



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
MATERIALES COMPUESTOS DE
HIDROXIAPATITA - WOLLASTONITA,
PREPARADOS POR UNA TÉCNICA SOL-GEL
ALTERNATIVA**

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta

Eslith Guadalupe Sustaita Martínez

Hermosillo, Sonora

Noviembre de 2012

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

Dedicada a mis Padres y Hermanos:

Ya que sin su amor, fe, confianza, perseverancia y por ser mis hombros cada vez que sentía caer no sería la persona que hoy en día soy.

Por Siempre Ustedes.

AGRADECIMIENTOS

A Dios.

Por cada día de vida otorgado, por permitirme haber logrado una de mis metas más anheladas; por los errores y aciertos cometidos que fueron pruebas para ser la persona que hoy en día soy. Por ser guía en mi vida para no permitirme nunca flaquear.

A mis Padres.

Por su comprensión, sacrificios, educación y apoyo cada día, pero sobre todo por ese amor y esa confianza que siempre depositaron en mí. Por estar conmigo a pesar de todos mis errores y fracasos y por celebrar mis triunfos por pequeños que sean y porque hoy por hoy pueden sentirse satisfechos su trabajo como padres está hecho.

Los amo y este logro también es suyo. GRACIAS!

A mis Hermanos.

Por estar conmigo siempre, por su cariño y por compartir los mejores y peores momentos los quiero.

A mis maestros.

Gracias por su tiempo, su apoyo y paciencia, a mi director de tesis Dr. Martín Antonio Encinas Romero por su perseverancia y motivación, por ser un gran guía en mi formación.

A mis amigos.

Aquellos que ya tenía y los nuevos que agradezco hoy formen parte de mi vida y por aquellos que más que amigos se convirtieron para mí en una segunda familia, por su apoyo incondicional en todo momento y por haber sido pieza fundamental en esta etapa y compartir conmigo tan gratos momentos.

ÍNDICE GENERAL

| | Página |
|---|---------------|
| AGRADECIMIENTOS..... | iii |
| ÍNDICE GENERAL..... | iv |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | vi |
| ÍNDICE DE TABLAS..... | x |
| | |
| I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS..... | 1 |
| 1.1. Justificación..... | 2 |
| 1.2. Objetivo General..... | 4 |
| 1.3 Objetivos Particulares..... | 4 |
| | |
| II. REVISION BIBLIOGRÁFICA..... | 6 |
| 2.1. Biomateriales..... | 7 |
| 2.1.1. Clasificación de los biomateriales..... | 7 |
| 2.2. Hidroxiapatita..... | 10 |
| 2.3. Wollastonita..... | 12 |
| 2.3. Procesos Sol-Gel..... | 15 |
| 2.3.1. Preparación del sol..... | 15 |
| 2.3.2. Gelificación..... | 16 |
| 2.3.3. Envejecimiento..... | 16 |
| 2.3.4. Secado y tratamiento térmico..... | 16 |
| | |
| III. MATERIALES Y MÉTODOS..... | 17 |
| 3.1. Materiales..... | 18 |
| 3.2. Metodología..... | 19 |
| 3.2.1. Procedimiento para la síntesis de la hidroxiapatita..... | 19 |
| 3.2.2. Procedimientos para la síntesis del compuesto de hidroxiapatita-wollastonita..... | 22 |
| 3.3. Técnicas de Análisis..... | 24 |
| 3.3.1. Análisis termogravimétrico-térmico diferencial (ATG-ATD).... | 24 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.2. Difracción de rayos-X (DRX)..... | 24 |
| 3.3.3. Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FT-IR)..... | 24 |
| 3.3.4. Microscopio electrónico de barrido (MEB)..... | 24 |
| 3.3.5 . Microscopio electrónico de transmisión (MET)..... | 24 |
| IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 25 |
| 4.1. Síntesis de biocompósitos de Hidroxiapatita-Wollastonita..... | 26 |
| 4.1.1. Análisis termogravimétrico-térmico diferencial (ATG-ATD) | 26 |
| 4.1.2. Difracción de rayos-X (DRX)..... | 26 |
| 4.1.3. Espectroscopia infrarroja de Transformadas de Fourier (FT-IR)..... | 33 |
| 4.1.4. Microscopio electrónico de barrido (MEB)..... | 38 |
| 4.1.5. Microscopio electrónico de transmisión (MET)..... | 42 |
| V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 45 |
| 5.1. Conclusiones..... | 46 |
| 5.2. Recomendaciones..... | 46 |
| VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 47 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Página |
|---|---------------|
| Figura 1. Estructura de la hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ | 10 |
| Figura 2. Estructura de la wollastonita | 13 |
| Figura 3. Proceso de agitación ultrasónica..... | 19 |
| Figura 4. Imágenes del procedimiento de secado de la mezcla de precursores..... | 20 |
| Figura 5. Imágenes del procedimiento del tratamiento térmico del xerogel seco..... | 20 |
| Figura 6. Diagrama de flujo para la síntesis de hidroxiapatita por el método sol-gel. | 21 |
| Figura 7. Diagrama de flujo para la síntesis de compuestos de hidroxiapatita-wollastonita por el método sol-gel..... | 23 |
| Figura 8. Gráficos de ATG/ATD para el xerogel seco obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente desde una temperatura ambiente hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto..... | 27 |
| 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 700°C , (*) Hidroxiapatita..... | 28 |
| Figura 10. Patrones de difracción de rayos-X del compuesto de hidroxiapatita-wollastonita al 80% en peso de hidroxiapatita y 20% en peso de wollastonita, obtenido a partir de nitrato de calcio, fosfato de amonio y wollastonita inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C , (*) Hidroxiapatita, (+). Wollastonita..... | 29 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 11. Patrones de difracción de rayos-X del compuesto de hidroxiapatita-wollastonita al 50% en peso de hidroxiapatita y 50% en peso de wollastonita obtenido a partir de nitrato de calcio, fosfato de amonio y wollastonita inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C, (*) Hidroxiapatita, (+) Wollastonita..... | 30 |
| Figura 12. Patrones de difracción de rayos-X del compuesto de hidroxiapatita-wollastonita al 20% en peso de hidroxiapatita y 80% en peso de wollastonita obtenido a partir de nitrato de calcio, fosfato de amonio y wollastonita inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C, (*) Hidroxiapatita, (+) Wollastonita..... | 31 |
| Figura 13. Patrones de difracción de rayos-X de la wollastonita para la formulación de los biocompuestos de hidroxiapatita-wollastonita. (*)Wollastonita..... | 32 |
| Figura 14. Espectro FT-IR del xerogel producido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C..... | 33 |
| Figura 15. Espectro FT-IR del compuesto de hidroxiapatita-wollastonita al 80% en peso, producido a partir de nitrato de calcio, fosfato de amonio y wollastonita inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C..... | 34 |
| Figura 16. Espectro FT-IR del compuesto de hidroxiapatita-wollastonita al 50% en peso, producido a partir de nitrato de calcio ,fosfato de amonio y wollastonita inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C..... | 35 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 17. Espectro FT-IR del compósito de hidroxiapatita-wollastonita al 20% en peso, producido a partir de nitrato de calcio ,fosfato de amonio y wollastonita inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C..... | 36 |
| Figura 18. Espectro FT-IR de wollastonita natural, utilizada para la formulación de los biocompósitos de hidroxiapatita-wollastonita..... | 37 |
| Figura 19 Imagen MEB del xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua..... | 38 |
| Figura 20. Imágenes en MEB de los xerogel formulados para producir biocompósitos de hidroxiapatita-wollastonita con diferentes porcentajes en peso, partir de nitrato de calcio, fosfato de amonio y wollastonita natural inmersos en agua. (a) hidroxiapatita 80% - wollastonita 20%, (b) hidroxiapatita 50% - wollastonita 50%,(c) hidroxiapatita 20% - wollastonita 80%..... | 39 |
| Figura 21. Imagen en MEB de la wollastonita natural, utilizada para la formulación de los biocompósitos de hidroxiapatita-wollastonita..... | 40 |
| Figura 22. Imagen en MET del xerogel formulado para producir biocompósitos de hidroxiapatita- wollastonita natural al 50% en peso..... | 41 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | Página |
|---|---------------|
| Tabla I. Propiedades mecánicas típicas de la hidroxiapatita..... | 11 |
| Tabla II. Propiedades mecánicas típicas de la wollastonita..... | 14 |

RESUMEN

La hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, es el componente mineral predominante de los tejidos duros de los organismos vertebrados. 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, así como también debido a su naturaleza bioactiva. Por tal razón se han desarrollado diversas metodologías para su preparación, destacando entre ellas el método sol-gel. Sin embargo, la hidroxiapatita sintética presenta propiedades mecánicas pobres, es quebradiza y relativamente débil comparada con los implantes tradicionales, de tal forma que su uso en zonas de carga, se ha destinado sólo a recubrir otros materiales con propiedades mecánicas más resistentes. Una solución para resolver este problema, es combinarla con una fase de refuerzo adecuada, produciendo un compuesto que ofrezca propiedades mecánicas óptimas, superando con ello sus limitaciones mecánicas. La wollastonita CaSiO_3 , es un silicato de calcio con características únicas entre los minerales no metálicos por su combinación de color blanco, forma cristalina acicular y pH alcalino, esto aunado a sus características bioactivas y su biocompatibilidad la colocan a la vanguardia con el resto de los materiales biocerámicos. Por tal razón, el presente estudio, compara la síntesis de de biocerámicos compuesto de hidroxiapatita-wollastonita por medio de una ruta sol-gel alternativa, utilizando nitrato de calcio y fosfato de amonio, formulada con diferentes proporciones en peso de wollastonita natural de alta pureza, inmersos en medio acuoso. Estos materiales fueron caracterizados por las técnicas de análisis térmico, difracción de rayos-X, espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier, microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Los resultados indican la producción de polvos de biocompuestos de hidroxiapatita estequiometria-wollastonita, con potenciales aplicaciones como materiales de implante en lesiones del tejido óseo.

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. 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 pérdidas mayores de masa tisular, para obtener dicha reparación, se hace necesario recurrir al aporte de sustitutos óseos, denominados 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.

La reparación eficiente de lesiones óseas, continúa siendo un problema pendiente hasta hoy en día, por lo cual se desarrollan numerosas líneas de investigación que estudian la formulación y caracterización de biomateriales de muy diversa naturaleza, los cuales puedan ser útiles para promover la regeneración del tejido óseo, así como superar las deficiencias que presentan los materiales de implante tradicionales. A la fecha una gran diversidad de estos materiales se encuentra en aplicaciones clínicas y otros más a nivel de investigación. Dentro de este campo de estudio, unos los materiales más promisorios como potenciales sustitutos óseos han resultado ser los biomateriales cerámicos, y específicamente los cerámicos de fosfatos de calcio, debido a la semejanza en la constitución química de estos materiales con la fase mineral de los tejidos duros del organismo, y su alta biocompatibilidad dentro del mismo.

La hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), 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 obtener, requiere 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. No obstante, 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. Con el desarrollo de diferentes rutas, haciendo variaciones en la naturaleza de los reactivos precursores, puede dar lugar al uso de temperaturas más bajas, para la síntesis de este biomaterial.

Sin embargo, la hidroxiapatita sintética presenta propiedades mecánicas pobres, es quebradiza y relativamente débil comparada con los implantes tradicionales, de tal forma que, su uso en zonas de carga, se ha destinado sólo a recubrir otros materiales con propiedades mecánicas más resistentes.

Una solución para resolver este problema, es combinarla con una fase de refuerzo adecuada, produciendo un compósito que ofrezca propiedades mecánicas óptimas, superando con ello sus limitaciones mecánicas.

La wollastonita es única entre los minerales no metálicos por su combinación de color blanco, forma cristalina acicular y pH alcalino [83], esto aunado a sus características bioactivas y su biocompatibilidad la colocan a la vanguardia con el

resto de los materiales biocerámicos, con potenciales aplicaciones como biomaterial individual, en fase de refuerzo o como recubrimiento de sustratos.

Por otro lado, la wollastonita natural representa un mineral de gran importancia regional en el Estado de Sonora, ya que en Hermosillo, la Compañía Minera NYCO S. A de C. V., realiza operaciones en el depósito "Pilares", produciendo wollastonita de alta pureza, la cual podría ser utilizada directamente como biomaterial en diversas aplicaciones clínicas.

Por tal razón, este trabajo de investigación comprende la síntesis de biocompósitos de hidroxiapatita-wollastonita mediante una técnica sol-gel alternativa, así como también la caracterización estructural de estos materiales. Con lo cual, se tendrá la posibilidad de proponer un nuevo biomaterial con la proporción adecuada de hidroxiapatita y wollastonita, que ofrezca una buena conjugación de propiedades mecánicas y bioactivas, lo cual le permita ser utilizado como biocerámico compuesto, para sustitución y/o regeneración en lesiones del tejido óseo.

1.2. Objetivo General

El objetivo general de este trabajo comprende la síntesis de biocompósitos de hidroxiapatita-wollastonita, mediante una técnica sol-gel alternativa, utilizando nitrato de calcio y fosfato de amonio como precursores de calcio y fósforo respectivamente, inmersos en medio acuoso. Asimismo, el estudio comprende la caracterización estructural de estos materiales.

