



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA

**SINTESIS, CARACTERIZACIÓN Y COMPARACIÓN
DE LAS PROPIEDADES BIOACTIVAS DE
BIOCOMPÓSITOS DE HIDROXIAPATITA/ β -
WOLLASTONITA, PREPARADOS MEDIANTE UNA
TÉCNICA SOL-GEL, CON DIFERENTES GRADOS
DE CRISTALINIDAD**

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta

CARLOS ARMANDO GARCÍA PUEBLA

Hermosillo, Sonora

Mayo de 2017

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

***Este trabajo está dedicado a mis padres y hermanos ya
que sin su gran apoyo y perseverancia no
sería la persona que soy, hoy día.***

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por siempre estar, por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme la oportunidad de culminar esta etapa de mi vida.

Le doy gracias a mis padres por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación. Por su motivación a lograr mis metas y sobre todo por ser un gran ejemplo de fortaleza.

A mis hermanos por ser parte importante de mi vida y representar el apoyo incondicional.

Le agradezco la confianza, apoyo y dedicación de tiempo a mi profesor el Dr. Martin Antonio Encinas Romero por creer en Eduardo y en mí, y habernos brindado la oportunidad de desarrollar nuestra tesis profesional, ofreciéndonos sus conocimientos y guía a lo largo de este proceso.

A Eduardo por haber sido un excelente compañero de tesis y amigo.

A mis amigos por confiar y creer en mí y haber hecho de mi etapa universitaria un trayecto de vivencias que nunca olvidare, gracias por su apoyo y sobre todo amistad.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
ÍNDICE DE CONTENIDO	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	x
RESUMEN	xi
I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Justificación.....	2
1.2. Objetivo General.....	4
1.3. Objetivos Particulares.....	4
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Biomateriales.....	6
2.1.1. Definición.....	6
2.1.2. Biomateriales Biológicos.....	9
2.1.3. Biomateriales Metálicos.....	9
2.1.4. Biomateriales Poliméricos.....	10
2.1.5. Biomateriales Cerámicos.....	10
2.1.6. Biomateriales Compuestos.....	14
2.2. Hidroxiapatita.....	14
2.3. Wollastonita.....	15
2.4. Proceso Sol-Gel.....	17
2.4.1. Etapas Básicas.....	17
2.5. Fluido Fisiológico Simulado (SBF).....	19

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
3.1. Materiales.....	22
3.2. Metodología Experimental.....	22
3.2.1. Procedimiento Para la Síntesis de los Compósitos de Hidroxiapatita/ β -Wollastonita.....	22
3.3. Técnicas de Caracterización de los Compósitos de Hidroxiapatita/ β - Wollastonita.....	26
3.3.1. Análisis Térmico.....	26
3.3.2. Difracción de Rayos-X.....	26
3.3.3. Espectroscopia Infrarroja de Transformadas de Fourier.....	26
3.3.4. Microscopia Electrónica de Barrido–Espectroscopia de Dispersión de Energía.....	26
3.4. Evaluación de las Propiedades Bioactivas.....	27
3.4.1. Preparación del Baño Fisiológico Simulado (SBF).....	27
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
4.1. Síntesis y Caracterización de Hidroxiapatita.....	30
4.1.1. Análisis Térmico (ATG-ATD).....	30
4.1.2. Difracción de Rayos-X.....	31
4.1.3. Espectroscopia Infrarroja de Transformadas de Fourier.....	33
4.1.4. Microscopia Electrónica de Barrido – Espectroscopia de Dispersión de Energía.....	35
4.1.5. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	39
4.1.6. Análisis de Bioactividad de los polvos de Hidroxiapatita preparados a 350°C y 750°C.....	41
4.2. Síntesis y Caracterización de los Biocompósitos con 50% Hidroxiapatita/50% β -Wollastonita.....	45
4.2.1. Espectroscopia Infrarroja de Transformadas de Fourier (FT-IR)	45
4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido.....	46
4.2.3. Análisis de Bioactividad de los polvos de los Biocompósitos con 50% Hidroxiapatita/50% β -Wollastonita preparados a 350°C y 750°C.....	47

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	50
5.1. Conclusiones.....	51
5.1.1. Síntesis y Caracterización de polvos de Hidroxiapatita con diferentes grados de cristalinidad.....	51
5.1.2. Síntesis y Caracterización de los Biocompuestos con 50% Hidroxiapatita/50% β -Wollastonita con diferentes grados de cristalinidad.....	51
5.1.3. Propiedades Bioactivas de los polvos de los Biocompuestos con 50% Hidroxiapatita/50% β -Wollastonita con diferentes grados de cristalinidad.....	52
5.2. Recomendaciones.....	53
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Diagrama de flujo para la síntesis de los compósitos de hidroxiapatita - β wollastonita por el método sol-gel.....	25
Figura 2. 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.....	31
Figura 3. 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.....	32
Figura 4 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 750°C.....	33
Figura 5. 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 350°C.....	34
Figura 6. 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 750°C.....	35
Figura 7. Micrografía de microscopio electrónico de barrido 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.....	36
Figura 8. Espectroscopia de dispersión de energía, obtenida con microscopio electrónico de barrido 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.....	37
Figura 9. Micrografía de microscopio electrónico de barrido para el xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 750°C.....	38
Figura 10. Espectroscopia de dispersión de energía, obtenida con microscopio electrónico de barrido para el xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 750°C.....	39

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

	Página
Figura 11. 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.....	40
Figura 12. 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 750°C.....	40
Figura 13. Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca y P, al interactuar con los polvos de hidroxiapatita, preparados a 350°C, inmersos en la solución fisiológica simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas.....	42
Figura 14. Micrografía de microscopio electrónico de barrido para los polvos de hidroxiapatita, preparados a 350°C, inmersos en la solución fisiológica simulada (SBF) durante 4 semanas.....	42
Figura 15. Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca y P, al interactuar con los polvos de hidroxiapatita, preparados a 750°C, inmersos en la solución fisiológica simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas.....	44
Figura 16. Micrografía de microscopio electrónico de barrido para los polvos de hidroxiapatita, preparados a 750°C, inmersos en la solución fisiológica simulada (SBF) durante 4 semanas.....	44
Figura 17. Espectro FT-IR para el biocompósito con 50% hidroxiapatita/50% β -wollastonita, preparado mediante un tratamiento térmico hasta 350°C.....	45
Figura 18. Espectro FT-IR para el biocompósito con 50% hidroxiapatita/50% β -wollastonita, preparado mediante un tratamiento térmico hasta 750°C.....	46
Figura 19. Micrografía de microscopio electrónico de barrido para los polvos del biocompósito con 50% hidroxiapatita/50% β -wollastonita, preparado mediante un tratamiento térmico hasta 350°C.....	48
Figura 20. Micrografía de microscopio electrónico de barrido para los polvos del biocompósito con 50% hidroxiapatita/50% β -wollastonita, preparado mediante un tratamiento térmico hasta 750°C.....	48

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

	Página
Figura 21 Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca, P y Si, al interactuar con los polvos de biocompuestos de Hidroxiapatita-Wollastonita, preparados a 350°C, inmersos en la solución fisiológica simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas.....	49
Figura 22 Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca, P y Si, al interactuar con los polvos de bicompuestos de Hidroxiapatita-Wollastonita, preparados a 750°C, inmersos en la solución fisiológica simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas.....	49

LISTA DE TABLAS

	Pagina
Tabla I. Usos de los Biomateriales.....	7
Tabla II. Materiales Utilizados en el Cuerpo.....	8
Tabla III. Cerámicos Utilizados en Aplicaciones Biomédicas.....	11
Tabla IV. Propiedades Mecánicas de Biomateriales Cerámicos.....	13
Tabla V. Propiedades Físicas de la Wollastonita.....	16
Tabla VI. Concentración de iones de la solución SBF y del plasma sanguíneo humano.....	20
Tabla VII. Composición química de la wollastonita NYAD® M200, producida por la Minera Roca Rodante S.A. de C.V. [26].....	23
Tabla VIII. Propiedades típicas de la wollastonita NYAD® M200, producida por la Minera Roca Rodante S.A. de C.V. [26].....	24

RESUMEN

Los biomateriales que están constituidos a base de fosfatos de calcio han sido utilizados en aplicaciones clínicas por más de 20 años como potenciales sustitutos óseos, 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. Dentro de esta gama de materiales se destaca la hidroxiapatita gracias a la similitud entre ésta y la apatita del hueso, teniendo aplicaciones clínicas de gran relevancia; por tal razón se han desarrollado diversas metodologías para su preparación, entre las que destacan varios métodos para su producción, siendo el proceso sol-gel uno de los más importantes debido a las ventajas que éste presenta. Sin embargo, la hidroxiapatita sintética presenta propiedades mecánicas pobres, es quebradiza y relativamente débil comparada con los implantes tradicionales, por lo que 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 β wollastonita es una buena opción debido a su combinación de color blanco, forma cristalina acicular y pH alcalino, esto aunado a sus características bioactivas y su biocompatibilidad. Sin embargo, estudios recientes han demostrado que la β wollastonita es mucho más soluble que la misma hidroxiapatita al ponerse en contacto con fluidos fisiológicos simulados (SBF), lo que pudiera tener como consecuencia una disminución de las propiedades mecánicas de los compósitos.

Por tal razón, este trabajo de investigación comprende la síntesis, caracterización estructural y evaluación comparativa de biocompósitos de hidroxiapatita/ β -wollastonita preparados mediante una técnica sol-gel alternativa, con diferente grado de cristalinidad. Lo anterior tendrá la posibilidad de proponer nuevos biomateriales con la proporción adecuada de hidroxiapatita y β wollastonita, que ofrezca una buena conjugación de propiedades mecánicas y bioactivas, lo cual les permita ser utilizados como biocerámicos compuestos, para sustitución y/o regeneración en lesiones de los tejidos duros del organismo.

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.

La reparación eficiente de lesiones óseas continúa siendo un problema pendiente hasta el día de hoy, por lo cual se desarrollan numerosas líneas de investigación que estudian la formulación y caracterización de biomateriales de muy diversa naturaleza. Dentro de este campo de estudio, 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 adquirir, procedimientos con bajas temperaturas y relativa simplicidad entre cada una de las etapas de síntesis.

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 β wollastonita es única 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, 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 la entidad de Hermosillo, la Compañía Minera Roca Rodante 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. Sin embargo, estudios recientes han demostrado que la β wollastonita es mucho más soluble que la misma hidroxiapatita al ponerse en contacto con fluidos fisiológicos simulados (SBF), lo que pudiera tener como consecuencia una disminución de las propiedades mecánicas de los compósitos.

Por tal razón, este trabajo de investigación comprende la síntesis, caracterización estructural y evaluación comparativa de biocompósitos de hidroxiapatita/ β - wollastonita preparados mediante una técnica sol-gel alternativa, con diferente grado de cristalinidad. Lo anterior tendrá la posibilidad de proponer nuevos biomateriales con la proporción adecuada de hidroxiapatita y β wollastonita, que ofrezca una buena conjugación de propiedades mecánicas y bioactivas, lo cual les permita ser utilizados como biocerámicos compuestos, para sustitución y/o regeneración en lesiones de los tejidos duros del organismo.

1.2. Objetivo General

El objetivo general de este trabajo comprende la síntesis, caracterización y evaluación comparativa de las propiedades bioactivas de biocompósitos de hidroxiapatita- β wollastonita, preparados mediante una técnica sol-gel alternativa con diferentes niveles de cristalinidad, utilizando nitrato de calcio y fosfato de amonio como precursores de calcio y fósforo respectivamente, inmersos en medio acuoso, así como β wollastonita de alta pureza.

1.3. Objetivos Particulares

- Producir hidroxiapatita mediante una técnica sol-gel alternativa; utilizando diferentes niveles de temperatura, para modular su cristalinidad.
- Caracterización estructural de la hidroxiapatita sintetizada.
- Producir una serie de biocompósitos de hidroxiapatita/ β wollastonita, mediante una técnica sol-gel alternativa con 50% en peso de β -wollastonita natural de alta pureza, utilizada como base de refuerzo, para mejorar las propiedades mecánicas y bioactivas de los productos finales.
- Caracterización estructural de los biocompósitos sintetizados.
- Evaluación comparativa de las propiedades bioactivas de todos los biocompósitos preparados según las indicaciones anteriores.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biomateriales

2.1.1. Definición

Los biomateriales que están constituidos a base de fosfatos de calcio han sido utilizados en aplicaciones clínicas por más de 20 años. Debido a la similitud entre la hidroxiapatita y la apatita del hueso, se ha desempeñado un papel clave en los procesos de calcificación y la resorción del hueso [1].

El término *Biomateriales* es utilizado para señalar a los materiales que constituyen partes de implantes médicos, dispositivos extra corporales y materiales desechables que se han utilizado en medicina, cirugía, odontología y medicina veterinaria, así como en cualquier aspecto en el cuidado de la salud de un paciente. El Instituto Nacional de la Conferencia de Desarrollo de Consenso de la Salud (EUA) define a un biomaterial como: “cualquier sustancia (diferente a un fármaco) o combinación de sustancias sintéticas o de origen natural, que puede ser utilizada para cualquier período de tiempo, como un todo o como una parte de un sistema que trata, aumenta, o reemplaza cualquier tejido, órgano, o la función del cuerpo” [2].

Los usos de los biomateriales, como se indica en la Tabla I, incluyen el reemplazo de una parte del cuerpo que ha perdido la función debido a una enfermedad o un trauma, para ayudar en la cicatrización, para mejorar la función, y para corregir las anomalías [2].

Se puede considerar la clasificación de los materiales como polímeros, metales, cerámicas y materiales compuestos, como se indica en la Tabla II. En ese sentido, el papel de materiales tales como biomateriales se rige por la interacción entre el material y el cuerpo; específicamente el efecto del medio del cuerpo sobre el material y el efecto del material en el cuerpo [2].

Tabla I. Usos de los Biomateriales.

