



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA.

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA

**ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y
TÉRMICO DIFERENCIAL PARA LA SÍNTESIS
DE BIOCERÁMICOS COMPUESTOS DE
FOSFATOS Y SILICATOS DE CALCIO,
MEDIANTE DIFERENTES TÉCNICAS
SOL-GEL**

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta

Brenda Irasema Murrieta Durazo

Hermosillo, Sonora

Junio de 201:

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

ÍNDICE DE CONTENIDO

Pág.

INDICE DE FIGURAS.....	iii
INDICE DE TABLA.....	vi
DEDICATORIA.....	vii
AGRADECIMIENTOS.....	viii
RESUMEN.....	ix
I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1 Justificación.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo General.....	3
1.2.2 Objetivos Particulares.....	3
II. ANTECEDENTES.....	4
2.1 Biomateriales.....	4
2.1.1 Clasificación de los biomateriales.....	4
2.2 Hidroxiapatita.....	8
2.3 Wollastonita.....	9
2.4 Proceso Sol-Gel.....	11
2.4.1 Preparación del Sol.....	11
2.4.2 Gelificación.....	11
2.4.3 Envejecimiento.....	12
2.4.4 Secado y Tratamiento Térmico.....	12
2.5 Análisis Térmico.....	12

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	16
3.1 Síntesis de Hidroxiapatita.....	16
3.2 Técnicas de Análisis.....	19
3.2.1 Análisis Térmico (ATG/ATD).....	19
3.2.2 Difracción Rayos-X (DRX).....	19
3.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	20
3.2.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	20
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1 Producción de Hidroxiapatita con Acetato de Calcio y Trietil Fosfato de Calcio en Medio Alcohólico.....	21
4.1.1 Difracción de rayos-X.....	22
4.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	26
4.2 Producción de Hidroxiapatita con Acetato de Calcio y Trietil Fosfato de Calcio en Medio Acuoso.....	28
4.3 Producción de Hidroxiapatita con Nitrato de Calcio y Fosfato de Amonio en Medio Acuoso.....	34
4.4 Conversión de β -wollastonita en α -wollastonita.....	39
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	42
5.1 Conclusiones.....	42
5.2 Recomendaciones.....	43
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

INDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.	Estructura de la hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	8
Figura 2.	Micrografía de microscopio electrónico de barrido de la wollastonita CaSiO_3 , mostrando su forma acicular característica.	10
Figura 3.	Esquema de un diseño de termobalanza: A) brazo; B) copa y soporte de muestra; C) contador de peso; D) lámpara y fotodiodos; E) bobina; F) imán; G) control del amplificador; H) calculador de tara; I) amplificador; J) registro.....	15
Figura 4.	Analizador Simultaneo DSC-TGA.....	19
Figura 5.	Gráficos de DTA/TGA para las muestras: (¾) Gel seco de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol y (----) Wollastonita natural, tratados térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 1000°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.....	22
Figura 6.	Patrones de difracción de rayos-X: (a) gel seco producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, y (b) Wollastonita natural. (■) Acetato de calcio, (+) Wollastonita.....	23
Figura 7.	Patrones de difracción de rayos-X del gel seco producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, tratado térmicamente hasta: (a) 500°C y (b) 1000°C. (c) Carbonato de calcio, (o) Óxido de calcio, (*) Hidroxiapatita.....	24
Figura 8.	Patrones de difracción de rayos-X del gel seco producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, con 20% wt de wollastonita, tratado térmicamente hasta 1000°C. (*) Hidroxiapatita, (o) Óxido de calcio, (+) Wollastonita.....	25
Figura 9.	Patrones de difracción de rayos-X del gel seco producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl 0.01M y agua deionizada. (*) Hidroxiapatita, (c) Hidroxiapatita carbonatada.....	26

- Figura 10. Imágenes de SEM del gel producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl 0.01M y agua deionizada.....27
- Figura 11. Imágenes de SEM del gel producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, con 20% wt de wollastonita, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl 0.01M y agua deionizada.....27
- Figura 12. Curvas ATD/ATG para el xerogel seco producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato en agua, tratando térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 1000°C a una velocidad de 10°C/min.....29
- Figura 13. Curvas ATG para los xerogeles secos producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato en: (a) 100% V/V agua; (b) 80% V/V agua–20% V/V alcohol; (c) 50% V/V agua–50% V/V alcohol; (d) 20% V/V agua–80% V/V alcohol; y (e) 100% V/V alcohol. Tratado térmicamente de temperatura ambiente hasta 1000°C a una velocidad de 10°C/min.....30
- Figura 14. Curvas ATD para los xerogeles secos producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato en: (a) 100% V/V agua; (b) 80% V/V agua–20% V/V alcohol; (c) 50% V/V agua–50% V/V alcohol; (d) 20% V/V agua–80% V/V alcohol; y (e) 100% V/V alcohol Tratado térmicamente de temperatura ambiente hasta 1000°C a una velocidad de 10°C/min.....30
- Figura 15. Patrones de DRX para el xerogel seco de acetato de calcio y trietil fosfato en agua. (a) xerogel seco a 120°C, (b) xerogel seco tratado hasta 1000°C, (c) xerogel seco tratado térmicamente hasta 1000°C y tratado con HCl. (*) Hidroxiapatita, (o) CaO, (•) Acetato de calcio.....32
- Figura 16. Patrones de DRX para el xerogel seco de acetato de calcio y trietil fosfato en alcohol puro. (a) xerogel seco a 120°C, (b) xerogel seco tratado hasta 1000°C, (c) xerogel seco tratado térmicamente hasta

1000°C y tratado con HCl. (*) Hidroxiapatita, (o) CaO, (▪) Acetato de calcio, (c) Hidroxiapatita carbonatada.....32

Figura 17. Imagen MEB del xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil fosfato, inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl.....33

Figura 18. Imagen MEB del xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil fosfato, inmersos en alcohol, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl.....34

Figura 19. 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.....35

Figura 20. 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.....36

Figura 21. Imagen en MEB del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente a 350° C.....37

Figura 22. 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.....38

Figura 23. Imagen en MEB del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C.....38

Figura 24. Curvas DTA/TGA para Wollastonita natural, tratada térmicamente a partir de la temperatura ambiente hasta 1400°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.....40

Figura 25. Difractograma de rayos X para la fase de β wollastonita.....40

Figura 26. Difractograma de rayos X realizado para la wollastonita original tratada térmicamente a 1250°C por un tiempo de 12 horas.....41

INDICE DE TABLAS

Tabla I. Propiedades mecánicas típicas de la hidroxiapatita.....	9
Tabla II. Composición química de la wollastonita NYAD M325, producida por la Minera Roca Rodando S.A. de C.V.	18
Tabla III. Propiedades típicas de la wollastonita NYAD M325, producida por la Minera Roca Rodando S.A. de C.V. (NYCO Minerals Inc., 2001).....	18

DEDICATORIA

Primera y especialmente a Dios a quien amo por encima de todo, por haberme dado la oportunidad de vivir en esta tierra y en esta época y por depositar en mi las herramientas y los talentos necesarios para poder cumplir tanto esta como muchas de mis metas, todo lo que tengo y lo que soy es gracias a Él con quien estoy y estaré en deuda eternamente.

A mi madre Mariana Durazo Bennett a quien amo con todo mi corazón y quien es el mayor tesoro que Dios me dio, por siempre estar ahí para mí incondicionalmente, en todos los momentos de mi vida tanto en los buenos como en los malos, por apoyarme en las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida por motivarme a ser mejor de lo que soy, ella es un ejemplo de fortaleza y siempre me impulsa a luchar y a no rendirme ante los obstáculos de la vida y por haberme moldeado de tal forma que he llegado a este punto en mi vida.

A mi hermana María Fernanda a quien amo mucho, no cambiaría nada en el mundo por el privilegio de tener una hermana, ella es una de las razones que me impulsa a luchar y no solo es mi hermana sino también es mi mejor amiga y mi confidente y unos de los más grandes e invaluables tesoros que Dios me ha regalado.

A mis abuelos Braulia y Trinidad a quienes amo mucho y que aunque ya no están en esta tierra fueron un ejemplo de rectitud, bondad, amabilidad, honradez, prudencia, inteligencia, humildad, amor y muchas otras cualidades que me brindaron las bases de una buena educación durante los primeros años de mi vida y porque ellos influyeron en gran manera en mí para convertirme en la persona que ahora soy.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por haberme permitido vivir y no solo comenzar sino terminar la profesión que tanto amo que es ingeniería química, le estoy sumamente agradecida por lo que soy, como soy y por lo que tengo.

A mi madre por apoyarme siempre y de manera incondicional a lo largo de mis años de preparación sin ella no lo hubiera logrado.

A la Universidad de Sonora quien me brindo una preparación y conocimientos invaluable a lo largo de estos años de preparación y ningún objeto material podrían reemplazar lo que me ha dado.

Al departamento de ingeniería química y metalurgia por tener los recursos adecuados para mi preparación académica.

A mis maestros por el tiempo que han invertido en mi preparación y los conocimientos que me han transmitido a lo largo de estos años, los cuales tienen un valor incalculable.

Y agradezco especialmente al Doctor Martín Antonio Encinas Romero por apoyarme tanto en la preparación de mi tesis y motivarme mediante su ejemplo a ser mejor de lo que soy.

RESUMEN

El tejido óseo 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. Generalmente, la dinámica del hueso es suficiente para reconstruir los defectos comunes, sin embargo, en pérdidas mayores de masa tisular, se hace necesario recurrir al aporte de sustitutos óseos llamados biomateriales, para obtener la reparación. Dentro ellos destacan los biomateriales cerámicos y entre ellos los biocerámicos de fosfatos y silicatos de calcio. La hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), es el componente mineral predominante de los huesos de los 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. Por tal razón se han desarrollado diversas metodologías para su preparación, entre las que destaca el método sol-gel. Sin embargo, este método ofrece como producto una sustancia que potencialmente se convertirá en hidroxiapatita, una vez que se aplique un tratamiento térmico adecuado. Por tal razón, el objetivo de este trabajo de investigación, fue Interpretar la respuesta de las técnicas de análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial (ATG y ATD), para diferentes rutas de síntesis, con el objeto de fijar las condiciones más apropiadas para la producción de biomateriales cerámicos de hidroxiapatita.

I INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Justificación

Los biomateriales son sustancias naturales o sintéticas, que son introducidas en el organismo de manera temporal o permanente, como implantes o prótesis, para reparar lesiones en los tejidos del organismo. Actualmente, existen numerosos estudios e investigaciones acerca de nuevas propiedades y posibles aplicaciones de materiales con propiedades biocompatibles, es decir, materiales que pueden funcionar en sistemas biológicos [1].

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

La hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), es el componente mineral predominante de los huesos de los vertebrados, el esmalte que cubre los dientes contiene este mineral. 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, hidrotérmicos, reacciones de estado-sólido, procesos sol-gel, entre otras [2-3]. Sin embargo, la hidroxiapatita sintética presenta propiedades mecánicas pobres, de tal forma que su uso se ha destinado principalmente a recubrir otros materiales con propiedades mecánicas más resistentes. Uno de los materiales de refuerzo más importantes es la wollastonita, CaSiO_3 , un silicato de calcio, de la cual varios trabajos de

investigación han evidenciado sus características bioactivas, colocándola a la vanguardia con potenciales aplicaciones como fase de refuerzo para otros biomateriales [4].