1.3. Objetivos Particulares

Para lograr tal objetivo se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Producir hidroxiapatita mediante la técnica sol-gel.

- Caracterización estructural de la hidroxiapatita sintetizada.
- Producir una serie de biocompuestos de hidroxiapatita-wollastonita, mediante la técnica sol-gel con diferente porcentaje en peso de wollastonita natural de alta pureza, utilizada como fase de refuerzo, para mejorar las propiedades mecánicas y bioactivas de los productos finales.
- Caracterización estructural de los biocompuestos sintetizados.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biomateriales

Los biomateriales son por excelencia, materiales funcionales. Se considera como biomateriales a aquellos que son relativamente inertes en el ambiente natural del cuerpo humano y mantienen sus propiedades químicas, físicas y mecánicas en ese entorno biológico. La principal aplicación de los biomateriales, incluyendo las aleaciones metálicas, es reparar o reconstruir las partes del cuerpo humano que han sufrido daño o se han perdido, con lo que se busca relevar el sufrimiento y prolongar la vida [1].

Los biomateriales cumplen funciones básicas en el cuerpo humano, asegurando la calidad de vida de las personas enfermas o de quienes han sufrido accidentes traumáticos, proveyéndolas de implantes ortopédicos, reguladores de sistemas cardiovasculares y biosensores, por mencionar algunos ejemplos.

Según su composición química, los biomateriales se clasifican en metálicos, plásticos (o poliméricos), cerámicos y compuestos; de acuerdo a su origen, en naturales y sintéticos, y por su estructura, en sólidos y porosos.

Los biomateriales deben cumplir con tres exigencias elementales: ser biocompatibles, resistir a la corrosión de los fluidos corporales y cumplir la función biológica o mecánica planeada.

2.1.1. Clasificación de los biomateriales

Metales y Aleaciones

Una aleación es una mezcla de dos o más metales, en esta categoría las aleaciones más importantes son las de Acero Inoxidable, Cobalto-Cromo, Aluminio-Zinc y las de Titanio. La aplicación principal de estas aleaciones, son reemplazar sistemas de unión como la cadera y la rodilla, se utilizan también para

realizar placas para huesos, tornillos, clavos, etc., así como la elaboración de material quirúrgico.

Polímeros

Gracias a sus propiedades y al fácil manejo de estas, además de su costo y efectividad que garantizan, los polímeros se han convertido en una fuente muy importante para la obtención de biomateriales. Los polímeros más utilizados son: polivinil-cloruro, polipropileno, polietil-metacrilato, poliestireno y copolímeros. Dentro de sus aplicaciones más importantes se encuentran la elaboración de dispositivos para diálisis, válvulas de corazón, implantes oculares y dispositivos ortopédicos, entre otros.

Los biomateriales elaborados por polímeros se pueden clasificar de la siguiente manera: a) biodegradables y b) bioabsorbibles.

- a) Es aquel que se descompone después de un cierto periodo de tiempo dentro del organismo, el organismo es capaz de desecharlo, pero en algunas ocasiones se quedan pequeños residuos.
- b) Es aquel que el organismo es capaz de metabolizar y resintetizar en compuestos que puedan ser absorbidos, como lo son las proteínas, o bien pueden ser desechados por completo.

Cerámicos

Son compuestos policristalinos, normalmente inorgánicos como los silicatos, óxidos metálicos, carburos e hidruros. Los cerámicos que se utilizan en la elaboración de biomateriales, normalmente reciben el nombre de biocerámicos y pueden clasificar de la siguiente manera: a) absorbibles, b) no absorbibles o inertes y c) con superficie de reacción.

- a) Es aquel, que el organismo es capaz de metabolizar y resintetizar en compuestos que puedan ser absorbidos, normalmente son elaborados de fosfatos, óxidos, etc. Su aplicación más común se encuentra en la reparación de huesos.

- b) Es aquel, que el organismo no es capaz de metabolizar y resintetizar en compuestos que puedan ser absorbidos, estos son no tóxicos, no producen ninguna alergia ni reacción secundaria, son totalmente biocompatibles y resistentes a la corrosión. Sus principales aplicaciones son: prótesis de cadera, válvulas de corazón, válvulas respiratorias, etc.

- c) Es aquel que el organismo utiliza solo por un periodo de tiempo, esto debido a sus propiedades. Entre estos materiales se encuentran el Bioglass y el Ceravital, los cuales consisten en una mezcla de óxidos de silicón, calcio, sodio, fosforo, magnesio y potasio [2].

Compuestos

Un biomaterial es un compuesto sólido que tiene dos o más componentes unidos para formar una estructura íntegra. Ejemplos de estos tipos de compuestos son los utilizados en el área médico-dental tales como; inclusiones inorgánicas de cuarzo con una matriz acrílico-polímero; componentes ortopédicos como pueden ser: inclusiones de fibra de carbón con una matriz de polietileno [2].

Material Biológico

Este grupo está formado por piel natural, arterias, venas y otros compuestos que son utilizados como tejidos. Sus aplicaciones más comunes son en cirugías plásticas, implantes de piel, reconstrucción de músculos, tendones y ligamentos. Uno de los productos más comerciales dentro de este grupo es el colágeno, el

cual, está elaborado por celulosa y algunos poli-aminoácidos como la glutamina y la lisina [2].

2.2. Hidroxiapatita

La hidroxiapatita es un biomaterial y básicamente un compuesto cristalino integrado por tres moléculas de fosfato de calcio y de una molécula de hidróxido de calcio. Esta sustancia natural contiene aproximadamente el 14% de la proteína del colágeno y 4% de otras proteínas y aminoácidos pequeños (hidrosiprolina, glicina y ácido glutámico). El calcio abarca entre el 24-30% de la matriz e la hidroxiapatita y junto con varios minerales (zinc, potasio, silicio, magnesio, hierro) forman un conjunto biodispensable activo del calcio [3].

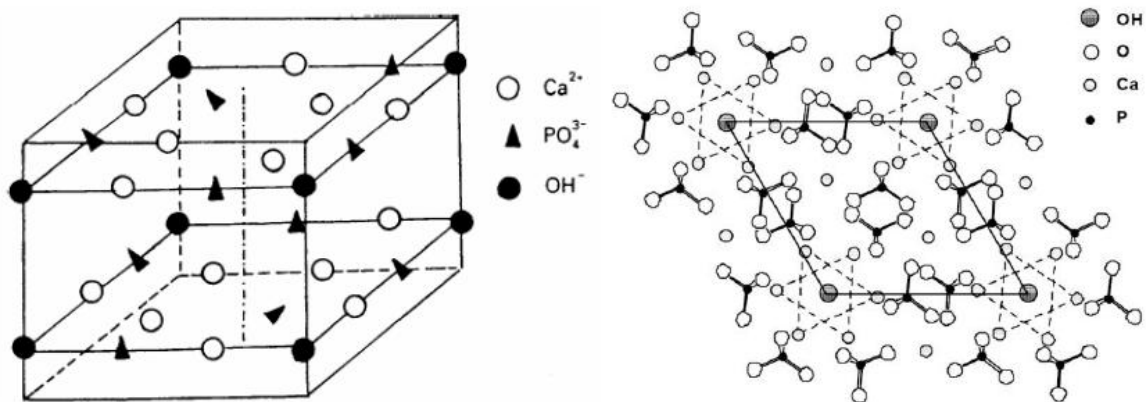


Figura 1. Estructura de la hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

La hidroxiapatita (HA) sintética, es uno de los materiales más utilizados para sustitución de tejido óseo, debido a la similitud en composición y estructura con el principal mineral constituyente del tejido duro de los organismos vertebrados [4]. Diversas investigaciones muestran que los materiales de HA, cuando son utilizados en la restauración o sustitución de tejidos duros, resultan ser biocompatibles y bioactivos. Estas características y propiedades dieron lugar a que los materiales de HA en diferentes formas, sean utilizados en combinación

con materiales poliméricos o metálicos para desarrollar una nueva línea de materiales compuestos.

Los materiales en polvo de HA pueden obtenerse a partir de diversas fuentes de calcio y fosforo empleando varios métodos [5]. Entre ellos, los más relevantes son los que se basan en métodos de precipitación, sol-gel, reacciones en estado sólido y procesos mecano químicos entre otros. Las características del producto obtenido son altamente influenciadas por las variables de síntesis. Particularmente en los métodos de precipitación, son variables importantes la relación Ca/P utilizada, la temperatura de síntesis, el método de agitación, el pH de la mezcla de reacción, la velocidad de agregado de los reactivos, el tiempo de envejecimiento del precipitado, etc.

Por lo anterior, sus propiedades pueden variar ampliamente, los rangos promedios se observan en la Tabla I. Estos datos son importantes, ya que al compararlos con las propiedades mecánicas de la mayoría de las prótesis metálicas o poliméricas, estas pueden ajustarse a condiciones más similares a las del tejido óseo

Tabla I. Propiedades mecánicas típicas de la hidroxiapatita.

| 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 |

La aplicación clínica de este material, está muy limitada por su baja resistencia mecánica, por lo que se ha investigado la producción de biocompuestos de hidroxiapatita y wollastonita con potenciales aplicaciones en el campo de los biomateriales. Estas investigaciones han dado como resultado material con mejores propiedades mecánicas sin deteriorar sus propiedades bioactivas [6].

2.3. Wollastonita

La wollastonita es un mineral no metálico de origen natural, de fórmula química CaSiO_3 , es un mineral de color blanco con una estructura acicular (forma de agujas). Químicamente se considera un mineral inerte dado a su baja o nula reactividad con otros compuestos, con excepción del ácido clorhídrico (HCl) concentrado y el agua (H_2O). Estos hacen que la wollastonita se hidrolice y se comporte como solución buffer, manteniendo el pH básico. Es uno de los compuestos, ya que su estructura y su baja reactividad doran a los compositos de resistencia térmica, mecánica y química.

La wollastonita tiene una estructura cristalina perteneciente al grupo triclinico, con un grupo espacial P1, con parámetros y ángulos de red: $a = 7.94 \text{ \AA}$, $b = 7.32 \text{ \AA}$, $c = 7.07 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ 2'$, $\beta = 95^\circ 22'$, $\gamma = 103^\circ 26'$.

La estructura cristalina de la wollastonita, consiste en cadenas de oxígeno-sílice (SiO_4) tetraédricas, unidas para formar infinitas cadenas triples unidimensionales de $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ (Figura 2a). Estas, están enlazadas entre sí, por iones de calcio (Ca^{2+}) coordinadamente con los átomos de oxígeno, lo cual compensa la carga eléctrica, ubicándose paralelamente al eje cristalográfico b (Figura 2b). Esto explica el por qué los cristales siempre se extienden en la dirección de b [010]. (El crecimiento en la dirección b corresponde longitudinalmente a la estructura que se presenta en la Figura 2c [7]. Algunas de las propiedades físicas de la wollastonita se presentan en la Tabla II. Por otro lado, numerosos estudios toxicológicos ha demostrado que la wollastonita es un material totalmente biocompatible, con lo cual se ha demostrado que no presenta propiedades adversas para la salud [8].

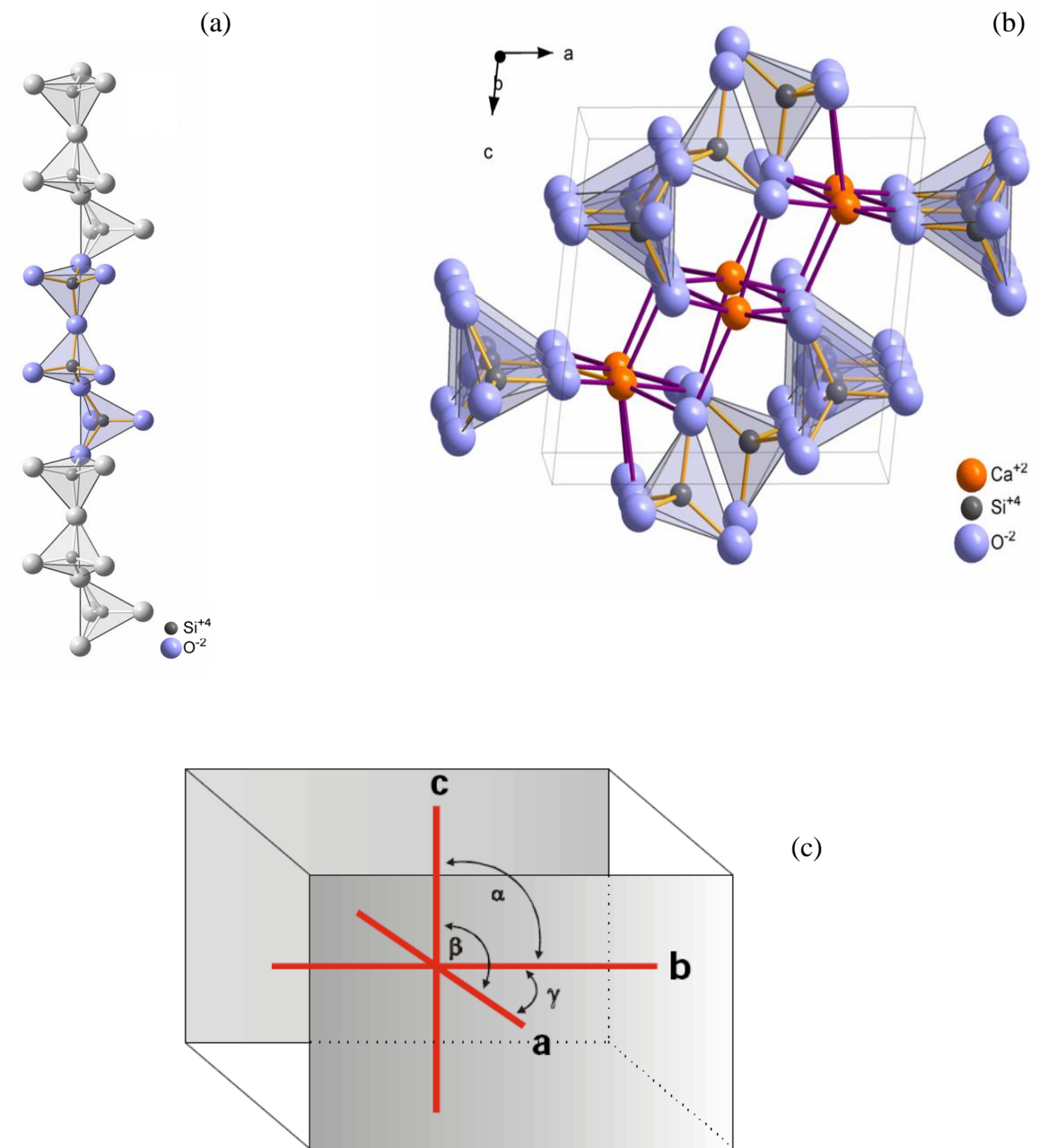


Figura2. Estructura de la wollastonita, CaSiO_3 : (a) Cadena de SiO_4 , (b) Estructura cristalina, (c) Ejes cristalográficos de una estructura triclinica.