Problema del área	Ejemplos
Sustitución de una parte enferma o dañada	Articulación de la cadera artificial, una máquina de diálisis renal.
Ayuda en la curación	Suturas, placas óseas y tornillos
Mejorar la función	Marcapasos, lentes intraoculares
Corregir anomalías funcionales	Marcapasos cardíaco
Corrección de Problema estético	Mamoplastia de aumento, aumento de la barbilla.
Ayuda para el diagnóstico	Las sondas y catéteres
Ayuda al tratamiento	Catéteres, drenados

Tabla II. Materiales utilizados en el cuerpo humano

Materiales	Ventajas	Desventajas	Ejemplos
Polímeros (nylon, caucho de silicona, poliéster, politetrafluoroetileno, etc.)	Resistente Fácil de fabricar	No son fuertes Se deforman con el tiempo. Se pueden degradar	Suturas, Vasos sanguíneos, Cuenca de cadera, oído, nariz
Metales (Ti y sus aleaciones, aleaciones Co-Cr, aceros inoxidables, Au, Ag, Pt, etc.)	Fuerte Dúctil Resistente	Puede corroer Denso Difícil de hacer	Reemplazos de articulaciones, placas y tornillos de hueso, los implantes dentales de raíz, cables de marcapasos y suturas
Cerámicas (óxido de aluminio, fosfatos de calcio incluyendo hidroxiapatita, carbono)	Muy biocompatible Inerte Resistente a la compresión	Frágil No elástico Difícil de hacer	Dientes, la cabeza femoral de la prótesis de cadera, el recubrimiento de los implantes dentales y ortopédicos
Compuestos (carbono-carbono)	Dureza Hechos a la medida	Difícil de hacer	Implantes de articulaciones, válvulas cardiacas

2.1.2. Biomateriales Biológicos

Algunos científicos también consideran a los injertos biológicos como biomateriales. Los trasplantes biológicos se clasifican como autoinjertos, aloinjertos y xenoinjertos. Destacándose los 2 primeros como los principales.

Los autoinjertos son aquellos implantes que provienen del cuerpo del mismo paciente. Los aloinjertos son materiales biológicos provenientes de otros individuos de la misma especie. Además, existen injertos producidos de células huésped considerados como tejidos orgánicos artificiales, los cuales son producidos en biorreactores especializados [2]. Los xenoinjertos son los implantes provenientes de especies biológicas diferentes al huésped de estudio.

2.1.3. Biomateriales Metálicos

Los metales se utilizan como biomateriales debido a su excelente conductividad eléctrica, térmica y a sus propiedades mecánicas. Algunos metales se utilizan como sustitutos pasivos para el reemplazo de tejidos duros como es el caso de la cadera y las articulaciones presentes en las rodillas, para la consolidación y reparación de alguna fractura, como las placas óseas y los tornillos de fijación de la columna vertebral, así como implantes dentales, por sus excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión.

La primera aleación metálica desarrollada específicamente para uso humano fue el "acero de vanadio " que se utilizaba para fabricar placas para fracturas óseas (placas Sherman) y tornillos. La mayoría de los metales como el hierro (Fe), el cromo (Cr), cobalto (Co), níquel (Ni), titanio (Ti), tantalio (Ta), niobio (Nb), molibdeno (Mo), y el wolframio (W), que se utilizan para hacer aleaciones para la fabricación de implantes sólo puede ser tolerado por el cuerpo en cantidades mínimas.

Algunos de los elementos metálicos en forma natural son esenciales en las funciones de los glóbulos rojos (Fe) o la síntesis de la vitamina B12 (Co), pero no puede ser tolerado en grandes cantidades en el cuerpo.

2.1.4. Biomateriales Poliméricos

Los polímeros son los materiales más utilizados en aplicaciones biomédicas, y se consideran materiales de elección para los dispositivos cardiovasculares, así como para la sustitución y el aumento de diversos tejidos blandos. Los polímeros también se utilizan en sistemas de suministro de fármacos, en el diagnóstico del SIDA, y como un material de andamiaje para aplicaciones de ingeniería de tejidos. Algunos ejemplos de aplicaciones actuales incluyen los injertos vasculares, válvulas cardíacas, corazones artificiales, implantes mamarios, lentes de contacto, lentes intraoculares, los componentes de oxigenadores extracorpóreos, dializadores y las unidades de plasmaféresis, revestimientos para tabletas y cápsulas farmacéuticas, suturas, adhesivos, y los sustitutos de sangre [2].

2.1.5. Biomateriales Cerámicos

Los cerámicos se utilizan como componentes de implantes de cadera, implantes dentales, implantes de oído medio, y las válvulas del corazón. Sin embargo, estos biomateriales se han utilizado mucho menos que cualquiera de los metales o polímeros. Algunos cerámicos que han sido utilizados para aplicaciones biomédicas se enlistan en la Tabla III [2].

Tabla III. Cerámicos Utilizados en Aplicaciones Biomédicas.

Cerámico	Formula Química	Comentario
Alúmina	Al_2O_3	Bioinerte
Zirconia	ZrO_2	
Carbón Pirolítico		
Bioglass	$Na_2OCaOP_2O_3-SiO$	Bioactivo
Hidroxiapatita (sinterizada a altas temperaturas)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	
	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Biodegradable
Hidroxiapatita (sinterizada a bajas temperaturas)	$Ca_3(PO_4)_2$	
Fosfato tricálcico		

Las propiedades biológicas de los biomateriales relacionadas con su interacción con el medio fisiológico que los rodea, se pueden clasificar en:

Bioinertes: se refiere a un material que conserva su estructura en el cuerpo después de la implantación y no induce ninguna reacción inmunológica en el huésped.

Bioactivos: se refiere a materiales que forman enlaces con los tejidos vivos.

Biodegradables: se refiere a materiales que se degradan (por descomposición hidrolítica) en el cuerpo mientras están siendo reemplazados por regeneración de tejido natural, los subproductos químicos de los materiales de degradación son absorbidos y se liberan a través de los procesos metabólicos del cuerpo [2].

Las propiedades deseables en un biocerámico son: [3]

- No ser tóxico.
- No ser cancerígeno.
- No ser alérgico.
- No ser inflamatorio.
- Debe ser biocompatible.
- Debe ser biofuncional durante toda su vida en el huésped.

Estructura y Propiedades de los Biomateriales Cerámicos

Los cerámicos son materiales compuestos de elementos metálicos y no metálicos unidos por enlaces iónicos y / o covalentes. Al igual que los metales, los enlaces interatómicos en los cerámicos crean estructuras cristalinas en tercera dimensión y de largo alcance. En contraste con los enlaces metálicos, los electrones en los enlaces iónicos y covalentes están localizados entre los iones constituyentes o átomos. En consecuencia, los cerámicos son típicamente aislantes eléctricos y térmicos. Los fuertes lazos iónicos y covalentes también hacen a los cerámicos duros y quebradizos, debido a que los planos de los átomos o los iones no pueden deslizarse unos sobre otros. Por otra parte, los cerámicos son sensibles a la presencia de grietas u otros defectos. La naturaleza iónica y / o covalente de los cerámicos también influye en su comportamiento químico [2].

Degradación de los Biomateriales Cerámicos

A pesar de que no se someten a la corrosión, los cerámicos son susceptibles a otras formas de degradación cuando se exponen al medio ambiente fisiológico. El mecanismo y la velocidad de degradación dependen del tipo particular del cerámico. Por ejemplo la alúmina, que se considera un cerámico bioinerte, experimenta una disminución en su resistencia dependiendo del tiempo que permanece inmersa en una solución salina in vitro y después de la implantación, proceso que puede deberse a una disolución preferencial de impurezas que resulta en la propagación de grietas [2].

Propiedades Mecánicas de los Biomateriales Cerámicos

Los principales inconvenientes para utilizar los cerámicos como implantes son su fragilidad y sus pobres propiedades de resistencia a la tracción (Tabla IV). A pesar de que pueden tener una resistencia excepcional cuando son sometidos a compresión, los cerámicos fallan a magnitudes bajas de tensión al ser sometidos a tracción o flexión. Las propiedades mecánicas de los fosfatos de calcio los hacen inadecuados como implantes de carga. Clínicamente, la hidroxiapatita se ha usado como un relleno de defectos óseos y como implante en sitios anatómicos libres de carga (por ejemplo, el hueso del tabique nasal y el oído medio). Además, la hidroxiapatita se ha usado como revestimiento sobre biomateriales ortopédicos metálicos, así como implantes dentales para promover su fijación en el hueso. En estos casos, el metal subyacente lleva la carga, mientras que los lazos que rodean al hueso son fuertemente ligados por la hidroxiapatita [2].

Tabla IV. Propiedades Mecánicas de Biomateriales Cerámicos.

	Módulo de Young E (GPa)	Resistencia a la compresión σ_{UCS} (MPa)	Resistencia a la tracción σ_{UTS} (MPa)
Alúmina	380	4500	350
Bioglass- cerámicos	22	500	56-83
Fosfatos de calcio	40-117	510-896	69-193
Carbón Pírolítico	18-28	517	280-560

2.1.6 Biomateriales Compuestos

Los materiales compuestos son sólidos que contienen dos o más materiales constituyentes o fases distintas, en una escala mayor que la atómica. El término "compuesto" generalmente se reserva para aquellos materiales en los que las distintas fases se separan en una escala mayor que la atómica, y en el que las propiedades tales como el módulo elástico se modifican significativamente en comparación con las de un material homogéneo. En consecuencia, los plásticos reforzados con fibra de vidrio, así como materiales naturales tales como los huesos son vistos como los materiales compuestos, pero las aleaciones como el latón no lo son.

Los materiales compuestos ofrecen una variedad de ventajas en comparación con los materiales homogéneos. Estas incluyen la habilidad para el científico o ingeniero de ejercer un control considerable sobre las propiedades del material. Tienen el potencial para ser rígidos, fuertes y ligeros, así como para ser altamente resistentes y compatibles. En biomateriales, es importante que cada componente del material compuesto sea biocompatible. Además, la interfaz entre los constituyentes no debe ser degradada por el entorno del cuerpo. Algunas aplicaciones de los materiales compuestos como biomateriales son (1) compuestos para rellenos dentales, (2) metil-metacrilato reforzado con cemento óseo y polietileno de ultra alto peso molecular, (3) implantes ortopédicos con las superficies porosas [3].

2.2. Hidroxiapatita

La hidroxiapatita (HA) también llamada fosfato tribásico de calcio $[(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)]$, es químicamente similar al componente mineral de los huesos y otros tejidos duros en los mamíferos, es decir, que se compone de los mismos iones que construyen la parte mineral de dientes y huesos. La hidroxiapatita muestra una excelente biocompatibilidad, no sólo con los tejidos duros, sino también con los tejidos blandos, tales como la piel y los músculos. Además, es bioactiva, y promueve la oseointegración cuando es directamente implantado en el hueso.

En el tejido óseo natural, los principales componentes son fosfato de calcio (69% en peso), agua (10% en peso), colágeno (20% en peso) y otros materiales orgánicos en cantidades pequeñas, tales como proteínas, polisacáridos, y lípidos. Los fosfatos de calcio se encuentran formados principalmente por hidroxiapatita (HA) y fosfatos de calcio amorfos (ACP), cuya función principal es brindarle rigidez al tejido óseo.

Por otra parte, en los dientes naturales, hay tres tipos diferentes de tejidos duros: esmalte, dentina y cemento radicular. El esmalte es la sustancia más dura en el cuerpo y se compone de 97% en peso de HA cristalina y 3% en peso de sustancias orgánica y agua. La dentina tiene la composición muy similar al tejido óseo. El cemento radicular se compone de 45% en peso de minerales y 55% en peso de materiales orgánicos y agua. La hidroxiapatita estequiométrica pura $[(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)]$ se compone de Ca^{2+} , PO_4^{2-} , y iones de OH^- [4].

2.3. Wollastonita

La wollastonita es un metasilicato de calcio ($CaSiO_3$) de origen natural. Tiene una composición en peso teórica de 48.3% de óxido de calcio (CaO) y 51.7% de dióxido de silicio (SiO_2), pero que puede contener trazas en cantidades menores de aluminio, hierro, magnesio, manganeso, sodio y potasio. La estructura de la wollastonita se caracteriza por poseer cristales prismáticos grandes o cortos que al unirse forman fragmentos aciculares (forma de agujas). Por lo general, es de color blanco, pero también puede ser gris, marrón o rojo dependiendo de su composición [5].

En la actualidad los silicatos representan la categoría dominante dentro de la industria de las cerámicas tradicionales. Estos materiales son económicos debido a la disponibilidad abundante de las materias primas. Además, los silicatos proporcionar adecuadas propiedades mecánicas, térmicas y ópticas para una amplia gama de aplicaciones de los materiales tradicionales y avanzados [6]. Algunas de las propiedades físicas de la wollastonita se presentan en la Tabla V.

Tabla V. Propiedades Físicas de la Wollastonita.

Propiedades	Características
Densidad	2.8 – 3.1 g/ml
Punto de fusión	1540 °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 Tensil	2700-4100 GPa
Conductividad Eléctrica	$1.5 \cdot 10^{-11}$ mho/m
Solubilidad	0.0095 g/100 cc agua

En estudios previos se ha demostrado la bioactividad de la wollastonita al formar una capa de hidroxiapatita en su superficie cuando es sumergida en baños fisiológicos simulados (SBF) [3].

2.4. Proceso Sol-Gel

Un sol es una dispersión de partículas coloidales con un diámetro menor a 100 nm en un líquido; un Gel es una red tridimensional interconectada, formada a partir de un líquido. La técnica Sol-Gel utiliza una ruta de baja temperatura para la síntesis y el recubrimiento de cerámicos y materiales compuestos basados en una reacción química [2]. El proceso se basa en reacciones de hidrólisis y condensación de compuestos organometálicos en soluciones alcohólicas. Como la síntesis de hidrólisis se llevan a cabo en condiciones manejables, HA con diferentes proporciones de Ca: P se obtienen fácilmente. Otra ventaja de este método es que se puede aplicar tanto a un sustrato que tiene forma complicada, como un sustrato poroso [3].

2.4.1. Etapas Básicas

La técnica Sol-Gel se puede clasificar en cuatro etapas fundamentales:

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

Preparación del Sol: Un Sol puede obtenerse utilizando dos vías diferentes: 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 (M-OR) con el agua, formándose hidróxidos metálicos (M-OH). Así mismo, los hidróxidos metálicos se combinan ($M-OH + HO-M$ ó $M-OR + HO-M$) para producir un óxido metálico (M-O-M), 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 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, responsable de la elasticidad, ocurriendo un cambio abrupto de la viscosidad.

