



EL SABER DE MIS HIJOS  
HARÁ MI GRANDEZA

# UNIVERSIDAD DE SONORA

---

---

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
Y METALURGIA

## “ESTUDIO COMPARATIVO DE LA SÍNTESIS DE HIDROXIAPATITA POR MEDIO DE DOS RUTAS SOL-GEL”

Tesis

Que para obtener el título de:

**INGENIERO QUÍMICO**

Presenta

**Jesús Peralta Haley**

Hermosillo, Sonora

Agosto de 2011

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

# UNIVERSIDAD DE SONORA

## VOTOS APROBATORIOS

Hermosillo, Sonora, a 08 de Agosto de 2011.

**M.C. JESÚS LEONEL SERVÍN RODRÍGUEZ**  
Jefe del Departamento  
Ingeniería Química y Metalurgia

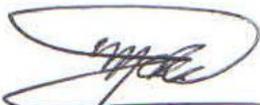
Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis Profesional: "**Estudio Comparativo de la Síntesis de Hidroxiapatita por Medio de Dos Rutas Sol-Gel**", presentada por:

### **JESÚS PERALTA HALEY**

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos parciales para la obtención del Título de:

### **Ingeniero Químico**

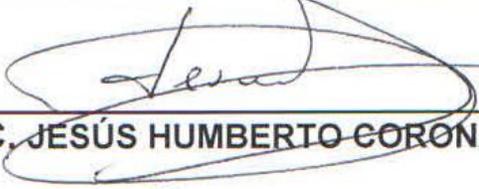
19/Agosto/2011  
Fecha

  
\_\_\_\_\_  
**DR. MARTÍN ANTONIO ENCINAS ROMERO**

19/Agosto/2011

  
\_\_\_\_\_  
**DR. EDUARDO ANTONIO LARIOS RODRÍGUEZ**

19/Agosto/2011

  
\_\_\_\_\_  
**M.C. JESÚS HUMBERTO CORONADO LÓPEZ**

19/Agosto/2011

  
\_\_\_\_\_  
**M.C. ALEJANDRO VALENZUELA SOTO**

## ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABLAS.....	viii
RESUMEN.....	ix
<b>I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
<b>I.1. Justificación.....</b>	<b>2</b>
<b>I.2. Objetivo General.....</b>	<b>3</b>
<b>I.3. Objetivos Particulares.....</b>	<b>4</b>
<b>II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
<b>II.1. Biomateriales.....</b>	<b>6</b>
<b>II.2. Hidroxiapatita.....</b>	<b>7</b>
<b>II.3. Proceso Sol-gel.....</b>	<b>9</b>
<b>III. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>12</b>
<b>III.1. Materiales.....</b>	<b>13</b>
<b>III.2. Metodología.....</b>	<b>13</b>
<b>III.2.1. Procedimiento para la Síntesis de Hidroxiapatita.....</b>	<b>13</b>

## ÍNDICE DE CONTENIDO (CONTINUACIÓN)

	Página
<b>III.3 Técnicas de Análisis</b> .....	18
<b>III.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA/DTA)</b> .....	18
<b>III.3.2 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)</b> .....	19
<b>III.3.3 Difracción de Rayos-X (DRX)</b> .....	19
<b>III.3.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)</b> .....	19
<b>III.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</b> .....	20
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES</b> .....	21
<b>IV.1.1.- Análisis Térmico</b> .....	22
<b>IV.1.2. Difracción de Rayos-X</b> .....	25
<b>IV.1.3. Espectroscopia Infrarroja de Transformadas de Fourier (FT-IR)</b> .....	30
<b>IV.1.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)</b> .....	34
<b>IV.1.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)</b> .....	38
<b>V. CONCLUSIONES</b> .....	41
<b>VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	45

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 1.</b> Estructura de la hidroxiapatita.....	8
<b>Figura 2.</b> Proceso de agitación ultrasónica .....	13
<b>Figura 3.</b> Imagen del horno empleado el procedimiento del secado de la mezcla de precursores .....	14
<b>Figura 4.</b> Diagrama de flujo para la síntesis de hidroxiapatita por el método sol-gel, ruta 1.....	16
<b>Figura 5.</b> Diagrama de flujo para la síntesis de hidroxiapatita por el método sol-gel, ruta 2.....	17
<b>Figura 6.</b> Analizador Simultaneo DSC-TGA.....	18
<b>Figura 7.</b> Gráficos de ATG-ATD para el gel seco, obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 1000°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.....	23
<b>Figura 8.</b> Curvas ATD/ATG para el xerogel seco, producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en agua, tratado térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 1000°C, a una velocidad de 10°C/mi.....	24
<b>Figura 9.</b> Patrones de Difracción de rayos-X del xerogel seco, obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C .....	26

## LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

	Página
<b>Figura 10.</b> Patrones de Difracción de rayos-X del xerogel seco, obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C .....	26
<b>Figura 11.</b> Patrones de DRX para el xerogel seco de acetato de calcio y trietil fosfato en agua. (a) xerogel seco a 120°C, (b) xerogel seco tratado térmicamente hasta 500°C, (c) xerogel seco tratado hasta 800°C, (d) xerogel seco tratado hasta 1000°C. (*) Hidroxiapatita, (o) CaO, (▪) Acetato de calcio, (ˆ) Carbonato de calcio.....	28
<b>Figura 12.</b> (a) Patrón de DRX para el xerogel seco de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en agua tratado térmicamente hasta 1000°C y tratado con HCl, (*) hidroxiapatita.....	29
<b>Figura 13.</b> Espectros FT-IR para el xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua.....	30
<b>Figura 14.</b> Espectros FT-IR para el xerogel, formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C.....	31
<b>Figura 15.</b> Espectros FT-IR para el xerogel, formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C.....	32

## LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

	Página
<b>Figura 16.</b> Espectros FT-IR para el xerogel, formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en agua, tratado térmicamente hasta (a) 120°C (b) 500°C, (c) 1000°C.....	33
<b>Figura 17.</b> Imagen en MET del xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, secado a 120 °.....	34
<b>Figura 18.</b> Imagen en MET del xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil fosfato de amonio inmersos en agua, secado a 120 °C .....	35
<b>Figura 19.</b> Imagen en MET del xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C.....	36
<b>Figura 20.</b> Imagen en MET del xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente a 700°.....	37
<b>Figura 21.</b> Imagen en MET del xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil, fosfato inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 1000°C y lavado con HCl .....	37

## LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

	<b>Página</b>
<b>Figura 22.</b> Imagen en MEB del xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 120°C.....	38
<b>Figura 23.</b> Imagen en MEB del xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C.....	39
<b>Figura 24.</b> Imagen en MEB del xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C.....	40
<b>Figura 25.</b> Imagen en MEB del xerogel, formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil fosfato, inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl.....	40

## LISTA DE TABLAS

**Página**

<b>Tabla 1.</b> Propiedades mecánicas típicas de la hidroxiapatita.....	9
---	---

## RESUMEN

La hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{10}(\text{OH})_2$ ), es el componente mineral predominante de los huesos de los vertebrados, así como del esmalte dentario. Sus aplicaciones clínicas son de gran relevancia, debido a que es el cerámico de fosfato de calcio químicamente más parecido a los cristales de las apatitas biológicas. Por tal razón se han desarrollado diversas metodologías para su preparación, entre las que destacan métodos de precipitación, hidrotermales, reacciones de estado-sólido, proceso sol-gel, entre otras. El proceso sol-gel es uno de los métodos más importantes para la producción de biomateriales, debido a las ventajas que éste presenta, entre ellas el uso de reactivos económicos y fáciles de adquirir, procedimientos con bajas temperaturas y relativa simplicidad entre cada una de las etapas de síntesis. Sin embargo, el desarrollo de diferentes rutas sol-gel, haciendo variaciones tanto en el uso de reactivos precursores como en la naturaleza del medio solvente, ha adquirido gran interés, ya que con ello se pueden buscar métodos más simples para obtener productos más puros, utilizando además temperaturas más bajas, en la síntesis de este tipo de biomateriales. Por tal razón, este trabajo de investigación pretende comparar la síntesis de la hidroxiapatita por dos rutas sol-gel diferentes, la primera utilizando nitrato de calcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) y fosfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ) y la segunda utilizando acetato de calcio ( $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ) y trietil fosfato ( $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) como agentes precursores de calcio y fósforo respectivamente, en ambos casos utilizando agua como medio solvente, analizando la evolución de las diferentes etapas, desde la producción inicial de los xerogeles secos hasta la obtención final de hidroxiapatita, mediante las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA/DTA), espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FT/IR), difracción de rayos-X (DRX) entre otras, con el fin de proponer alternativas más eficientes para la síntesis de este material. Los resultados indican que con la primera técnica se logra producir hidroxiapatita a una temperatura máxima de alrededor de  $750^\circ\text{C}$ , en contraste con una temperatura máxima de  $1000^\circ\text{C}$  y una serie de etapas de purificación, para producir hidroxiapatita carbonatada del tipo "B", por medio de la segunda ruta.

## DEDICATORIAS

Antes que a todos quiero agradecer a Dios por darme las fuerzas necesarias en los momentos en que más las necesité y bendecirme a lo largo de este camino de mi vida que acabo de culminar por lo que viene.

A mis padres, Oliva Haley García y Florenciano Peralta Patricio, porque creyeron en mi y porque me sacaron adelante, dándome ejemplos dignos de superación y entrega, porque en gran parte se los debo a ustedes, gracias por ayudarme a realizar mi meta, ser un ingeniero; ya que siempre están conmigo en los momentos más difíciles y buenos de mi vida, y por eso el orgullo que sienten por mí, fue lo que me hizo llegar hasta el final. Va por ustedes, por lo que valen, porque admiro su fortaleza y por lo que han hecho de mí.

A mis hermanos Lupita, Che Y Beto por el apoyo y compañía que me brindan siempre, para que les sirva de ejemplo y puedan superarse ustedes también. Se que cuento con ustedes por siempre.

A mi novia Rita Campa Ramos, por su apoyo, comprensión y amor. Gracias por escucharme y por tus consejos, gracias por ser parte de mi vida; eres lo mejor que me ha pasado.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Sonora, por su acogida y el apoyo recibido durante estos años de mi carrera profesional.

A mis padres, que siempre me han dado su apoyo incondicional y a quienes debo este triunfo profesional, por todo su trabajo y dedicación para darme una formación académica y sobre todo humanista y espiritual. De ellos es este triunfo y para ellos es todo mi agradecimiento.

A mis hermanos, Lupita, Che y Beto, para que también continúen superándose.

A mi novia Rita que siempre estuvo a mi lado durante estos largos años de estudio, por haber encontrado el amor y compartir mi experiencia con ella.

A mi Director de Tesis, Dr. Martin Antonio Encinas Romero por haber confiado en mi persona, por la paciencia, por su generosidad al brindarme la oportunidad de recurrir a su capacidad y experiencia, fundamentales para la realización de este trabajo.

Al Dr. Eduardo Antonio Larios Rodríguez, al M.C. Jesús Humberto Coronado López y al M.C. Alejandro Valenzuela Soto, por sus valiosas sugerencias y acertados aportes durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Abraham Rogelio Martin García, por sus enseñanzas y su apoyo a lo largo de mi carrera, porque siempre estuvo disponible.

A todos mis maestros que me formaron a lo largo de mi carrera, por sus enseñanzas, por su disposición y ayuda brindadas.

A todos mis queridos compañeros, que me apoyaron y me permitieron entrar en su vida durante estos casi cinco años de convivir dentro y fuera del salón de clases.

**GRACIAS A TODOS.**

## **I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.**

## **I.1. Justificación.**

El hueso es el único tejido del organismo, que al ser dañado es capaz de regenerarse por medio de la creación de un tejido exactamente igual al original. De esta manera, cuando el hueso presenta lesiones, ya sea por fracturas u otros defectos, se ponen en marcha de inmediato los mecanismos osteoformadores, con la finalidad de restaurar el tejido óseo en el lugar de la lesión. Generalmente, la dinámica del hueso es suficiente para reconstruir los defectos comunes, sin embargo, en las pérdidas mayores se hace necesario recurrir al aporte de sustitutos óseos (biomateriales) para obtener la reparación.

Los biomateriales son sustancias naturales o sintéticas, que son introducidas en el organismo de manera temporal o permanente, para reparar lesiones en los tejidos del organismo.

Actualmente, existen numerosos estudios e investigaciones acerca de nuevas propiedades y posibles aplicaciones de materiales con propiedades biocompatibles, es decir, materiales que pueden funcionar en sistemas biológicos.

La hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{10}(\text{OH})_2$ ), es el componente mineral predominante de los huesos de los vertebrados, así como del esmalte dentario. Sus aplicaciones clínicas son de gran relevancia, debido a que es el cerámico de fosfato de calcio químicamente más parecido a los cristales de las apatitas biológicas. Por tal razón se han desarrollado diversas metodologías para su preparación, entre las que destacan métodos de precipitación, hidrotermales, reacciones de estado-sólido, proceso sol-gel, entre otras.

El proceso sol-gel es uno de los métodos más importantes para la producción de biomateriales, debido a las ventajas que éste presenta, entre ellas el uso de reactivos económicos y fáciles de adquirir, procedimientos con bajas temperaturas y relativa simplicidad entre cada una de las etapas de síntesis. Entre las principales desventajas de las técnicas sol-gel para la producción de hidroxiapatita, se encuentran el alto costo de algunos reactivos precursores de

calcio y fósforo, así como las bajas velocidades de hidrólisis de algunos agentes de fosfatos. Sin embargo, estas desventajas representan un campo de investigación, el cual presenta una alternativa para aprovechar las bondades que esta técnica ofrece en la síntesis de fosfatos de calcio en general. Sin embargo, con el desarrollo de diferentes rutas sol-gel, haciendo variaciones en la naturaleza de los reactivos precursores, puede dar lugar el uso temperaturas más bajas, así como de rutas más sencillas para la síntesis de este biomaterial.

Por tal razón, este trabajo de investigación pretende comparar la síntesis de la hidroxiapatita por dos rutas sol-gel diferentes, la primera utilizando nitrato de calcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) y fosfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ) y la segunda utilizando acetato de calcio ( $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ) y trietil fosfato ( $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) como agentes precursores de calcio y fósforo respectivamente, en ambos casos utilizando agua como medio solvente, analizando la evolución de las diferentes etapas, desde la producción inicial de los xerogeles secos hasta la obtención final de hidroxiapatita, mediante las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA/DTA), espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FT/IR), difracción de rayos-X (DRX) entre otras, con el fin de proponer alternativas más eficientes para la síntesis de este material.

## **I.2. Objetivo General.**

Comparar los polvos de hidroxiapatita sintetizados mediante dos rutas sol-gel, utilizando reactivos económicos y accesibles, los cuales pueden tener usos potenciales como sustitutos en lesiones del tejido óseo.

### **I.3. Objetivos Particulares.**

Para lograr tal objetivo se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Producir hidroxiapatita mediante la técnica sol-gel utilizando como agentes precursores, nitrato de calcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) y fosfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ).
- Caracterizar estructuralmente el producto de hidroxiapatita.
- Evaluar las características químicas y morfológicas de los materiales sintetizados.
- Comparar las ventajas y desventajas de esta ruta de síntesis de hidroxiapatita con otra ruta sol-gel, donde se utilizan como agentes precursores, acetato de calcio ( $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ) y trietil fosfato ( $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) en medio acuoso.
- Con los resultados se podrá obtener un material de hidroxiapatita pura, producida a partir de una técnica sencilla y práctica, con reactivos relativamente económicos, para ser utilizado como un biomaterial para sustituir o regenerar lesiones en el tejido óseo.

## **II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.**

## II.1. Biomateriales.

Los biomateriales son sustancias naturales o sintéticas, que son introducidas en el organismo de manera temporal o permanente, para reparar lesiones en los tejidos del organismo.

Generalmente se requiere un injerto o un sustituto de hueso para ayudar o completar la reparación de una deficiencia esquelética debida a trauma, tumores o desarrollo anormal, y así restaurar la función normal del tejido. Un Biomaterial no es más que una sustancia o una combinación de sustancias, que puede ser usada por un período de tiempo, como parte de un sistema que trata, aumenta o sustituye un tejido, órgano o función del cuerpo. Es decir, un material no vivo usado como dispositivo médico dirigido a interactuar con el sistema biológico (1).

Existen cuatro grandes grupos de materiales sintéticos usados para implantación: metálicos, cerámicos, poliméricos y compuestos o compósitos (3). Para el desarrollo de nuevos biomateriales, para sustitutos de huesos, deben tenerse en cuenta algunos factores como:

- Ser biocompatible, es decir, debe ser aceptado por el organismo, no provocar que éste desarrolle sistemas de rechazo, ante la presencia del biomaterial.
- Tener un tiempo de fatiga, capaz de soportar cargas cuando sea necesario. Esto permite el mantenimiento de la estructura de tal forma, que el hueso formado pueda remodelarse adquiriendo cualidades del hueso original.
- Ser químicamente estable (no presentar degradación en el tiempo) e inerte.
- El implante no debe causar molestias o dolor, refractura, sangramiento excesivo, respuesta a cuerpo extraño, deformidad o transmisión de enfermedades. No debe reabsorberse antes de la formación de hueso nuevo, ya que puede provocar formación de cavidades y/o formación de tensiones.
- No ser tóxico.
- Tener un diseño de ingeniería perfecto; esto es, el tamaño y la forma del implante deben ser los adecuados.

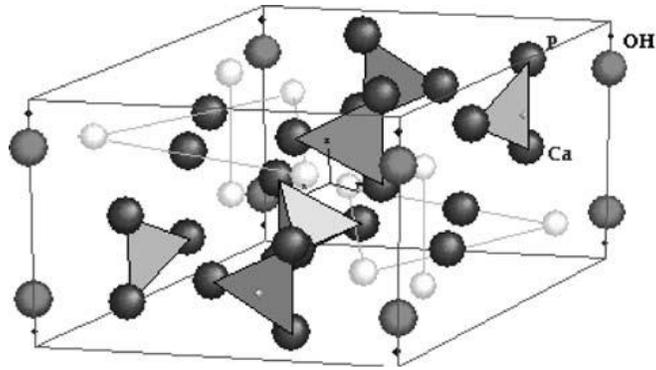
- Ser relativamente barato, reproducible y fácil de fabricar y procesar para su producción en gran escala.

## **II.2. Hidroxiapatita.**

La hidroxiapatita es una apatita compuesta esencialmente por fósforo y calcio. Su fórmula corresponde a  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , con una relación de calcio / fósforo de 1.67.

La hidroxiapatita es el principal componente inorgánico del hueso de los vertebrados; también la encontramos en la dentina y el esmalte dental (4). Este fosfato de calcio, que se puede obtener de forma sintética, presenta características de biocompatibilidad, no toxicidad, estabilidad química, osteoconducción y bioactividad; tales propiedades hacen al material muy práctico para usos médicos. La hidroxiapatita se puede usar como reemplazo de partes pequeñas de hueso, relleno de cavidades en odontología, recubrimiento de superficies de metales para implantes, refuerzo en materiales compuestos y como liberador de medicamentos, entre otros. Para una aplicación determinada se requieren diferentes características de la hidroxiapatita, como pueden ser su capacidad de reabsorción o bioactividad (5).

La hidroxiapatita sintética, es un fosfato de calcio con la composición química más parecida al componente mineral de los huesos, presenta buenas propiedades como biomaterial, destacándose la biocompatibilidad con los tejidos vivos. La hidroxiapatita sintética de origen cerámico está constituida por partículas esféricas de alta densidad y pureza. Se considera una cerámica ya que, se obtiene por los calentamientos de fosfatos calcios amorfos. El medio utilizado y las temperaturas aplicadas, promueven la estructura cristalina, la porosidad y la solubilidad del producto resultante. (25)



**Figura 1.** Estructura de la hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ . Departamento de Química, Universidad del Estado de Moscú (6).

Las cerámicas de fosfato de calcio o bioactivas, como la hidroxiapatita, han demostrado en estudios realizados a lo largo de las 3 últimas décadas, ser biocompatibles, no tóxicas y capaces de unirse al hueso, permitiendo una verdadera osteointegración.

A pesar de que la hidroxiapatita sintética presenta buenas propiedades biológicas, sus propiedades mecánicas son muy pobres, una vez impuestas en condiciones fisiológicas su resistencia a la fatiga es baja. Por tanto la mayor parte de la hidroxiapatita sintética, no es apta para aplicaciones que precisen carga mecánica. Se utiliza exitosamente como sustituto de injerto óseo para rellenar defectos metafisiarios y como recubrimientos de sustratos de otros materiales con mejores propiedades mecánicas. Actualmente se estudian diferentes minerales que proporcionen a la hidroxiapatita, una fase de refuerzo que aumenten sus propiedades mecánicas sin afectar sus propiedades biológicas. (7)

**Tabla I.** Propiedades mecánicas típicas de la hidroxiapatita (23).

Propiedad	Característica
Densidad Teórica	3.156 g/ml
Dureza	5 mohs
Esfuerzo de Tensión	40 - 100 MPa
Esfuerzo de Flexión	20 - 80 MPa
Esfuerzo de Compresión	100 - 900 MPa
Fractura	Aprox. $1 \text{ MPa m}^{0.5}$
Modulo de Young	70 – 120 GPa

### II.3. Proceso Sol-Gel.

La técnica Sol-Gel, es una herramienta experimental utilizada para el desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas importantes. Este procedimiento químico consiste en transformar una solución, que contiene un ion metálico en una gelatina o un precipitado, mediante reacciones químicas en condiciones sencillas de presión y temperatura ambiente.

Este procedimiento consiste de cuatro etapas:

- Preparación del sol.
- Gelificación.
- Envejecimiento.
- Secado y tratamiento térmico.

Esta técnica nos permite formar materiales puros, con la ventaja de ser una ruta económica y relativamente sencilla de llevar a cabo.

Un sol es una suspensión coloidal de partículas solidas en una fase liquida, donde las partículas dispersas son lo suficiente pequeñas para permanecer suspendidas

por el movimiento Browniano. Un gel es una red de material sólido, conteniendo un componente líquido, ambos componentes se encuentran en estado altamente disperso.

### **II.3.1. Preparación del Sol.**

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, existen dos vías básicas para obtener los soles: los sistemas acuosos y los sistemas orgánicos. En los sistemas acuosos se utilizan como precursores óxidos, hidróxidos y sales, tanto orgánicas como inorgánicas, estos compuestos se dispersan o se disuelven en agua. Los sistemas orgánicos se obtienen a partir de compuestos metal-orgánicos (principalmente alcóxidos), disueltos en un solvente orgánico, que generalmente es un alcohol. Durante esta etapa se desarrollan reacciones de “hidrólisis”, de los alcóxidos metálicos con el agua, formándose hidróxidos metálicos. Asimismo, los hidróxidos metálicos se combinan para producir óxidos metálicos, liberando además una molécula de agua o de alcohol, razón por la cual, esta segunda reacción recibe el nombre de “condensación”.

### **II.3.2. Gelificación.**

Una vez realizadas las reacciones de hidrólisis y condensación del proceso anterior, prosigue la formación de agregados, los cuales se enlazan hasta formar un único agregado gigante denominado gel. En el momento de formación del gel, hay muchos agregados en el sol que se unen entre sí, para formar una red sólida, lo cual le da la elasticidad al gel mientras ocurre un cambio abrupto de la viscosidad.

### **II.3.3 Envejecimiento.**

Luego de la gelificación el sistema continúa reaccionando, dando lugar a reacciones de “polimerización”, donde aumenta la densidad y la resistencia mecánica del sólido. Ocurren también otras reacciones como sinéresis, maduración y cambios de fase.

### **II.3.4. Secado y Tratamiento Térmico.**

La fase líquida constituye la mayor parte del volumen del gel húmedo. El secado de esta fase líquida, ocurre mediante evaporación, la cual causa una contracción acompañada de endurecimiento del gel, estos geles secos también reciben el nombre de “xerogeles”.

Durante el tratamiento térmico ocurren una serie de cambios físicos y químicos en los materiales, los cuales pueden llevar a la transformación de fases existentes y la aparición de nuevos compuestos. Estos cambios pueden ser analizados mediante técnicas como el análisis termogravimétrico y dilatometría entre otras (23).

### **III. MATERIALES Y MÉTODOS.**

### III.1. Materiales.

Para la síntesis del hidroxapatita se utilizaron los siguientes reactivos.

1. Nitrato de Calcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ).
2. Fosfato de Amonio ( $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ).
3. Amoniac (NH<sub>4</sub>) liquido.
4. Agua deionizada.