Tabla II. Propiedades físicas de la wollastonita.

| Propiedad | Característica |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| Densidad | 2.8 – 3.1 g/ml |
| Punto de fusión | 1,540°C |
| Dureza según la escala de Mohs | 4.5 – 5.0 |
| Sistema cristalino | Triclínico |
| Color | Blanco a grisáceo traslúcido |
| Color de raya en placa de porcelana | Blanca |
| Expansión Térmica | 6.5×10^{-6} mm/mm/°C |
| Módulo de Elasticidad | 303-530 GPa |
| Esfuerzo de Tensión | 2700-4100 GPa |
| Conductividad Eléctrica | 1.5^{-11} mho/m |
| Solubilidad | 0.0095g/100 cc agua |

Estudios posteriores, se ha intentado el uso de diferentes polímeros como biomateriales para ayudar a la regeneración de tejidos. Aunque el mayor problema que presentan es la falta de resistencia mecánica, por lo que han tenido una pobre aplicación en la regeneración de tejido duro, lo que ha obligado a la fabricación de biocompósitos a base de polímeros y materiales inorgánicos.

Se ha demostrado que la wollastonita tiene propiedades bioactivas, ya que al ser sumergida en Fluidos Corporales Simulados (SBF) se precipitan sales que forman hidroxiapatitas en su superficie. Otros estudios han demostrado que su formulación en materiales compuestos con polímeros como el polibutileno-tereftalato aumenta significativamente la resistencia mecánica de estos materiales. Asimismo, se ha usado la wollastonita como refuerzo de diferentes tipos de cerámicos, ya sea tanto para uso industrial como para uso biomédico.

2.4. Proceso Sol-Gel

Conceptos básicos

El proceso sol-gel es uno de los métodos más importantes para la producción de nuevos materiales. Este proceso se puede dividir en cuatro grandes etapas fundamentales:

- Preparación de sol
- Gelificación
- Envejecimiento
- Secado y tratamiento térmico

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”.

Gelificación

Las reacciones de hidrólisis y condensación del proceso anterior, conducen a la formación de agregados, que se enlazan hasta formar un único agregado denominado gel.

Envejecimiento

Luego de la gelificación el sistema continúa reaccionando, dando lugar a reacciones de “polimerización”, en consecuencia aumenta la densidad y la resistencia mecánica del sólido.

Secado y Tratamiento Térmico

El secado de la fase líquida la cual constituye la mayor parte del volumen del gel húmedo, ocurre mediante la 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 termo gravimétrico y dilatometría entre otras [9-12].

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

Para la síntesis de biocompuestos de hidroxiapatita-wollastonita, 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. Wollastonita Natural de alta pureza (CaSiO_3), NYAD M-325, 98.25% de pureza, proporcionada por Minera NYCO S.A de C.V.
4. Amoniac (NH_4) líquido.
5. Agua deionizada.

Para la síntesis de los biocompuestos de hidroxiapatita-wollastonita se siguió la técnica utilizada para la síntesis de hidroxiapatita, pero incorporando wollastonita natural de alta pureza, en una de las primeras etapas en la técnica sol-gel, como se muestra en la Figura 7. Las características de la wollastonita utilizada en el presente estudio, que aparecen en la Tabla II.

La estrategia experimental para la síntesis de hidroxiapatita, se describe en la Figura 6.

3.2. Metodología

3.2.1. Procedimiento para la síntesis de la hidroxiapatita

Para producir aproximadamente 1gr de hidroxiapatita sinterizada se desarrollo la secuencia de las siguientes etapas:

- i) Se pesaron 0.1639 moles de nitrato de calcio en una bascula digital marca Sartorius modelo BP150.
- ii) Estos se depositaron en un vaso de precipitado de 100 ml (Pyrex) y se disolvieron en 10 ml de agua deionizada, para posteriormente agitarse durante 15 minutos en un baño ultrasónico marca Branson modelo 2510.
- iii) Ya que se mezcla el nitrato de calcio con el agua deionizada, se agregan 0.00976 moles de fosfato de amonio pesados previamente, sometiendo la mezcla de nuevo a una agitación de 30 minutos en el baño ultrasónico, como se indica en la Figura 3.



Figura 3. Proceso de agitación ultrasónica.

- iv) Una vez finalizado el periodo de agitación, se procede a medir el pH de la mezcla, colocando el vaso de precipitado sobre una parrilla con agitación magnética por un lapso de 2 horas, monitoreando constantemente el pH (aproximadamente cada 5 minutos); el pH debe mantenerse entre los

valores de 6 y 7; para mantenerlo dentro este rango se utilizo amoniaco líquido en pequeñas cantidades.

- v) Después de la agitación magnética se somete el xerogel húmedo a un proceso de secado durante un periodo de 12 horas a 75°C, como se indica en la Figura 4.



Figura 4. Imagen del equipo para el proceso de secado de la mezcla de precursores.

- vi) Una vez obtenido el xerogel seco se somete a un tratamiento térmico a 700°C con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto, manteniéndola a esta temperatura por un lapso de 3 horas, como se indica en la Figura 5.
- vii) Finalmente se inicia la caracterización del material.



Figura 5. Imagen del equipo para el tratamiento térmico del xerogel seco.

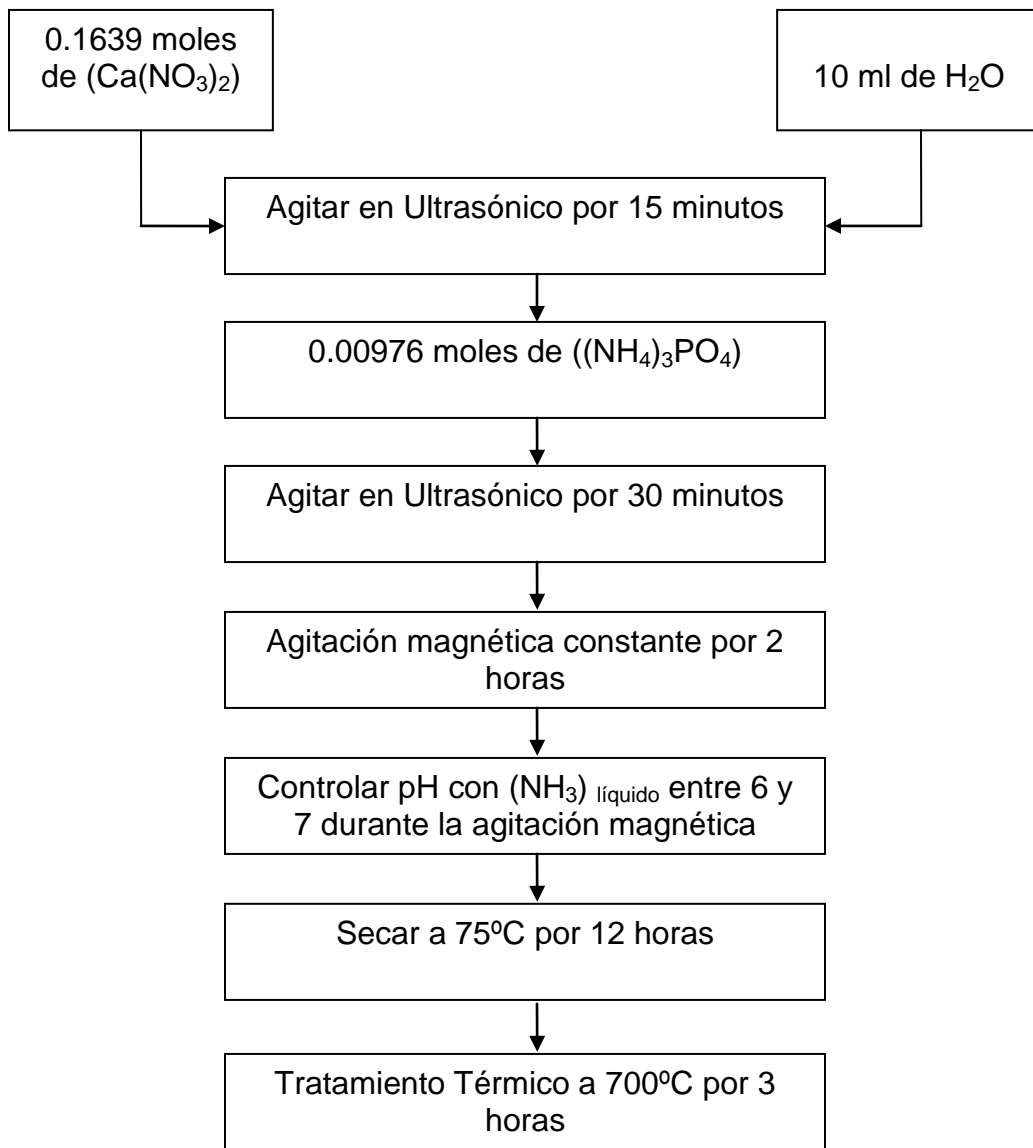


Figura 6. Diagrama de flujo para la síntesis de hidroxiapatita por el método sol-gel.

3.2.1. Procedimiento para la síntesis de biocompósitos de hidroxiapatita-wollastonita.

Para sintetizar el material compuesto de hidroxiapatita-wollastonita con diferentes porcentajes en peso, (80H-20W, 50H-50W, 20H-80W), se siguió la misma secuencia que en la Figura 6, con la única diferencia de que la cantidad estipulada de wollastonita inicialmente para cada prueba fue suspendida en una cantidad apropiada de agua para mantener la misma relación sólido/líquido de 0.516 utilizada en la síntesis de hidroxiapatita.

Se continúa con el mismo procedimiento de secado y tratamiento térmico. La metodología de este proceso se observa en la Figura 7.

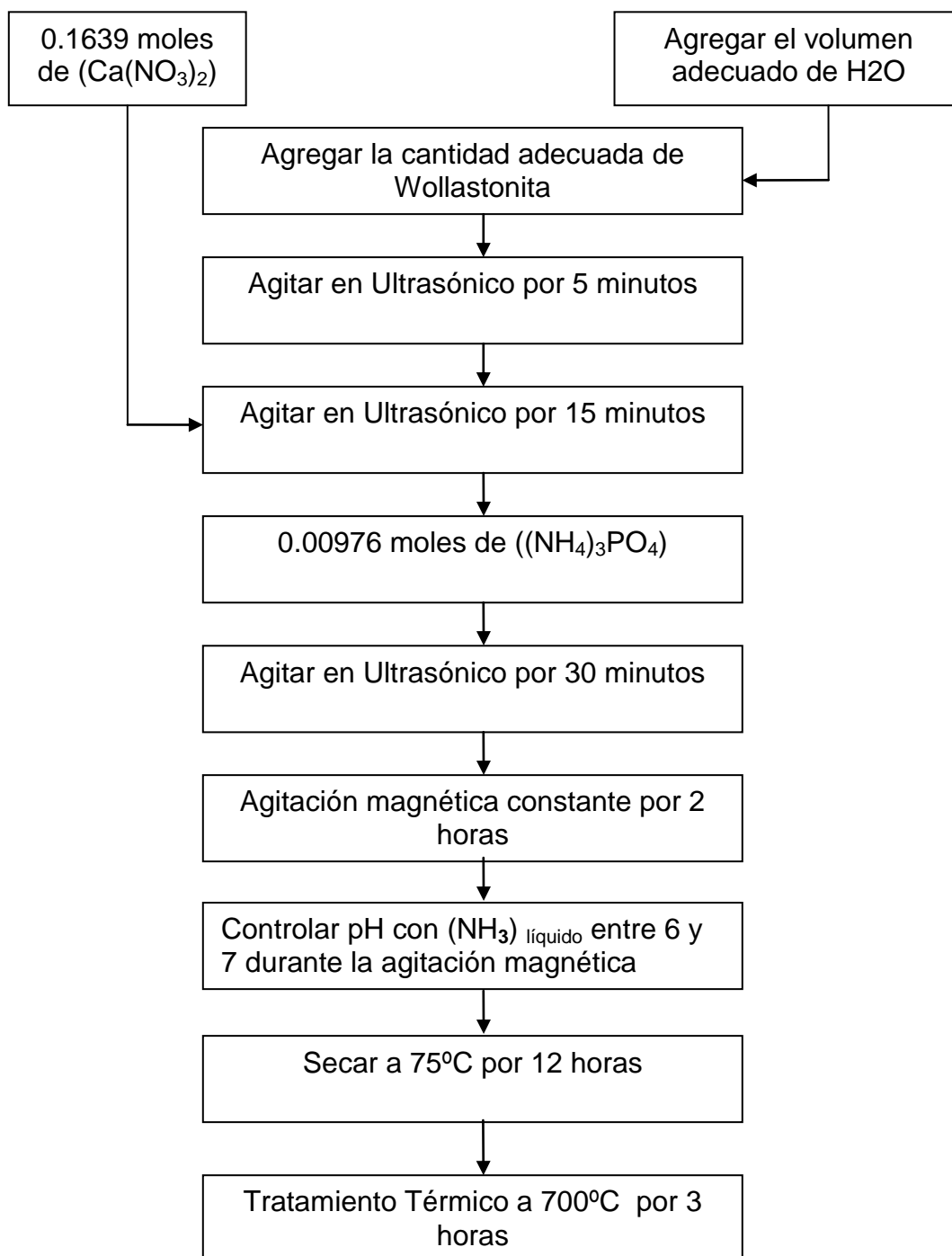


Figura 7. Diagrama de flujo para la síntesis de biocompuestos de hidroxiapatita-wollastonita por el método sol-gel.