El proceso sol-gel es uno de los métodos más importantes para la producción de nuevos materiales. Además de las ventajas comerciales tales como bajos costos de operación, bajo consumo de energía e impacto ambiental casi nulo, el uso de bajas temperaturas en estas técnicas, hace posible tener estricto control de los parámetros del proceso con mayor flexibilidad, en relación al uso de altas temperaturas en los procesos tradicionales. Entre las ventajas del método sol-gel para la producción de biomateriales inorgánicos se encuentran: nuevas composiciones, mejor control de distribución de tamaños en polvos, control de la química de superficie, control de las redes de poros en escalas nanométricas, altos niveles de pureza, entre otras. Para el caso de la síntesis de fosfatos de calcio, el método sol-gel permite un eficiente mezclado molecular de calcio y fósforo, mejorando la homogeneidad química de los productos. Asimismo, la alta reactividad de los materiales producidos vía sol-gel permite la reducción de temperaturas y evitan cualquier fenómeno de degradación durante las etapas de sinterización posteriores. Además se ha demostrado que los materiales sintetizados por esta vía tienen mejores características biológicas, así como respuestas bioactivas más eficientes, en relación con los materiales formados por los métodos tradicionales [4].

Entre los principales inconvenientes de la técnica sol-gel para la producción de hidroxiapatita, se encuentran las bajas velocidades de hidrólisis de algunos agentes precursores de fosfatos [5]. Sin embargo, estas desventajas representan un interesante campo de investigación, dando lugar al estudio de rutas y reactivos alternativos que permitan contrarrestar tales inconvenientes, con el fin de aprovechar las bondades que esta técnica ofrece.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Interpretar la respuesta de la técnica de análisis térmico, para diferentes rutas de síntesis, con el objeto de fijar las condiciones más apropiadas para la producción de biomateriales cerámicos de hidroxiapatita-wollastonita.

1.2.2 Objetivos Particulares

- Interpretar los termogramas para definir las condiciones más apropiadas para la producción de hidroxiapatita *in situ* con la wollastonita, mediante diferentes técnicas sol-gel utilizando los medios siguientes:
 - Acetato de calcio y trietil fosfato de calcio en medio acuoso.
 - Acetato de calcio y trietil fosfato de calcio en medio alcohólico.
 - Nitrato de calcio y fosfato de amonio en medio acuoso.
- Interpretar diferentes termogramas para definir las condiciones más apropiadas para encontrar la transición de las fases isomórficas α y β de la wollastonita.
- Comparar las diferentes rutas de producción de estos biocerámicos, en función de la naturaleza de los productos y los rangos de temperatura necesarios para su síntesis.

II ANTECEDENTES

2.1 Biomateriales

Los biomateriales son materiales farmacológicamente inertes compuestos de unidades o bloques de materiales derivados de sustancias biológicamente naturales, utilizados para reemplazamientos directos de tejidos o para ingeniería y modificación de cualquier tejido, órgano o función de un cuerpo.

Los biomateriales deben cumplir con las condiciones de partida de ser biocompatibles esto es que posean la capacidad de no interferir ni degradar el medio biológico en el cual son utilizados y también asegurar una determinada vida media. Además, tienen que aportar las características específicas que requiera la aplicación a que vayan destinados.

En el caso del tejido óseo, para reemplazarlo y/o reestructurarlo se utilizan biomateriales como una opción para tratar, aumentar o sustituir tejido dañado.

2.1.1 Clasificación de los biomateriales

Los biomateriales sintéticos utilizados para implantación en el tejido óseo son cinco:

- Biomateriales biológicos
- Biomateriales metálicos
- Biomateriales poliméricos
- Biomateriales cerámicos
- Biomateriales compuestos o compósitos.

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 [6]. Los xenoinjertos son los implantes provenientes de especies biológicas diferentes al huésped de estudio.

Biomateriales Metálicos

Los biomateriales metálicos se han utilizado especialmente para implantes sometidos a esfuerzos mecánicos, como prótesis para rodilla y cadera, cables, clavos, tornillos y placas para fijación de fracturas [9].

Generalmente no se utilizan metales puros, sino aleaciones que frecuentemente proveen al material de mejores propiedades, como resistencia mecánica y a la corrosión. Estas dos propiedades limitan la utilización de una gran parte de metales para sustitutos óseos.

Biomateriales Poliméricos

Los poliméricos son ampliamente utilizados en medicina debido a las enormes posibilidades que presentan, tanto en variedad de compuestos como en las distintas maneras en que pueden ser fabricados.

Pueden ser tanto naturales como sintéticos y se pueden encontrar formulaciones bioestables, es decir, con carácter permanente; o biodegradables, con carácter temporal. Los primeros son particularmente útiles para sustituir parcial o totalmente tejidos u órganos lesionados o destruidos, y los materiales poliméricos biodegradables poseen una funcionalidad adecuada durante un tiempo limitado, el tiempo necesario mientras el problema subsista.

Entre estos materiales tienen particular importancia los cementos óseos acrílicos, que han encontrados importantes campos de aplicación, especialmente en traumatología [6-7].

Biomateriales Cerámicos.

Los cerámicos son aquellos materiales que incluyen a las composiciones inorgánicas no metálicas. Los materiales cerámicos que son biocompatibles se denominan biocerámicos.

Cabe mencionar, que los biocerámicos podrían ser los biomateriales ideales, ya que poseen una buena biocompatibilidad y oseointegración, además, son los materiales más parecidos al componente mineral del hueso [4].

- A diferencia de los metálicos, estos no sufren los efectos de la corrosión, y aunque algunos pueden llegar a degradarse, los productos de tal degradación pueden ser reabsorbidos por las células sin causar mayores problemas al huésped.

Los biocerámicos así como todos los biomateriales pueden dividirse dependiendo del tipo de reacción con el huésped en bioinertes, bioactivos y biodegradables.

Los bioinertes son aquellos que no tienen ninguna reacción con el sistema del huésped, por lo que deben tener una influencia casi nula sobre los tejidos vivos que los rodean. Normalmente son utilizados para recubrir superficies o reemplazar partes desgastadas que son sometidas a altos esfuerzos. Estos materiales tienen la cualidad de no reaccionar con el huésped, aunque su adherencia se debe principalmente a la porosidad que tiene el material, ya que son producidos por medio de la adición de una segunda fase que se descompone antes de la densificación de la pieza, dejando poros. Entre los más utilizados se encuentra la alúmina (Al_2O_3), El óxido de titanio (TiO_2), y los óxidos de silicio, (SiO_2) y de zirconio (ZrO_2).

Los materiales cerámicos bioactivos son aquellos que poseen la capacidad de desarrollar una fuerte unión con el tejido óseo, ya que reaccionan de alguna manera con el sistema. Su reacción está dada por la formación de capas de apatitas o proteínas en su superficie que facilita la unión con el huésped; esta propiedad también está dada por la porosidad del material. El ejemplo más común

en el caso de algunas cerámicas que llegan a formar uniones con los huesos como la hidroxiapatita, vidrios bioactivos o biovidrios (Bioglass $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$) y vitrocerámicos.

Los estudios *in vitro* a *in vivo* han puesto de manifiesto que el material bioactivo forma una capa de hidroxiapatita carbonatada (CHA) en su superficie, al entrar en contacto con suero fisiológico artificial [6 y 7], saliva humana parótida o al ser implantado, uniéndose directamente a través de dicha capa al tejido óseo.

Los biodegradables o biorreabsorbibles son aquellos que reaccionan tanto biológica como químicamente, son materiales que además de bioactivos son reabsorbibles, lo cual les permite la posibilidad de permanecer el tiempo suficiente en el organismo, interactuando con el sistema biológico, mientras el defecto se corrige. Estos materiales al ser degradados por el sistema, sus residuos funcionan como material de reconstrucción celular, es decir, que estos materiales fungen como soporte mecánico y andamiaje, los cuales después de un periodo de tiempo variable se desintegran dejando atrás un sistema biológico regenerado. El ejemplo más usual son las prótesis óseas de β -Tricalcio fosfatos (β -TCP), que al desintegrarse, los osteoclastos utilizan los residuos degradados para reemplazar la anterior prótesis con masa ósea natural.

Biomateriales Compuestos o Compósitos

Los materiales compuestos o compósitos, son una combinación de 2 o más materiales que se diferencian en función, forma o composición a escala macroscópica. Las fases mantienen sus identidades, es decir, no se disuelven, reaccionan o se mezclan completamente. Tanto los biomateriales cerámicos como los poliméricos pueden combinarse para construir materiales compuestos optimizados, los que permiten la obtención de implantes que reúnen las mejores características biológicas y mecánicas de los materiales originales, para su empleo como sustitutos óseos más eficaces [8].

2.2 Hidroxiapatita

La hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) Figura 1, es un fosfato de calcio con la composición química más parecida al componente mineral de los huesos, presenta buenas propiedades como biomaterial, destacándose la biocompatibilidad con los tejidos vivos. Es el principal componente inorgánico de hueso de los vertebrados; también la encontramos en la dentina y el esmalte dental. Este fosfato de calcio presenta características de biocompatibilidad, no toxicidad, bioactividad, estabilidad química, osteoconducción y unión directa al hueso; tales propiedades hacen a este material muy práctico para usos médicos. La hidroxiapatita se puede utilizar como reemplazo de partes pequeñas de hueso, relleno de cavidades en odontología y recubrimientos de superficies de metales para implantes, entre otras aplicaciones [9].

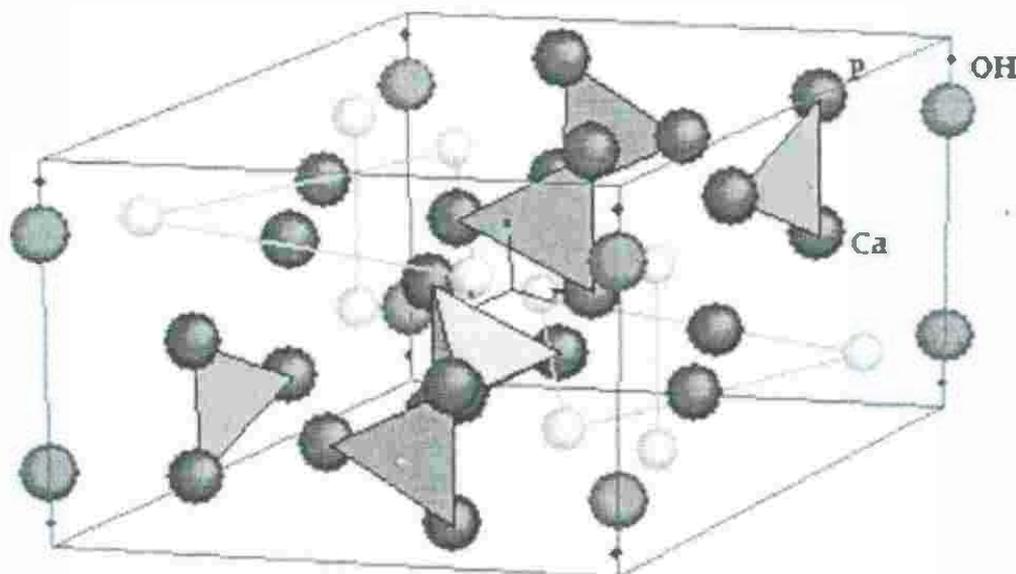


Figura 1. Estructura de la hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$).

Por tal razón, se han desarrollado un gran número de investigaciones para producir hidroxiapatita sintética, ya sea por precipitación acuosa, síntesis hidrotérmica, procesado en sólido, hidrólisis y sol-gel entre otras. Los procedimientos o condiciones bajo las cuales se sintetiza pueden influir en sus características físicas y químicas. 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 similares a las del tejido óseo.

Tabla I. Propiedades mecánicas típicas de la hidroxiapatita.

Propiedad	Característica
Densidad teórica	3.156g/mL
Dureza	5 mohs
Esfuerzo de tensión	40 – 100MPa
Esfuerzo de flexión	20 – 80 MPa
Esfuerzo de compresión	100 – 900 MPa
Fractura	Aprox. 1 MPa m ^{0.5}
Módulo de Young	70 – 12° GPa

La aplicación clínica de este material está muy limitada por su baja resistencia mecánica, por lo que se ha investigado la producción de compósitos de hidroxiapatita y con otros materiales metálicos con potenciales aplicaciones en el campo de los biomateriales.

