp chí Hóa học **46** (2A) (2008) 118-123.
10. Hien Vu Duy, Huong Dao Quoc, Bich Phan Thi Ngoc - Study of the Formation of Porous Hydroxyapatite Ceramics from Corals via Hydrothermal Process, International scientific conference "Chemistry for development and integration", VietNam, 2008, pp. 1007-1013.
11. Certificate of Analysis - Standard Reference Material 2910, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA, 1997.

SUMMARY

SYNTHESIS OF POROUS HYDROXYAPATITE CERAMICS FROM LIMESTONE VIA HYDROTHERMAL PROCESS

Porous hydroxyapatite (HA) ceramics was prepared by hydrothermal method from limestone in two ways: synthesized directly from limestone (calcite CaCO_3) and synthesized from CaO, which was product of limestone thermal decomposition. Conditions of hydrothermal reaction are 200°C , 15 atm in 24 hours. The samples were characterized by XRD, SEM, DTA/TGA and FTIR. The results confirmed that ceramics of single phase HA was formed by the indirect synthesized from limestone obtained CaO. Water played an important role as the reactant and as solvent in the formation of HA by hydrothermal process. After the calcination at 1000°C in 1 hour, porous ceramics was structured by three-dimentional interconnected pores of 100 to 300 nm. XRD and FTIR characterizations of obtained HA are similar to HA references materials of NIST.

Liên hệ với tác giả:

Đào Quốc Hương,
Viện Hóa học, Viện Khoa học Công nghệ Việt Nam.
Email: *huongdao59@yahoo.com*