3.3. Técnicas de Análisis

3.3.1. Análisis termogravimétrico-térmico diferencial (TGA-DTA)

Para esta técnica se utilizó un equipo marca TA Instruments, modelo SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA. Se pesaron 0.3µg de muestra sobre cama de alúmina con una rampa de calentamiento de 10°C/min en una atmosfera de aire.

3.3.2. Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FT-IR)

Se utilizó un equipo marca Perkin Elmer, modelo FT-IR System Spectrum GX, usando KBr para la formación de la pastilla muestra y el blanco, las cuales fueron analizadas a forma de transmisión, en un intervalo de 4000-400 cm⁻¹.

3.3.3. Difracción rayos-X (DRX)

Las pruebas se llevaron a cabo en un equipo marca Broker AXS, Modelo D8 Advance, utilizando una longitud de onda de 1.5406 para Kλ del Cobre y velocidad de barrido de 1.2°C/min. En ambos casos, variando el ángulo 2θ desde 10° hasta 80°.

3.3.4. 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.

3.3.5. Microscopia electrónica de transmisión (MET)

Las imágenes de alta resolución, se obtuvieron con un microscopio electrónico de transmisión JEOL, JEM-2010F (Tokio, Japón). 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.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis de Biocompósitos de Hidroxiapatita-Wollastonita

4.1.1. Análisis termogravimétrico-térmico diferencial (ATG-ATD)

Para conocer el efecto de la temperatura sobre los xerogeles secos producidos 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 que se presentan en estos materiales, hasta alcanzar los productos finales deseados. La Figura 8 muestra la curva de análisis térmico gravimétrico (ATG), combinada con la curva de análisis térmico diferencial (ATD), del xerogel seco producido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmerso 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 de 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 corresponde una pérdida de peso de 38%, ésta 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. Una segunda transición térmica, aparece alrededor de 600°C, el cual puede deberse a la aparición de hidroxiapatita en una fase más cristalizada. Lo anterior da lugar a una gran ventaja con respecto a otros métodos de síntesis de estos biocompósitos [7,13], ya que en este estudio se logró sintetizar hidroxiapatita a temperaturas mucho más bajas, y sin el requerimiento de etapas de purificación adicionales.

4.1.2. Difracción de rayos-X (DRX)

La Figura 9, presenta el patrón de difracción de rayos-X (JCPDS 09-0432) del xerogel seco obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmerso en agua, tratado térmicamente hasta 700°C. En estas condiciones se aprecia como la

hidroxiapatita aparece como fase única en el material, con un buen nivel de cristalización. Lo anterior corrobora lo afirmado en el análisis térmico, ya que efectivamente, a diferencia de otros estudios [7,13], desde los 300°C, se tiene la presencia de hidroxiapatita, como fase única en las primeras etapas de cristalización, transformándose a 700°C en una fase perfectamente cristalizada.

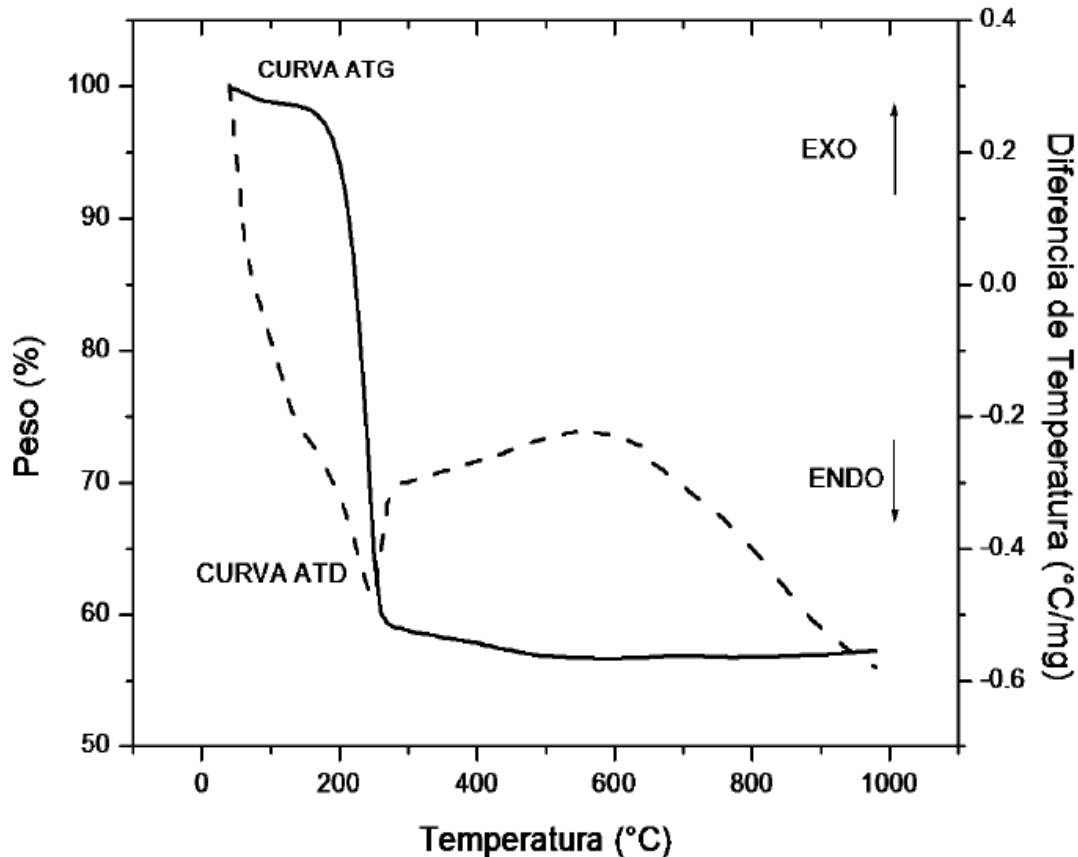


Figura 8. Gráficos de ATG/ATD para el xerogel seco obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente desde una temperatura ambiente hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto [13].

En la Figura 10, se presenta el patrón de difracción de rayos-X del compuesto hidroxiapatita-wollastonita al 80% en peso de hidroxiapatita y 20% en peso de wollastonita, formado a partir de nitrato de calcio, fosfato de amonio y wollastonita natural, inmersos en agua y tratado térmicamente a 700°C. En este se observa la

presencia de hidroxiapatita (JCPDS 09-0432) acompañado del patrón de difracción perteneciente a la wollastonita (JCPDS 84-0654), lo cual indica que la wollastonita no toma parte en la reacción. Lo anterior ocurre de igual forma, a lo reportado por otros trabajos de síntesis de esto biocompuestos [7,13], donde es una gran ventaja que la wollastonita no interaccione con los reactivos precursores de hidroxiapatita, produciéndose biocompuestos más eficientes.

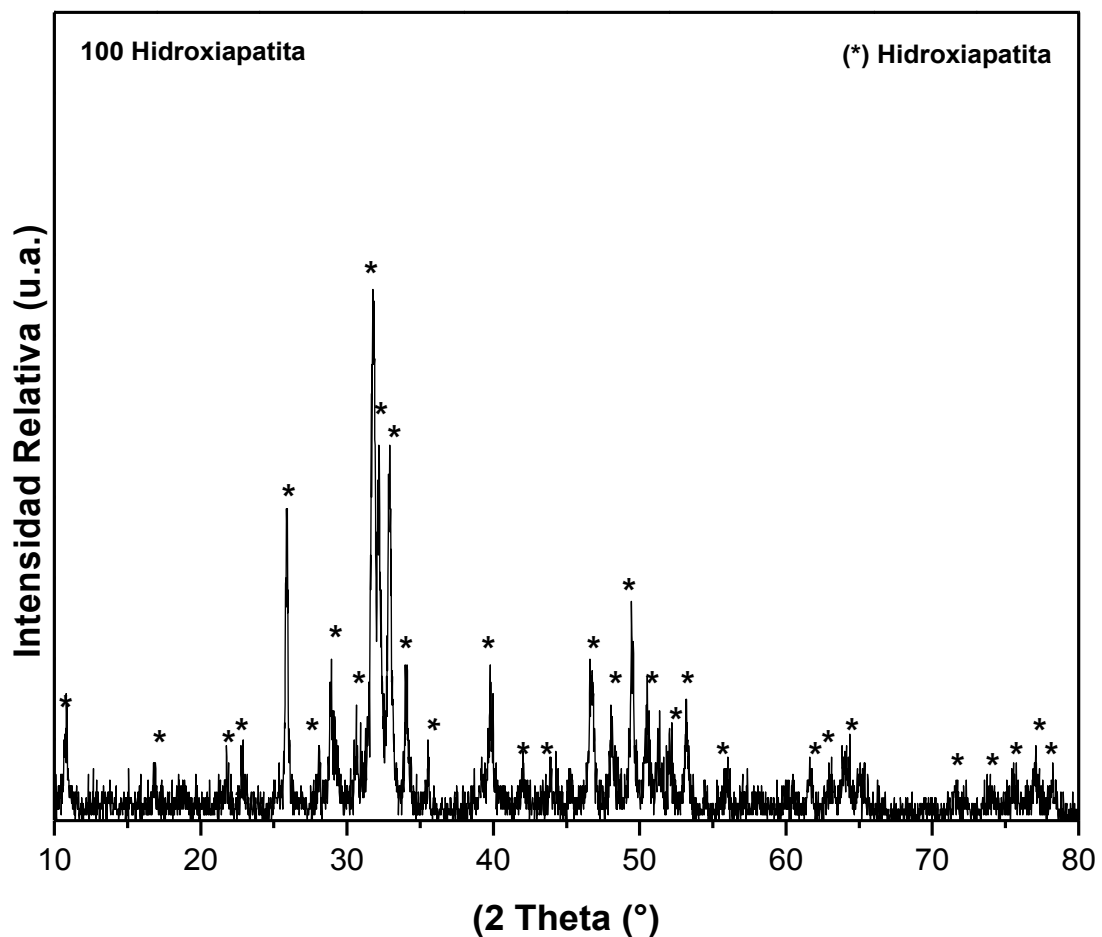


Figura 9. Patrones de difracción de rayos-X del xerogel seco obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C, (*) Hidroxiapatita.

En la Figura 11, se muestra un patrón de DRX del compuesto al 50% en peso de hidroxiapatita y 50% en peso de wollastonita. Los picos de difracción muestran de

una manera más clara la presencia de la wollastonita (JCPDS 84-0654) de igual manera se observan los patrones de difracción de la hidroxiapatita (JCPDS 09-0432). Lo anterior ocurre de igual forma, a lo reportado por otros trabajos de síntesis de esto biocompuestos [7,13], produciéndose biocompuestos más eficientes.

La Figura 12, muestra el patrón de difracción de rayos-X del compuesto al 20% en peso de hidroxiapatita y 80% en peso de wollastonita, tratado térmicamente a 700°C. En este se observa la también formación de hidroxiapatita (JCPDS 09-0432) y de una forma más clara se aprecia la difracción de la wollastonita (JCPDS 84-0654). Lo anterior ocurre de igual forma, a lo reportado por otros trabajos de síntesis de esto biocompuestos [7,13], produciéndose biocompuestos más eficientes

La Figura 13, muestra el patrón de difracción de rayos-X de la wollastonita natural, utilizada para la formulación de los biocompuestos de hidroxiapatita-wollastonita (JCPDS 84-0654). Lo anterior ocurre de igual forma, a lo reportado por otros trabajos de síntesis de esto biocompuestos [7,13], produciéndose biocompuestos más eficientes.