La wollastonita es un cerámico de silicato de calcio que se encuentra en forma natural con fórmula molecular CaSiO_3 , tiene una composición en peso teórica de 48.3% de óxido de calcio (CaO) y 51.7% de dióxido de silicio (SiO_2).

2.3 Wollastonita

Desde la década de los 90, la wollastonita ha sido considerada objeto de estudio como material artificial para implante en huesos y piezas dentales, debido a que este material exhibe buenas características de biocompatibilidad y bioactividad, tanto en estudios *“in vitro”* como en estudios *“in vivo”*. También se ha utilizado

como fase de refuerzo para fabricar biocompósitos con propiedades mecánicas más eficientes [5].

Respecto a su geología económica, México es uno de los principales países productores a nivel mundial, conjuntamente con EUA, India, Finlandia y China. Prácticamente, la totalidad de la producción nacional se destina a la exportación. Los principales yacimientos se encuentran en los Estados de Sonora (Hermosillo, Minera Roca Rodando S.A de C.V.), Zacatecas (Pánfilo Natera) e Hidalgo (Villa Juárez), siendo el depósito de Hermosillo de gran escala y los de Pánfilo Natera y Villa Juárez, de pequeña y mediana producción.

Por lo anterior, la wollastonita se coloca 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.

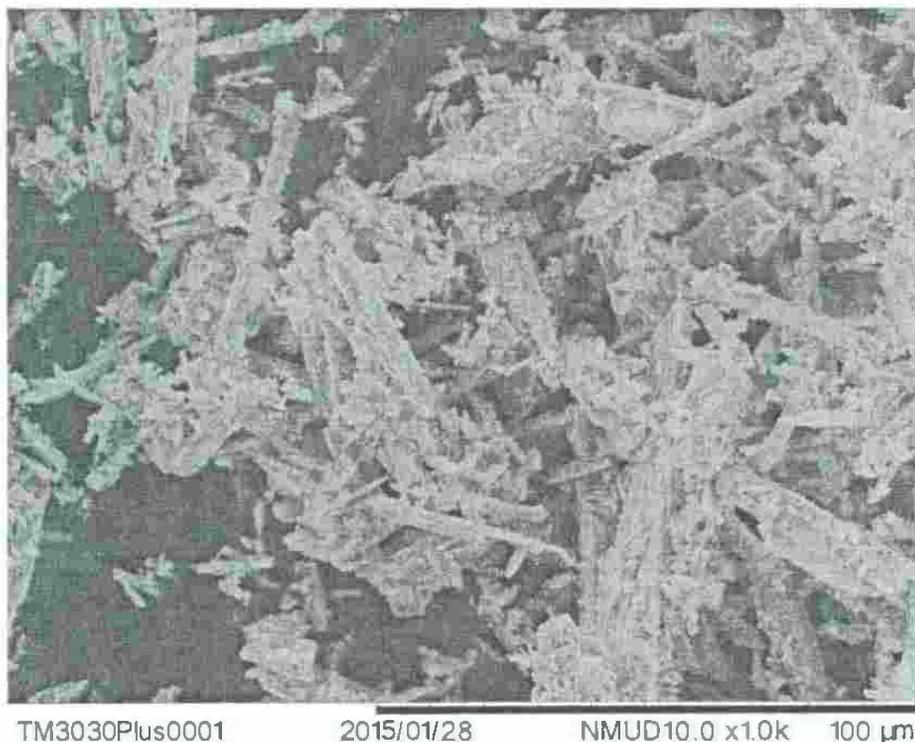


Figura 2. Micrografía de microscopio electrónico de barrido de la wollastonita CaSiO_3 , mostrando su forma acicular característica.

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 Roca Rodando 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. Asimismo, el uso de materiales naturales en lugar de materiales sintéticos reduce el costo de producción de los implantes [5].

2.4 Proceso Sol-Gel

La técnica Sol-Gel es una herramienta experimental para el desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas importantes. Este procedimiento químico consiste en transformar una solución que contiene un ión metálico en un gel o un precipitado, mediante reacciones químicas en condiciones sencillas de presión y temperatura ambiente. Este proceso se puede dividir en cuatro grandes etapas fundamentales: preparación del sol, gelificación, envejecimiento, y por último, secado y tratamiento térmico.

2.4.1 Preparación del Sol

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, existen 2 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 "hidrolisis" 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".

2.4.2 Gelificación

Una vez realizadas las reacciones de hidrólisis y condensación del proceso anterior, prosigue la formación de agregados, los cuales se enlazan hasta formar un único agregado gigante denominado gel. En el momento de formación del gel

hay muchos agregados en el sol que se unen entre sí para formar una red sólida, lo cual le da la elasticidad al gel mientras ocurre un cambio abrupto de la viscosidad.

2.4.3 Envejecimiento

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

2.4.4 Secado y Tratamiento Térmico

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

Durante el tratamiento térmico ocurren una serie de cambios físicos y químicos en los materiales, los cuales pueden llevar a la transformación de fases existentes y la aparición de nuevos compuestos. Estos cambios pueden ser analizados mediante técnicas como el análisis termogravimétrico entre otros [10-13].

2.5 Análisis Térmico

El análisis térmico se define como la medida de los cambios físicos o químicos que ocurren en una sustancia en función de la temperatura, mientras la muestra se calienta (o se enfría). En un programa de temperatura controlado.

Este método se basa en la medida de la relación entre la temperatura y alguna propiedad de un sistema, como la masa o el calor de reacción. Dos de los métodos térmicos principales son:

- Análisis termogravimétrico ATG
- Análisis térmico diferencial ATD

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En los análisis térmicos, los cambios de peso son la base de la termogravimetría (ATG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (ATD). Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuando una muestra pierde o gana peso y cuanto, mientras que el ATD nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor.

En el ATG, se registra de forma continua la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura en forma lineal, desde la temperatura ambiente hasta temperaturas del orden de 1200°C dependiendo del equipo. La gráfica de masa en función de la temperatura se denomina termograma, proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras.

Algunas de las aplicaciones de este análisis son para estudios de descomposición y estabilidad térmica, determinación de purezas, determinación del contenido de humedad, material volátil, cenizas y carbono fijo, estudios de gasificación de muestras carbonosas, estudios cinéticos, entre otros.

El análisis térmico diferencial mide el gradiente de temperatura entre la muestra y un material de referencia (material inerte térmica, física y químicamente), en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura bajo una presión controlada.

Es una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es exotérmico o endotérmico.

En la actualidad, existen equipos capaces de medir simultáneamente las 2 principales técnicas del análisis térmico ahorrando tiempo de análisis y preparación de muestras. A este aparato se le llama Analizador termogravimétrico y térmico diferencial.

Estos instrumentos comerciales modernos empleados constan de:

- Una balanza analítica
- Un horno de alta temperatura
- Un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva)
- Un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos.

La balanza es el corazón del analizador termogravimétrico, puede tener diversos diseños capaces de proporcionar información cuantitativa sobre muestras detectándose cambios con una precisión relativa de $\pm 0.1\%$.

En el ATD se registra la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia. Para las mediciones, las posiciones de la muestra y la referencia están localizadas en los extremos de detectores localizados sobre el brazo de la balanza. La muestra de referencia nos da la información de los cambios que está sufriendo la muestra durante el análisis.

La Figura 3 muestra el esquema de un diseño de termobalanza. Un cambio en la masa de la muestra provoca una desviación del brazo, que se interpone al paso de la luz entre una lámpara y uno de los dos fotodiodos. La disminución en la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta la bobina E, que está situada entre los polos de un imán permanente F. El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y transforma en información sobre la masa o pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos. En muchos casos los datos de masa frente a temperatura pueden representarse inmediatamente o almacenarse para una posterior manipulación o visualización.

Tanto en ATG como En ATD, las gráficas presentan picos positivos o negativos, correspondientes a procesos exotérmicos o endotérmicos [14].

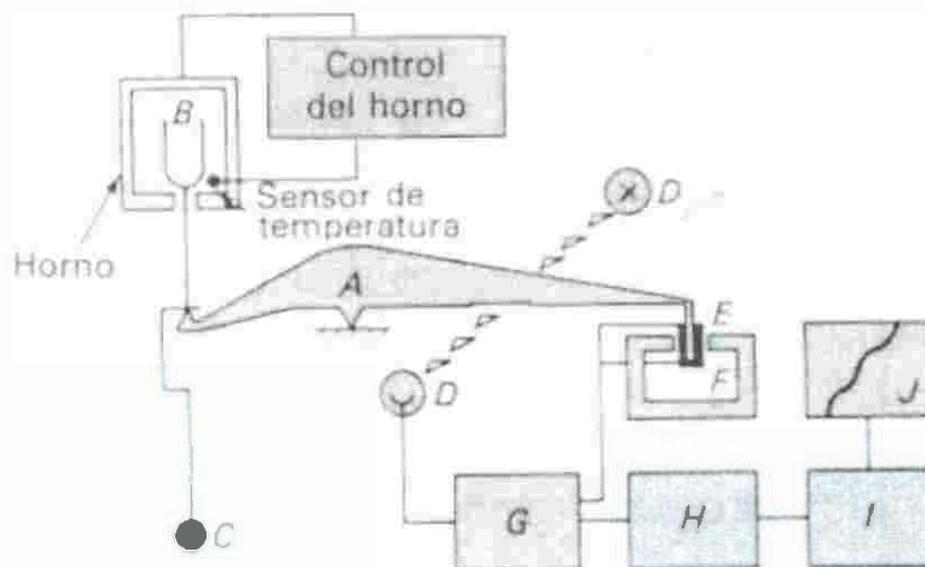


Figura 3. Esquema de un diseño de termobalanza: A) brazo; B) copa y soporte de muestra; C) contador de peso; D) lámpara y fotodiodos; E) bobina; F) imán; G) control del amplificador; H) calculador de tara; I) amplificador; J) registro.

III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de Hidroxiapatita

Para la síntesis de hidroxiapatita por medio de dos rutas sol-gel, se procedió de la siguiente manera:

Para sintetizar hidroxiapatita por la primera ruta sol-gel (Ruta I), se desarrollaron los pasos siguientes:

- i) Primeramente en un vaso de precipitados de 100 mL se agregan 5 mL de alcohol etílico.
- ii) Posteriormente se agregan 0.02 moles de acetato de calcio al 99% agitando la mezcla durante 20 minutos en un baño ultrasónico.
- iii) Seguidamente se agregan gota a gota 0.012 moles de trietil fosfato al 99.8%, la mezcla de precursores y alcohol se deja por 30 minutos adicionales en el baño ultrasónico.
- iv) La mezcla se somete a una serie de calentamientos sucesivos, inicialmente a una temperatura de 35°C durante 12 horas, seguido por un calentamiento a 45°C, durante las 12 horas siguientes, para finalizar con un calentamiento adicional de 12 horas a 75°C, etapa durante la cual se observa la gelificación del material.
- v) Seguidamente el xerogel húmedo obtenido, se somete a un tratamiento de secado, por un lapso de 12 horas, a una temperatura de 120°C.
- vi) Una vez obtenido el xerogel seco, éste se somete a un tratamiento térmico hasta 1000°C, con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto, manteniéndose a esta temperatura por 5 horas, con el fin de hacer reaccionar todos los componentes de la muestra. Terminado esta etapa se deja enfriar dentro del horno apagado por un periodo de 12 horas.
- vii) El último paso consiste en lavar el producto obtenido del tratamiento térmico con 50 mL de solución de HCl 0.01M, agitándose por 2 horas. Para remover el exceso de ácido y de sales solubles, se filtra la solución

anterior con papel filtro Wathman no. 42 y el producto se lava con 1 L de agua deionizada, para finalmente dejarlo secar durante 2 horas a 120°C, obteniéndose aproximadamente 1.0 gr de hidroxiapatita.