Envejecimiento: Luego de la gelificación el sistema continúa reaccionando, dando lugar a reacciones como: 1) Polimerización, con la cual se aumenta la interconexión del esqueleto sólido, en consecuencia aumenta la densidad y la resistencia mecánica del sólido, 2) Sinéresis, en la cual ocurre la contracción del esqueleto sólido del gel, acompañada de la expulsión de la fase líquida contenida en los poros, 3) Maduración, el cual se debe a la disolución y precipitación producida por la diferencia de solubilidad entre las partículas, y finalmente, 4) Cambios de fase, los cuales pueden ocurrir en todo el proceso de envejecimiento, por ejemplo, puede ocurrir que la fase líquida se divida en dos fases, también puede ocurrir la cristalización de sales utilizadas en sistemas multicomponentes.

Secado y Tratamiento Térmico: El secado de la fase líquida la cual constituye la mayor parte del volumen del gel húmedo, (70-90%), 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 térmico, entre otras [2, 7].

2.5. Fluido Fisiológico Simulado (SBF)

En 1991 Tadashi Kokubo desarrolló un fluido celular fisiológico simulado, el cual contiene una concentración de iones inorgánicos similar a la que posee el fluido extracelular humano, a fin de reproducir la formación de apatita en materiales bioactivos colocados in vitro. Estos fluidos fisiológicos simulados, comúnmente se abrevian SBF por sus siglas en inglés (Simulated Body Fluids) y en ocasión también son llamados “Solución de Kokubo”. La concentración de iones se presenta en la tabla VI [8].

El SBF se puede utilizar para la evaluación no sólo de la bioactividad de materiales artificiales in vitro, sino que también en el recubrimiento de apatita sobre diferentes materiales bajo condiciones biomiméticas [3].

Tabla VI. Concentración de iones de la solución SBF y del plasma sanguíneo humano.

Ion	Concentración (mmol/dm ³)	
	Fluido Fisiológico Simulado	Plasma Sanguíneo Humano
Na ⁺	142.0	142.0
K ⁺	5.0	5.0
Mg ²⁺	1.5	1.5
Ca ²⁺	2.5	2.5
Cl ⁻	147.8	103.0
HCO ₃ ⁻	4.2	27.0
HPO ₄ ²⁻	1.0	1.0
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5

PH ajustado a 7.42 por adición de Tris-(Hidroximetil)-aminometano (CH₂OH)₃CNH₂ y HCl 1M a 37°C.

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Materiales

Para la síntesis del hidroxiapatita se utilizaron los siguientes reactivos.

- Nitrato de Calcio hidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (s)). 99% pureza, marca Sigma - Aldrich, USA.
- Fosfato de Amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) (s). 99% pureza, marca Sigma - Aldrich, Japón.
- Amoniacó líquido (NH_4) (l). Mínimo de pureza 25%, marca Merck.
- Wollastonita Natural (CaSiO_3) (s). Alta pureza, marca NYAD M200, procedente de la compañía NYCO, localizada en depósito Pilares en Hermosillo, Sonora, México.
- Agua deionizada.

3.2. Metodología Experimental

3.2.1. Procedimiento para la Síntesis de los Compósitos de Hidroxiapatita/ β Wollastonita

Para obtener la hidroxiapatita sintética utilizada para la formulación de los compósitos del presente estudio codificada como 100H, se desarrollaron los pasos siguientes:

- Primeramente en un vaso de precipitado de 100 mL, se agregaron 9.5 mL de agua deionizada.
- Posteriormente en un baño ultrasónico, marca Branson modelo 2510, se agregan 3.8704 gramos de nitrato de calcio, agitándose durante 15 minutos.
- Una vez mezclado totalmente el nitrato de calcio, se agrega 1.292 gramos de fosfato de amonio y nuevamente se agita utilizando baño ultrasónico por un tiempo de 30 minutos, hasta que se encuentre homogéneo.
- Al alcanzar una mezcla homogénea, se comienza a tomar lecturas de 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 debe de estar entre los valores de 6 y 7; cabe mencionar que el pH fue controlado con amoníaco líquido.

- Finalmente, el gel húmedo obtenido se sometió a un calentamiento sucesivo en un horno de secado marca Thermoline por un lapso de 12 horas, a una temperatura de 120°C, con el propósito de secar el compósito.

Por otra parte la wollastonita CaSiO_3 , utilizada en este estudio corresponde al producto NYAD[®] M200. La caracterización química y algunas de sus propiedades físicas más importantes, aparecen en las Tablas VII y VIII respectivamente [9].

Tabla VII. Composición química de la wollastonita NYAD[®] M200, producida por la Minera Roca Rodante S.A. de C.V. [9].

Composición Química	CaSiO_3
Componente	Valor Típico (%)
CaO	45.25
SiO ₂	52.00
Fe ₂ O ₃	0.25
Al ₂ O ₃	0.40
MnO	0.025
MgO	0.50
TiO ₂	0.025
K ₂ O	0.15
%wt. Pérdidas (1000°C)	0.40

Tabla VIII. Propiedades típicas de la wollastonita NYAD® M200, producida por la Minera Roca Rodante S.A. de C.V. [9].

Propiedades Típicas	Valor
Apariencia	Blanca
Morfología	Acicular
Peso Molecular	116
Gravedad Específica	2.9
Tamaño de Partícula Promedio (μm)	9
Area Superficial (m^2/g) (BET)	1.3
Índice de refracción	1.63
pH (10%)	9.9
Solubilidad en agua (g/100cc.)	0.0095
Densidad (lbs./cu.ft.)	181
Dureza Mohs	4.5
Coefficiente de Expansión ($\text{mm}/\text{mm}/^\circ\text{C}$)	6.5×10^{-6}
Punto de Fusión ($^\circ\text{C}$) – Teórico	1540
Punto de Fusión ($^\circ\text{C}$) – ASTM D1857	1410

Para producir el compósito de hidroxiapatita - β Wollastonita, primeramente se suspendió la cantidad adecuada de wollastonita para producir un material con un porcentaje peso de 50% (1 g de wollastonita), en el volumen apropiado de agua para mantener una relación sólido-líquido constante de 1:1.84 (w/v) en todos los experimentos. Posteriormente se continuó con cada una de las etapas descritas anteriormente, hasta obtener la mezcla del gel seco con la proporción adecuada de wollastonita natural.

Los geles secos fueron molidos en un mortero de porcelana hasta obtener un polvo fino y posteriormente tratados térmicamente hasta 350°C y 750°C , respectivamente en un horno marca Felisa. La temperatura se elevó a razón de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a las temperaturas especificadas, manteniéndose a esta condición durante 5 horas.

El diagrama de flujo del proceso integral de síntesis y caracterización de los compósitos de hidroxiapatita- β wollastonita aparece en la Figura 1.

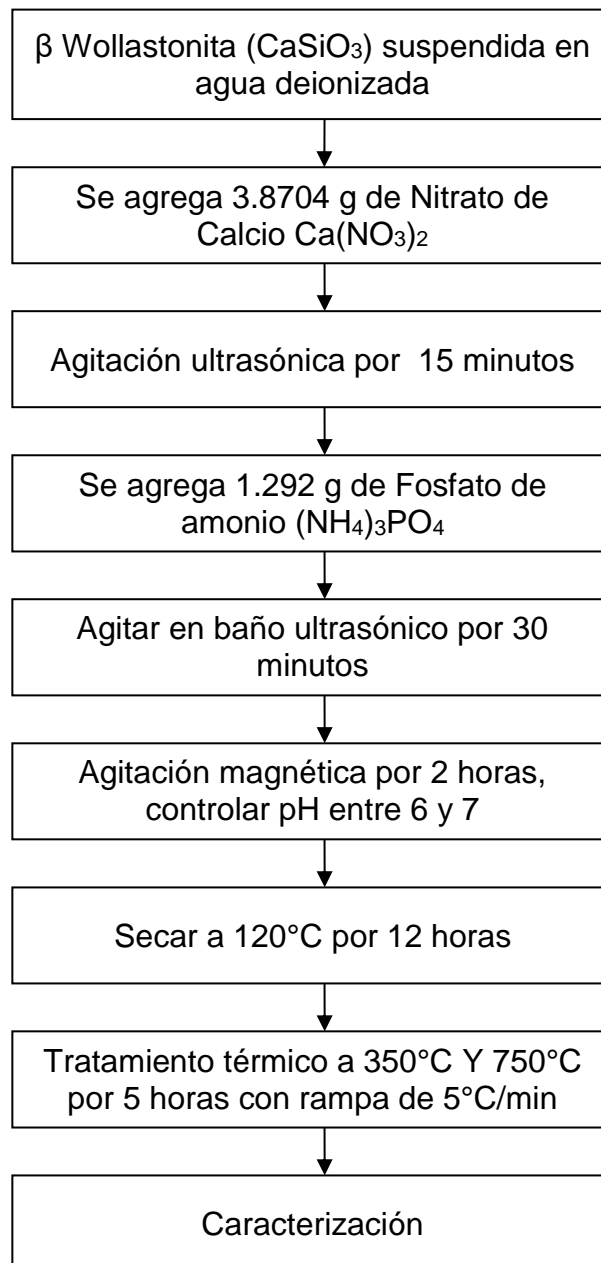


Figura 1. Diagrama de flujo para la síntesis de los compósitos de hidroxiapatita - β wollastonita por el método sol-gel.

3.3. Técnicas de Caracterización de los compósitos de Hidroxiapatita/ β -wollastonita

Una vez realizada la síntesis de compósitos de hidroxiapatita - β wollastonita, se caracterizaron con distintas técnicas, con el objetivo de conocer a más profundidad cada uno de ellos. Cabe mencionar que cada uno de los equipos utilizados en este estudio se encuentran dentro de la Universidad de Sonora.

3.3.1. Análisis Térmico

En este trabajo se utilizó un equipo analizador simultáneo DSC-TGA (TA Instruments SDT 2990, New Castle, DE), En este equipo se desarrollaron los análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial. El calentamiento se realizó en un crisol de alúmina desde la temperatura ambiente hasta 1000°C, a una velocidad de 10°C/min con un flujo de aire de 23 cm³/min. Se utilizaron 3 mg de muestra colocada sobre una cama de 10 mg de alúmina.

3.3.2. Difracción de Rayos-X

Para la caracterización de los polvos de hidroxiapatita – β wollastonita se utilizó un difractómetro de polvos, Phillips X'PERT (Phillips Electronics, N.V. Eindhoven, Netherlands), con radiación CuK α (40 mA, 45 KV) y una velocidad de barrido de 1.2°/ min. En ambos casos, variando el ángulo 2 θ desde 10 ° hasta 80°.

3.3.3. Espectroscopia Infrarroja de Transformadas de Fourier

En las caracterizaciones de este estudio se utilizó un espectrómetro FT-IR Thermo Scientifics Nicolet iS50, en el rango de 4000-400 cm⁻¹. Las muestras fueron analizadas en modo de transmisión.

3.3.4. Microscopia Electrónica de Barrido - Espectroscopia de Dispersión de Energía

En este análisis se utilizó el microscopio electrónico de barrido, JEOL-5410LV (Tokio Japón), en donde todas las micrografías presentadas se obtuvieron sin ningún tipo de recubrimiento de las muestras.

3.4. Evaluación de las Propiedades Bioactivas

3.4.1. Preparación del Baño Fisiológico Simulado (SBF)

La solución SBF se formuló a partir de los reactivos y las cantidades siguientes:

- Cloruro de sodio, (NaCl, 99%, Jalmek, NL, México), 7.996 g/L.
- Bicarbonato de sodio, (NaHCO₃, 99.7%, Jalmek, NL, México), 0.350 g/L.
- Cloruro de potasio, (KCl, 99%, Jalmek, NL, México), 0.224 g/L.
- Fosfato de potasio dibásico (K₂HPO₄·3H₂O, 99%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO), 0.228 g/L.
- Cloruro de magnesio hexahidratado, (MgCl₂·6H₂O, 99.3%, Jalmek, NL, México), 0.305 g/L.
- Cloruro de calcio, (CaCl₂, 97.7%, Jalmek, NL, México), 0.278 g/L.
- Sulfato de sodio, (Na₂SO₄, 99%, Jalmek, NL, México), 0.071 g/L.
- Tris-(hidroximetil)-aminometano, ((CH₂OH)₃CNH₂, 99.8%, J.T. Baker, Phillipsburg, NJ), 6.057 g/L.
- Ácido clorhídrico, (HCl, Fermont, NL, México), 1M.

En la preparación de la solución SBF debe evitarse el uso de recipientes de vidrio, ya que sobre su superficie puede inducirse la nucleación de apatita. En su lugar se deben utilizar recipientes de plástico con superficies suaves.

La solución SBF se preparó en un recipiente de plástico, disolviendo las cantidades apropiadas de cada uno de los reactivos en agua deionizada, añadiéndolos uno por uno en el orden indicado anteriormente, hasta que cada reactivo se disolvió completamente. Se consumieron aproximadamente 40 mL de HCl 1M para ajustar el pH a 7.4 en 1 L de solución.

La solución SBF es una mezcla súper saturada, cualquier método de preparación inapropiado puede generar una precipitación. Por tal razón, en todo momento durante la elaboración, se debe distinguir una solución transparente, libre de cualquier indicio de precipitación. Si aparece cualquier tipo de precipitado, la preparación debe detenerse, eliminando la solución y empezar de nuevo con otra preparación.

Para preparar 1 L de solución, los reactivos se disolvieron en 700 mL de agua deionizada, la cual se ajusta previamente a 37°C en una placa calefactora provista de agitación magnética. Aproximadamente el 90% del ácido clorhídrico se añade antes de agregar el cloruro de calcio. Después de agregar el sulfato de sodio, el volumen de la solución se ajustó a 900 mL con agua de ionizada, manteniendo la temperatura a 37°C. Se introdujo el electrodo de pH en la solución, justo antes de agregar el tris-(hidroximetil)-aminometano, el pH de la solución se encontró en 2.0 ± 1.0 .

Se añadió el tris-(hidroximetil)-aminometano poco a poco, esperando a que se disolviera completamente y observando el aumento gradual de pH en la solución, hasta que ésta alcanzó un valor de $\text{pH} \approx 7.3$. Este reactivo no debe agregarse de forma rápida, ya que un incremento radical del pH puede ocasionar una precipitación de fosfato de calcio en la solución. Seguidamente se ajustó la temperatura a 37°C y se agregó más tris-(hidroximetil)-aminometano hasta alcanzar un valor de $\text{pH} \approx 7.45$ en la solución.