### III.2. Metodología.

#### III.2.1. Procedimiento para la síntesis de la hidroxapatita.

Para obtener la hidroxapatita sintetizada se desarrollaron los pasos siguientes: i) Primeramente en un vaso de precipitado de 100 ml. de la marca Pyrex, se agregaron 5 ml. de agua deionizada; ii) después en un baño ultrasónico, marca Branson modelo 2510, se agregan 0.1639 moles de nitrato de calcio, agitándose durante 15 minutos en el baño ultrasónico, como se observa en la Figura 2.



**Figura 2.** Proceso de agitación ultrasónica.

iii) Ya que se mezcla totalmente el nitrato de calcio, se agrega 0.0979 moles de fosfato de amonio y nuevamente se agita en el baño ultrasónico por un lapso de 30 minutos, esto hasta que se mezcle totalmente. iv) al momento de que se mezcla totalmente, se inicia a medir el pH, colocando el vaso de precipitado sobre una parrilla calefactora con agitación magnética sin calentamiento por un lapso de 2 horas, a partir de este paso se inicia el monitoreo constante del pH (se midió cada 5 minutos), el cual debía de estar entre los valores de 6 y 7, el pH se controló con amoniaco líquido; v) finalmente el gel húmedo obtenido se sometió a un calentamiento sucesivo en un horno, marca Thermolyne modelo 48000, mostrado en la Figura 3, por un lapso de 12 horas, a una temperatura de 120°C, y se dejó enfriar en este mismo.

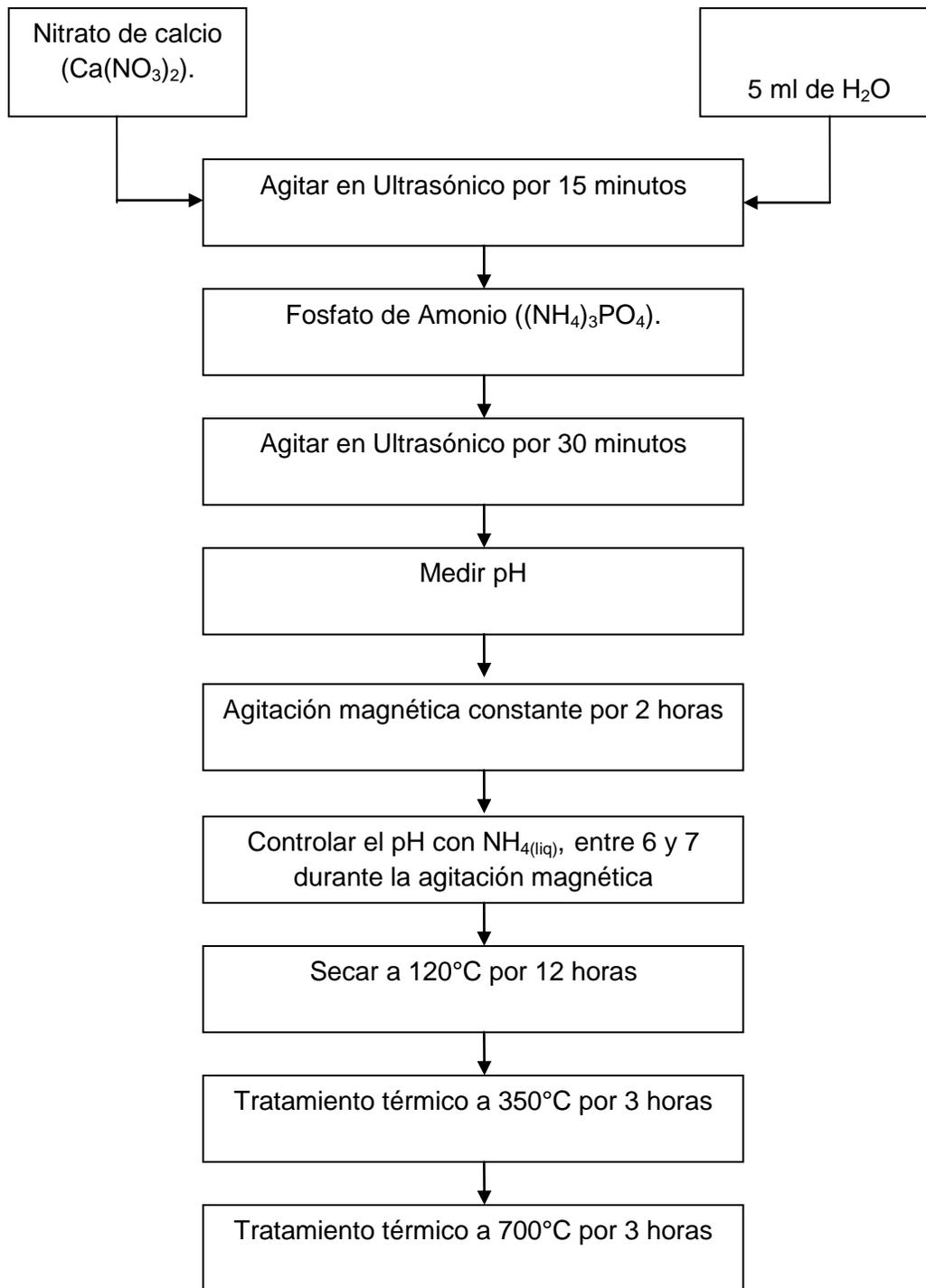


**Figura 3.** Imagen del horno empleado el procedimiento del secado de la mezcla de precursores.

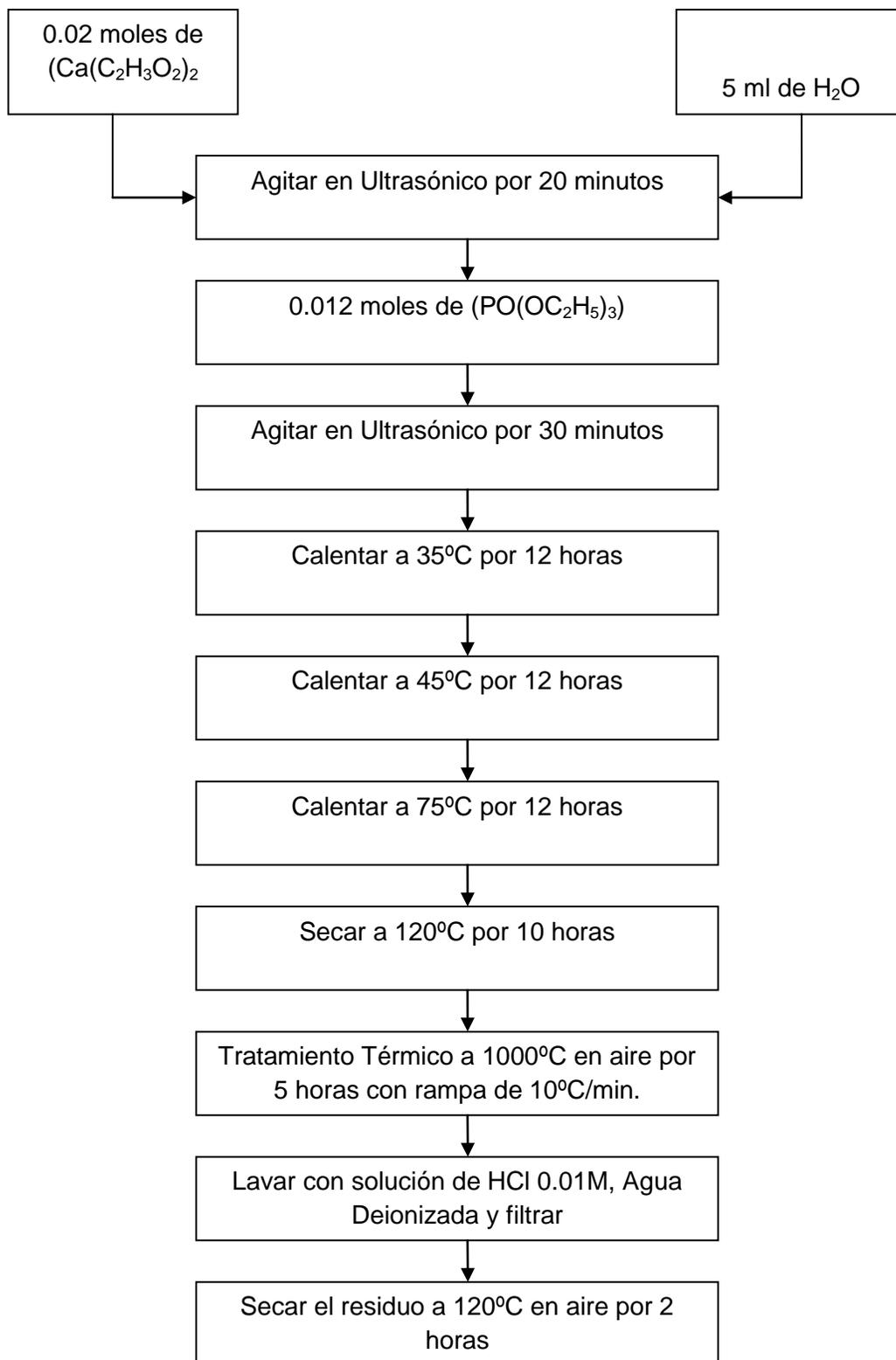
vi) Una vez obtenido el gel seco, la mezcla se somete a un tratamiento térmico hasta 700°C, primeramente se somete a una temperatura de 350°C y después hasta la temperatura de 700°C, ambas por un lapso de 3 horas en el horno de la figura 3. viii) Finalmente se inicia con la caracterización del material. El desarrollo sistemático de todas estas etapas aparece detallado en la Figura 4.

La técnica para la síntesis de hidroxiapatita descrita anteriormente, se comparará con otra ruta sol-gel, la cual se describe a continuación: Para producir

aproximadamente 0.5 gr. de hidroxiapatita se desarrolla la secuencia de las etapas siguientes: i) A temperatura ambiente se pesa 3.1634 gr. de acetato de calcio al 99%. ii) Se depositan en un vaso de precipitado de 100 ml. se disuelven en 5 ml. de agua deionizada, para posteriormente agitarse durante 20 minutos en un baño ultrasónico. iii) Seguidamente se agregan gota a gota, 2.0462 ml. de trietil fosfato al 99.8%, la mezcla de precursores y agua se deja por 30 minutos adicionales en el baño ultrasónico. iv) La mezcla se somete a una serie de calentamientos sucesivos en un horno, inicialmente a una temperatura de 35°C durante 12 horas, seguido por un calentamiento a 45°C, durante las 12 horas siguientes, para finalizar con un calentamiento adicional de 12 horas a 75°C, etapa durante la cual se observa la gelificación. v) Finalmente el gel húmedo obtenido, se seca a una temperatura de 120°C durante 10 horas. vi) Después de obtener el gel seco, se procede a iniciar un tratamiento térmico hasta 1000°C con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto, manteniéndose a esta temperatura por 5 horas, con el fin de hacer reaccionar todos los componentes de la muestra. Terminado esta etapa se deja enfriar dentro del horno, desactivado por un periodo de 12 horas. vii) El último paso consiste en lavar el producto obtenido del tratamiento térmico con 50 ml de solución de HCl 0.01M agitándose por 2 horas. Para remover el exceso de ácido y de sales solubles, se filtra la solución anterior en papel filtro Walkman #42 y el producto se lava con 1 litro de agua deionizada. Se deja secar el producto por 2 horas a 120°C, obteniéndose 0.56 gr de hidroxiapatita. El desarrollo sistemático de todas estas etapas aparece detallado en la Figura 5.



**Figura 4.** Diagrama de flujo para la síntesis de hidroxapatita por el método sol-gel, ruta 1.



**Figura 5.** Diagrama de flujo para la síntesis de hidroxapatita por el método sol-gel, ruta 2.

### III.3. Técnicas de Análisis.

#### III.3.1. Análisis Térmico (ATG/ATD).

Para detectar las transformaciones que ocurren en los materiales con la modificación de su temperatura se utilizó el ATG, en combinación con el ATD. Ambos análisis se desarrollaron en un equipo analizador simultáneo DSC-TGA (TA Instruments SDT 2990, New Castle, DE), mostrado en la Figura 6. El intervalo de calentamiento fue de temperatura ambiente hasta 1000°C, a una velocidad de 10°C/min con un flujo de aire de 23 cm<sup>3</sup>/min. Se utilizaron 3 mg de muestra colocados sobre 10 mg de alúmina.