Para sintetizar hidroxiapatita por la segunda ruta sol-gel (Ruta II), se desarrollaron los pasos siguientes:

- i) Primeramente en un vaso de precipitados de 100 mL, se agregan 10 mL de agua deionizada.
- ii) Después se agregan 0.1639 moles de nitrato de calcio, agitando la solución durante 15 minutos en un baño ultrasónico.
- iii) Posteriormente se agregan 0.0979 moles de fosfato de amonio y nuevamente se agita en el baño ultrasónico por un lapso de 30 minutos, esto hasta que se mezclen totalmente los reactivos precursores.
- iv) El material se somete a una nueva etapa de agitación, ahora por acción magnética por un lapso de 2 horas, durante esta etapa se inicia el monitoreo constante del pH, mismo que se controla entre los valores de 6 y 7, con la adición de amoniaco líquido, hasta obtener el xerogel húmedo.
- v) Seguidamente el xerogel húmedo se somete a un tratamiento de secado por un lapso de 12 horas, a una temperatura de 120°C.
- vi) Una vez obtenido el xerogel seco, éste se somete a un tratamiento térmico hasta 700°C, con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto, manteniéndose a esta temperatura por 3 horas, con el fin de hacer reaccionar todos los componentes de la muestra. Terminada esta etapa, el material se deja enfriar dentro del horno apagado, por un período de 12 horas, obteniéndose aproximadamente 1.0 gr de hidroxiapatita.

En este trabajo de investigación se utilizó wollastonita natural NYAD M325, producida por la minera Roca Rodando S.A. de C.V., obtenida del Depósito Pilares en Hermosillo, Sonora, México.

La composición química y las propiedades típicas de la wollastonita natural NYAD M325 utilizada en este estudio, aparecen respectivamente en las Tablas II y III.

Tabla II. Composición química de la wollastonita NYAD M325, producida por la Minera Roca Rodando S.A. de C.V. [8].

Composición química	CaSiO ₃
Componente	Valor Típico(%)
CaO	46.25
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 III. Propiedades típicas de la wollastonita NYAD M325, producida por la Minera Roca Rodando S.A. de C.V. (NYCO Minerals Inc., 2001).

Propiedades Típicas	Valor
Apariencia	Blanca
Morfología	Acircular
Peso Molecular	116
Gravedad Específica	2.9
Tamaño de Partícula Promedio (µm)	9
Área 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 (mm/mm/°C)	6.5x10 ⁻⁶
Punto de Fusión (°C) - Teórico	1540
Punto de Fusión (°C) -ASTM D1857	1410

3.2 Técnicas de Análisis

3.2.1 Análisis Térmico (ATG/ATD)

Para detectar las transformaciones que ocurren en los materiales con la modificación de su temperatura se utilizó el ATG, en combinación con el ATD. Ambos análisis se desarrollaron en un equipo analizador simultáneo DSC-TGA (TA Instruments SDT 2990, New Castle, DE), mostrado en la Figura 7. El intervalo de calentamiento fue de temperatura ambiente hasta 1000°C , a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con un flujo de aire de $23\text{ cm}^3/\text{min}$. Se utilizaron 3 mg de muestra colocados sobre 10 mg de alúmina.

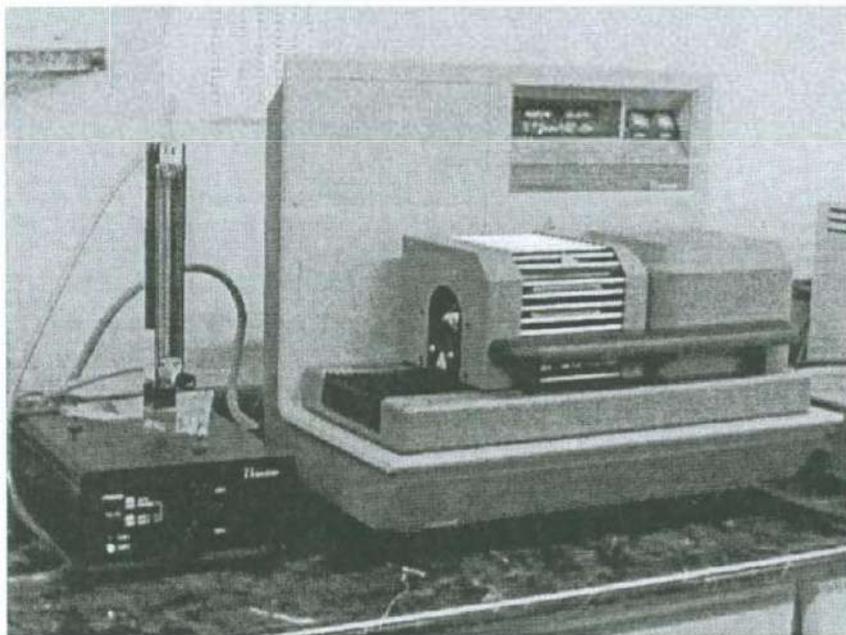


Figura 4. Analizador Simultaneo DSC-TGA.

3.2.2 Difracción Rayos-X (DRX)

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

3.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

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.

3.2.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

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

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentará una análisis de la conjugación de los resultados de las técnicas de Análisis Térmico, Difracción de Rayos-X y Microscopia Electrónica, para definir las diferentes etapas de procesamiento de hidroxiapatita con los diferentes agentes precursores de fósforo y calcio utilizados, tanto en medio acuoso, como en medio alcohólico.

4.1 Producción de Hidroxiapatita con Acetato de Calcio y Trietil Fosfato de Calcio en Medio Alcohólico

La Figura 5 muestra las curvas de análisis térmico gravimétrico (TGA) combinadas con las curvas de análisis térmico diferencial (DTA), del gel producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, formulado para obtener hidroxiapatita pura, así como también las curvas TGA/DTA para la muestra de wollastonita natural, ambos tratados térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 1000°C.

El gráfico de TGA para este gel presenta una transición térmica en el intervalo de temperatura de 380°C-450°C, a la cual le corresponde una pérdida en peso de aproximadamente 25%, ésta se encuentra relacionada con un intenso pico exotérmico en la curva de DTA, alrededor de 420°C. Esta primera transformación podría estar asociada con la formación de hidroxiapatita acompañada de carbonato de calcio en forma de calcita (CaCO_3) reportada por Jilavenkatesa y colaboradores [5]. Alrededor de 600-700°C se observa una transición térmica adicional, correspondiente a una pérdida en peso de aproximadamente 20%, relacionada con un pico endotérmico alrededor de 650°C, el cual puede deberse a la conversión de carbonato de calcio a óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono (CO_2). Por otro lado, el comportamiento de la muestra de wollastonita natural, demuestra que este material no presenta ninguna transición térmica en el intervalo de temperatura evaluado.

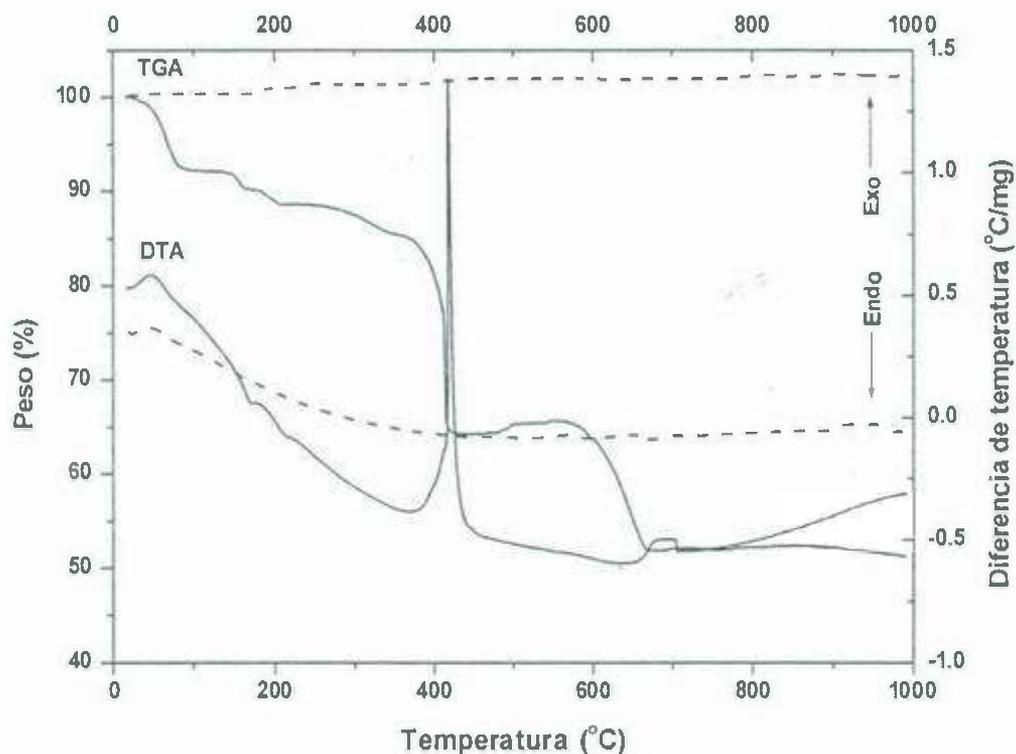


Figura 5. Gráficos de DTA/TGA para las muestras: (—) Gel seco de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol y(---) Wollastonita natural, tratados térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 1000°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

4.1.1 Difracción de rayos-X

El análisis por difracción de rayos-X para el gel secado a 120°C, producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, formulado para obtener hidroxiapatita pura, así como para la muestra de wollastonita natural se muestran en la Figura 6. El patrón de difracción del gel seco en la Figura 6a, no muestra ningún indicio de la presencia de hidroxiapatita hasta esta etapa del procesamiento, únicamente se aprecia el acetato de calcio remanente como componente principal (JCPDS 19-0199), en una mezcla compuestos amorfos provenientes de los agentes precursores.

Por lo que respecta al análisis por difracción de rayos-x de la muestra de wollastonita natural, en la Figura 6b se puede observar su patrón típico de difracción (JCPDS 84-0654), asegurando con esto la pureza del material.

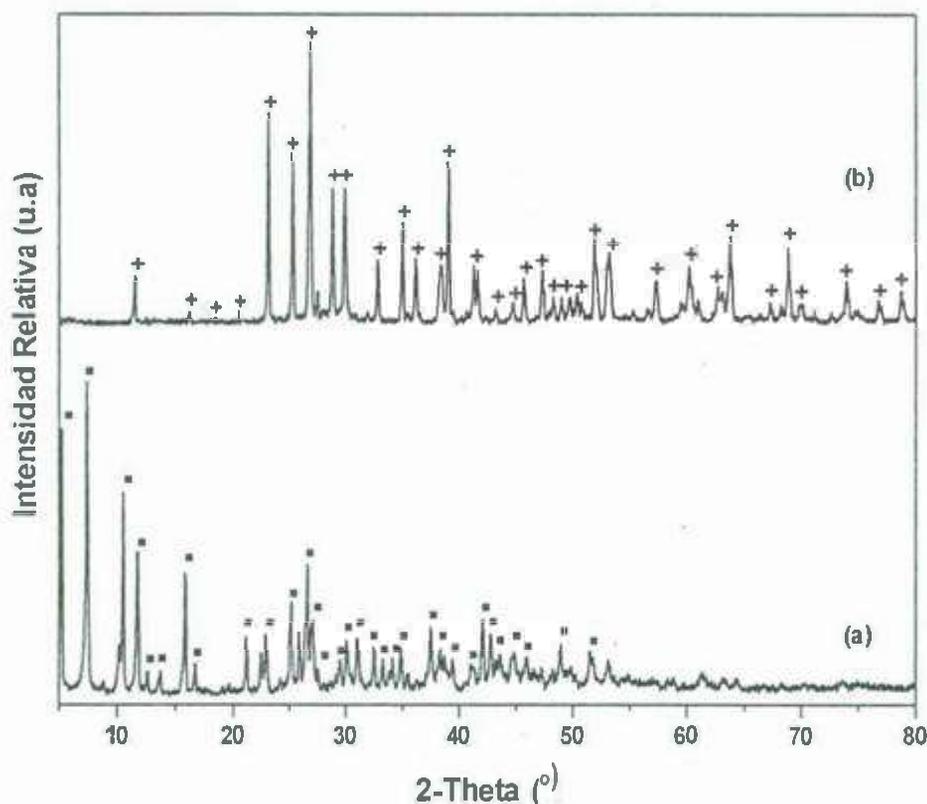


Figura 6. Patrones de difracción de rayos-X: (a) gel seco producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, y (b) Wollastonita natural. (■) Acetato de calcio, (+) Wollastonita.