Por otro lado, en todos los patrones de difracción de rayos-X, no se observa la presencia de carbonatación de la fase de hidroxiapatita, misma que se refleja fuertemente en otras rutas de síntesis de estos biocompuestos [7,13], lo cual presumiblemente nos hace suponer que se trata de una combinación de hidroxiapatita estequiométrica con wollastonita.

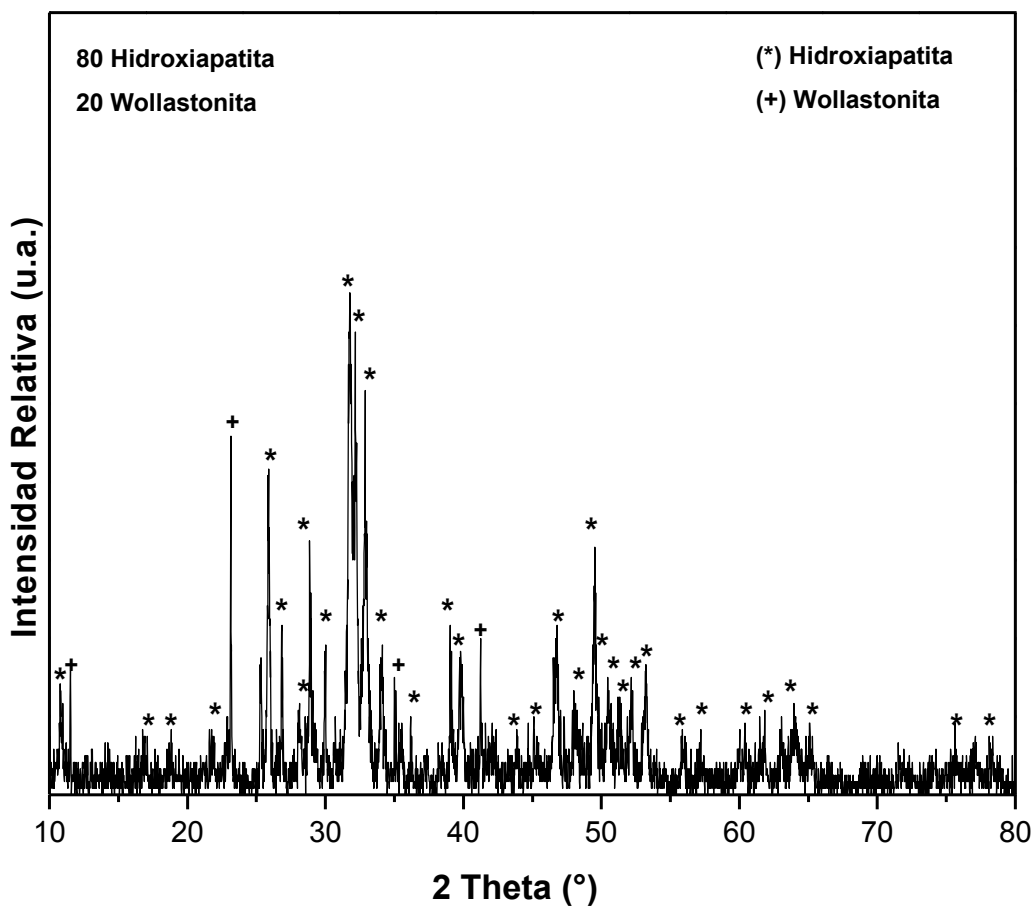


Figura 10. Patrones de difracción de rayos-X del compuesto de hidroxiapatita–wollastonita al 80% en peso de hidroxiapatita y 20% en peso de wollastonita, obtenido a partir de nitrato de calcio, fosfato de amonio y wollastonita inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C, (*) Hidroxiapatita, (+) Wollastonita.

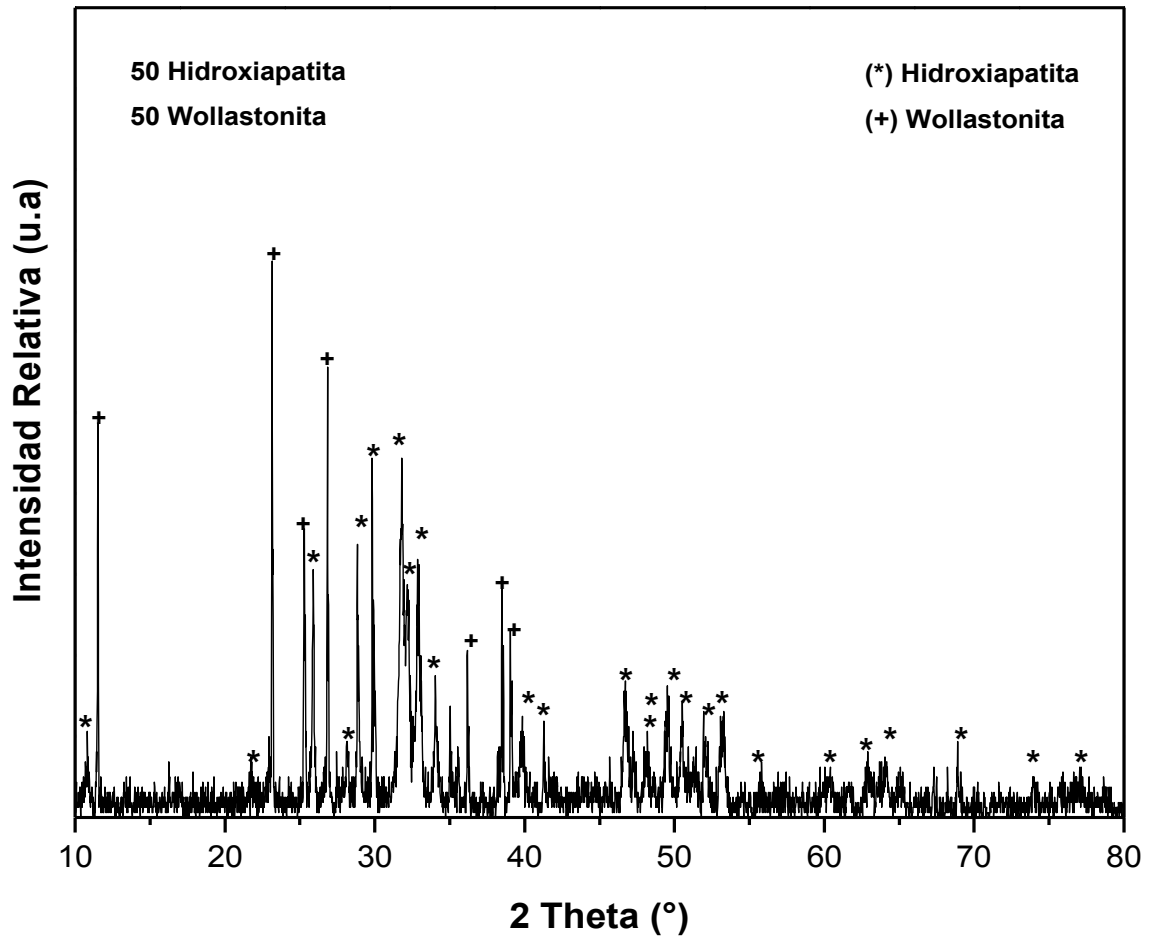


Figura 11. Patrones de difracción de rayos-X del compuesto de hidroxiapatita–wollastonita al 50% en peso de hidroxiapatita y 50% en peso de wollastonita obtenido a partir de nitrato de calcio, fosfato de amonio y wollastonita inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C, (*) Hidroxiapatita, (+) Wollastonita.

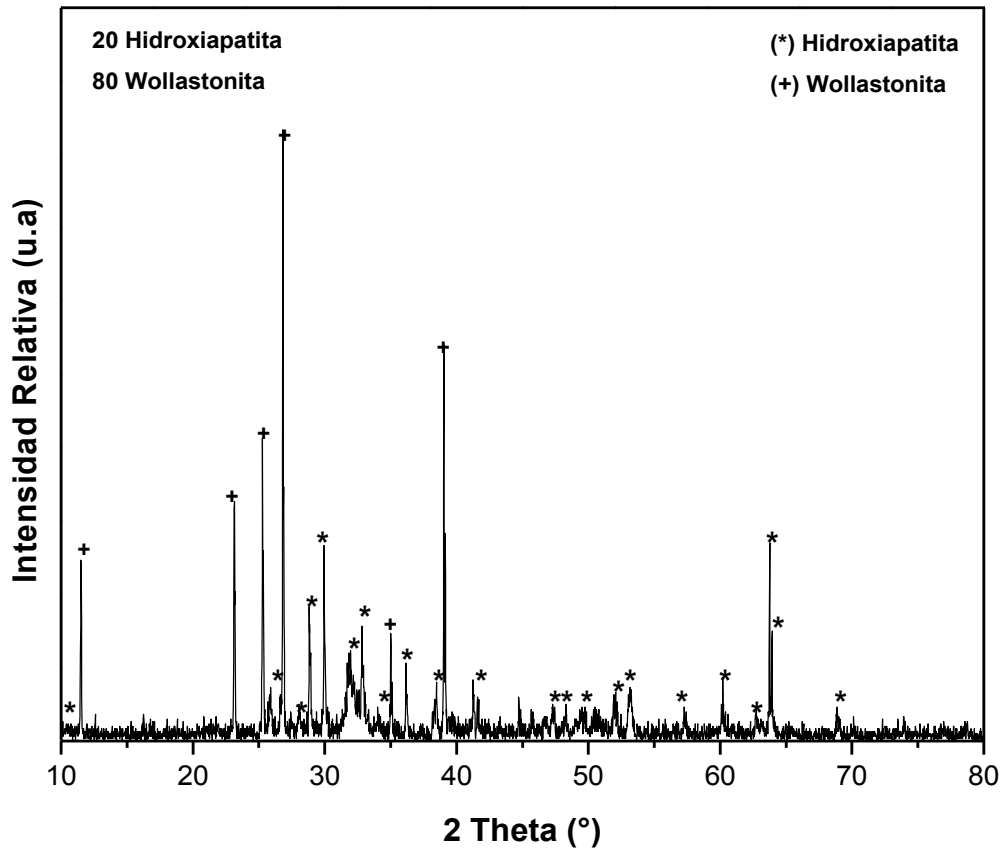


Figura 12. Patrones de difracción de rayos-X del compuesto de hidroxiapatita–wollastonita al 20% en peso de hidroxiapatita y 80% en peso de wollastonita obtenido a partir de nitrato de calcio, fosfato de amonio y wollastonita inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C, (*) Hidroxiapatita, (+) Wollastonita.

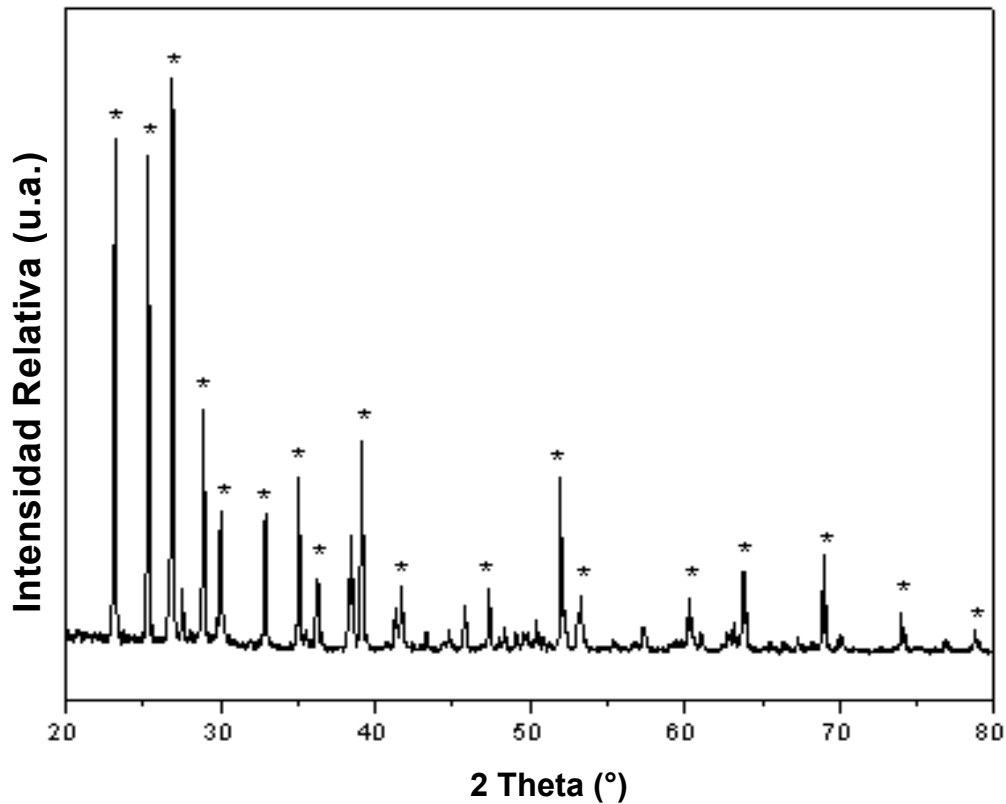


Figura 13. Patrones de difracción de rayos-X de la wollastonita natural, utilizada para la formulación de los biocompuestos de hidroxiapatita-wollastonita. (*) Wollastonita.