Posteriormente se añadió en gotas la cantidad de HCl 1M necesaria para ajustar el $\text{pH} \approx 7.42$, agregando de nuevo la cantidad necesaria de tris-(hidroximetil)-aminometano para volver a alcanzar un $\text{pH} \approx 7.45$, para bajarlo de nuevo hasta $\text{pH} \approx 7.42$ con HCl 1M. Se repite esta operación hasta que todo el tris-(hidroximetil)-aminometano se agregó a la mezcla, ajustando finalmente el $\text{pH} \approx 7.42$ con HCl 1M.

Finalmente, se retiró de la solución el electrodo de pH, se lavó con agua deionizada y ésta se agregó a la solución. La solución se retiró del recipiente plástico y se colocó en un recipiente volumétrico, la superficie del recipiente plástico se lavó en repetidas ocasiones con agua deionizada, esta agua de lavado se añadió a la solución, llenando casi hasta la marca de 1 L.

Considerando que la disminución de la temperatura puede afectar el volumen de la solución, el recipiente se tapó, la mezcla se colocó en una placa calefactora hasta alcanzar la temperatura de 37°C. Una vez que se alcanzó esta temperatura, el recipiente se aforó exactamente a 1 L con agua deionizada [8].

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis y Caracterización de Polvos Hidroxiapatita

4.1.1. Análisis Térmico (ATG-ATD)

Para tener conocimiento del efecto de la temperatura sobre el xerogel seco obtenido al final de la etapa sol-gel, se utilizaron 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 2, 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 3%, 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 45%, 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. Alrededor de 600°C se observa una transición térmica adicional, sin pérdida aparente de peso, 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 [10].

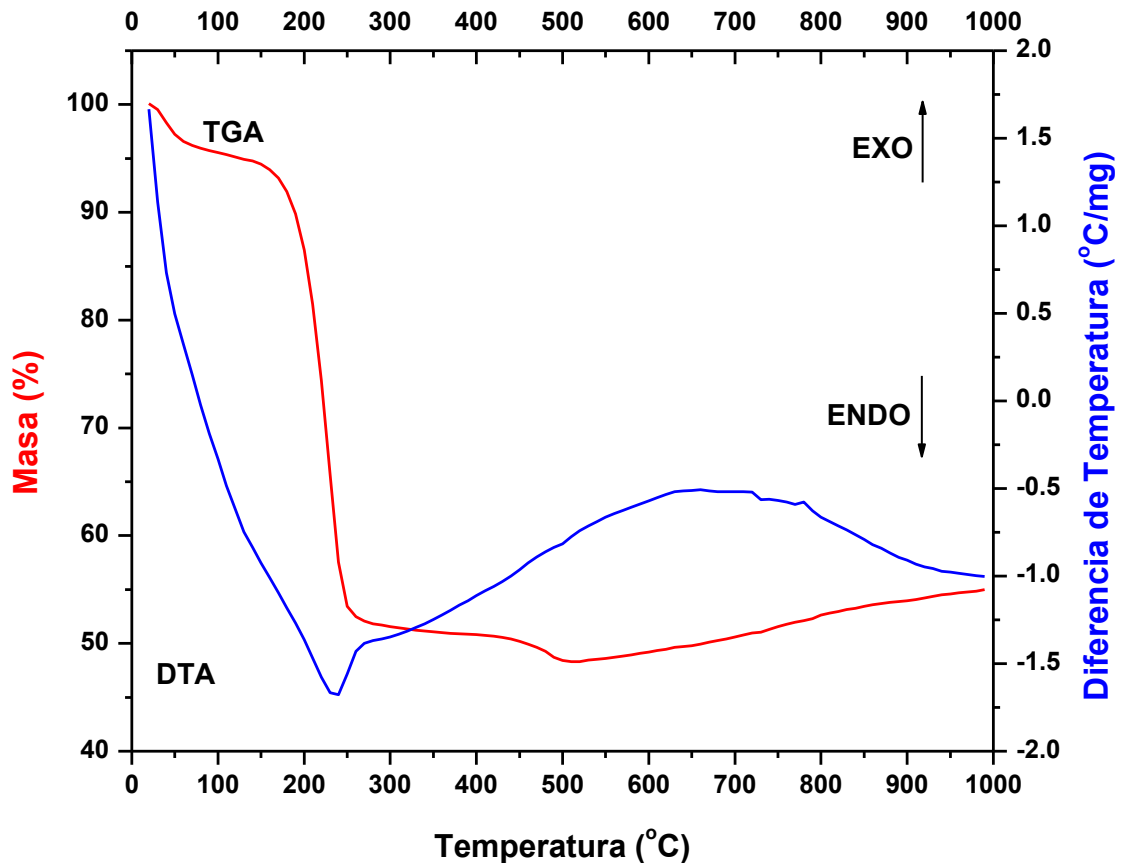


Figura 2. Gráficos de ATG-ATD para el gel seco obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 1000°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

4.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 3, 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 aplicó a este material un tratamiento térmico hasta 750°C, para su posterior caracterización mediante Difracción de Rayos-X. La Figura 4 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 750°C, donde se observa efectivamente que a este valor de temperatura la

hidroxiapatita se encuentra presente, pero con un nivel de cristalización superior.

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

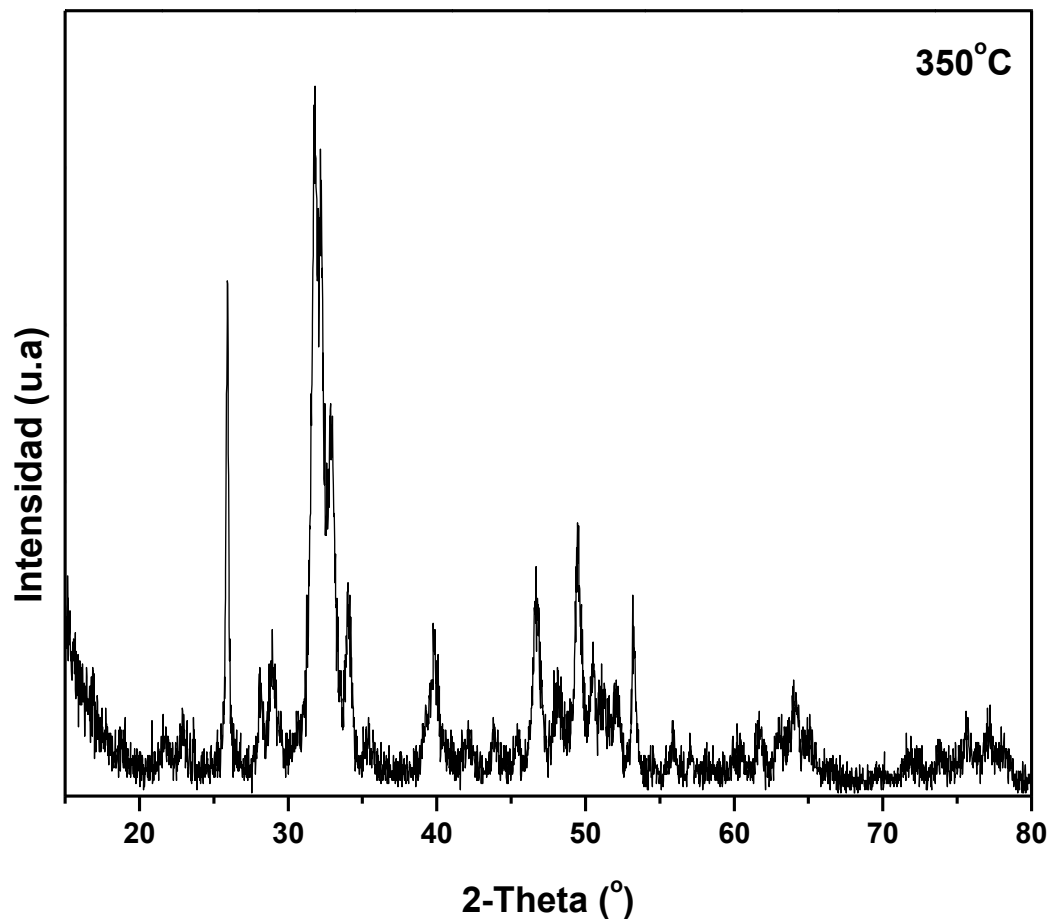


Figura 3. Patrones de Difracción de Rayos-X del xerogel seco obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C.

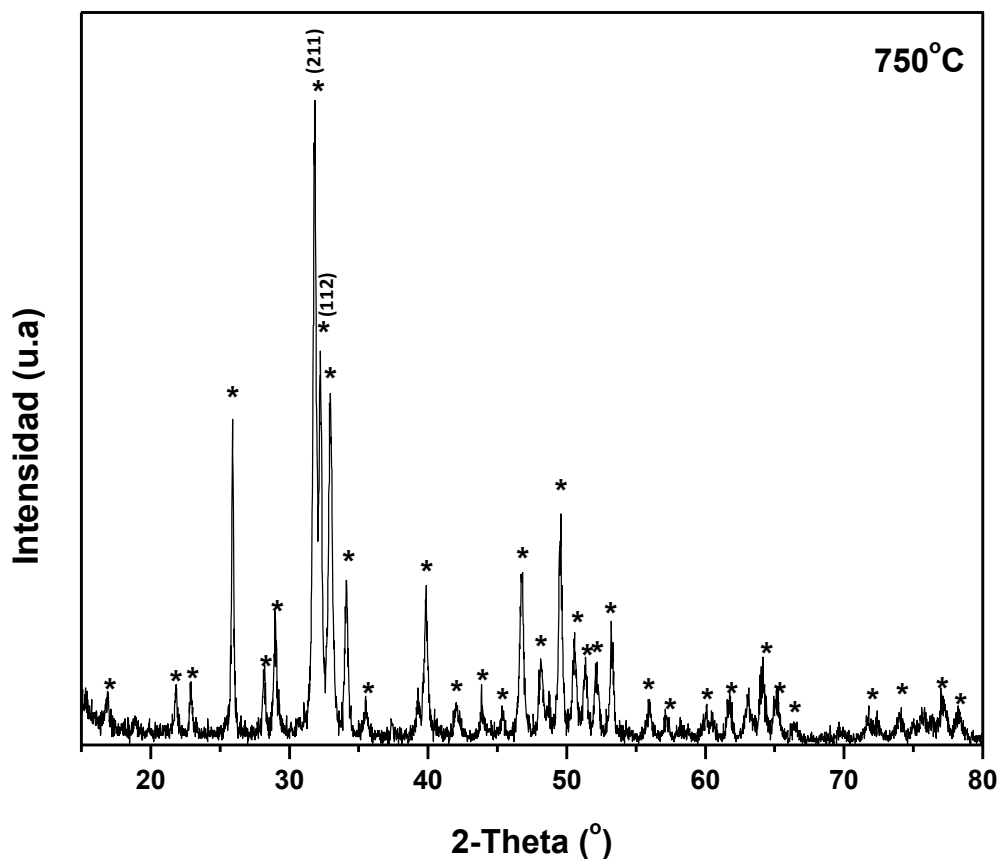


Figura 4 Patrón de Difracción de Rayos-X del xerogel seco obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 750°C.

4.1.3. Espectroscopia Infrarroja de Transformadas de Fourier (FT-IR)

La Figura 5, 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 350°C. Las bandas observadas alrededor de 3572 cm^{-1} y 634 cm^{-1} corresponden respectivamente a los iones OH. Las bandas a 1037 cm^{-1} y 962 cm^{-1} están asociadas con los enlaces P-O; las bandas a 602 cm^{-1} y 567 cm^{-1} son causadas también por vibraciones del grupo P-O. La clara presencia de las dos bandas a 602 cm^{-1} y 567 cm^{-1} junto con la banda que aparece a 634 cm^{-1} es una evidencia de la presencia de hidroxiapatita en el material.

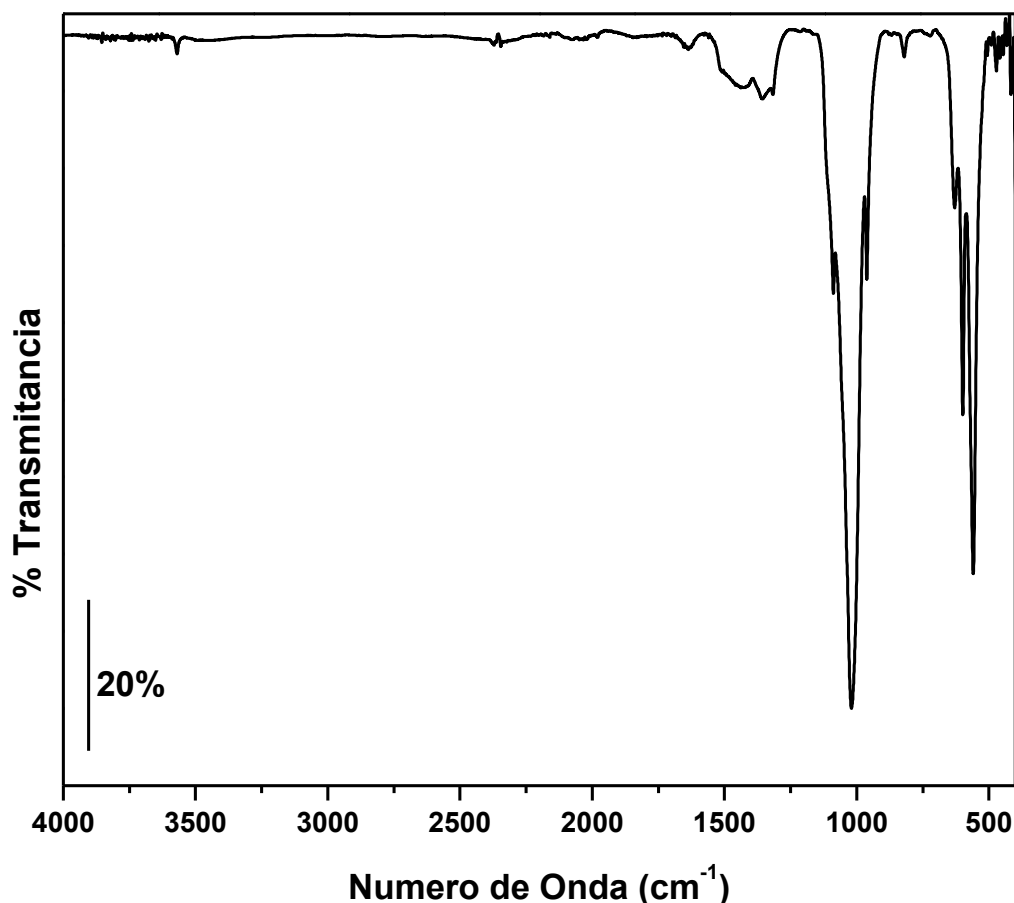


Figura 5. Espectro FT-IR para el xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C.