En la Figura 7 se presentan los patrones de rayos-X para el gel obtenido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, tratado térmicamente hasta 500 y 1000°C. En estos patrones de difracción se comprueba que efectivamente a la temperatura de 500°C se presentan los primeros indicios de la presencia de hidroxiapatita acompañada de carbonato de calcio (JCPDS 47-1743), Figura 7a, el cual posteriormente se transforma a óxido de calcio (JCPDS 37-1497), como se indicó en el análisis térmico, Figura 7b. Asimismo, la Figura 8 (JCPDS 37-1547) presenta el patrón de rayos-X para el gel seco obtenido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol con 20% wt de wollastonita, tratado térmicamente hasta 1000°C. De igual manera, en esta figura se aprecia la presencia de hidroxiapatita y wollastonita acompañadas de óxido de calcio.

El óxido de calcio proviene de la descomposición de carbonato de calcio en forma de calcita, el cual se produjo junto con la hidroxiapatita aproximadamente a 400-420°C como se describe en la siguiente reacción.

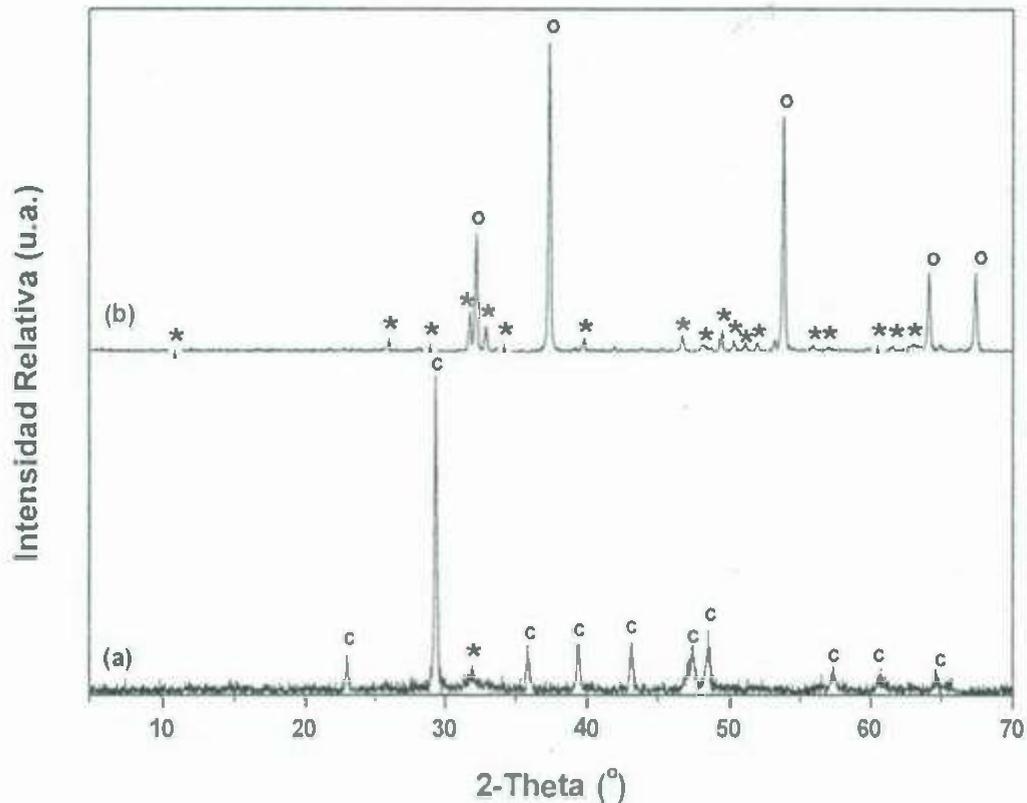


Figura 7. Patrones de difracción de rayos-X del gel seco producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, tratado térmicamente hasta: (a) 500°C y (b) 1000°C. (c) Carbonato de calcio, (o) Óxido de calcio, (*) Hidroxiapatita.

Para producir hidroxiapatita y compósitos de hidroxiapatita-wollastonita de forma pura, se desarrolló una etapa de purificación de los materiales para eliminar el óxido de calcio presente. Este tratamiento consistió en lavar los materiales con una solución diluida de HCl (0.01M). Con lo anterior se promueve la conversión del óxido de calcio a cloruro de calcio mediante la reacción siguiente:



Aprovechando la alta solubilidad del CaCl_2 en agua, así como la baja solubilidad de la hidroxiapatita en este medio, se procedió a lavar los materiales con agua

deionizada, separando al final el residuo sólido purificado para proceder a su caracterización.

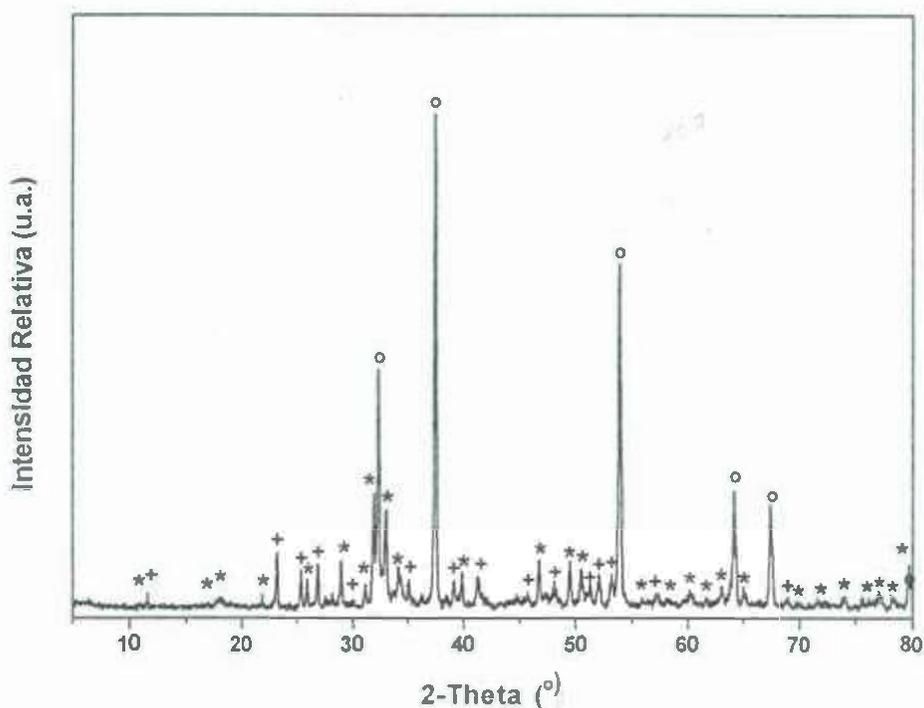


Figura 8. Patrones de difracción de rayos-X del gel seco producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, con 20% wt de wollastonita, tratado térmicamente hasta 1000°C. (*) Hidroxiapatita, (o) Óxido de calcio, (+) Wollastonita.

La Figura 9 muestra el patrón de difracción de rayos-X para el gel obtenido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl 0.01M y agua deionizada, donde se observa que efectivamente, el óxido de calcio desaparece del material por efecto de los lavados, dejando a la hidroxiapatita como la fase principal (JCPDS 09-0432). Sin embargo, si analizamos cuidadosamente el patrón de difracción presentado en esta figura, observamos la presencia de un nuevo pico de difracción aproximadamente a un ángulo $2\theta = 29.3^\circ$, así como el traslape de los planos (211) y (112) a un ángulo $2\theta \approx 32^\circ$ del patrón de difracción de la hidroxiapatita. Lo anterior puede ser atribuido a la presencia de hidroxiapatita carbonatada (CHA) en el producto final [5].

La Figura 9 resume los patrones de difracción de los materiales obtenidos a través de todas las etapas de procesamiento de hidroxiapatita.

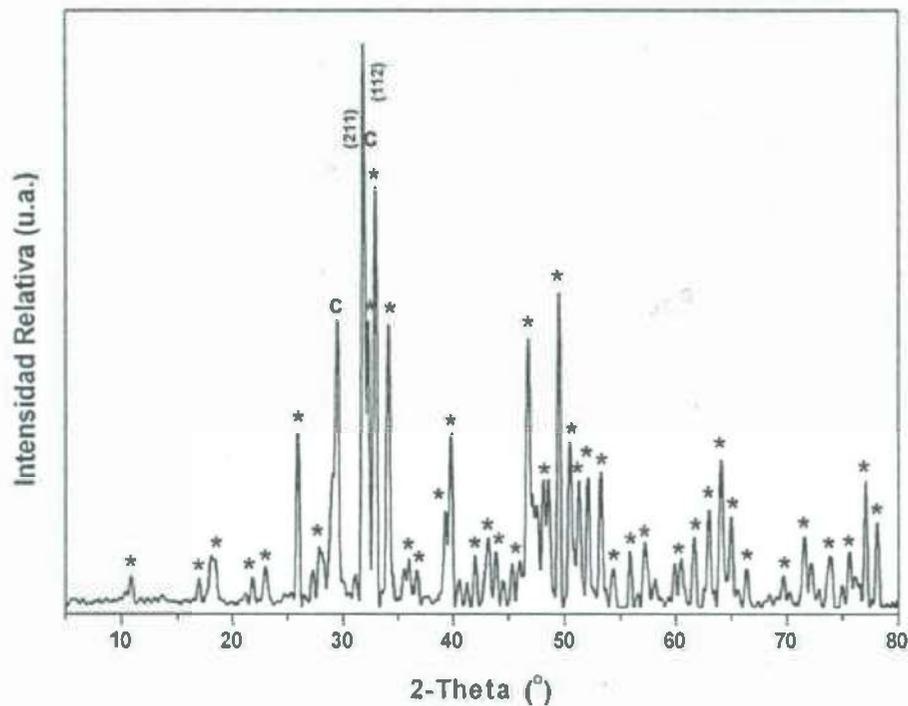


Figura 9. Patrones de difracción de rayos-X del gel seco producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl 0.01 M y agua deionizada. (*) Hidroxiapatita, (c) Hidroxiapatita carbonatada.

4.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido

La Figura 10 muestra las imágenes de microscopio electrónico de barrido de la hidroxiapatita obtenida después de los lavados con HCl 0.01M y agua deionizada. En esta figura puede apreciarse que las partículas de hidroxiapatita son esféricas y de tamaño submicrométrico, las cuales presentan una fuerte tendencia a aglomerarse.

La Figura 11 muestra las imágenes de microscopio electrónico de barrido del compuesto obtenido con 80% wt de hidroxiapatita y 20% wt de wollastonita después de los lavados con HCl 0.01M y agua deionizada, en esta figura las partículas de hidroxiapatita aparecen aglomeradas a lo largo de toda la superficie de las fibras de wollastonita.