4.1.3. Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FT-IR)

La Figura 14, muestra el espectro FT-IR para el xerogel formulado para producir hidroxiapatita a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C. Donde se define el espectro de la hidroxiapatita, las bandas observadas alrededor de 3471 cm^{-1} y 632 cm^{-1} corresponde respectivamente a los modos vibracionales de estiramiento y libramiento de los iones OH⁻. Los picos a 1048 cm^{-1} y 1090 cm^{-1} están asociados con el modo de estiramiento ν_3 de los enlaces P-O, y las bandas a 962 cm^{-1} corresponden a las vibraciones en los enlaces P-O en el modo de estiramiento

simétrico ν_1 del grupo PO_4^{3-} . Las bandas a 603 cm^{-1} y 571 cm^{-1} , son causadas por las vibraciones de flexión ν_4 triplemente degeneradas del grupo PO_4^{3-} . La clara presencia de los dos picos a 603 cm^{-1} y 571 cm^{-1} , junto con el pico encontrado aproximadamente a 632 cm^{-1} confirma la presencia de hidroxiapatita en los biocompuestos. Este análisis más específico, indica que efectivamente, el material producido esta libre de carbonatación, y la huella digital de este compuesto, refleja la presencia de hidroxiapatita estequiométrica, perfectamente cristalizada. A diferencia de la hidroxiapatita carbonatada del tipo-B, obtenida mediante otros métodos de síntesis [7,13].

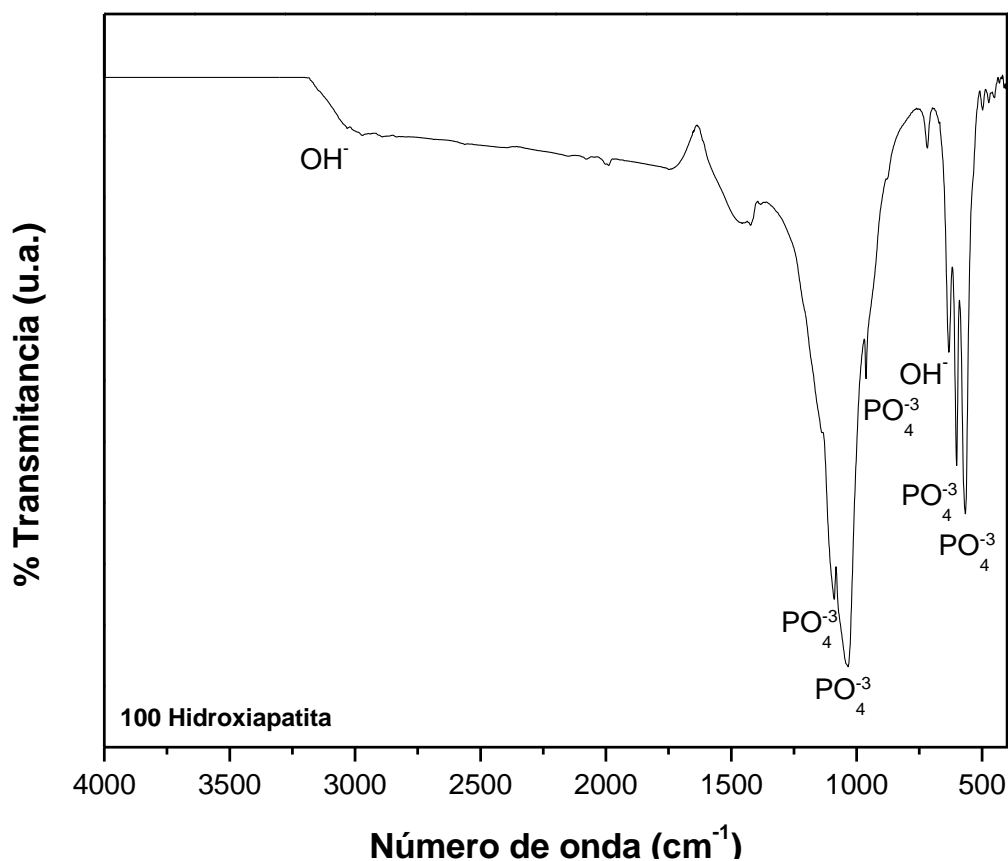


Figura 14. Espectro FT-IR del xerogel producido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C.

En la Figura 15, se muestra el espectro FT-IR para el compuesto al 80% en peso de hidroxiapatita y 20% en peso de wollastonita, tratado térmicamente a 700°C. Las bandas alrededor de 1100 cm^{-1} son atribuidas principalmente a la presencia de

silicatos en la wollastonita, lo cual es un indicativo más, de que la wollastonita permanece sin reaccionar durante la síntesis de los biocompuestos, permaneciendo intactos los enlaces pertenecientes a su molécula, como ocurre también en otros métodos de síntesis de estos materiales [7,13].

En las Figuras 16-17, se muestra el espectro FT-IR para un compuesto al 50% en peso de hidroxiapatita y 50% en peso de wollastonita y 20% en peso de hidroxiapatita y 80% en peso de wollastonita respectivamente, tratados térmicamente a 700°C. En todos los casos se observa un comportamiento semejante en las bandas de absorción explicadas anteriormente, producto de la presencia de la mezcla de fases de hidroxiapatita y wollastonita, como ocurre también en otros métodos de síntesis de estos materiales [7,13].

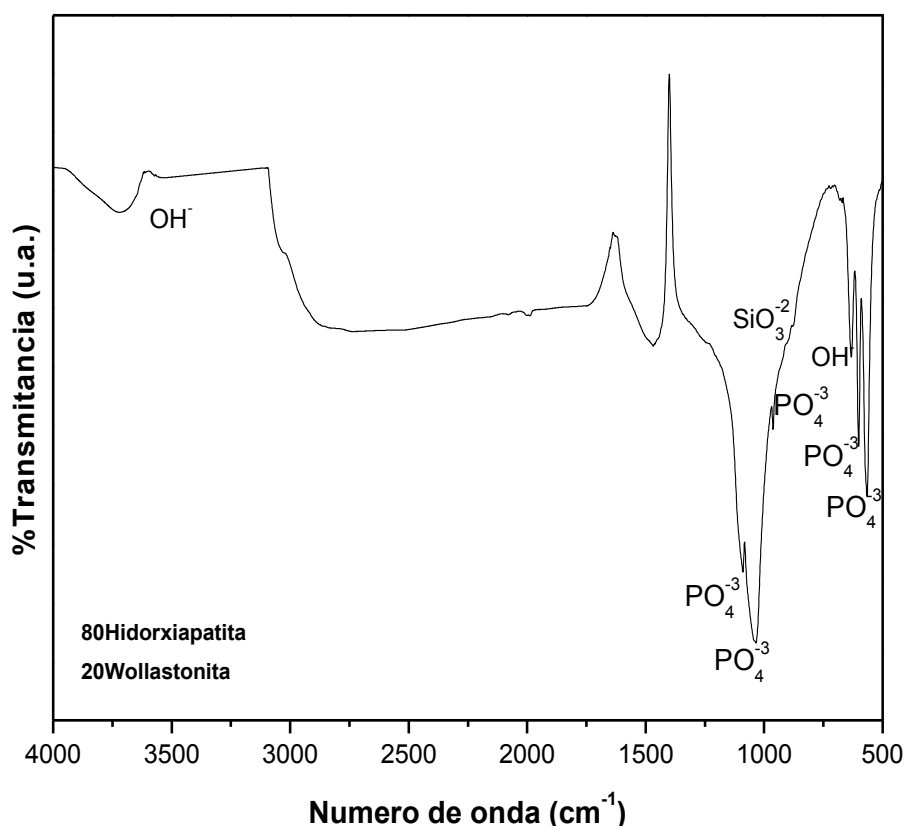


Figura 15. Espectro FT-IR del compuesto de hidroxiapatita-wollastonita al 80% en peso, producido a partir de nitrato de calcio, fosfato de amonio y wollastonita inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C.

La Figura 18, muestra el espectro FT-IR de wollastonita natural, utilizada para la formulación de los biocompósitos de hidroxiapatita-wollastonita. Las bandas alrededor de 1100 cm^{-1} son atribuidas principalmente a la presencia de silicatos en la wollastonita, misma que aparecieron en los espectros de todos los biocompósitos, lo cual es un indicativo, de que la wollastonita permanece sin reaccionar durante la síntesis de estos materiales, como ocurre también en otros métodos de síntesis de estos materiales [7,13].

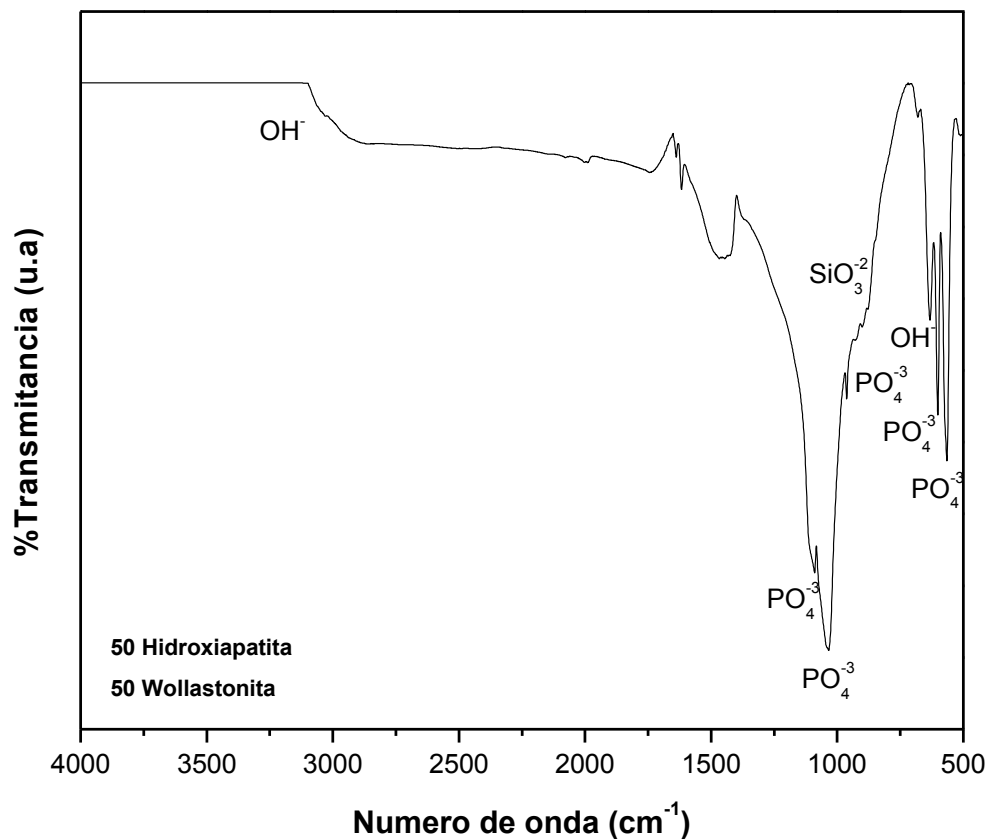


Figura 16. Espectro FT-IR del compuesto de hidroxiapatita-wollastonita al 50% en peso, producido a partir de nitrato de calcio, fosfato de amonio y wollastonita inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C .

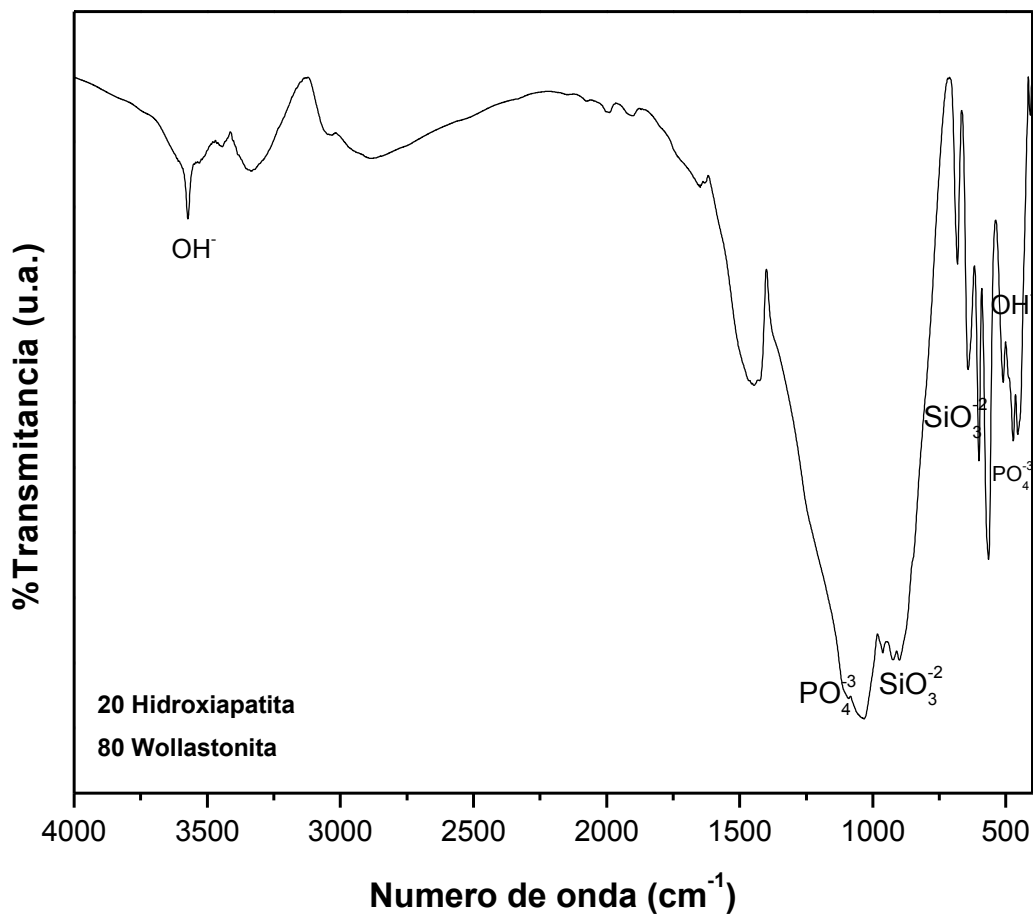


Figura 17 Espectro FT-IR del compuesto de hidroxiapatita-wollastonita al 20% en peso, producido a partir de nitrato de calcio, fosfato de amonio y wollastonita inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C.