La Figura 6, 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 750°C, en donde se define mucho mejor el espectro de la hidroxiapatita, en relación con lo mostrado en la Figura 4. De igual forma, las bandas observadas alrededor de 3572 cm⁻¹ y 634 cm⁻¹ corresponden respectivamente a los iones OH. Las bandas a 1037 cm⁻¹ y 962 cm⁻¹ están asociadas con los enlaces P-O, las bandas a 602 cm⁻¹ y 567 cm⁻¹ son causadas también por vibraciones del grupo P-O. La clara presencia de las dos bandas a 602 cm⁻¹ y 567 cm⁻¹ junto con la banda que aparece a 634 cm⁻¹ corresponden a la huella digital de la hidroxiapatita [2, 11-13].

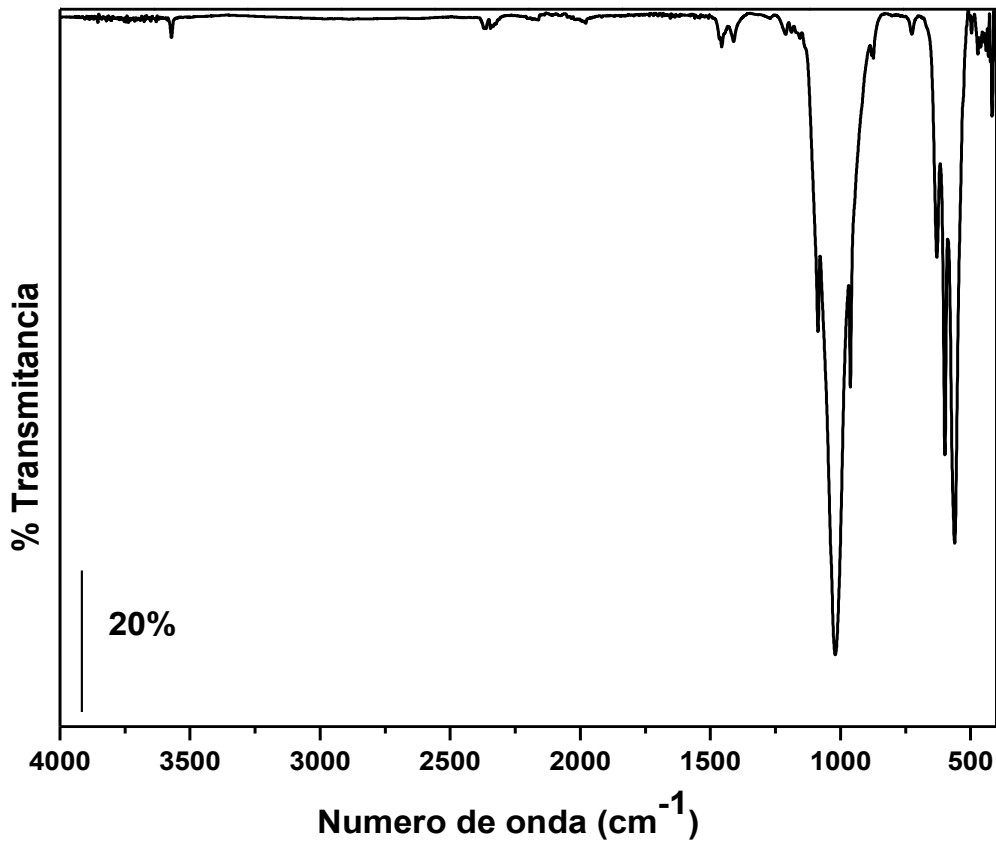


Figura 6. Espectro FT-IR para el xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 750°C.

4.1.4. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) - Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS)

La Figurar 7, muestra la micrografía de microscopio electrónico de barrido 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. Se aprecia que la hidroxiapatita se presenta en forma de gránulos semialargados, con una fuerte tendencia a aglomerarse. Sin embargo, a pesar de su aglomeración, se observa una gran cantidad de poros en el material, producto quizás, de la baja temperatura de procesamiento. Esta característica puede influir significativamente en la eficiencia de sus propiedades bioactivas, ya que los fluidos pueden penetrar a todo el material, dando lugar a una mayor área de contacto entre ambas fases (sólida y líquida).

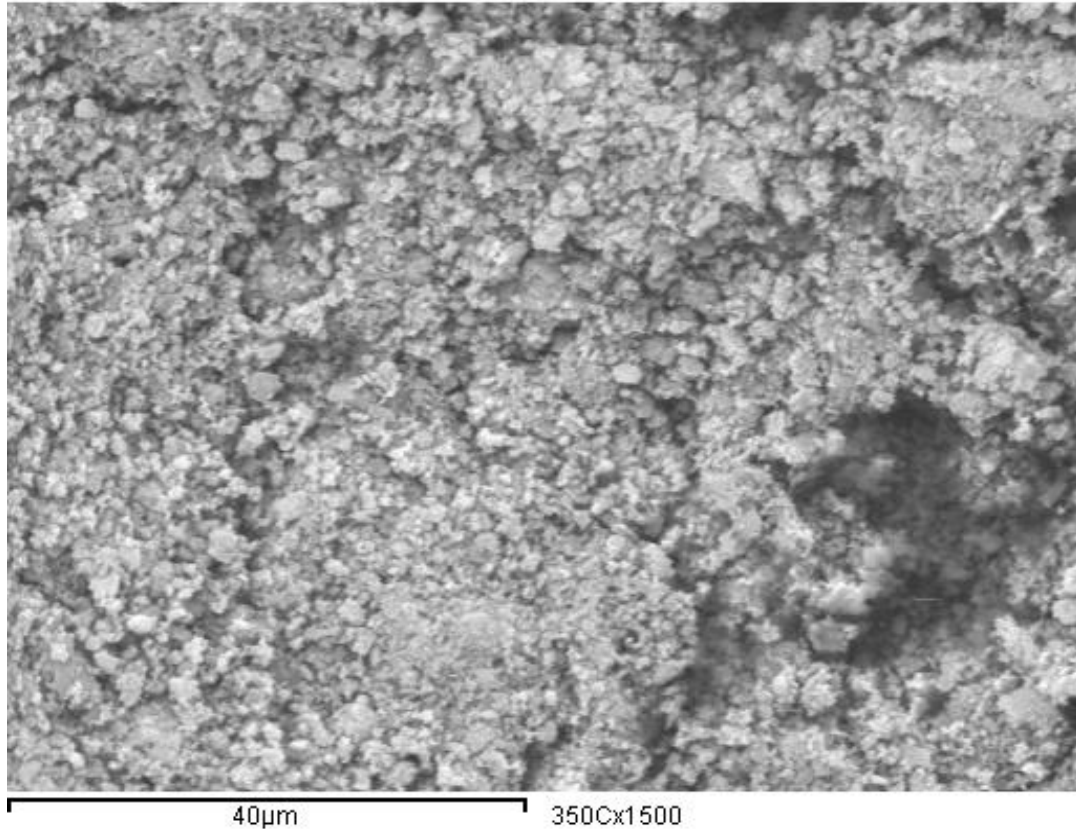


Figura 7. Micrografía de microscopio electrónico de barrido para el xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C.

La Figura 8 muestra el espectro de dispersión de energía, obtenido con microscopio electrónico de barrido 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. En este espectro se aprecian los elementos característicos de la estructura de la hidroxiapatita, (Ca, P, O), conjugados de tal forma que representan exclusivamente la fase de hidroxiapatita estequiométrica.

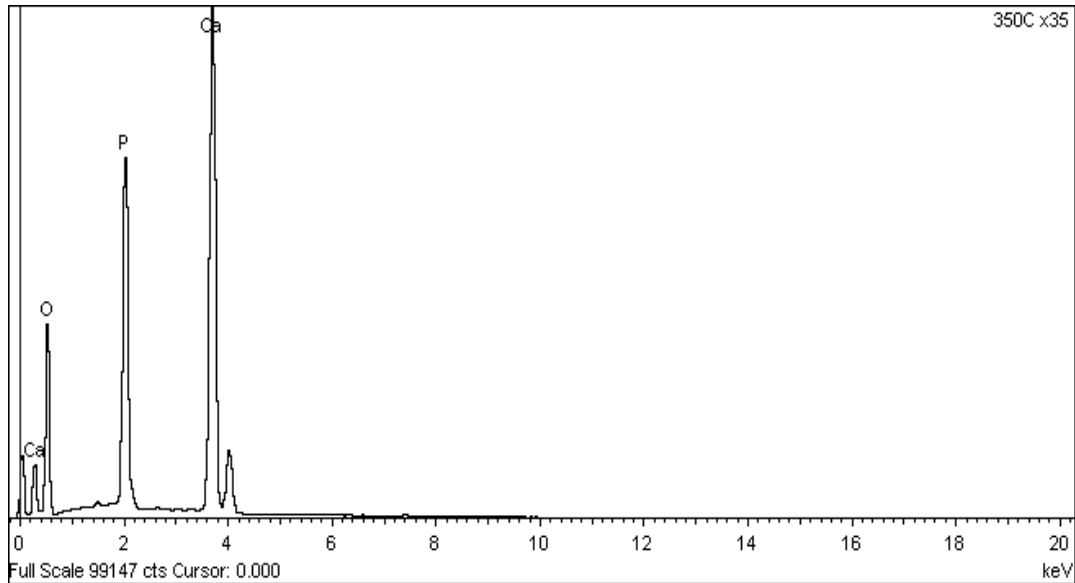


Figura 8. Espectroscopia de dispersión de energía, obtenida con microscopio electrónico de barrido para el xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C.

La Figura 9, muestra la micrografía de microscopio electrónico de barrido para el xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 750°C. Se aprecia que la hidroxiapatita se presenta de nuevo en forma de gránulos semiesféricos, con una mayor tendencia a aglomerarse en relación con el material tratado a 350°C. Sin embargo, este último material se aglomera de una forma más compacta, dando lugar a una fase de hidroxiapatita más densa, y por consiguiente con menos posibilidad de formar regiones porosas, producto quizás, de la alta temperatura de procesamiento. Esta característica posiblemente influirá negativamente en la eficiencia de sus propiedades bioactivas, ya que los fluidos no podrán penetrar a todo el material, generando con ello menores posibilidades de contacto entre ambas fases (sólida y líquida).

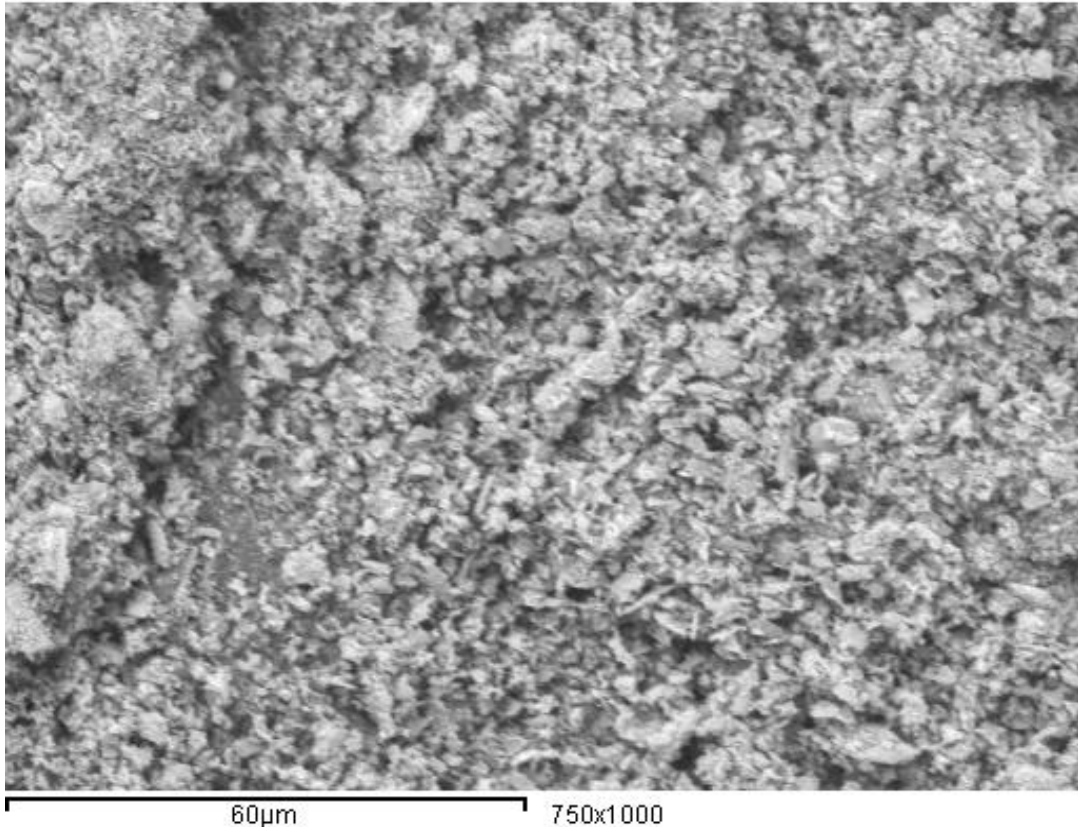


Figura 9. Micrografía de microscopio electrónico de barrido para el xerogel formulado para producir hidroxapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 750°C.

La Figura 10, muestra el espectro de dispersión de energía para el xerogel formulado para producir hidroxapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 750°C. De igual forma que el espectro obtenido a 350°C, se aprecian los elementos característicos de la estructura de la hidroxapatita, (Ca, P, O), conjugados de tal forma que representan exclusivamente la fase de hidroxapatita estequiométrica. Lo anterior es un indicativo de que a la temperatura de 350°C, ya se había producido el material de hidroxapatita; sin embargo con el tratamiento térmico a 750°C, no experimenta ningún cambio de fase, solamente aumenta su cristalinidad como se constató en los análisis de difracción de rayos-X.