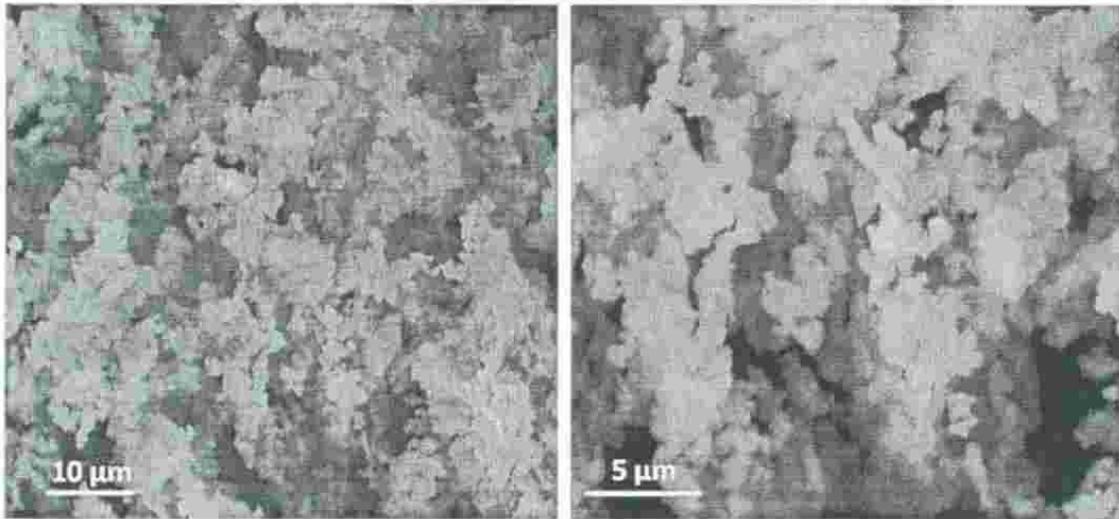


Figura 10. Imágenes de SEM del gel producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl 0.01 M y agua deionizada.

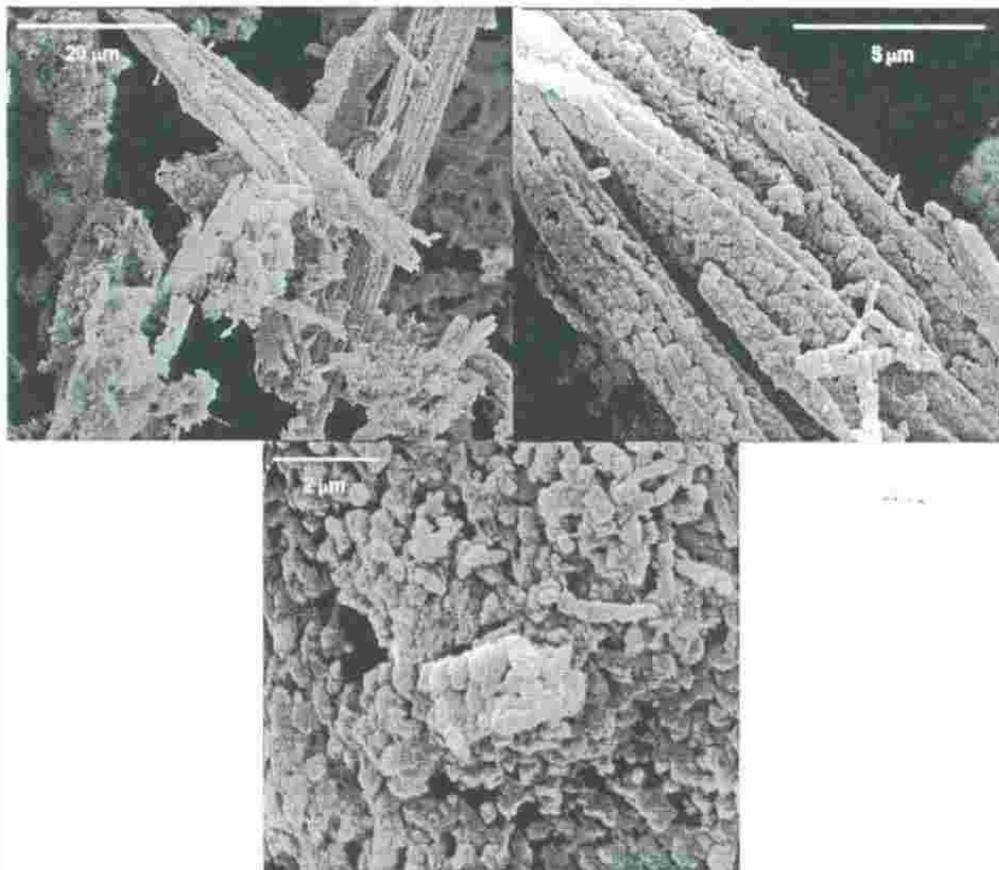


Figura 11. Imágenes de SEM del gel producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, con 20% wt de wollastonita, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl 0.01 M y agua deionizada.

4.2 Producción de Hidroxiapatita con Acetato de Calcio y Trietil Fosfato de Calcio en Medio Acuoso.

Para conocer el efecto del tratamiento térmico sobre los xerogeles producidos, se utilizaron análisis térmicos, con el propósito de detectar el efecto de la temperatura sobre las diferentes etapas de transformación en los materiales, hasta alcanzar el producto final deseado, así como analizar las variaciones producidas al cambiar el medio solvente para la síntesis del xerogel.

La Figura 12 muestra las curvas de ATG combinadas con las curvas de ATD, para el xerogel producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato, inmersos en 100% V/V agua deionizada como base solvente. Las curvas de ATG presentan una transición térmica en el intervalo de temperatura de 380 a 480°C, a la que le corresponde una pérdida de aproximadamente entre 30% en peso, la cual se encuentra relacionada con un intenso pico exotérmico, en la curva de ATD, alrededor de 400°C. Esta primera transformación podría estar asociada con la formación de hidroxiapatita y carbonato de calcio en forma de calcita (CaCO_3) reportada por Jilavenkatesa et al [5].

Además, en la Figura 12 entre 600°C y 700°C se observa una transición térmica adicional, correspondiente a una pérdida de aproximadamente 20% en peso, relacionada con un pico endotérmico alrededor de 700°C, el cual puede deberse a la conversión de carbonato de calcio en óxido de calcio.

En la Figura 13 se muestran las curvas de ATG; y en la Figura 14 las curvas de ATD, para los xerogeles producidos a partir de acetato de calcio y trietil fosfato, inmersos en una determinada relación de agua-alcohol como medio solvente, (cada una de estas relaciones se encuentra especificada en las figuras) formulado para obtener hidroxiapatita pura, tratado térmicamente desde la temperatura ambiente hasta los 1000°C. Se puede observar que los cambios relacionados con la variación de la base solvente agua-alcohol no causa un efecto apreciable en las curvas de las Figuras 13 y 14, por lo que podemos concluir que no ocurre un

cambio significativo en la composición del producto al variar la relación de agua-alcohol del medio solvente.

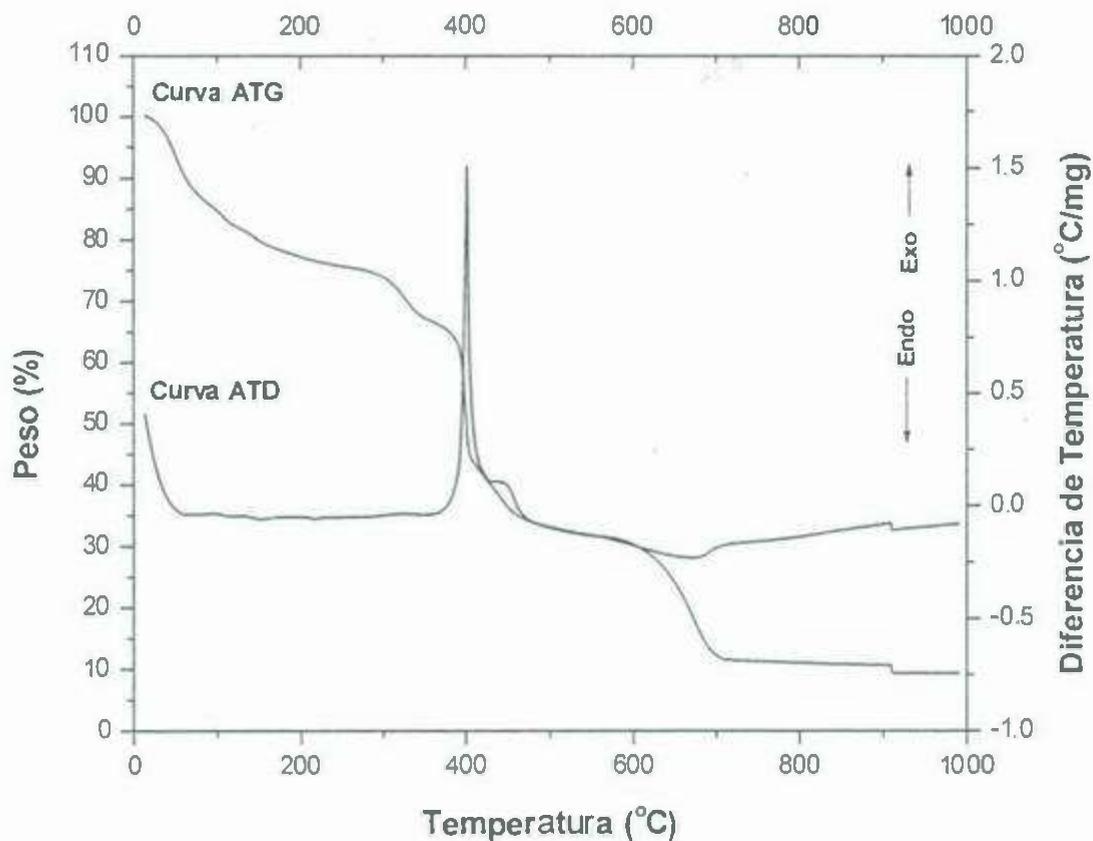


Figura 12. Curvas ATD/ATG para el xerogel seco producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato en agua, tratando térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 1000°C a una velocidad de 10°C/min.

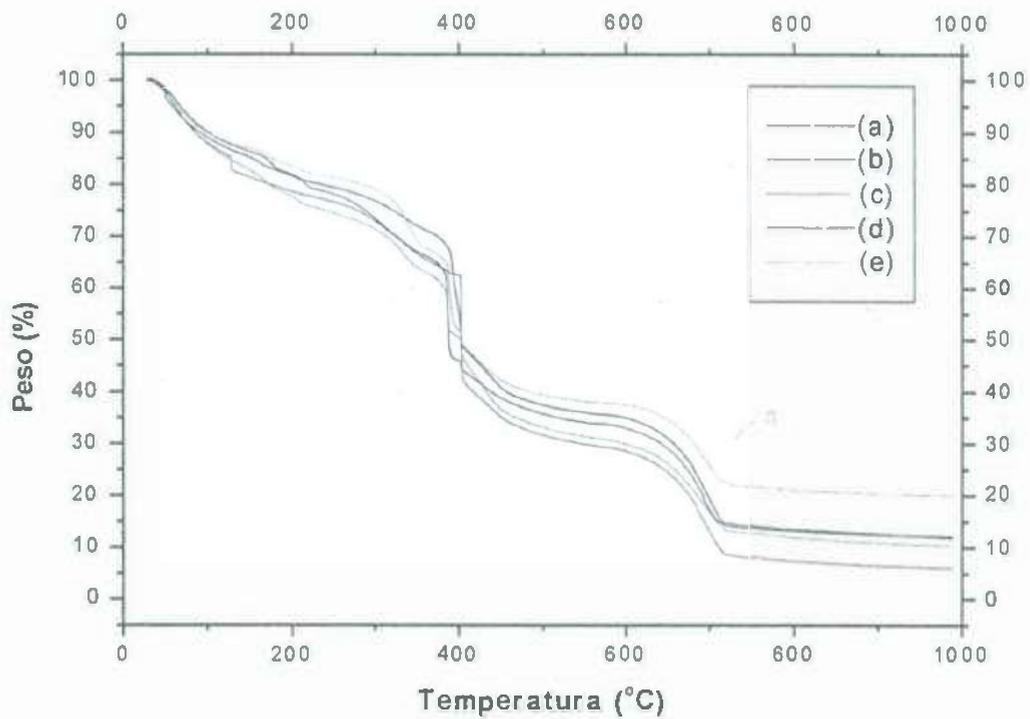


Figura 13. Curvas ATG para los xerogeles secos producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato en: (a) 100% V/V agua; (b) 80% V/V agua–20% V/V alcohol; (c) 50% V/V agua–50% V/V alcohol; (d) 20% V/V agua–80% V/V alcohol; y (e) 100% V/V alcohol. Tratado térmicamente de temperatura ambiente hasta 1000°C a una velocidad de 10°C/min.