**Figura 6.** Analizador Simultaneo DSC-TGA.

### **III.3.2. Espectroscopia Infrarroja de Transformadas de Fourier (FT-IR).**

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un espectrómetro FT-IR Perkin-Elmer Modelo Spectrum GX (Perkin-Elmer, Shelton CT). Las muestras fueron mezcladas con KBr y prensadas para formar pastillas las cuales fueron analizadas en modo de transmisión, en el intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **III.3.3. Difracción Rayos-X (DRX).**

Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron con un difractómetro de polvos Phillips X'PERT (Phillips Electronics, N.V. Eindhoven, Netherlands), con radiación  $\text{CuK}\alpha$  (40 mA, 45 KV) y velocidad de barrido de 1.2°/min. En ambos casos, variando el ángulo  $2\theta$  desde 10° hasta 80°.

### **III.3.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).**

Las imágenes de alta resolución y los patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED), se obtuvieron con un microscopio electrónico de transmisión JEOL, JEM-2010F (Tokyo, Japan). Las muestras fueron preparadas por dispersión de los polvos en agua deionizada formando suspensiones muy diluidas. Se coloca una gota de esta suspensión en una rejilla de cobre recubierta con carbón.

### **III.3.5. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).**

Para el análisis de la morfología externa de los materiales se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL-5300 (Tokyo, Japan), todas las micrografías presentadas se obtuvieron sin ningún tipo de recubrimiento de los materiales.

#### **IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES.**

## **IV.1.- Síntesis y Caracterización de los Polvos de Hidroxiapatita.**

### **IV.1.1.- Análisis Térmico.**

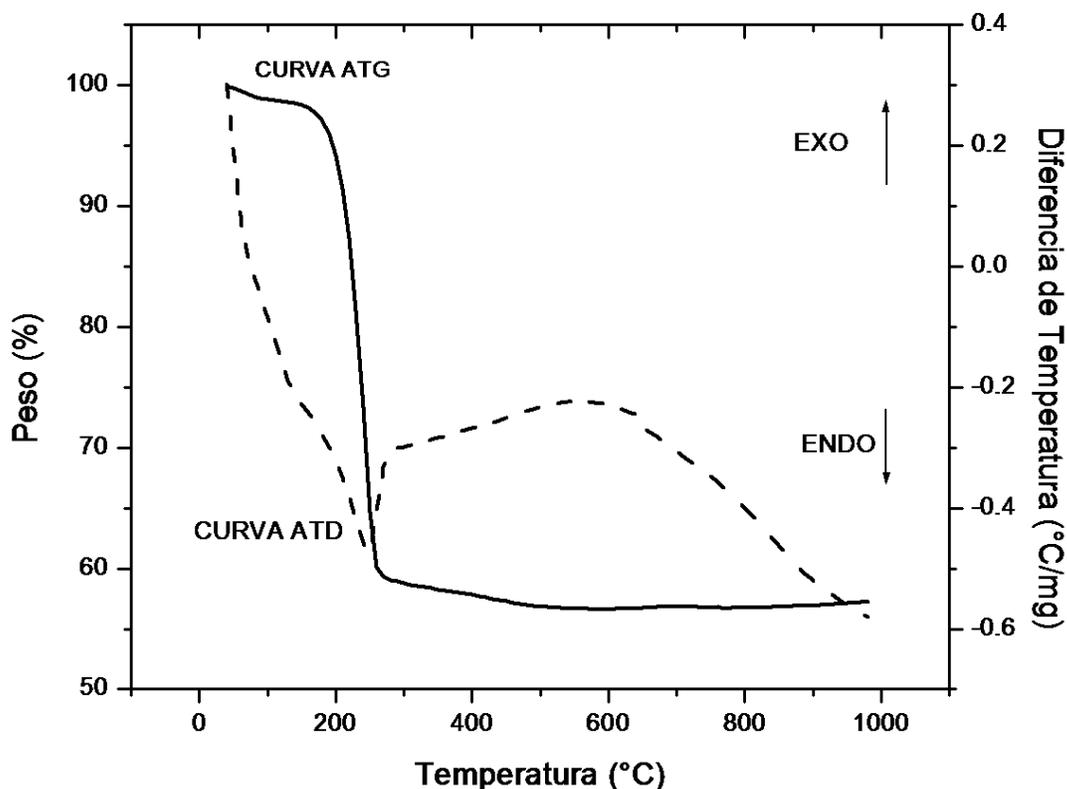
Para tener conocimiento del efecto de la temperatura sobre el xerogel seco obtenido al final de la etapa sol-gel, se desarrollaron las técnicas de análisis térmico (ATG-ATD), con el objeto de detectar las diferentes etapas de transformación hasta alcanzar el producto final deseado.

La Figura 7, muestra la curva de análisis termo gravimétrico (ATG) combinados con la curva de análisis térmico diferencial (ATD) del xerogel seco producido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio, inmersos en agua, formulado para obtener hidroxiapatita pura, tratado térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 1000°C. El gráfico de ATG presenta algunas señales de pérdidas en peso al principio del tratamiento, a partir de la temperatura ambiente hasta 160°C aproximadamente del 2%, las cuales pueden ser atribuidas a pérdidas de humedad en el sistema, así como a la evolución de remanentes de los agentes precursores presentes en el xerogel.

La primera transición térmica importante ocurre en el intervalo de temperatura de 160°C a 350°C, a la cual le corresponde una pérdida de peso de aproximadamente de 38%, esta se encuentra relacionada con un pico exotérmico en la curva de ATD aproximadamente a 300°C. Esta primera transformación pudiera estar relacionada con la formación de hidroxiapatita en las primeras etapas de cristalización. Alrededor de 600°C se observa una transición térmica adicional, sin pérdida aparente de masa, relacionada con un pico exotérmico aproximadamente a 600°C, el cual puede deberse a la aparición de hidroxiapatita en una fase más cristalizada.

Para corroborar cada una de las etapas descritas en el análisis térmico, se procedió a realizar secuencialmente los tratamientos térmicos respectivos de los

xerogeles secos en un horno de alta temperatura para posteriormente desarrollar su caracterización.

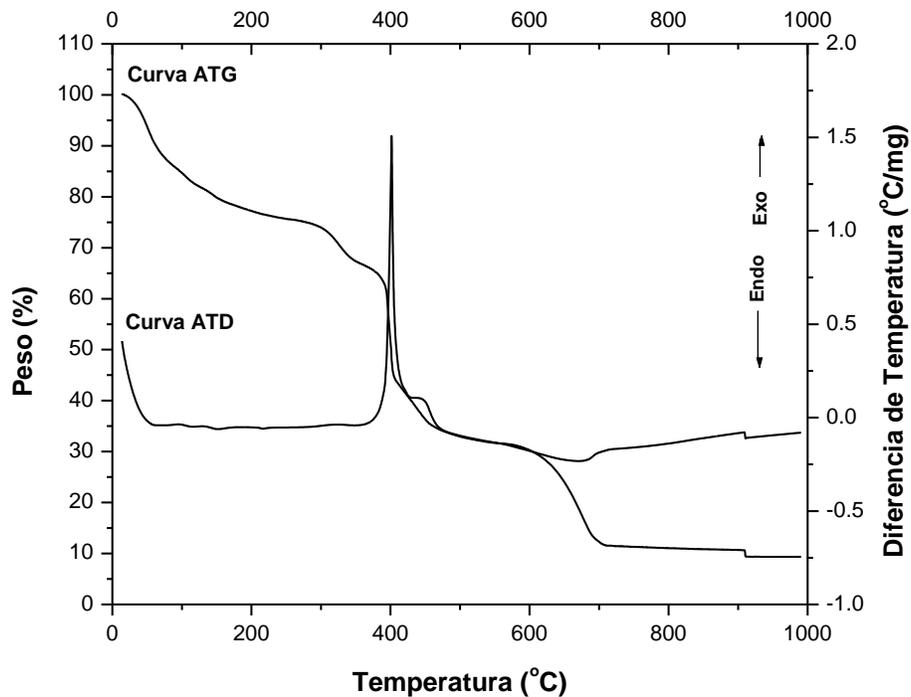


**Figura 7.** Gráficos de ATG-ATD para el gel seco obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

La Figura 8 muestra las curvas de ATG combinadas con las curvas de ATD, para el xerogel producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato, inmersos en 100% agua deionizada como base solvente. Las curvas de ATG presentan una transición térmica en el intervalo de temperatura de 380 a 480°C, a la que le corresponde una pérdida de aproximadamente entre 30% en peso, la cual se encuentra relacionada con un intenso pico exotérmico, en la curva de ATD, alrededor de 400°C. Esta primera transformación podría estar asociada con la

formación de hidroxiapatita y carbonato de calcio en forma de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), reportada por Jillavenkatesa et al (26, 27).

Además, en la Figura 8 entre los  $600^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$  se observa una transición térmica adicional, correspondiente a una pérdida de aproximadamente 20% en peso, relacionada con un pico endotérmico alrededor de  $700^\circ\text{C}$ , el cual puede deberse a la conversión de carbonato de calcio en óxido de calcio.



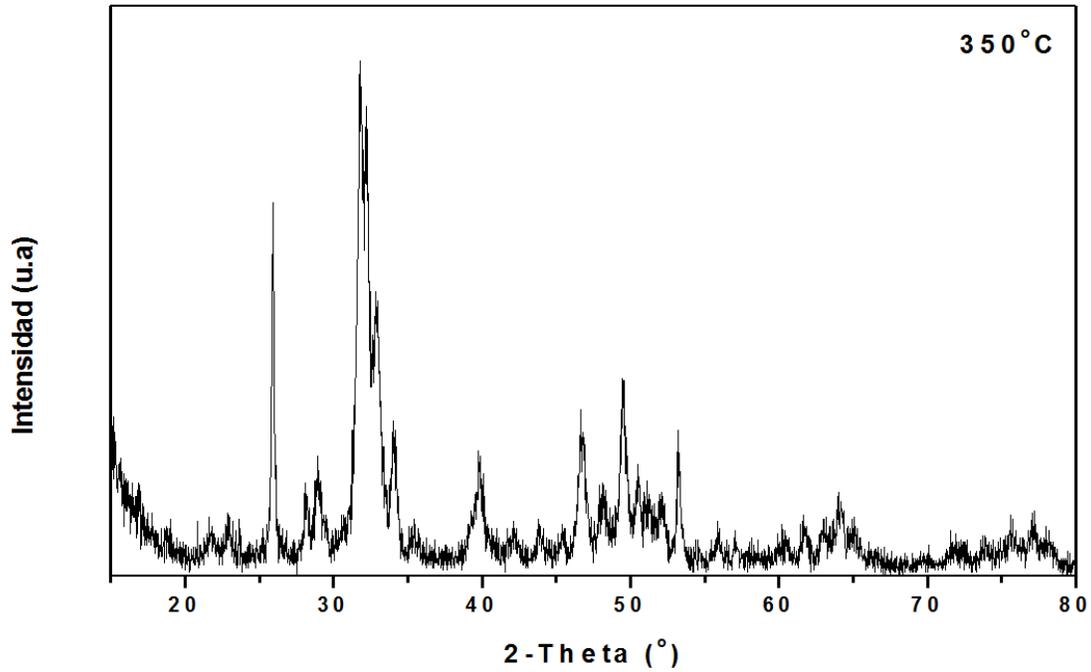
**Figura 8.** Curvas ATD/ATG para el xerogel seco producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato en agua, tratando térmicamente desde la temperatura ambiente hasta  $1000^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### **IV.1.2. Difracción de Rayos X.**

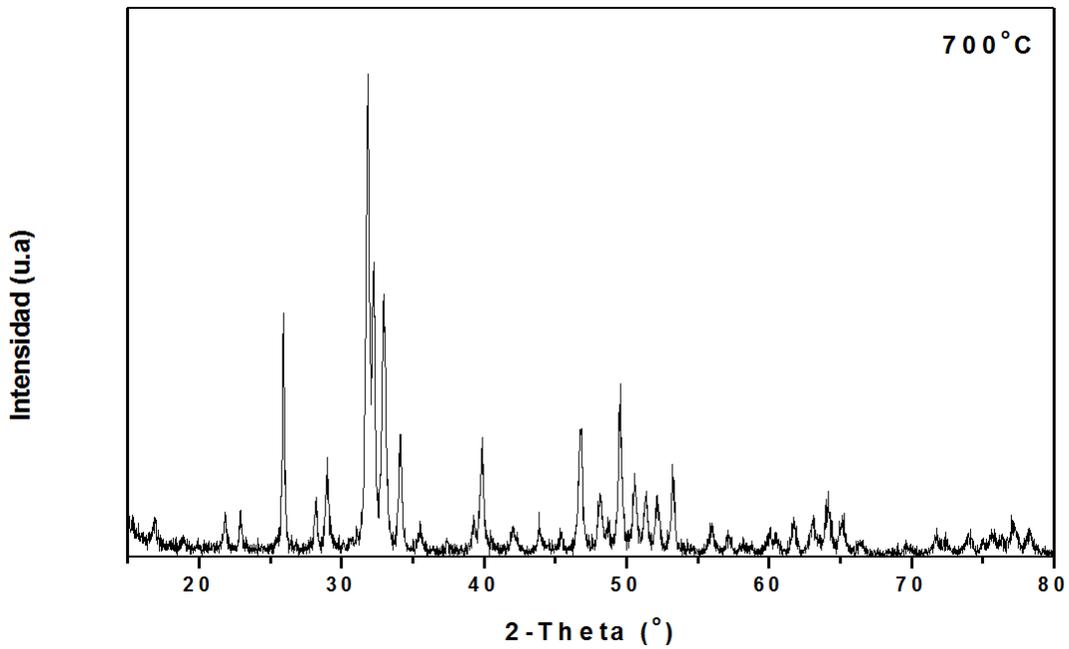
En la Figura 9 se presenta el patrón de Difracción de rayos-X, del xerogel seco, obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C. En este patrón de difracción, se comprueba efectivamente que a la temperatura de 350°C se presentan los primeros indicios de la hidroxiapatita (JCPDS 09-9432), mostrándose además que a este nivel de temperatura este compuesto se presenta en fase única.