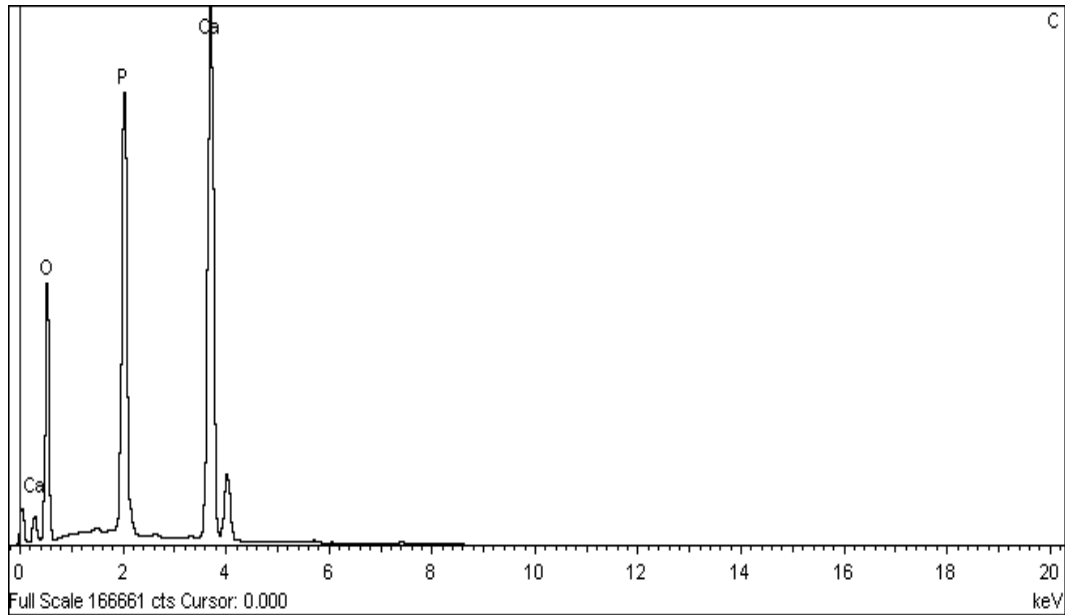


Figura 10. Espectroscopia de dispersión de energía, obtenida con microscopio electrónico de barrido para el xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 750°C.

4.1.5. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

La Figura 11, 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 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.

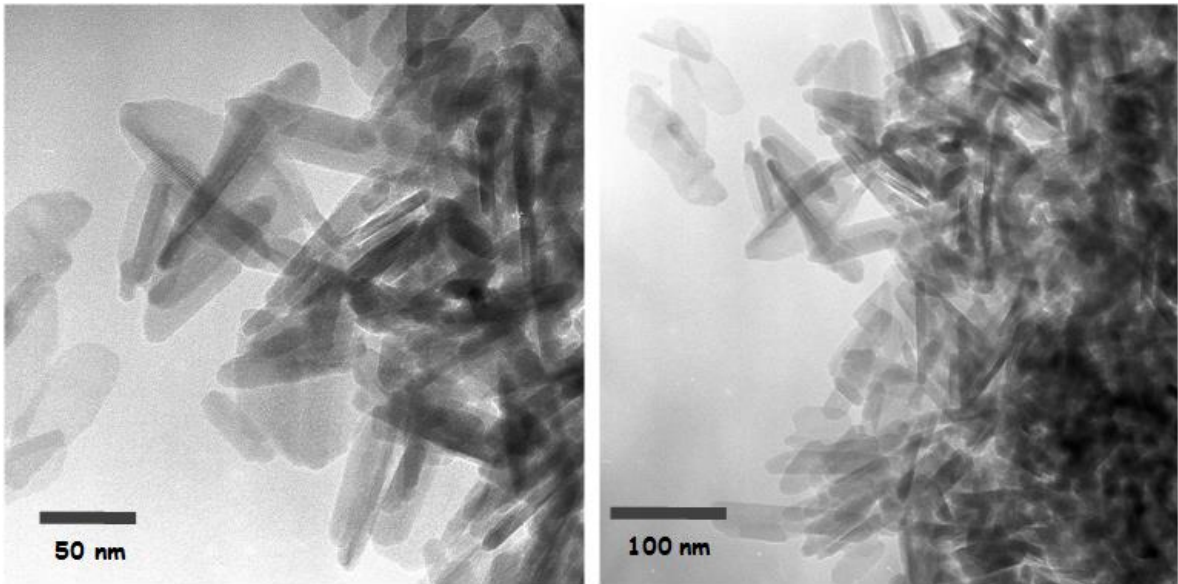


Figura 11. Imagen en MET del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C.

La Figura 12, 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 750°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.

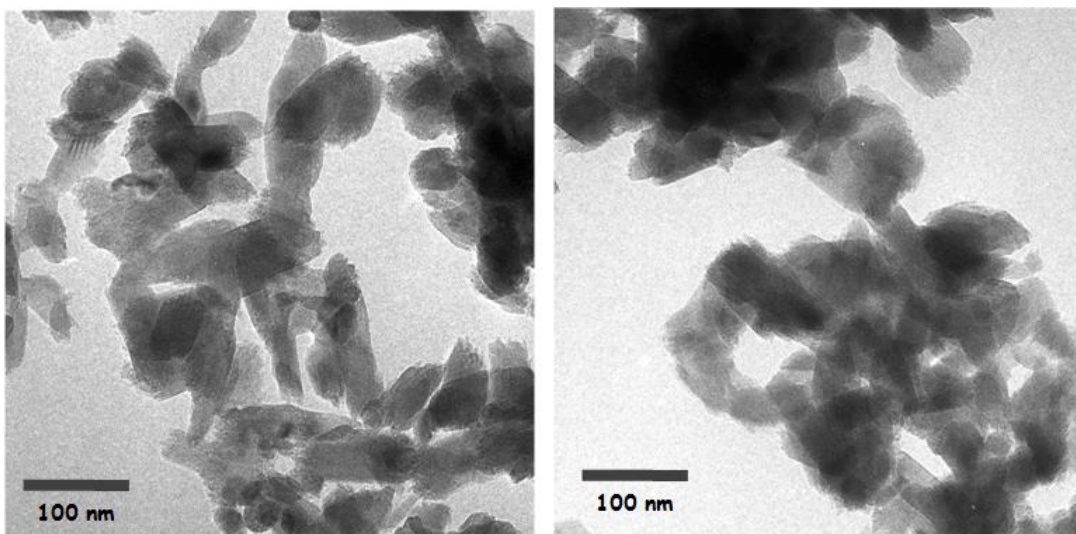


Figura 12. Imagen en MET del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente a 750°C.

4.1.6. Análisis de Bioactividad de los polvos de hidroxiapatita, preparados a 350°C y 750°C.

La Figura 13 muestra el Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca y P, al interactuar con los polvos de hidroxiapatita preparados a 350°C, inmersos en el fluido fisiológico simulado (SBF). Por lo que corresponde al comportamiento del pH, se puede apreciar que para las primeras dos semanas se observó un ligero aumento en esta propiedad, llegando prácticamente a estabilizarse a partir de la tercera semana, regresando a su valor original, es decir al valor típico del plasma sanguíneo. Por lo que corresponde al comportamiento de la concentración de los iones Ca, se puede apreciar un aumento significativo a partir de los primeros días de reacción con el estímulo del SBF, estabilizándose a partir de la tercera semana. Contrario a esto, el comportamiento de la concentración del ion fósforo se presenta como una rápida disminución a partir de su valor original desde los primeros días de reacción, llegando prácticamente a consumirse todo a partir de la primera semana.

La Figura 14 muestra una micrografía de microscopio electrónico de barrido para los polvos de hidroxiapatita, preparados a 350°C, inmersos en la solución fisiológica simulada (SBF) durante 4 semanas. Se puede apreciar una fuerte acción bioactiva, producto de la interacción de los polvos de hidroxiapatita con la solución fisiológica, la capa de apatita neoformada produjo una unión directa entre la mayoría de los polvos de hidroxiapatita originales, mismos que se comportaron de forma similar a los cristales de hidroxiapatita de los sistemas biológicos, asegurando con ella una unión directa entre estos materiales sintéticos y los tejidos vivos, una vez que sean incorporados en un organismo, para la restauración de algún tejido óseo dañado. La morfología típica de los sistemas altamente bioactivos, se caracteriza por la formación de agregados, compuestos por gránulos semiesféricos, los cuales crecen unos sobre otros de manera desordenada, dando lugar a intensas ramificaciones de este material neoformado, logrando con ello la conveniente unión de los materiales sintéticos con los materiales biológicos, descrita anteriormente.

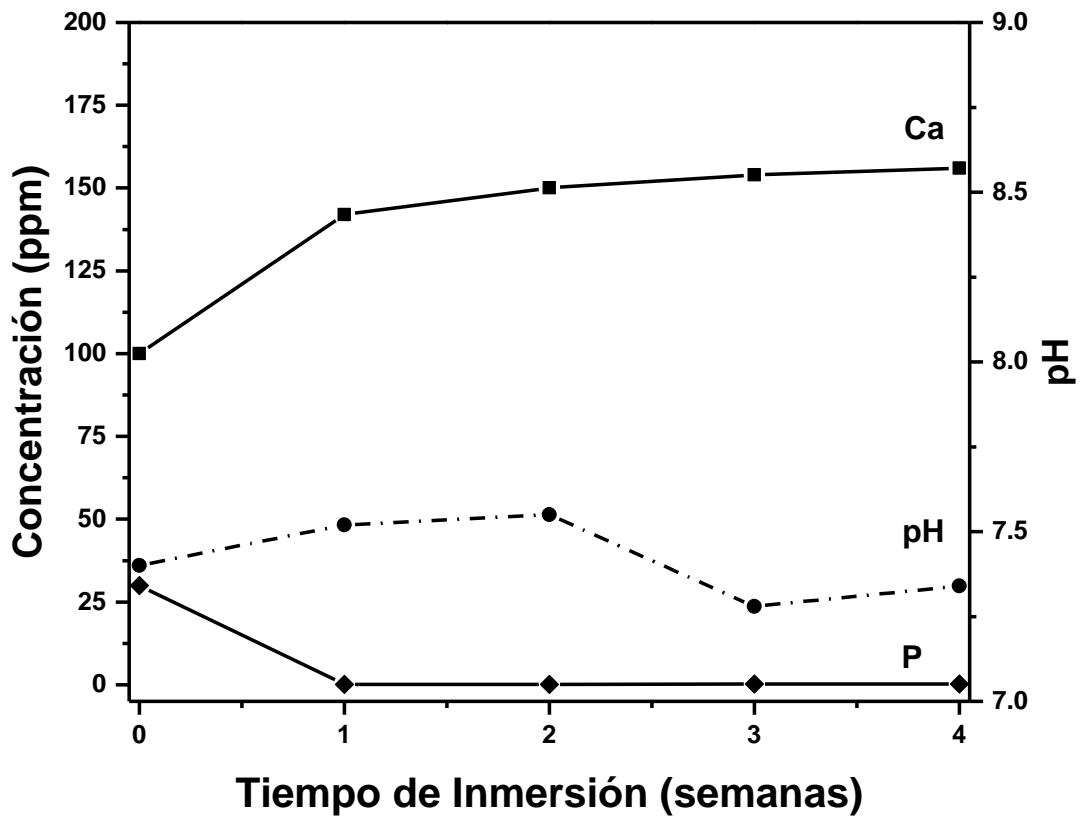


Figura 13. Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca y P, al interactuar con los polvos de hidroxiapatita, preparados a 350°C, inmersos en la solución fisiológica simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas.

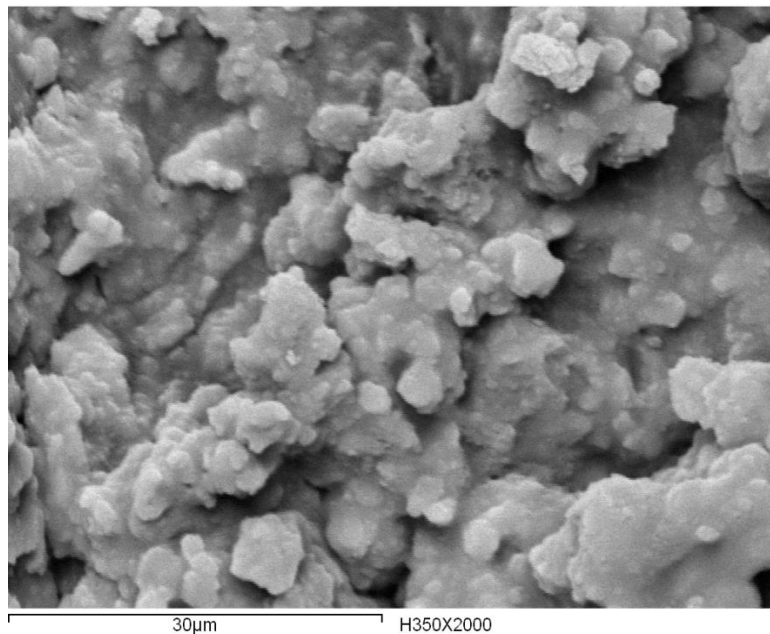


Figura 14. Micrografía de microscopio electrónico de barrido para los polvos de hidroxiapatita, preparados a 350°C, inmersos en la solución fisiológica simulada (SBF) durante 4 semanas.

La Figura 15 muestra el Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca y P, al interactuar con los polvos de hidroxiapatita preparados a 750°C, inmersos en el fluido fisiológico simulado (SBF). Por lo que corresponde al comportamiento del pH, se muestra que para los primeros días de la primera semana un aumento en esta propiedad, bajando gradualmente hasta llegar a su valor original a partir de la cuarta semana. Por lo que corresponde al comportamiento de la concentración de los iones Ca, se observa un mínimo aumento, estabilizándose a partir de los segunda semana de reacción con el estímulo del SBF; contrastando con el comportamiento de este ion en el material preparado a 350°C, donde se observó una mayor y gradual disolución a los largo de mismo período de tiempo. De igual forma que el comportamiento de la concentración del ion fósforo, en el material preparado a baja temperatura, también se presentó una rápida disminución a partir de su valor original desde los primeros días de reacción, llegando prácticamente a consumirse todo a partir de la primera semana.