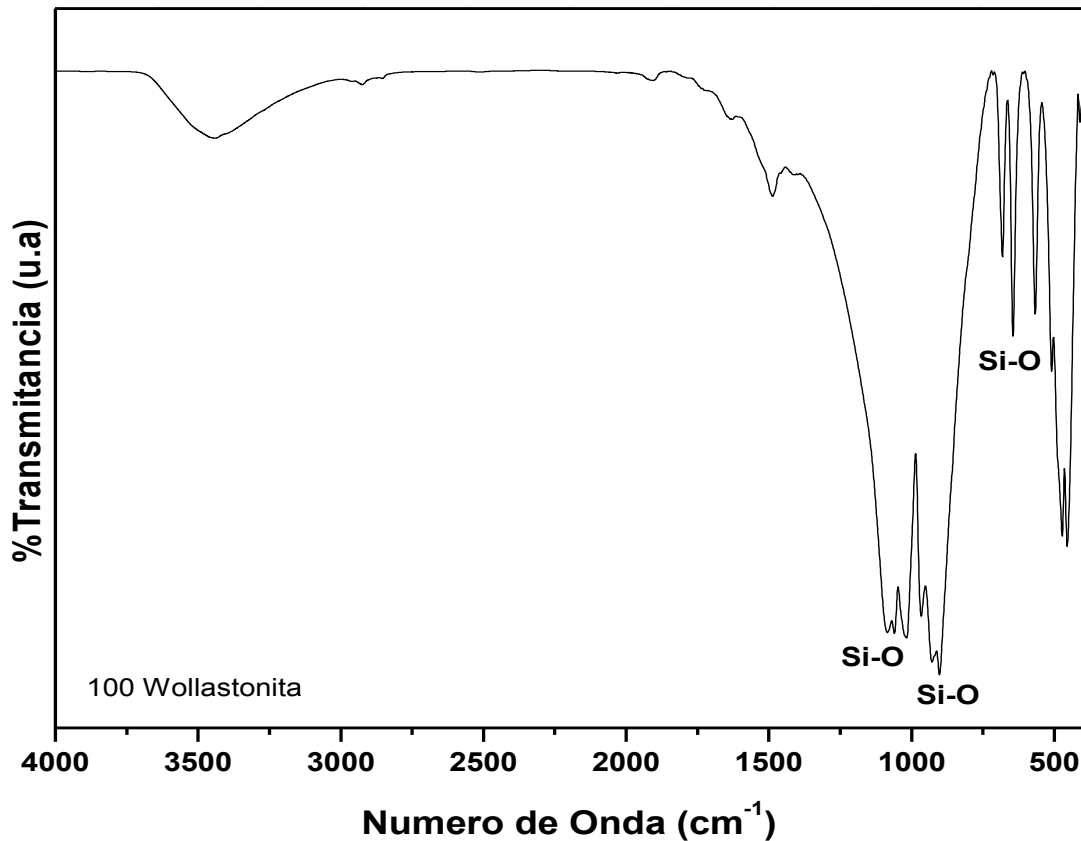


Figura 18. Espectro FT-IR de wollastonita natural, utilizada para la formulación de los biocompósitos de hidroxiapatita-wollastonita.

4.1.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La Figura 19, muestra la imagen de microscopio electrónico de barrido de la muestra de xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua. En esta figura se observan cúmulos aglomerados de pequeñas partículas esféricas bien definidas, con una fuerte tendencia a aglomerarse, como ocurre también en otros métodos de síntesis de estos materiales [7,13]. Lo anterior puede tener una ventaja muy favorable al momento de su aplicación en forma de polvos o gránulos, así como al

momento de su sinterización para producir sólidos densos con formas preestablecidas, para aplicaciones específicas.

En la Figura 20a, se muestra la imagen del microscopio electrónico de barrido del compuesto al 80% en peso de hidroxiapatita y 20% en peso de wollastonita, tratado térmicamente hasta 700°C, en la imagen se aprecian las mismas estructuras esféricas aglomeradas cubriendo la estructura que conforma la wollastonita

La Figura 20b, nos presenta una imagen del microscopio electrónico de barrido del compuesto al 50% en peso de hidroxiapatita y 50% en peso de wollastonita. En la imagen se puede apreciar como pequeñas aglomeraciones de forma esférica que conforman la hidroxiapatita recubren las estructuras de la wollastonita. La figura 20c, presenta el mismo comportamiento, las partículas aparecen de hidroxiapatita aparecen cubriendo a la wollastonita, a pesar de que esta última aparece en mayor proporción en esta muestra. A diferencia de la imagen de la Figura 21, donde aparecen las partículas de wollastonita con las que fueron preparados los biocompuestos, tal y como se recibieron. Al igual que en otros métodos de síntesis de estos materiales [7,13], este comportamiento presenta una característica peculiar en la síntesis *in situ* de la hidroxiapatita sobre la wollastonita, ya que esto jamás se lograría por una simple mezcla de ambos materiales obtenidos por separado. Por otro lado, esta interacción tan directa entre las partículas de hidroxiapatita y las fibras de wollastonita, tendrá implicaciones muy positivas en la eficiencia de las propiedades mecánicas y biológicas de estos materiales [7,13].

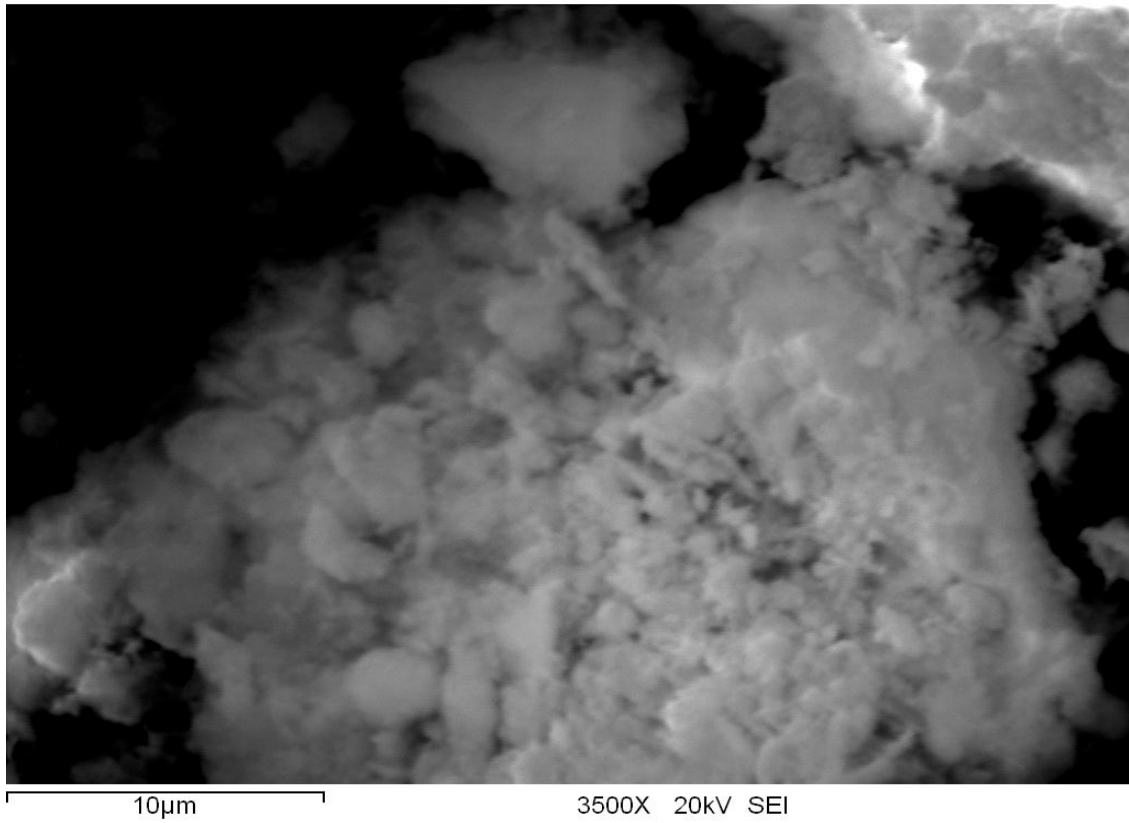


Figura 19. Imagen MEB del xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C.

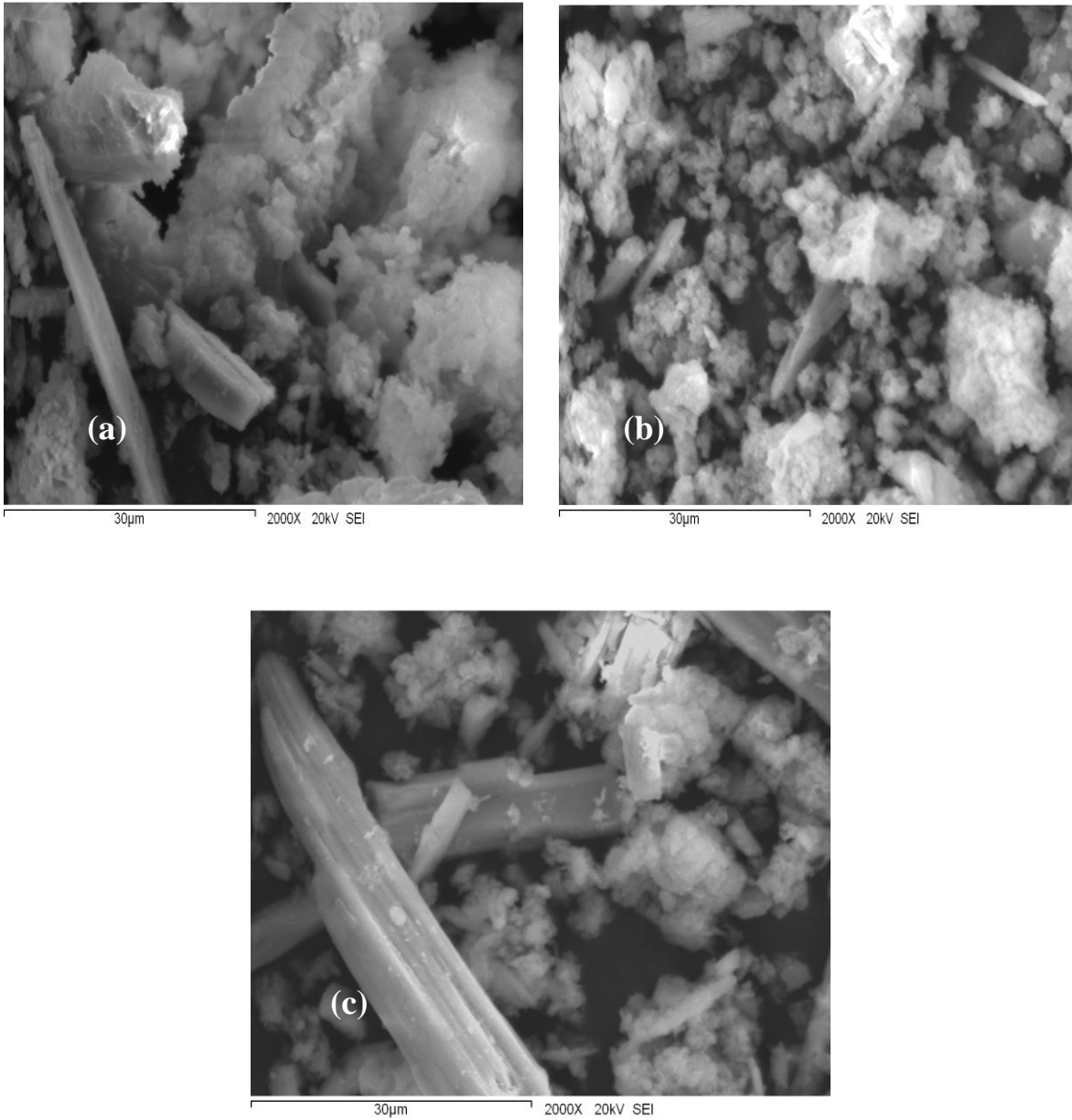


Figura 20. Imágenes en MEB de los xerogel formulados para producir biocompósitos de hidroxiapatita-wollastonita, con diferentes porcentajes en peso, a partir de nitrato de calcio, fosfato de amonio y wollastonita natural inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C. (a) hidroxiapatita 80% - wollastonita 20%, (b) hidroxiapatita 50% - wollastonita 50%, (c) hidroxiapatita 20% - wollastonita 80%.