Para comprobar los planteamientos propuestos en el análisis térmico se aplico a este material un tratamiento térmico hasta 700°C, para su posterior caracterización mediante difracción de rayos-X. La figura 10 presenta el patrón de Difracción de rayos-X del xerogel seco obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C, donde se observa efectivamente que ha este valor de temperatura la hidroxiapatita se encuentra presente, pero con un nivel de cristalización superior.

Con esta caracterización inicial podemos afirmar que el nivel de temperatura para obtener hidroxiapatita pura a partir de los agentes precursores utilizados en este trabajo, puede fijarse a 750°C.



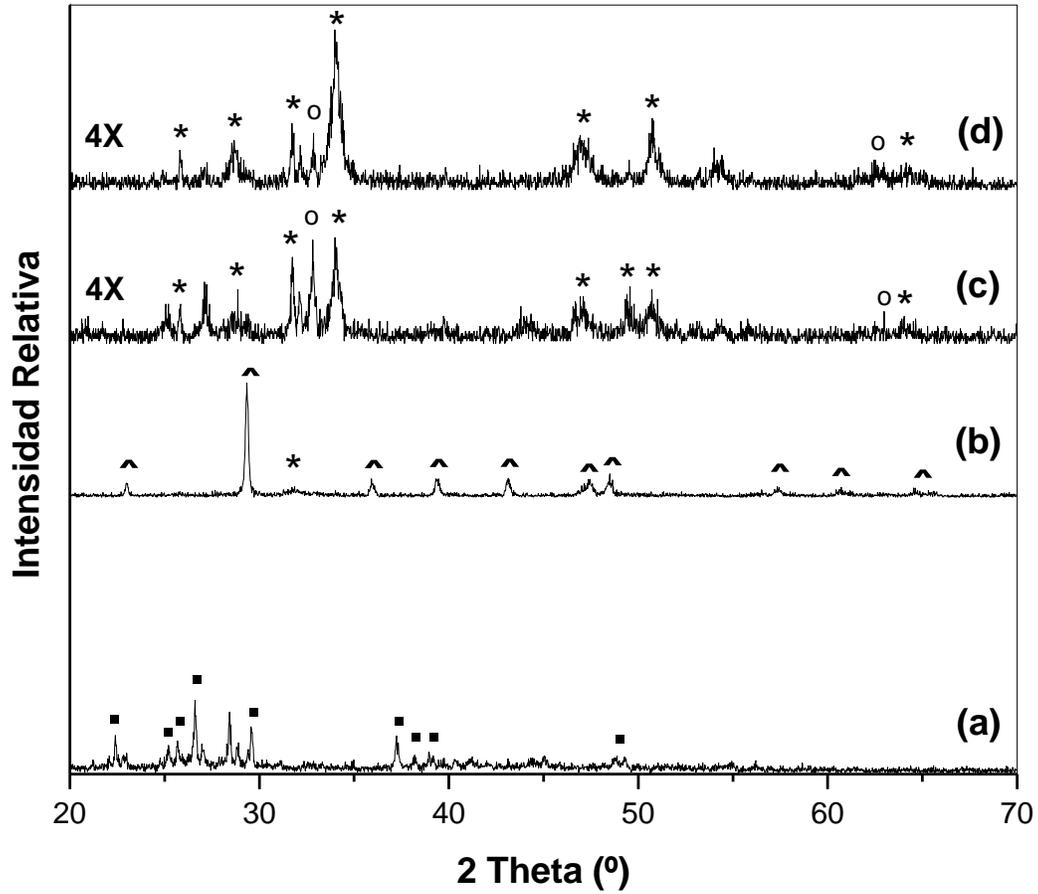
**Figura 9.** Patrones de Difracción de rayos-X del xerogel seco obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C.



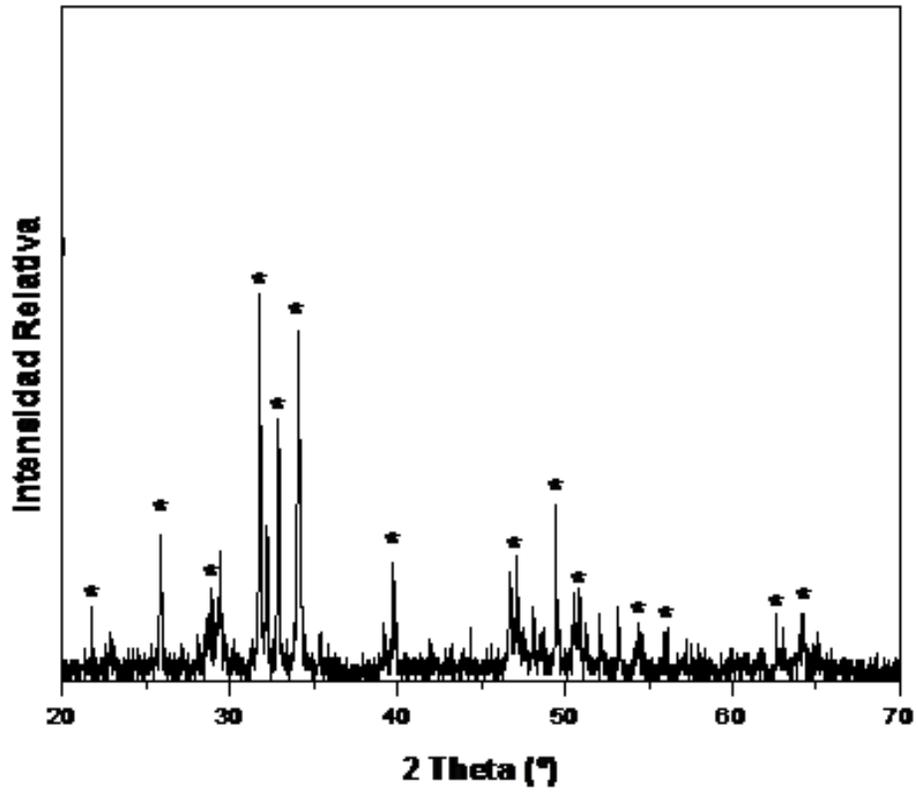
**Figura 10.** Patrones de Difracción de rayos-X del xerogel seco obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C.

La Figura 11, muestra los patrones de difracción de rayos-X, para diferentes etapas en el tratamiento térmico del xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio ( $C_4H_6CaO_4$ , PDF.- 190199) y trietil fosfato inmersos en agua. En la Figura 11(a), el análisis del xerogel seco, no muestra ningún indicio de la presencia de hidroxiapatita, hasta esta etapa del procesamiento, únicamente se aprecia el acetato de calcio como componente principal, en una mezcla de compuestos provenientes de los agentes precursores. La Figura 11(b), correspondiente al mismo xerogel seco, pero ahora tratado térmicamente hasta  $500^{\circ}C$ , muestra los primeros indicios de la presencia de hidroxiapatita ( $Ca_5(PO_4)_3OH$ , PDF.- 090432) en etapas tempranas de cristalización acompañada de carbonato de calcio ( $CaCO_3$ , PDF.- 471743). Asimismo, la Figura 11(c) muestra al xerogel seco, tratado térmicamente hasta  $800^{\circ}C$ , donde se aprecia una mayor cristalización de la hidroxiapatita y la conversión de los carbonatos de calcio a óxido de calcio ( $CaO$ , PDF.-371497). Finalmente, la Figura 11(d), representa el xerogel seco, tratado térmicamente hasta  $1000^{\circ}C$  donde simplemente se observa una mejor definición de los patrones mostrados en 11(c), producto de una mayor cristalización de las especies.

En la Figura 12, se puede observar los patrones para el xerogel seco, tratado térmicamente a  $1000^{\circ}C$  y lavado con solución de HCl, con el fin de producir  $CaCl_2$  soluble en agua, pudiéndose observar la ausencia de CaO en el patrón de la grafica.



**Figura 11.** Patrones de DRX para el xerogel seco, de acetato de calcio y trietil fosfato en agua. (a) xerogel seco a 120°C, (b) xerogel seco tratado térmicamente hasta 500°C, (c) xerogel seco tratado hasta 800°C, (d) xerogel seco tratado hasta 1000°C. (\* ) Hidroxiapatita, (o) CaO, (▪) Acetato de calcio, ( ^ ) Carbonato de calcio.

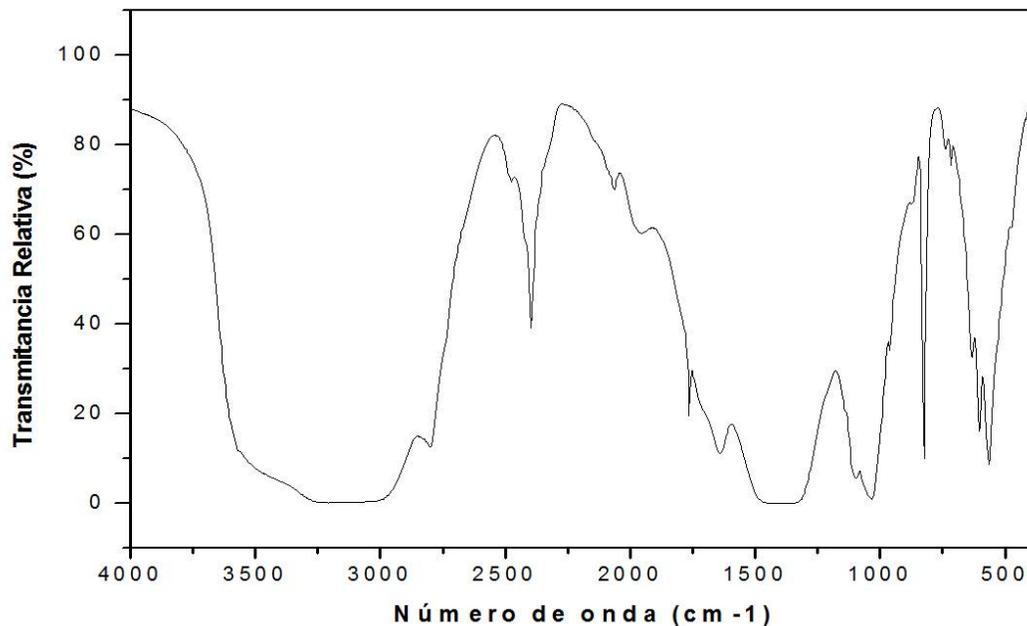


**Figura 12.** Patrón de DRX para el xerogel seco de acetato de calcio y trietil fosfato en agua tratado térmicamente hasta 1000°C y tratado con HCl, (\*) hidroxiapatita.