La Figura 16 muestra una micrografía de microscopios electrónicos de barrido para los polvos de hidroxiapatita preparados a 750°C, inmersos en la solución fisiológica simulada (SBF) durante 4 semanas. En contraste con la imagen presentada en la Figura 13, donde se aprecia un comportamiento fuertemente bioactivo para la hidroxiapatita producida a 350°C; la Figura 15 muestra un comportamiento diferente para el mismo material pero producido a 750°C. Esta imagen revela un comportamiento bioactivo de menor intensidad, caracterizado por la formación de una capa de apatita neoformada con características diferentes a la primera. Su crecimiento indica que se encuentra formada por una aglomeración de partículas de formas irregulares, dando lugar a crecimientos dendríticos, permitiendo inclusive la formación de resquicios o huecos prácticamente libres de este material biológico [2, 13-15].

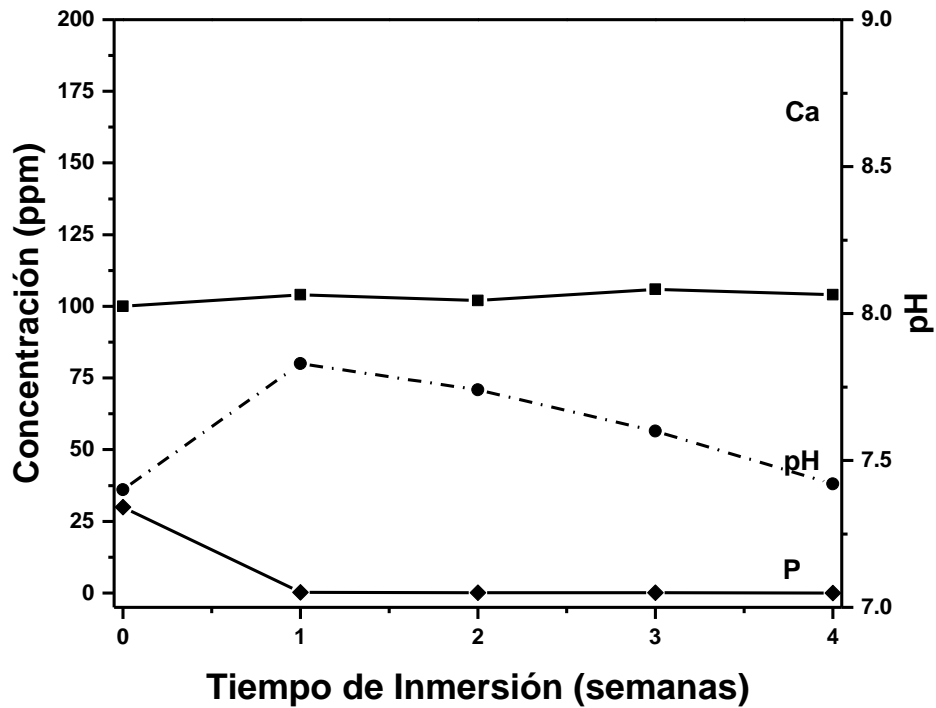


Figura 15. Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca y P, al interactuar con los polvos de hidroxiapatita preparados a 750°C, inmersos en la solución fisiológica simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas.

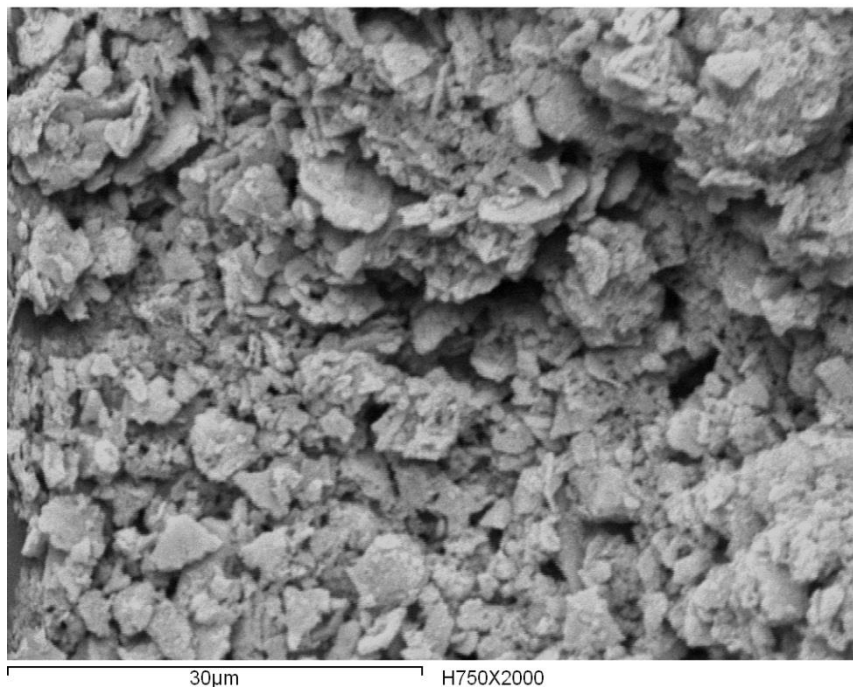


Figura 16. Micrografía de microscopio electrónico de barrido para los polvos de hidroxiapatita preparados a 750°C, inmersos en la solución fisiológica simulada (SBF) durante 4 semanas.

4.2. Síntesis y Caracterización de los Biocompósitos con 50% Hidroxiapatita/50% β -Wollastonita

4.2.1 Espectroscopia Infrarroja de Transformadas de Fourier (FT-IR)

Las Figuras 17 y 18, muestran los espectros FT-IR de los polvos de los biocompósitos con 50% hidroxiapatita/50% β -wollastonita, preparados mediante tratamiento térmicos hasta 350°C y 750°C. En ambas figuras se puede apreciar prácticamente traslapado el espectro de la wollastonita sobre la hidroxiapatita. Algunas de las bandas características de la fase de hidroxiapatita, mostradas en las Figuras 4 y 5 se tornaron más amplias, sobre todo las de la región comprendida entre 1500 y 900 cm^{-1} , donde se presentaban las vibraciones de los grupos Si-O. Asimismo, a 750 cm^{-1} aparecen otro tipo de vibraciones fundamentales de este mismo grupo. Esta observación nos asegura que en ambos casos, las fases de hidroxiapatita y wollastonita permanecieron como entidades independientes; es decir no reaccionaron entre sí en la formulación de los biocompósitos. Sin embargo, más adelante se corroborará que la conjugación de ambas fases, provocará un efecto sinérgico sobre las propiedades bioactivas y mecánicas en estos biomateriales.

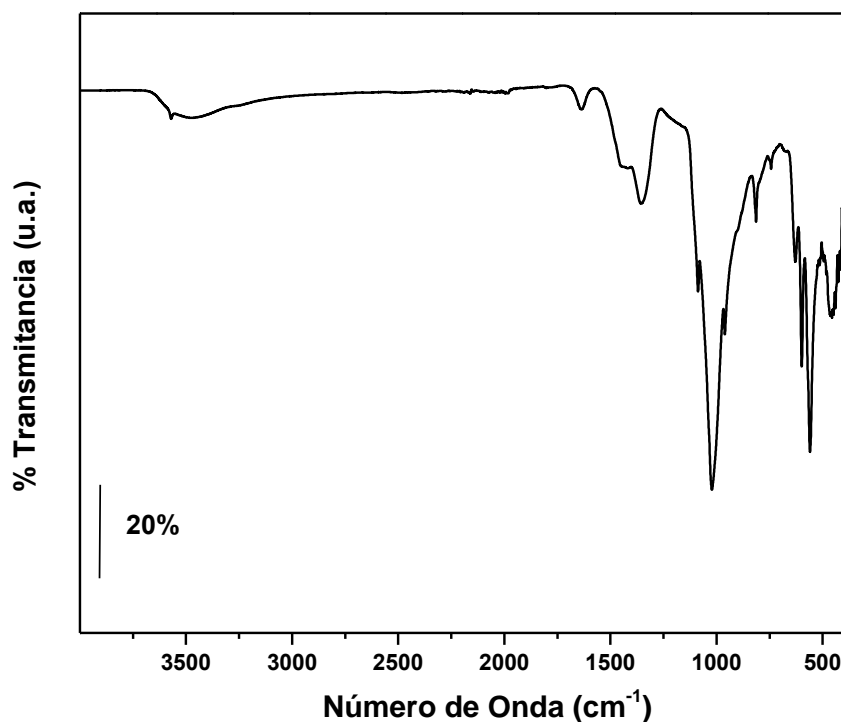


Figura 17. Espectro FT-IR para el biocompósito con 50% hidroxiapatita/50% β -wollastonita, preparado mediante un tratamiento térmico hasta 350°C.

4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Las Figuras 19 y 20 muestran las micrográficas de microscopio electrónico de barrido para los polvos de los biocompuestos con 50% hidroxiapatita/50% β -wollastonita, preparados mediante tratamiento térmicos hasta 350°C y 750°C respectivamente. En ambas figuras se observa la formación de la fase de hidroxiapatita sobre las fibras de wollastonita. Asimismo, se puede apreciar la forma acicular de la fase de wollastonita y los granulos aglomerados de forma y estructura muy similar a los descritos cuando se produjo hidroxiapatita como fase única. Lo que demuestra que al producirse este mismo material "in situ" con la wollastonita, esta última no interviene en la reacción y tampoco altera las etapas de cristalización de la hidroxiapatita producida sobre ella. Sin embargo, la gran ventaja de este método de producción de estos biocompuestos, radica en que a diferencia de las técnicas convencionales de mezclado simple, mediante la técnica propuesta en este trabajo de investigación, se obtiene una interacción más directa entre ambas fase minerales, lo cual dará lugar a propiedades mecánicas y bioactivas más eficientes.

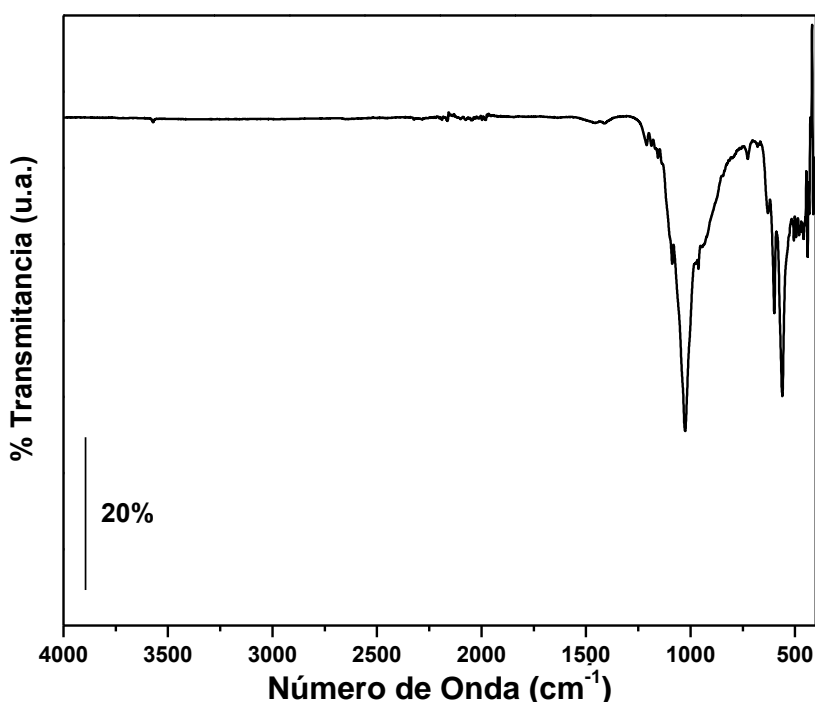


Figura 18. Espectro FT-IR para el biocompuesto con 50% hidroxiapatita/50% β -wollastonita, preparado mediante un tratamiento térmico hasta 750°C.

4.2.3. Análisis de Bioactividad de los polvos de los biocompósito con 50% hidroxiapatita/50% β -wollastonita, preparados a 350°C y 750°C.

Las Figuras 21 y 22 muestran el Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca, P y Si, al interactuar con los polvos de los biocompósitos con 50% hidroxiapatita/50% β -wollastonita, preparados mediante tratamiento térmico hasta 350°C y 750°C., inmersos en el fluido fisiológico simulado (SBF). Por lo que corresponde al pH, se puede apreciar un aumento considerable con relación a los reportados en las Figuras 12 y 14, donde solo interactuó la fase de hidroxiapatita. Este aumento de pH se debe a la presencia de wollastonita en los materiales, reflejando una mayor velocidad de disolución de la misma, hacia el fluido fisiológico. Este comportamiento indica que la wollastonita reacciona más rápido que la hidroxiapatita en el medio, lo anterior se debe a que la wollastonita libera una mayor cantidad de iones Ca en relación con los iones Si, esta desproporción hace que los grupos Si-O atraigan a los protones del medio, dando lugar a la formación de grupos silanol (Si-OH) sobre la superficie de las fibras de wollastonita. Se ha reconocido que la formación de este compuesto cataliza la formación de la capa de apatita neoformada, dando lugar a velocidades de formación superiores a las alcanzadas con la fase de hidroxiapatita. Por lo que corresponde al comportamiento de los iones Ca, se aprecia también un aumento de este ion en la solución, siendo más drástico en el material preparado a 350°C. Lo anterior se puede explicar, retomando el comportamiento de disolución incongruente explicado para los iones Ca y Si en la wollastonita, esto aunado con su mayor capacidad de disolución de Ca, comparada con la de la hidroxiapatita, se refleja en concentraciones mayores de este ion en la solución fisiológica. El comportamiento del ion P, es muy semejante al encontrado en las pruebas con hidroxiapatita, donde de igual forma desde los primeros días desaparece de la solución y se deposita en la superficie de los materiales. La aparición de iones Si en los gráficos de estas figuras, se debe a la incorporación de la fase de wollastonita en los biocompósitos, misma que al disolverse hace que estos aparezcan en el medio fisiológico. Sin embargo, en ambos casos se puede apreciar que la concentración de estos iones, prácticamente se estabiliza a partir de la tercer semana, debido a la oclusión de la superficie de los materiales con la aparición de la capa de apatita neoformada [2].