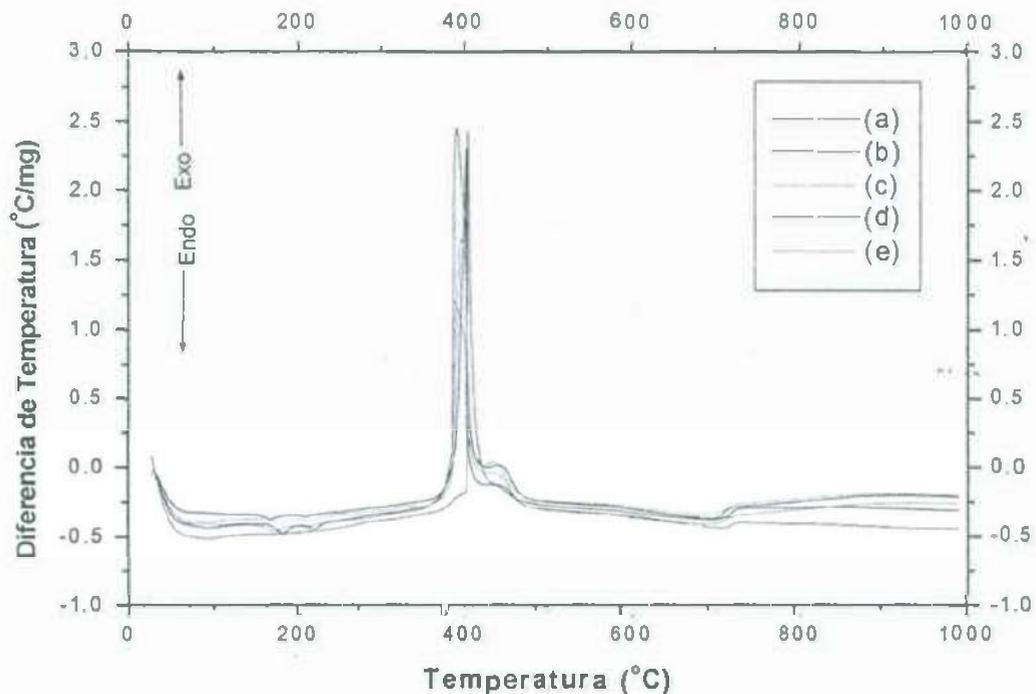


Figura 14. Curvas ATD para los xerogeles secos producido a partir de acetato de calcio y trietil fosfato en: (a) 100% V/V agua; (b) 80% V/V agua–20% V/V alcohol; (c) 50% V/V agua–50% V/V alcohol; (d) 20% V/V agua–80% V/V alcohol; y (e) 100% V/V alcohol. Tratado térmicamente de temperatura ambiente hasta 1000°C a una velocidad de 10°C/min.

La Figura 15, nos muestra los patrones de difracción de rayos-X para diferentes etapas en el tratamiento térmico del xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura a partir de acetato de calcio y trietil fosfato, inmersos en agua como medio solvente. En la Figura 15(a), el análisis del xerogel seco no muestra ningún indicio de la presencia de hidroxiapatita hasta esta etapa del procesamiento, únicamente se aprecia el acetato de calcio como componente principal (JCPDS 19-0199) en una mezcla de compuestos provenientes de los agentes precursores. La Figura 15(b), corresponde al mismo xerogel seco tratado térmicamente hasta 1000°C, donde puede observarse la presencia de hidroxiapatita (JCPDS 09-0432) apreciándose una cristalización definida de las especies y la conversión de los carbonatos de calcio a óxido de calcio (JCPDS 37-1497). La Figura 15(c) muestra la hidroxiapatita ya lavada con solución de HCl, con el fin de convertir los CaO en CaCl₂ solubles en agua.

La Figura 16, nos muestra los patrones de difracción de rayos-X para diferentes etapas en el tratamiento térmico del xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura a partir de acetato de calcio y trietil fosfato, inmersos en etanol puro como medio solvente. En la Figura 16(a), el análisis del xerogel seco no muestra ningún indicio de la presencia de hidroxiapatita hasta esta etapa del procesamiento, únicamente se aprecia el acetato de calcio como componente principal (JCPDS 19-0199) en una mezcla compuestos provenientes de los agentes precursores. La Figura 16(b), corresponde al mismo xerogel seco tratado térmicamente hasta 1000°C, donde puede observarse la presencia de hidroxiapatita (JCPDS 09-0432), apreciándose una cristalización considerablemente definida de las especies y la conversión de los carbonatos de calcio a óxido de calcio (JCPDS 37-1497). La Figura 16(c) se puede observar a la hidroxiapatita ya lavada con solución de HCl diluida, con el fin de convertir los CaO en CaCl₂ solubles en agua.

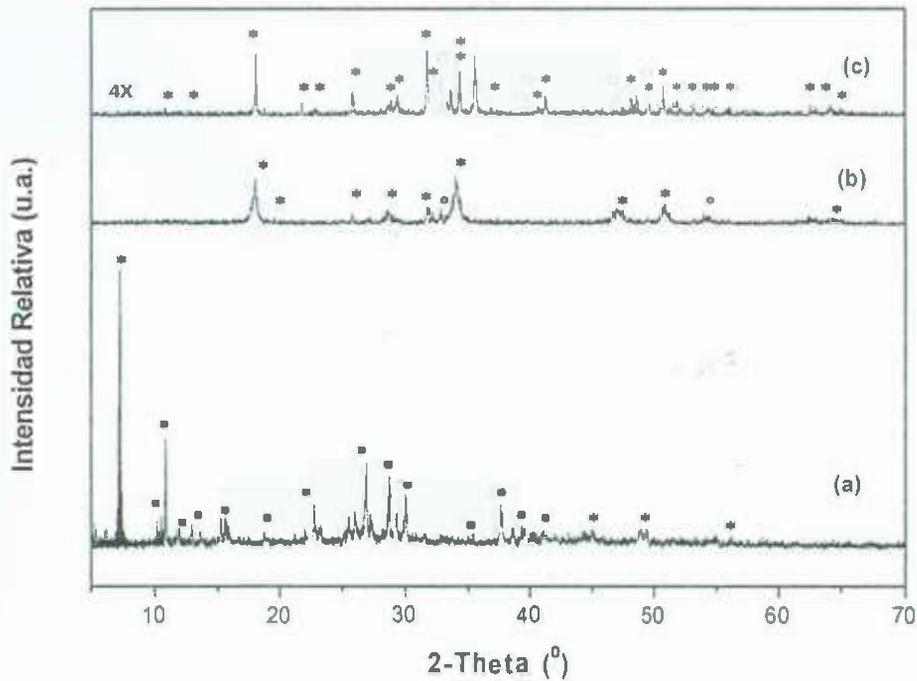


Figura 15. Patrones de DRX para el xerogel seco de acetato de calcio y trietil fosfato en agua. (a) xerogel seco a 120°C, (b) xerogel seco tratado hasta 1000°C, (c) xerogel seco tratado térmicamente hasta 1000°C y tratado con HCl. (*) Hidroxiapatita, (o) CaO, (•) Acetato de calcio.

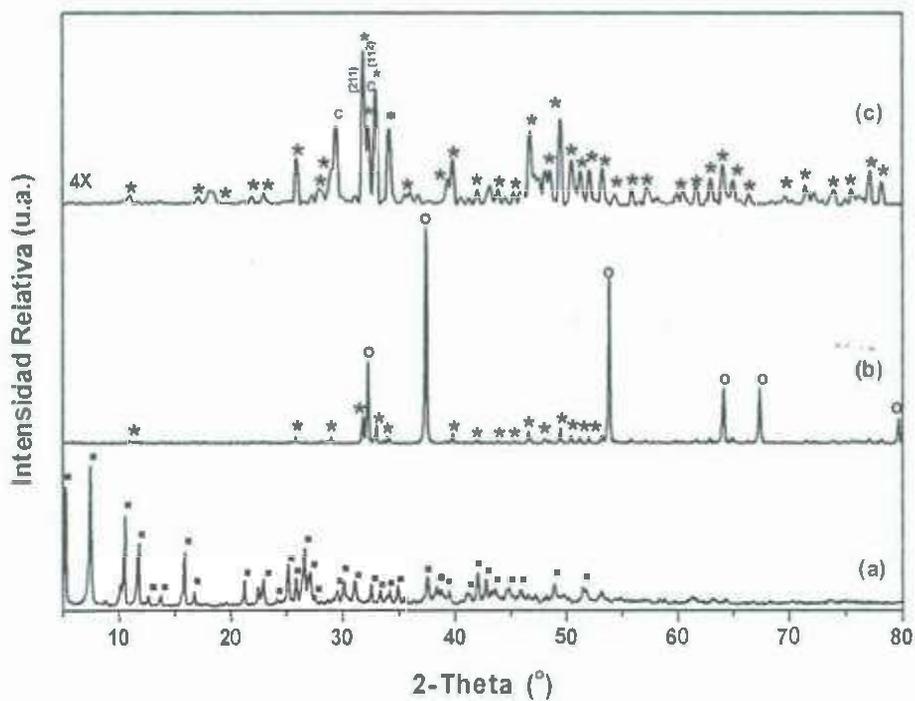


Figura 16. Patrones de DRX para el xerogel seco de acetato de calcio y trietil fosfato en alcohol puro. (a) xerogel seco a 120°C, (b) xerogel seco tratado hasta 1000°C, (c) xerogel seco tratado térmicamente hasta 1000°C y tratado con HCl. (*) Hidroxiapatita, (o) CaO, (•) Acetato de calcio, (c) Hidroxiapatita carbonatada.

La Figura 17 muestra la imagen de microscopio electrónico de barrido de la muestra de xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl y agua deionizada. En esta figura puede apreciarse que las partículas de hidroxiapatita, presentan tamaños submicrométricos, con formas esféricas, definidas y fuerte tendencia a aglomerarse.

La Figura 18 muestra la imagen de microscopio electrónico de barrido de la muestra de xerogel seco, formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil fosfato, inmersos en alcohol puro, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl y agua deionizada. En esta figura puede apreciarse que las partículas de hidroxiapatita presentan tamaños submicrométricos, con formas esféricas, definidas y fuerte tendencia a aglomerarse. Las diferencias morfológicas entre la hidroxiapatita producida en medio acuoso y medio de etanol puro son poco apreciables.

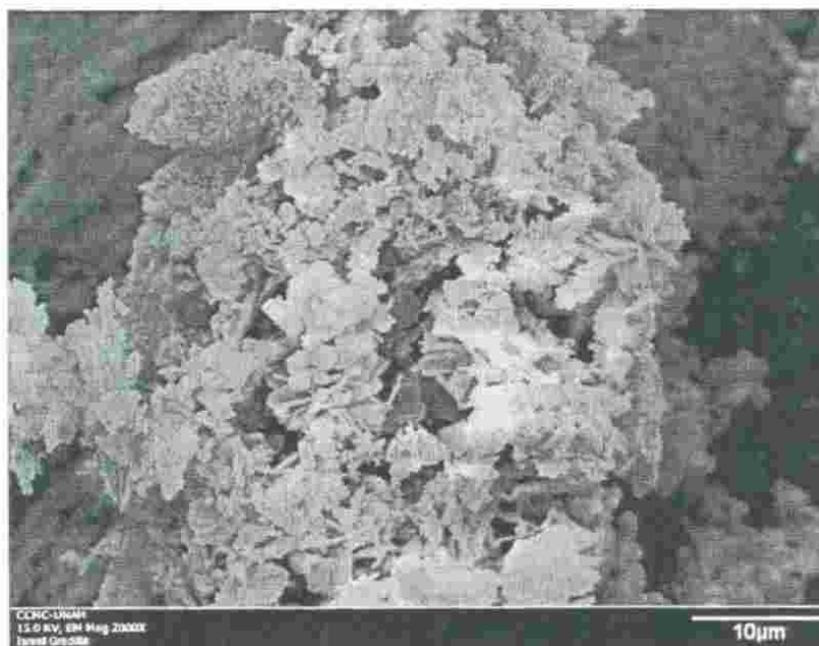


Figura 17. Imagen MEB del xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil fosfato, inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl.