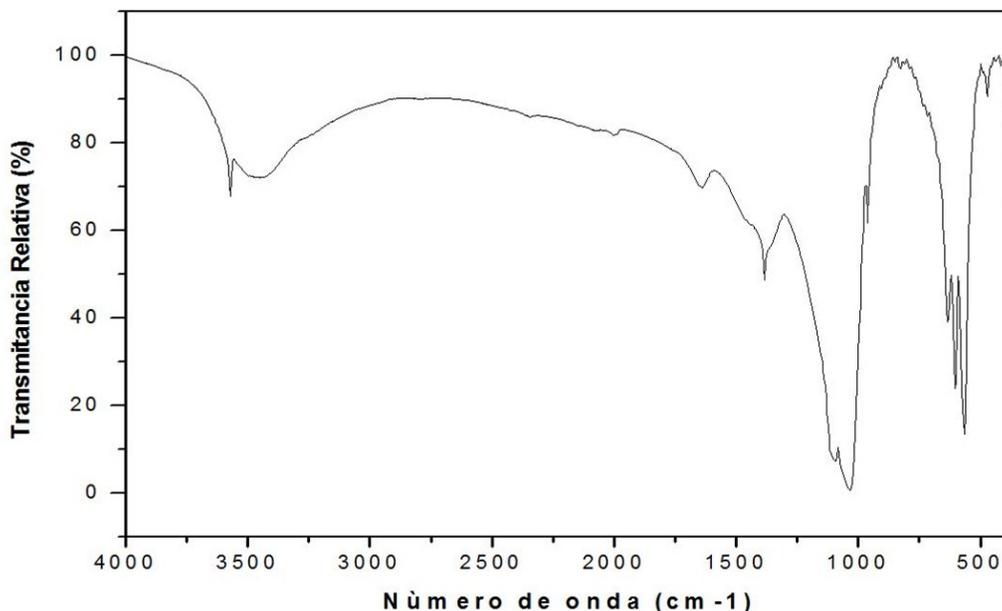
### IV.1.3. Espectroscopia Infrarroja de Transformadas de Fourier (FT-IR).

La Figura 13 muestra el espectro FT-IR para el xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua tratado hasta 120°C, en este se aprecian las bandas características remanentes de los artículos precursores en presencia de otra fase de algún fosfato de calcio amorfo.

La Figura 14, muestra el espectro FT-IR para la muestra de xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio, inmersos en agua tratado térmicamente hasta 350°C, donde se observa los primeros indicios de la presencia de Hidroxiapatita, como fase única presente en el material.

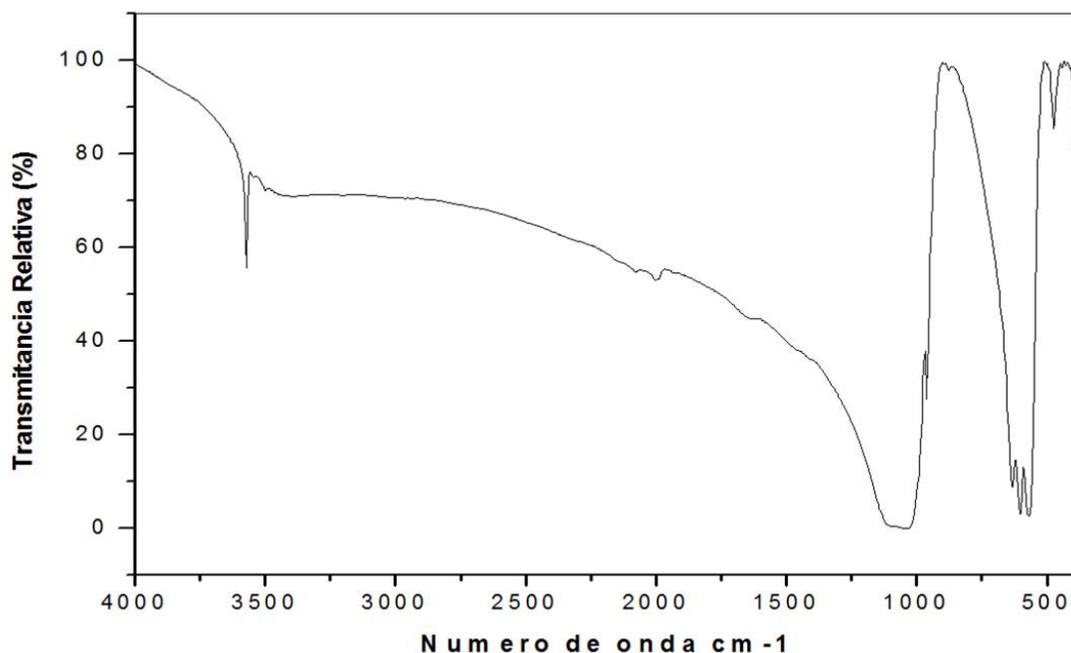


**Figura 13.** Espectros FT-IR para el xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua.



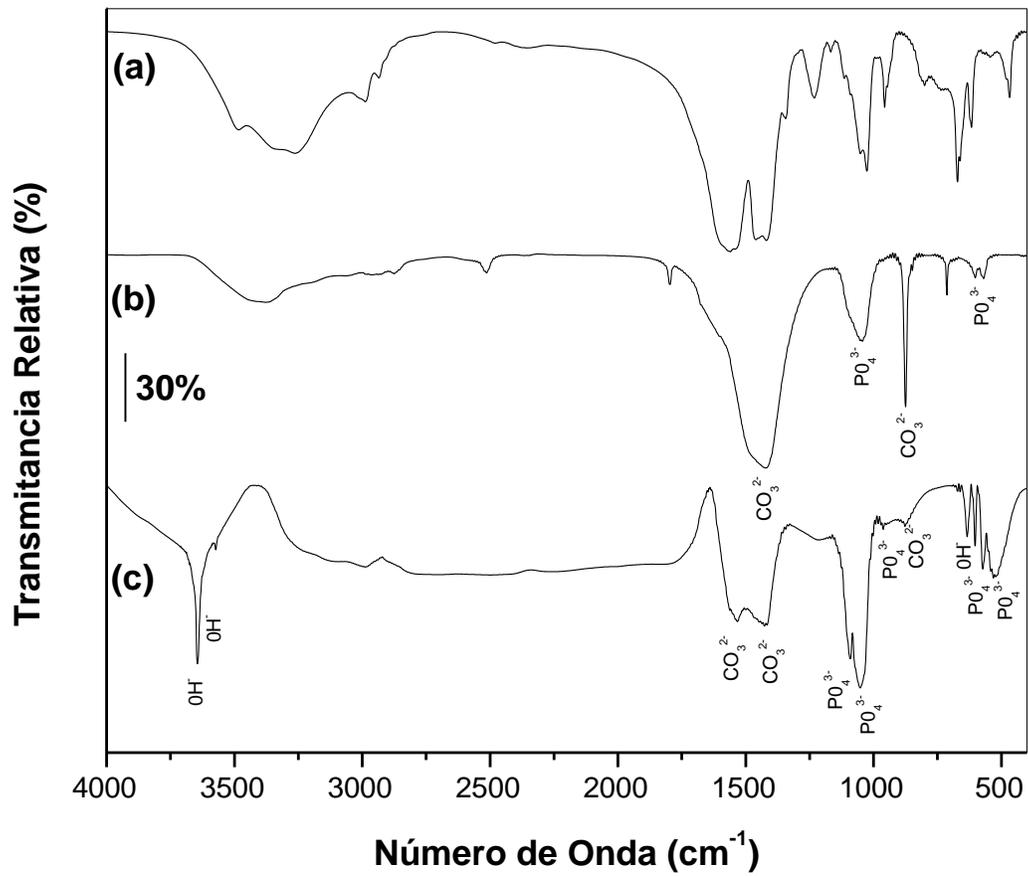
**Figura 14.** Espectros FT-IR para el xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C.

La Figura 15, muestra el espectro FT-IR para el xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C. Donde se define mucho mejor el espectro de la hidroxiapatita. Las bandas observadas alrededor de 3572  $\text{cm}^{-1}$  y 634  $\text{cm}^{-1}$  corresponden respectivamente a los iones OH. Las bandas a 1037  $\text{cm}^{-1}$  y 962  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas con los enlaces P-O, las bandas a 602  $\text{cm}^{-1}$  y 567  $\text{cm}^{-1}$  son causadas también por vibraciones del grupo P-O. La clara presencia de las dos bandas a 602  $\text{cm}^{-1}$  y 567  $\text{cm}^{-1}$  junto con la banda que aparece a 634  $\text{cm}^{-1}$  confirma la presencia de la hidroxiapatita en el material, sin la presencia de otras fases, como se demostró en los análisis de DRX.



**Figura 15.** Espectros FT-IR para el xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C.

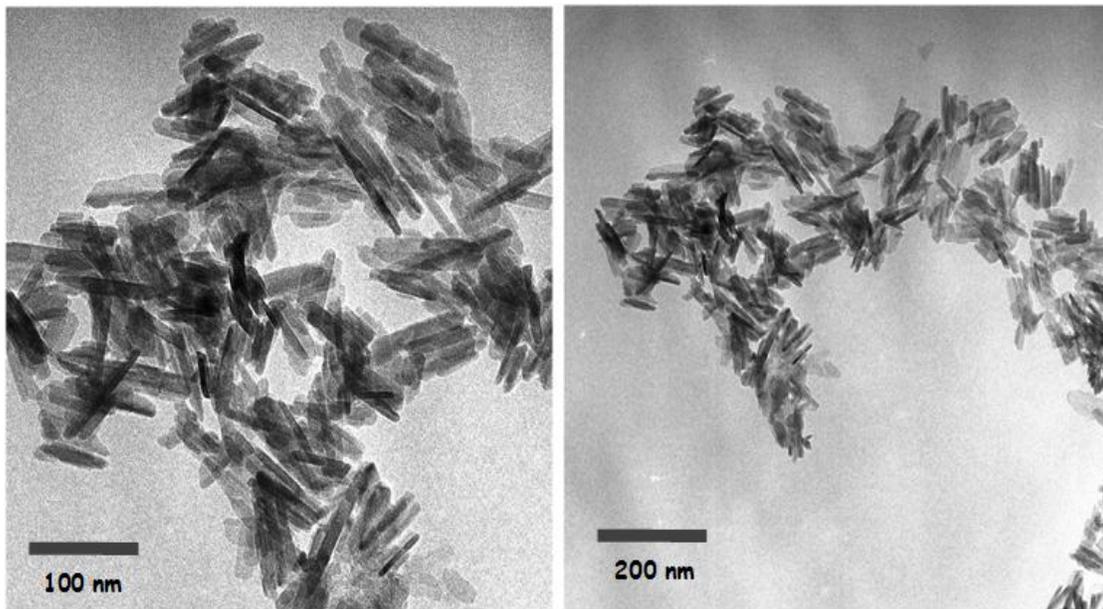
La Figura 16 muestra los espectros FT-IR para el xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil fosfato, inmersos en agua, tratados térmicamente hasta (a) 120°C (b) 500°C, (c) 1000°C. Al igual que en la técnica de síntesis anterior, la Figura 16 (a) muestra los remanentes de los agentes precursores acompañados de un fosfato de calcio amorfo, la Figura 16 (b) muestra los primeros indicios de la hidroxiapatita, pero en este caso acompañada de carbonato de calcio. La Figura 16 (c) muestra la presencia de hidroxiapatita carbonatada del tipo B, una fase de hidroxiapatita donde algunos de los iones fosfatos han sido sustituidos por iones carbonatos, lo cual se demuestra con la presencia de las bandas de carbonatos a 1469, 1419 y 875  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 16.** Espectros FT-IR para el xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil fosfatos inmersos en agua, tratados térmicamente hasta (a) 120°C (b) 500°C, (c) 1000°C.

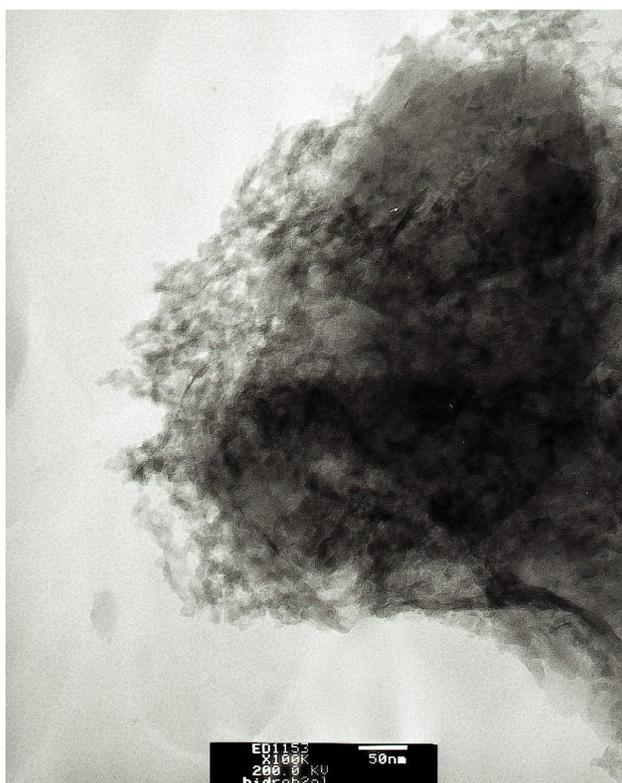
#### IV.1.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).