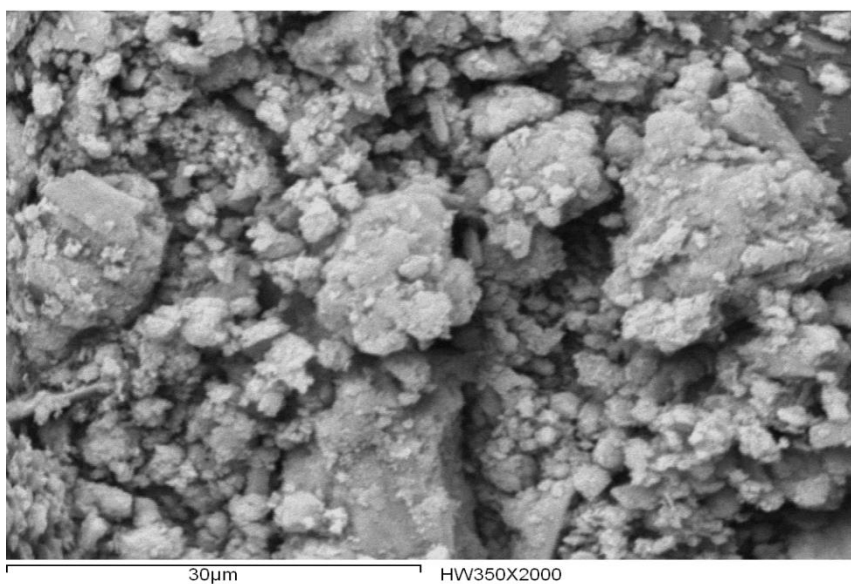


Figura 19. Micrografía de microscopio electrónico de barrido para los polvos del biocompósito con 50% hidroxiapatita/50% β -wollastonita, preparado mediante un tratamiento térmico hasta 350°C.

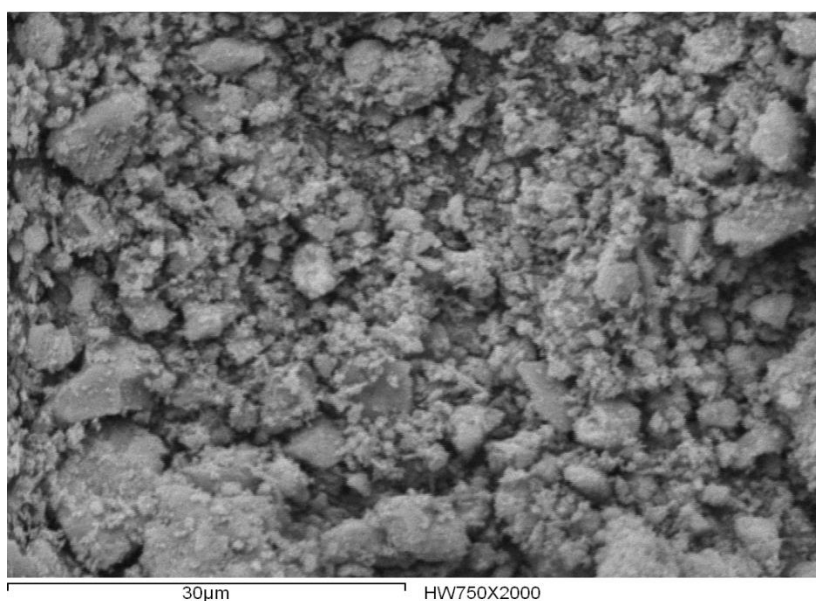


Figura 20. Micrografía de microscopio electrónico de barrido para los polvos del biocompósito con 50% hidroxiapatita/50% β -wollastonita, preparado mediante un tratamiento térmico hasta 750°C

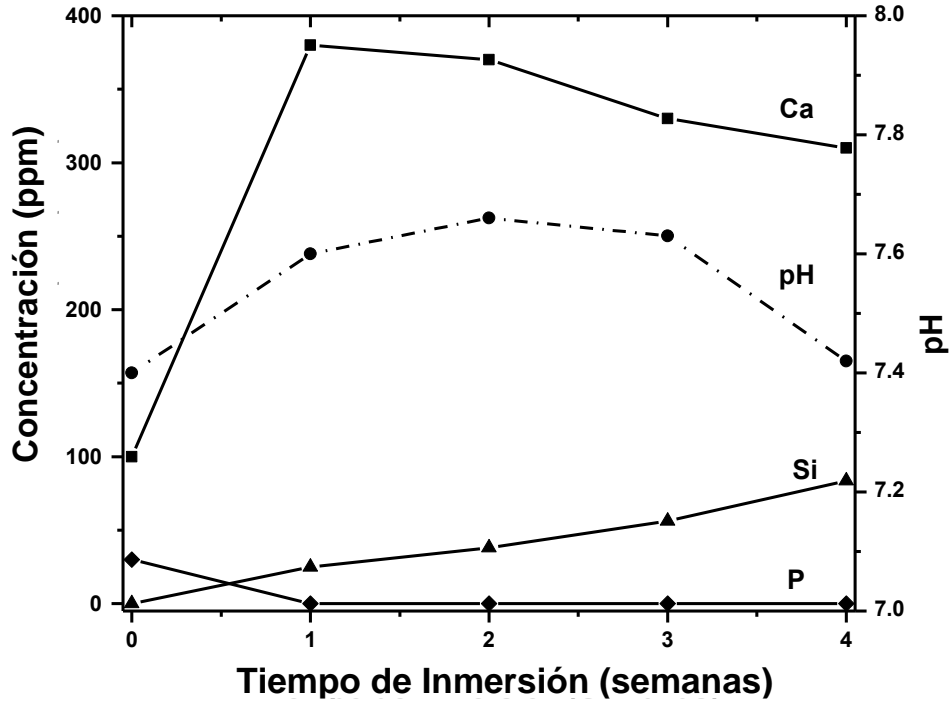


Figura 21 Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca, P y Si, al interactuar con los polvos de bicompuestos de Hidroxiapatita-Wollastonita, preparados a 350°C, inmersos en la solución fisiológica simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas.

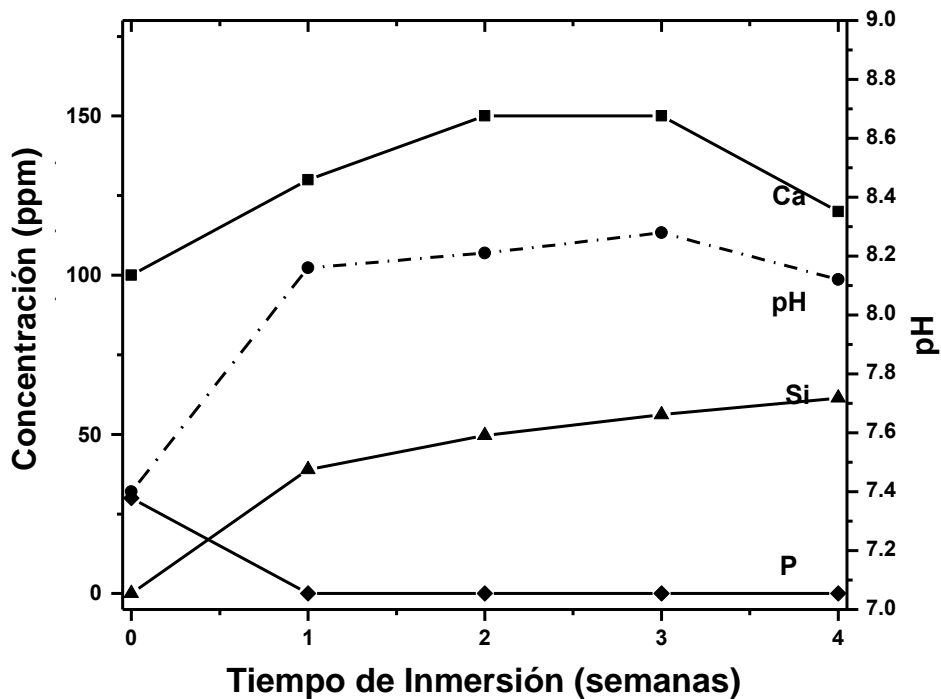


Figura 22 Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca, P y Si, al interactuar con los polvos de bicompuestos de Hidroxiapatita-Wollastonita, preparados a 750°C, inmersos en la solución fisiológica simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

5.1.1 Síntesis y Caracterización de polvos de Hidroxiapatita con diferentes grados de cristalinidad

En este trabajo se sintetizaron polvos de hidroxiapatita estequiométrica mediante una técnica sol-gel alternativa, utilizando reactivos económicos y accesibles, así como etapas sencillas de procesamiento, utilizando además diferentes niveles de tratamientos térmicos. Los materiales tratados a 350°C, dieron lugar a una fase de hidroxiapatita en sus primeras etapas de cristalización, contrastada con la fase de este mismo biomaterial perfectamente cristalizado, al ser tratado a 750°C. Esto demuestra que al modular el efecto de la temperatura, se puede controlar la cristalinidad de los productos, propiedad fundamental para el desarrollo eficiente de las propiedades bioactivas en los biocerámicos, a mayor cristalinidad menor bioactividad y viceversa. Otra forma de controlar la cristalinidad de los productos es realizando mezclas con diferentes proporciones de las fases más cristalinas con las menos cristalinas.

5.1.2. Síntesis y Caracterización de polvos de Biocompósitos con 50% Hidroxiapatita/50% β -Wollastonita con diferentes grados de cristalinidad

Al incorporar la fase de wollastonita en el proceso de síntesis de hidroxiapatita, con diferentes niveles de tratamiento térmico, se produjeron polvos de materiales cerámicos compuestos, perfectamente homogéneos y con la misma consistencia granular, presentada por las fases individuales de hidroxiapatita. Mediante esta técnica se produjo hidroxiapatita *in situ* con la fase β -wollastonita natural, dando lugar a la formación de cristales granulares de hidroxiapatita sobre las fibras de wollastonita. En todas las etapas del procesamiento, la wollastonita se mantuvo inerte, funcionando solo como un sustrato para la formación de hidroxiapatita; sin embargo, su presencia favorecerá tanto las propiedades mecánicas como bioactivas de los productos finales. De igual forma, aunque la única fase que presenta diferencias en cristalinidad es la hidroxiapatita, en la síntesis de biocompósitos se podrá controlar la cristalinidad de los productos, modulando la tempera de síntesis o haciendo mezclas de los mismos.

5.1.3. Propiedades Bioactivas de los polvos de Biocompósitos con 50% Hidroxiapatita/50% β -Wollastonita con diferentes grados de cristalinidad

Al sumergir a estos materiales por espacio de varias semanas en una solución fisiológica simulada, se encontraron varias respuestas. Primeramente la fase de hidroxiapatita producida a baja temperatura (350°C), resultó ser más soluble que la misma fase de hidroxiapatita producida a 750°C. Esto comprueba que las fases menos cristalinas son más solubles que las fases más cristalizadas. Asimismo, la fase menos cristalina produjo capas de apatita neoformada más gruesas y más estratificadas, lo cual constata la alta bioactividad de las fases menos cristalinas en contraste con las más cristalizadas. Por otro lado, queda de manifiesto que el mecanismo de producción de esta nueva capa de apatita, es producto de la disolución parcial de los materiales y la precipitación de algunos de los componentes del baño fisiológico.

Con la presencia de wollastonita en los biocompósitos, el comportamiento explicado anteriormente se magnificó, dando lugar a mayores velocidades de disolución de los componentes de los biocompósitos y crecimientos más rápidos de las capas neoformadas. Lo anterior pone de manifiesto que variando la proporción de wollastonita y la cristalinidad de la hidroxiapatita en los materiales, puede dar lugar a un control de las propiedades bioactivas de estos biomateriales.

5.2. Recomendaciones

Los polvos de hidroxiapatita y de biocompuestos de hidroxiapatita/ β -wollastonita producidos en este trabajo, pueden sinterizarse para producir materiales densos y evaluar sus propiedades mecánicas. Asimismo, debe evaluarse la bioactividad de estos materiales sinterizados y compararse con el comportamiento presentado por los polvos producidos en este trabajo de investigación.

Por otro lado, los polvos pueden ser depositados en películas de biopolímeros naturales biodegradables como el quitosano, dando lugar andamios de este biopolímeros, soportando partículas de hidroxiapatita-wollastonita, mismos que se biodegradarán en el transcurso de la reparación del tejido óseo.

Se recomienda realizar pruebas de biocompatibilidad, tales como el desarrollo de cultivos celulares sobre estos materiales, para demostrar el carácter inocuo de estos materiales en el organismo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. R. Petit, "The Use of Hydroxyapatite in Orthopaedic Surgery: A Ten-Year Review," *Eur. J. Orthop. Surg. Traumatol.*, 9 71-74 (1999).
2. M.A. Encinas. Síntesis y caracterización de Compósitos de Hidroxiapatita-Wollastonita, Preparados Mediante la Técnica Sol-Gel, Tesis Doctoral Universidad de Sonora, 2009.
3. M.A. Encinas, S. Aguayo, F.F. Castellón. Biomateriales Cerámicos: Una alternativa práctica en lesiones del tejido óseo, *Epistemus* 2:5-9 (2007).
4. 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).
5. M. Beño, M. Hurbánková, *et al.* Toxicity of Wollastonite as compared to amosite asbestos after combined inhalation with cigarette smokes by rats, *Biologia*, Bratislava Vol. 60 17:69-72 (2005).
6. J. E. Kogel, N. C. Trivedi, J. M. Barker, S. T. Krukowsk (Eds.). *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses* 7th Edition. Society of Mining Metallurgy and Exploration, (2006).
7. C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-gel Science -The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. New York, Academic Press, 1990.
8. T. Kokubo, H.Takadama. How useful is SBF in Predicting in Vivo bone bioactivity? *Biomaterials* 27 (2006), 2097-2915.
9. NYCO Minerals Inc. Premium Quality Wollastonite NYAD M325. NYCO. IN-299-04-01 Booklet, NYCO Minerals Inc., Willsboro, NY, 2001.
10. A.Jillavenkatesa and R.A. Condrate, "Sol-Gel Processing of Hydroxyapatite," *Journal of Materials Science*, 33 4111-4119 (1998).

11. 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).
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. A. 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).