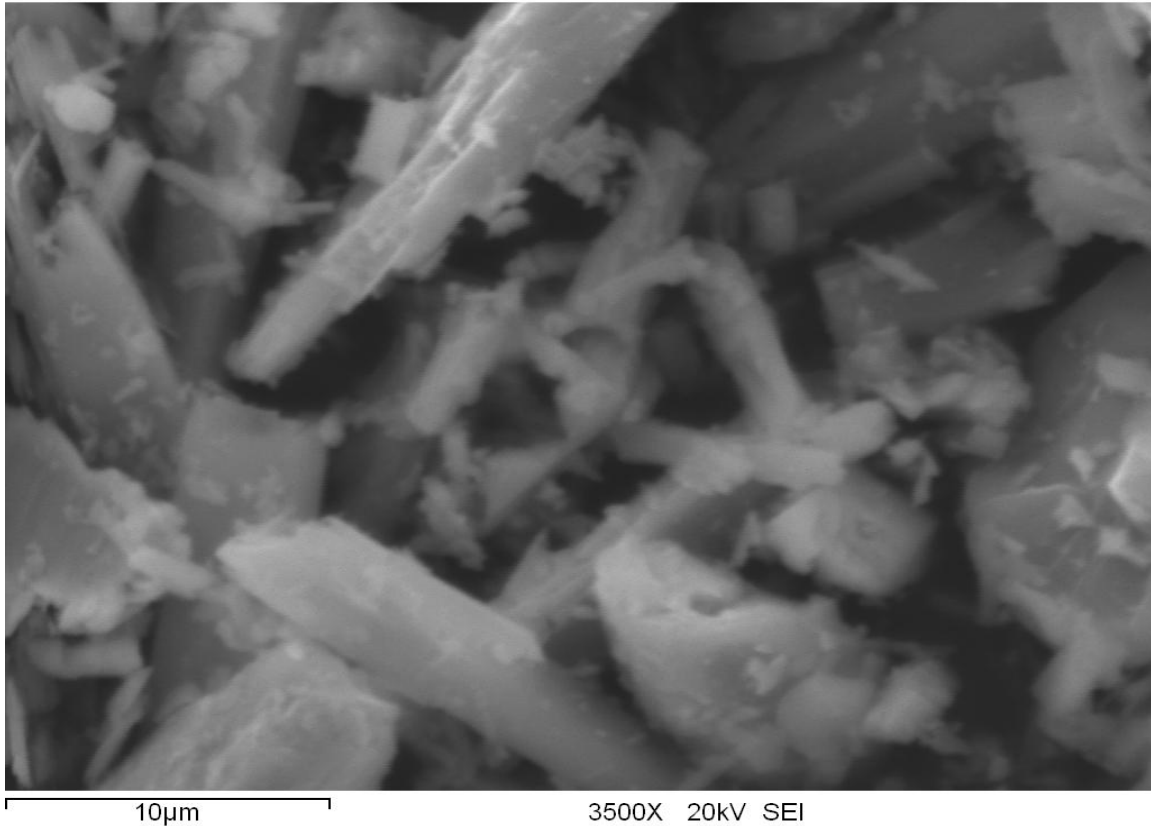


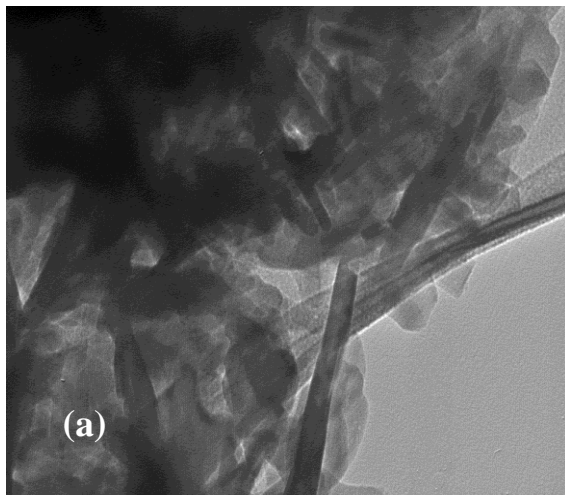
Figura 21. Imagen en MEB de la wollastonita natural, utilizada para la formulación de los biocompuestos de hidroxiapatita-wollastonita.

4.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Figura 22, muestra la imagen obtenida del Microscopio Electrónico de Transmisión para el compuesto de 50% hidroxiapatita – 50% wollastonita, obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua deionizada.

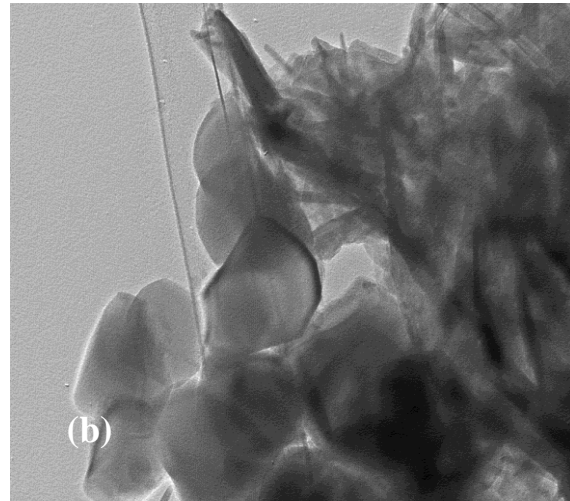
En la Figura 22a, se observa claramente la presencia de las fibras de wollastonita, con un tamaño que oscilan alrededor de los 500 nm, por otra parte se puede apreciar que se cumple la función de la wollastonita de brindar soporte a las partículas de hidroxiapatita. En las figuras 22b y 22c, destacan las formas hexagonales típicas de la hidroxiapatita, de igual manera se continúan apreciando la estructura soporte, compuesta por fibras de wollastonita. Lo anterior refuerza, la

apreciación hecha con las imágenes de microscopía electrónica de barrido, ya es estas imágenes de MET, se aprecia se forma más directa, la interacción entre la hidroxiapatita y la wollastonita en los materiales, lo cual dará lugar a propiedades mecánicas y biológicas más eficientes en estos materiales [7,13].



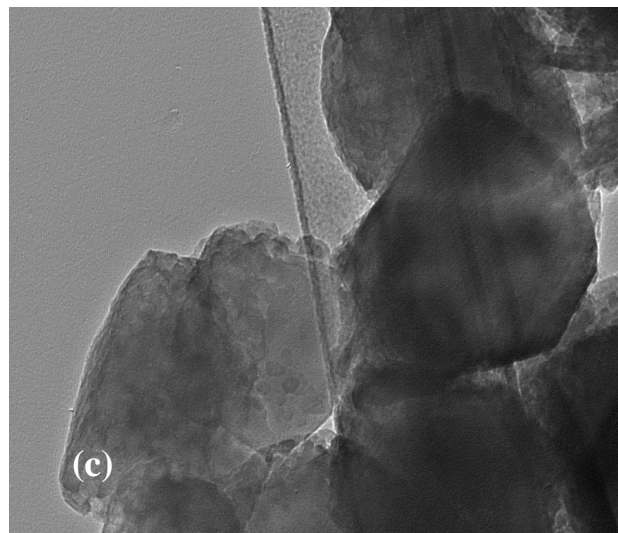
HAW.012
Print Mag: 260000x @ 7.0 in

100 nm



HAW.019
Print Mag: 162000x @ 7.0 in

100 nm



HAW.032
Print Mag: 327000x @ 7.0 in

100 nm

Figura 22. Imagen en MET del compuesto con una composición de 50% hidroxiapatita-50% wollastonita, tratado térmicamente hasta 700°C.

Comparando esta técnica con otras rutas de procesamiento sol-gel para producir biocompuestos de hidroxiapatita-wollastonita [7,13], se puede resaltar que en este trabajo de investigación se requiere de menos etapas para lograr la síntesis de estos compuestos. Asimismo, en este trabajo de investigación los agentes precursores se dispersaron en medio acuoso, en relación con los medios alcohólicos, en los que se dispersan la gran mayoría de dichos agentes precursores, requiriendo además de menor temperatura para lograr un material perfectamente cristalizado y con las características adecuadas para su uso como material de implante en lesiones del tejido óseo.

La aportación más importante de este estudio, es la obtención de hidroxiapatita en sus primeras etapas de cristalización y como fase única a una temperatura relativamente baja de aproximadamente 350°C, lo cual tiene importantes implicaciones. La primera es el ahorro de energía para los tratamientos térmicos, así como sistemáticas etapas de purificación requeridos por otros métodos [7,13]. La segunda implicación radica en el hecho de que al obtener hidroxiapatita ligeramente cristalizada, esta será más soluble que la hidroxiapatita perfectamente cristalizada, lo cual generará propiedades bioactivas más eficientes, al ponerse en contacto con fluidos fisiológicos simulados. Sin embargo, una alta solubilidad implica también un debilitamiento de las propiedades mecánicas, en los materiales, lo cual puede modularse con la producción de hidroxiapatita perfectamente cristalizada, obtenida en estudio a 700°C.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

5.1.1. Síntesis y Caracterización del Compósito de Hidroxiapatita-Wollastonita

- La técnica sol-gel, para la síntesis de biocompuestos de hidroxiapatita-wollastonita utilizada en este estudio, resultó adecuada, práctica y sencilla.
- La formación de hidroxiapatita ocurre en un intervalo de 300-350°C, notándose claramente una cristalización más efectiva en el intervalo de 600-650°C.
- Las diferentes técnicas de caracterización demostraron que la hidroxiapatita producida por esta ruta, no presenta características de carbonatación, obteniéndose como producto final, hidroxiapatita estequiométrica.
- Los biocompuestos producidos de acuerdo a las diferentes formulaciones, corresponden a hidroxiapatita estequiométrica-wollastonita, en los cuales, la wollastonita no toma parte en la reacción de síntesis, así como tampoco durante los tratamientos térmicos.

5.2. Recomendaciones

- Se recomienda continuar con las evaluaciones de las propiedades bioactivas, propiedades mecánicas y respuestas biológicas para cada una de las formulaciones de los biocompuestos de hidroxiapatita-wollastonita preparados.
- Asimismo, se recomienda el estudio de diferentes conformaciones de los polvos obtenidos en este trabajo, ya sea mediante su sinterización y densificación en formas preestablecidas para aplicaciones específicas, así como su soporte en biopelículas de polímeros naturales biodegradables como es el caso de la quitosana.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.A. Encinas, S. Aguayo, F.F. Castellón. "Biomateriales Cerámicos: Una Alternativa Práctica en Lesiones del Tejido óseo," *Epistemus* 2:5-9 (2007)

- [2] Bermúdez Reyes, B. Recubrimiento de Hidroxiapatita-Sílice-Alúmina sobre acero inoxidable para su aplicación en prótesis ortopédicas mediante la técnica de serigrafía/Sol-gel. pág. 3-5, Tesis para el Grado de Maestría en Ciencias, Especialidad Materiales, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro. Santiago de Querétaro, Querétaro, (2004).

- [3] M. Vallet-Regí, "Ceramics for Medical Applications," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 297–108 (2001).

- [4] R.Z. LeGeros, "Calcium Phosphate Materials in Restorative Dentistry: A Review," *Adv. Den. Res.*, 2 [1] 164–180 (1998).

- [5] D.K. Pattanayak, R. Dash, R.C. Prasad, B.T. Rao and T.R. R. Mohan. "Synthesis and Sintered Properties Evaluation of Calcium Phosphate Ceramics," *Materials Science and Engineering: C*, Volume 27, Issue 4, [16] 684-690(2007).

- [6] L.L. Hench, "Biomaterials: a Forecast for the Future," *Biomaterials*, 19 1419-1423(1998).

- [7] M.A. Encinas-Romero, "Síntesis y Caracterización de Compositos de Hidroxiapatita-Wollastonita, Preparados Mediante la Técnica Sol-Gel," *Tesis Doctoral*, Universidad de Sonora. Hermosillo Sonora, Mexico. Cap. 2-4. (2009).

- [8] T. Hasenkam, G.E. Fatner. J.A. Cutroni, J.C. Weaver. D.E. Morse, and P.T. Hansma, "High-resolution ASFM Images of Intact and Fractured Trabecular Bone," *Bone*, 35 4-10 (2004).

- [9] C.J. Brinker and G.W.Scherer, "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," Academic Press Inc. Boston, (1990)

- [10] Y.A. Attia "Sol-Gel Processing and Applications," Plenum Press. New York and London, (1994).

- [11] J. Livage J, "Sol-gel Processes," *Curr Opin Solid State Mater Sci.*, 2 132-136, (1997).

- [12] H. Podbielska and A. Ulatowska-Jarza, "Sol-Gel Technology for Biomedical Engineering," *Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Sciences*, 53 [3] 261-271, (2005).

- [13] M.A. Encinas, S. Aguayo. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite-Wollastonite Composite Powders by Sol-Gel Processing, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 5 [4] 401–411 (2008).