La Figura 17, muestra la imagen en MET del xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de Calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, secado a 120°C. En esta imagen se observa la presencia de material fibroso y pequeños gránulos de tamaño nanométrico, producto de la mezcla entre los agentes precursores y algún fosfato de calcio amorfo presentes hasta esta etapa de síntesis.



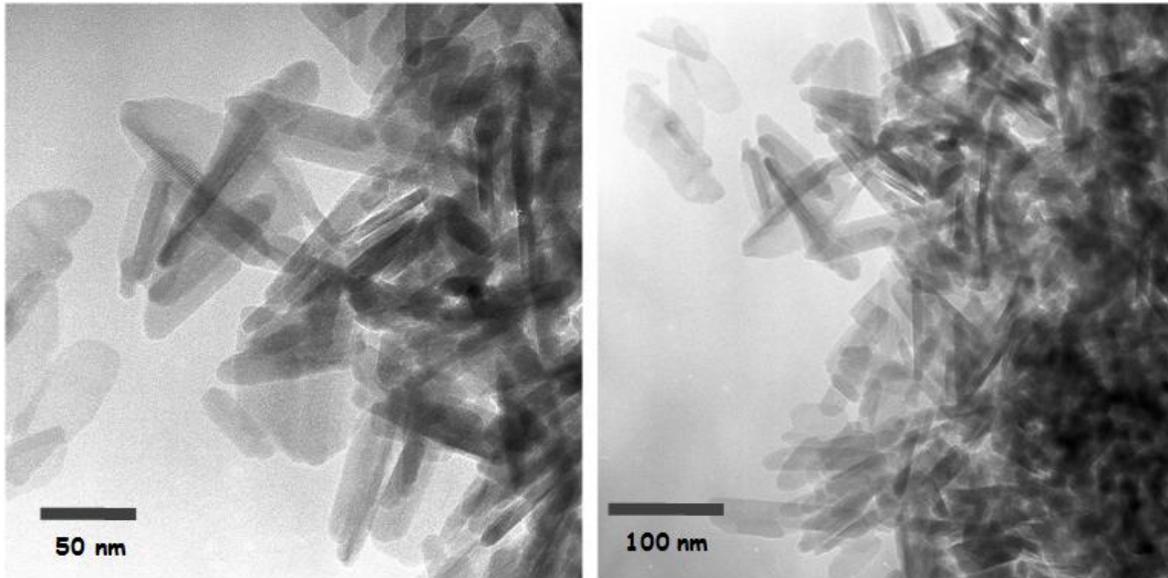
**Figura 17.** Imagen en MET del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, secado a 120°C.

La Figura 18 muestra la imagen en MET, del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en agua, secado a 120°C; donde se aprecia un cumulo de partículas aglomeradas, algunas fibrosas y otras en formas de gránulos, sin embargo con morfología muy diferente a la descrita en la figura 17, pero producto también de la mezcla de los agentes precursores con un fosfato de calcio amorfo.



**Figura 18.** Imagen en MET del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en agua, secado a 120°C.

La Figura 19, muestra la imagen en MET del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C. En esta imagen se aprecia la presencia de mas material granular, producto de la transformación térmica del material activo presente en el xerogel a la fase de hidroxiapatita, sin embargo algunas partículas todavía conservan la morfología fibrosa.

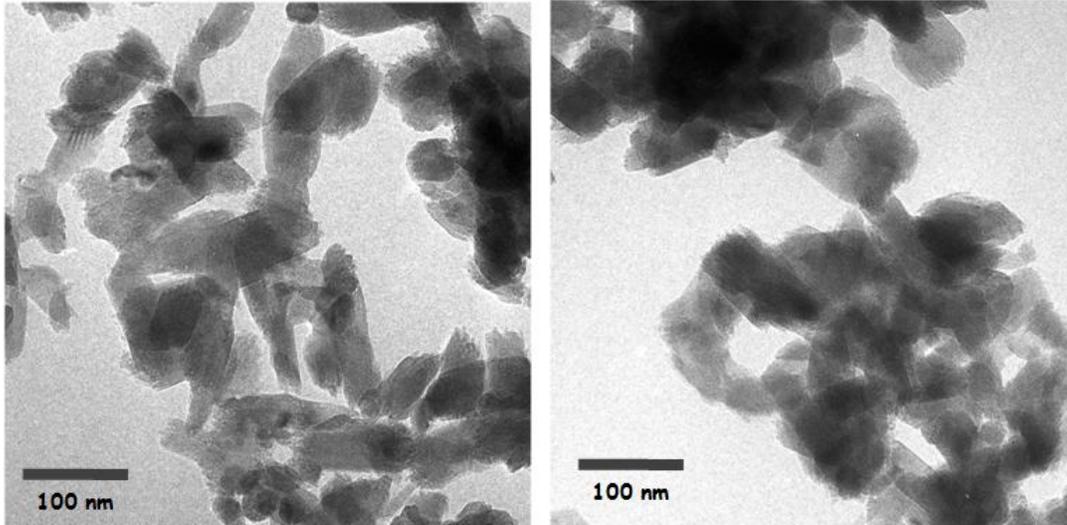


**Figura 19.** Imagen en MET del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C.

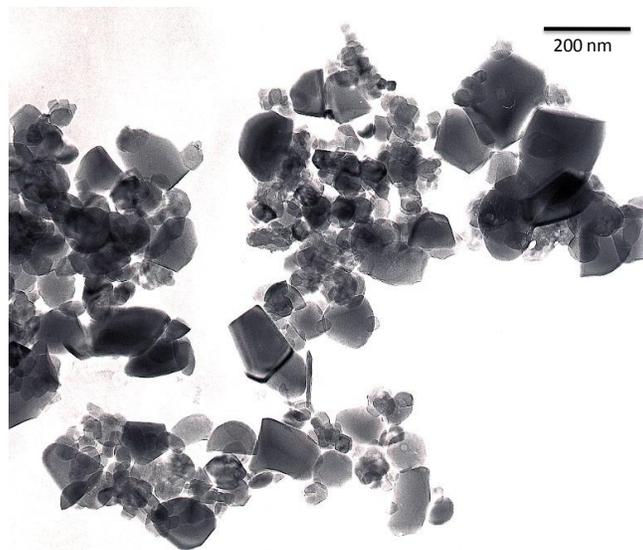
La Figura 20 muestra la imagen en MET del xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente a 700°C. En esta imagen puede apreciarse la forma típica de las partículas de hidroxiapatita, mostrando la morfología hexagonal que la caracteriza. La mayoría de las partículas se encuentran en un rango de tamaños entre 50 y 100 nm.

La Figura 21 muestra la imagen en MET del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 1000°C y lavado con HCl. Muestra una estructura muy parecida a la descrita en la Figura 20. Así mismo, aunque el rango de tamaño de partícula se encuentra en el orden nanométrico, para este caso oscilan entre 50 y 200 nm. Sin embargo, cabe aclarar que para llegar a esta etapa de síntesis, se tuvo que aplicar un tratamiento térmico hasta 1000°C comparado con los 700°C aplicados en la primer técnica, así mismo esta segunda técnica requirió de una

serie de lavados con HCl diluido y agua, para lograr producir Hidroxiapatita carbonatada del tipo B.



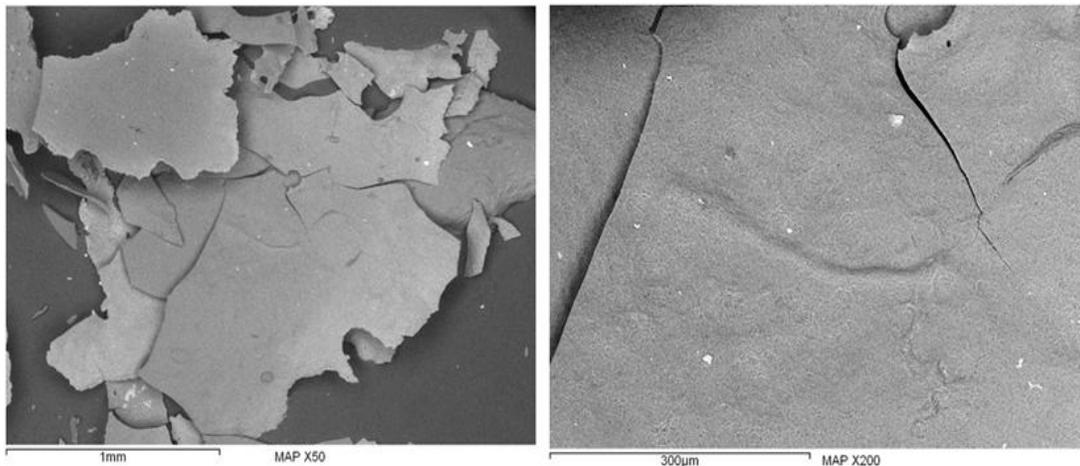
**Figura 20.** Imagen en MET del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente a 700°C.



**Figura 21.** Imagen en MET del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 1000°C y lavado con HCl.

#### IV.1.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

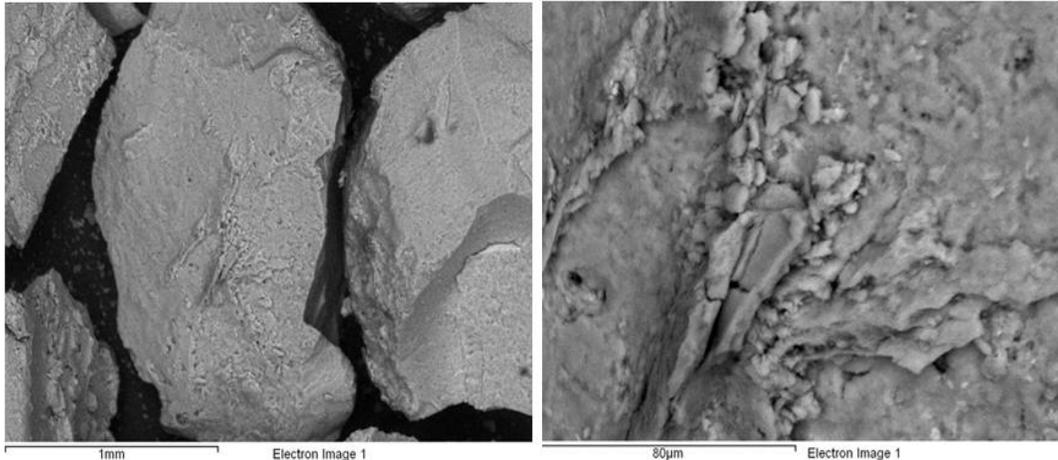
La Figura 22 muestra las imágenes MEB del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 120°C. En la Figura se observa un material laminar plano conformado por pequeñas partículas fibrosas del material, las cuales se aglomeran dejando pequeñas cavidades en forma de poros internos de naturaleza quebradiza. Como se pudo demostrar en los análisis de MET presentan una fuerte tendencia a dispersarse una vez que el material es inmerso en agua, con lo cual se pudo constatar la morfología fibrosa de las partículas individuales.



**Figura 22.** Imagen en MEB del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 120°C.

La Figura 23 muestra las imágenes MEB del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C, esta imagen muestra una aglomeración de partículas con morfología granular y fibrosa las cuales forman estructuras densas las cuales presentan también cierto grado de porosidad de tamaño variable, producto de la evolución de materiales volátiles durante el tratamiento

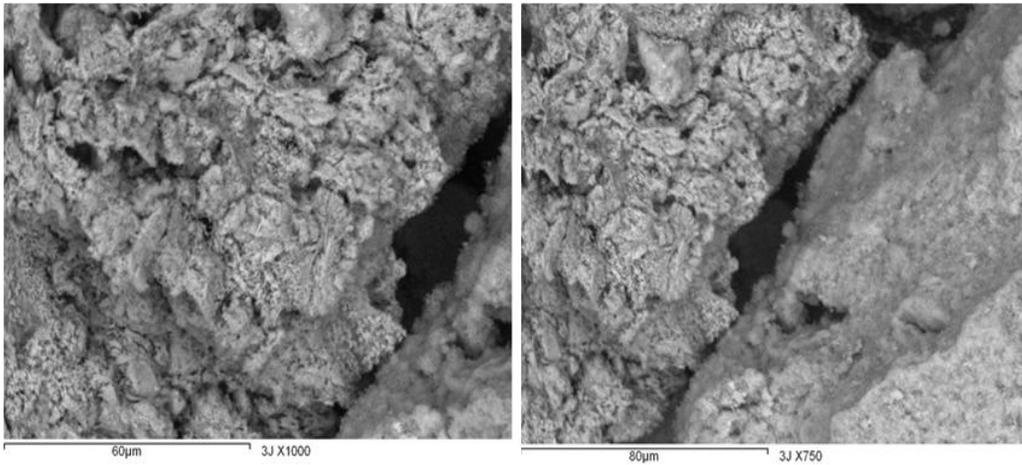
térmico a este nivel. Asimismo, los análisis en MET también demostraron la fuerte tendencia que presenta este material a dispersarse en medio acuoso, dando lugar a partículas granulares y fibrosas en suspensión acuosa.



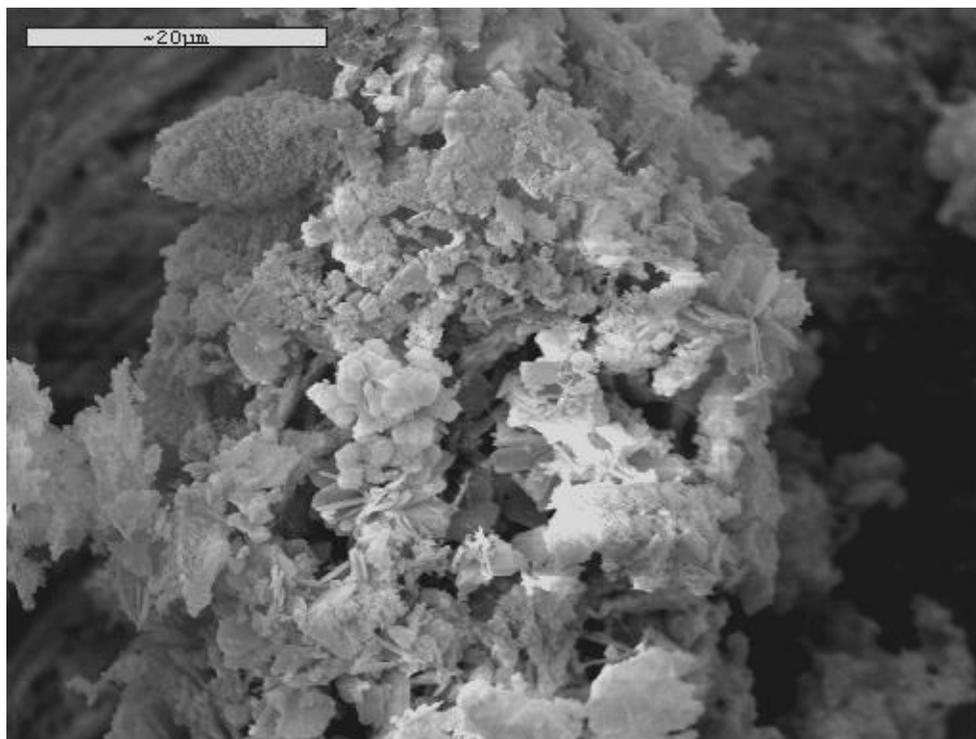
**Figura 23.** Imagen en MEB del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C.

La Figura 24 muestra las imágenes MEB del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C. Esta imagen muestra de nueva cuenta estructuras densas formadas por partículas granulares y algunas aun fibrosas, en forma de hojuelas dendríticas, las cuales dan lugar a la formación de poros también de tamaños variables.

La Figura 25 muestra la imagen MEB del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil fosfato, inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl. En esta figura puede apreciarse que las partículas de hidroxiapatita presentan tamaños submicrometricos de formas esféricas, con una fuerza tendencia a aglomerarse formando cúmulos semiesféricos y otros en forma de hojuelas.



**Figura 24.** Imagen en MEB del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C.



**Figura 25.** Imagen en MEB del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil fosfato, inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl.

## **V. CONCLUSIONES.**

### **V.1. Síntesis y Caracterización de Hidroxiapatita, Mediante la Técnica Sol-Gel a Partir de Nitrato de Calcio y Fosfato de Amonio Disueltos en Agua.**

- Por medio de esta técnica se sintetizó hidroxiapatita, mediante un método sencillo y práctico, el cual requiere de aproximadamente de 3 horas para producir el xerogel activo que dará lugar a este compuesto.
- Las técnicas de caracterización, demostraron que la hidroxiapatita se produce aproximadamente a 350°C en fase pura y en sus primeras etapas de cristalización.
- Un tratamiento térmico adicional a 700°C, dio lugar a la producción de hidroxiapatita perfectamente cristalizada, manteniéndose como fase única en el producto final.
- Esta serie de etapas pueden desarrollarse en un lapso de tiempo de aproximadamente 20 horas.

### **V.2. Síntesis y Caracterización de Hidroxiapatita, Mediante la Técnica Sol-Gel a Partir de Acetato de Calcio y Trietil Fosfato Inmersos en Agua.**

- Por medio de esta técnica se sintetizó hidroxiapatita, mediante un método también sencillo y práctico, el cual requiere de un tiempo y temperatura de síntesis superiores a las descritas por el método anterior, dando como

resultado un mayor número de etapas de procesamiento y un producto final de naturaleza diferente.

- Las técnicas de caracterización, demostraron que los primeros indicios de hidroxiapatita aparecen a 450°C, pero esta se acompaña de carbonato de calcio.
- Un tratamiento térmico adicional demostró que aproximadamente a 700°C la hidroxiapatita se transforma en una fase más cristalizada y el carbonato de calcio que la acompañaba se convierte a óxido de calcio.
- Para eliminar este óxido de calcio, se requirió de lavados consecutivos con HCl diluido y agua, para así obtener hidroxiapatita carbonatada del tipo B como producto final.

A pesar de que cada una de las técnicas presenta rutas y productos diferentes, cabe señalar que la selección precisa del método de síntesis se fundamentará, en el producto final que deseamos obtener, ya que ambos, hidroxiapatita pura e hidroxiapatita carbonatada tienen gran demanda en aplicaciones médicas.

Aunque definitivamente la técnica 1 requiere de menos tiempo, menos etapas y temperaturas de síntesis más bajas, esta resulta en una fase final de hidroxiapatita pura, el segundo método resulta en una ruta más larga y con tratamientos térmicos superiores, dando como producto final hidroxiapatita carbonatada, un compuesto todavía más parecido al componente de la fase inorgánica de los tejidos duros del organismo.

Por último, es importante distinguir que ambos compuestos poseen diferentes comportamientos en sus propiedades fisicoquímicas y biológicas, al incorporarse como biomaterial en un organismo vivo destacando como ejemplo que la

hidroxiapatita carbonatada es mas soluble en relación a la hidroxiapatita pura, al estar en contacto con fluidos fisiológicos, resultando en la modificación de otras propiedades intrínsecas del material, como por ejemplo las propiedades mecánicas del material.

Por tal razón la selección del producto y por lo tanto de la técnica de síntesis dependerá de la aplicación final que recibirán estos biomateriales cerámicos.

## **VI. BIBLIOGRAFÍA**

1. González R., Blardoni F., Maestre H., Pereda O., Pancorbo E., Cienaga M. Long-terms results of the Coralline Porous Hydroxyapatite HAP-200 as bone implant's biomaterial in Orthopedics and Traumatology Revista Ciencias Biológicas CENIC, 2001.
2. Gimeno M. "Sustitutitos Óseos en Fracturas de Radio Distal". Patología Aparato locomotor. 5 (S2): 82-90, 2007.
3. Angermann P: "Commercially Available Substitutes for Transplants of Human Bone". Ugeskr-laeger. 154(6): 333-6, 1992.
4. BOSKEY Adele L. "Amorphous Calcium Phosphate: The Contention of Bone". Journal of Dental Research; Houston; Aug 1997. Vol. 76 No 8 p. 1433-1439.
5. RATNER, B. and Hoffman, A. "Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine". Academic Press. 1996. 473 p.
6. PUTLAYEV, Valery. "Calcium Phosphates". Departamento de Química de la Universidad de Moscú. [www.hsms.msu.ru/pdf/bio-dresden.ppt](http://www.hsms.msu.ru/pdf/bio-dresden.ppt). Página consultada en marzo de 2005.
7. Harry B. Skinner "Diagnostico y Tratamiento en Ortopedia. Manual Moderno", 2da edición, México D.F. 2004.
8. T. Kololuama, "Preparating of Multifunctional Coating Material and Their Application", VTT Publication 499, ESPOO 2003.
9. E.S. Zansana Salamanca, "Estudio Comparativo de la Utilidad de los Cementos y Vidrios Basados en Fosfatos de Calcio como Sustitutivos Óseos en Defectos Cavitaris Experimentales," Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona. Barcelona, España. Cap. 5, 195-196, 2004.
10. M.J. Olszta, X. Cheng, S.S. Jee, R. Kumar, Y. Kim, M.J. Kaufman, E. Douglas, and L.B.Gower, "Bone Structure and Formation: A New Perspective," Materials Science & Engineering R, 58 [3] 77-116 (2007).

11. R. Petit, "The Use of Hydroxyapatite in Orthopaedic Surgery: A Ten-Year Review," *Eur. J. Orthop. Surg. Traumatol.*, 9 71-74 (1999).
12. W. Suchanek and M. Yoshimura, "Processing and Properties of Hydroxyapatite Based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement Implants," *J. Mater. Res.*, 13 [1] 94-117 (1998).
13. U. Vijayalakshmi and S. Rajeswari, "Preparation and Characterization of Microcrystalline Hydroxyapatite Using Sol-Gel Method," *Trends Biomater. Artif. Organs*, 19 [2] 57-52 (2006).
14. Y. Liu, W. Wang, Y. Zhan, Ch. Zheng, and G. Wang, "A Simple Route to Hydroxyapatite Nanofibers," *Materials Letters*, 56 496–501 (2002).
15. L.L Hench, "Sol-Gel Material for Bioceramics applications. Current Opinion," *Solid State Materials Science*, 2 604-606 (1997).
16. C.S. Chai, K.A. Gross, and B. Ben-Nissan, "Critical Ageing of Hydroxyapatite Sol–Gel Solutions," *Biomaterials*, 19 2291–2296 (1998).
17. A.Jillavenkatesa and R.A. Condrate, "Sol-Gel Processing of Hydroxyapatite," *Journal of Materials Science*, 33 4111-4119 (1998).
18. D-M Liu, T. Troczynski, and W.J. Tseng, "Water-based Sol-Gel Synthesis of Hydroxyapatite: Process Development," *Biomaterials*, 22 1721-1730 (2001).
19. M-F Hsieh, L-H Perng, T-S Chin, and H-G Perng, "Phase Purity of Sol-Gel-Derived Hydroxyapatite Ceramic," *Biomaterials*, 22 2601-2607 (2001).
20. A. Balamurugan, S. Kannan, and S. Rajeswari, "Bioactive Sol-Gel Hydroxyapatite Surface for Biomedical Applications In Vitro Study," *Trends Biomater. Artif. Organs.*, 16 [1] 18-20 (2002).
21. I-S Kim and P.N. Kumta, "Sol–Gel Synthesis and Characterization of Nanostructured Hydroxyapatite Powder," *Materials Science and Engineering B*, 111 232–236 (2004).

22. A. Deptula, W. Lada, T. Olczak, A. Borello, C. Avani, and A. diBartolomeo, "Preparation of Spherical Powders of Hydroxyapatite by Sol-Gel Processing," *J. Non-Cryst. Solids*, 147, 537–41 (1992).
23. M.A. Encinas-Romero, S. Aguayo-Salinas, S.J. Castillo, F.F. Castillon-Barraza, and V.M. Castano, "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite-Wollastonite Composite Powders by Sol-Gel Processing," *Int J. Appl. Ceram. Technol.*, 5 [4] 401–411 (2008).
24. Y.A. Attia "Sol-Gel Processing and Applications," *Plenum Press*. New York and London, 1994.
25. C. Millan, M.A. Encinas-Romero, "Análisis Termogravimétrico de la Síntesis de Hidroxiapatita vía la técnica sol-gel".
26. A. Jilavenkatesa and R.A. Condrate, "Sol-Gel Processing of Hydroxyapatite," *Journal of Materials Science*, 33 4111-4119 (1998).
27. A. Jilavenkatesa, D. T. Hoelzer, and R. A. Condrate, "An Electron Microscopy Study of the Formation of Hydroxyapatite Through Sol-Gel Processing," *J. Mater. Sci.*, 34 4821–4830 (1999).