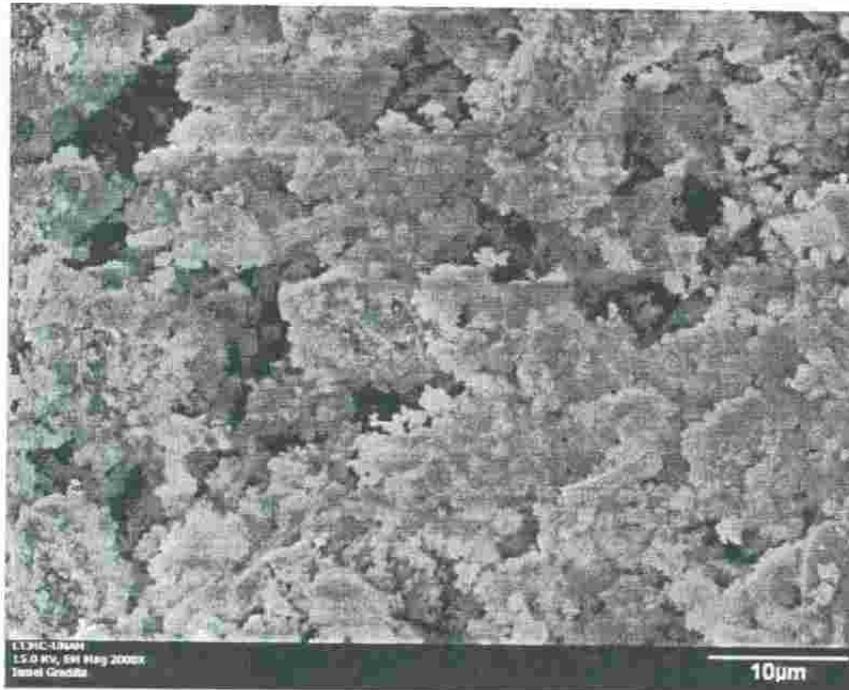


Figura 18. Imagen MEB del xerogel formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de acetato de calcio y trietil fosfato, inmersos en alcohol, tratado térmicamente hasta 1000°C, lavado con HCl.

4.3 Producción de Hidroxiapatita con Nitrato de Calcio y Fosfato de Amonio en Medio Acuoso

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

La Figura 19, muestra la curva de análisis termo gravimétrico (ATG) combinados con la curva de análisis térmico diferencial (ATD) del xerogel seco producido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio, inmersos en agua, formulado para obtener hidroxiapatita pura, tratado térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 1000°C. El gráfico de ATG presenta algunas señales de pérdidas en peso al principio del tratamiento, a partir de la temperatura ambiente hasta 160°C aproximadamente del 2%, las cuales pueden ser atribuidas a pérdidas de humedad en el sistema, así como a la evolución de remanentes de los agentes precursores presentes en el xerogel.

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

Para corroborar cada una de las etapas descritas en el análisis térmico, se procedió a realizar secuencialmente los tratamientos térmicos respectivos de los xerogeles secos en un horno de alta temperatura para posteriormente desarrollar su caracterización.

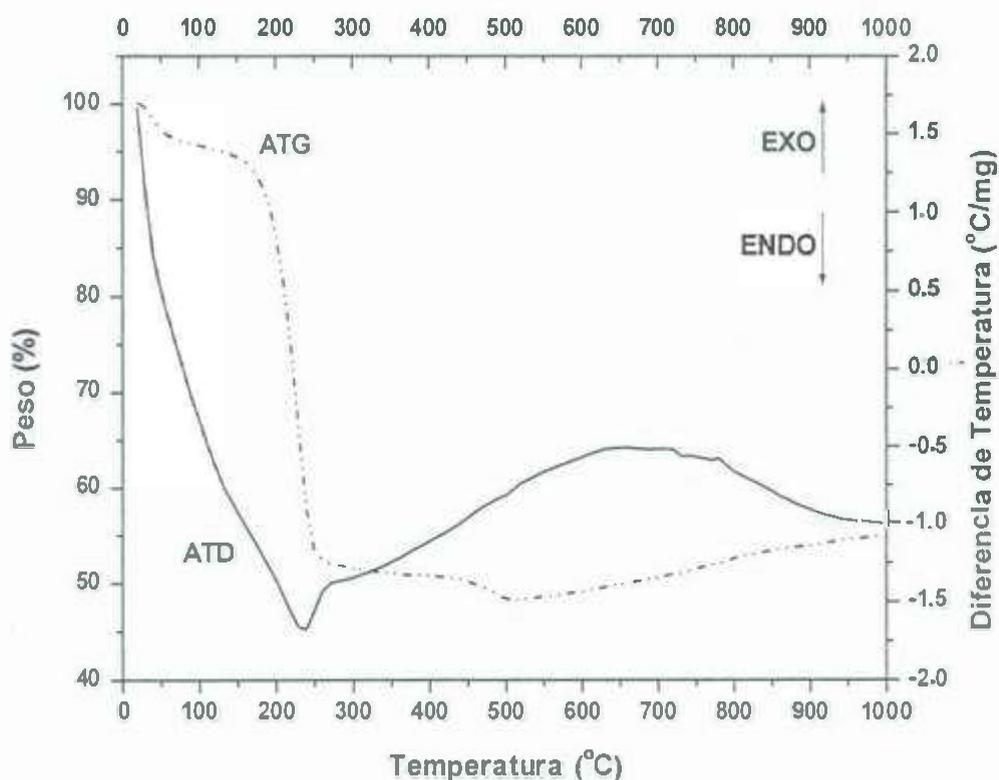


Figura 19. Gráficos de ATG-ATD para el gel seco obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

En la Figura 20, 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.

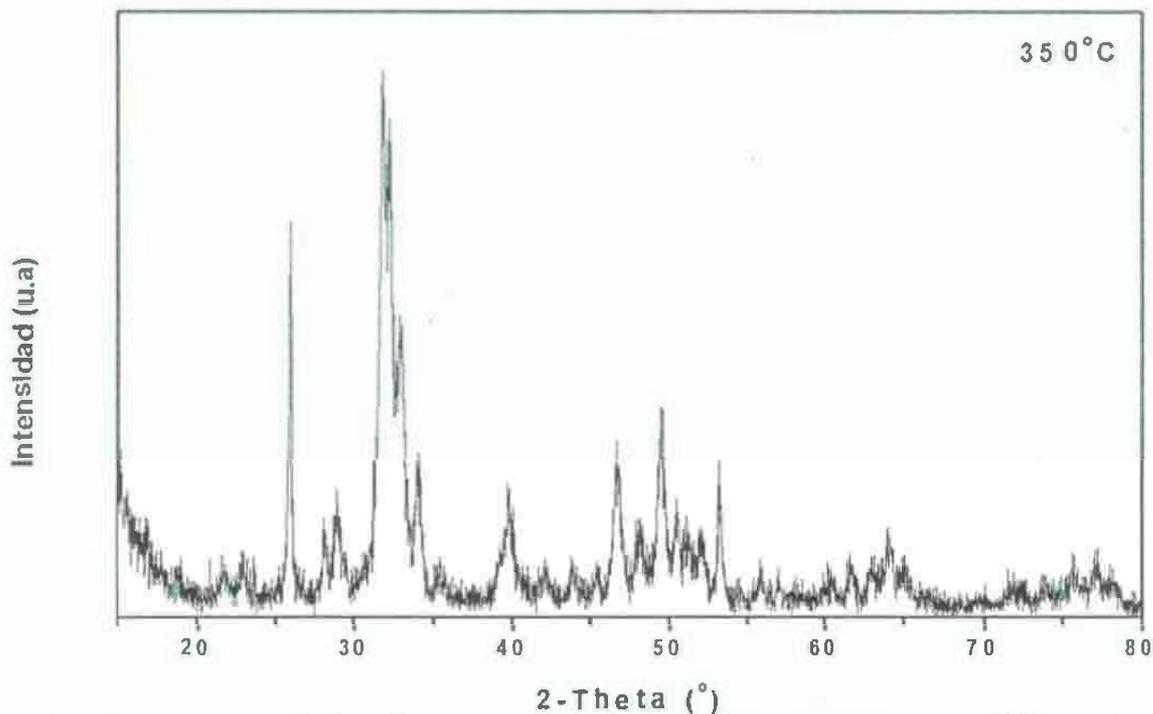


Figura 20. Patrones de Difracción de rayos-X del xerogel seco obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C.

La Figura 21 muestra las imágenes MEB del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 350°C, esta imagen muestra una aglomeración de partículas con morfología granular y fibrosa las cuales forman estructuras densas las cuales presentan también cierto grado de porosidad de tamaño variable, producto de la evolución de materiales volátiles durante el tratamiento térmico a este nivel. Asimismo, los análisis en MET también demostraron la fuerte tendencia que presenta este material a dispersarse en medio acuoso, dando lugar a partículas granulares y fibrosas en suspensión acuosa.

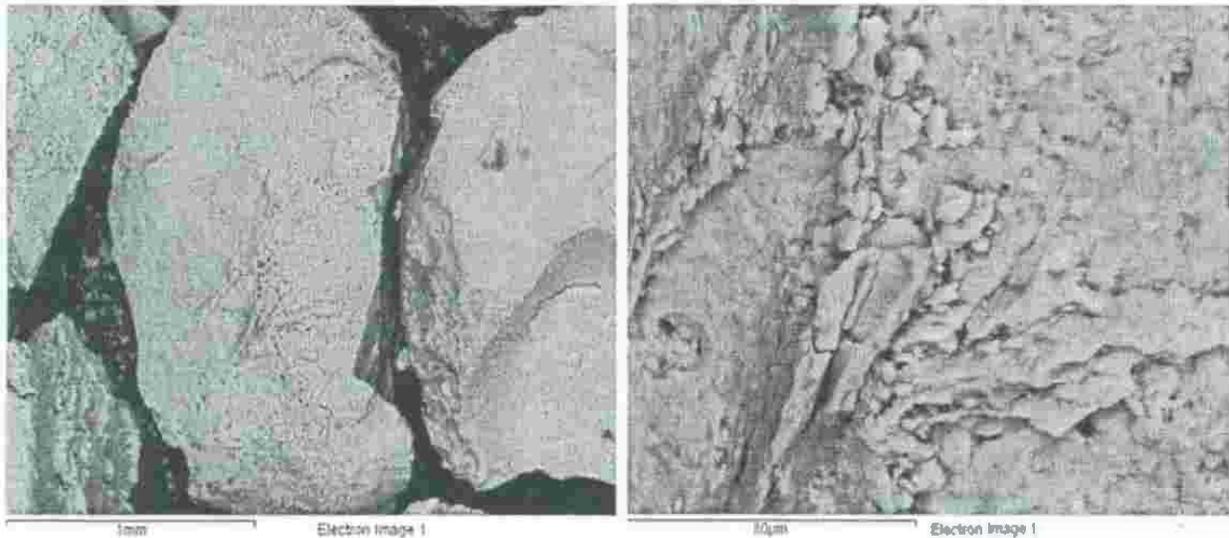


Figura 21. Imagen en MEB del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente a 350° C.

Para comprobar los planteamientos propuestos en el análisis térmico se aplicó a este material un tratamiento térmico hasta 700°C, para su posterior caracterización mediante difracción de rayos-X. La Figura 22 presenta el patrón de Difracción de rayos-X del xerogel seco obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C, donde se observa efectivamente que ha este valor de temperatura la hidroxiapatita (JCPDS 09-4235) se encuentra presente, pero con un nivel de cristalización superior.

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

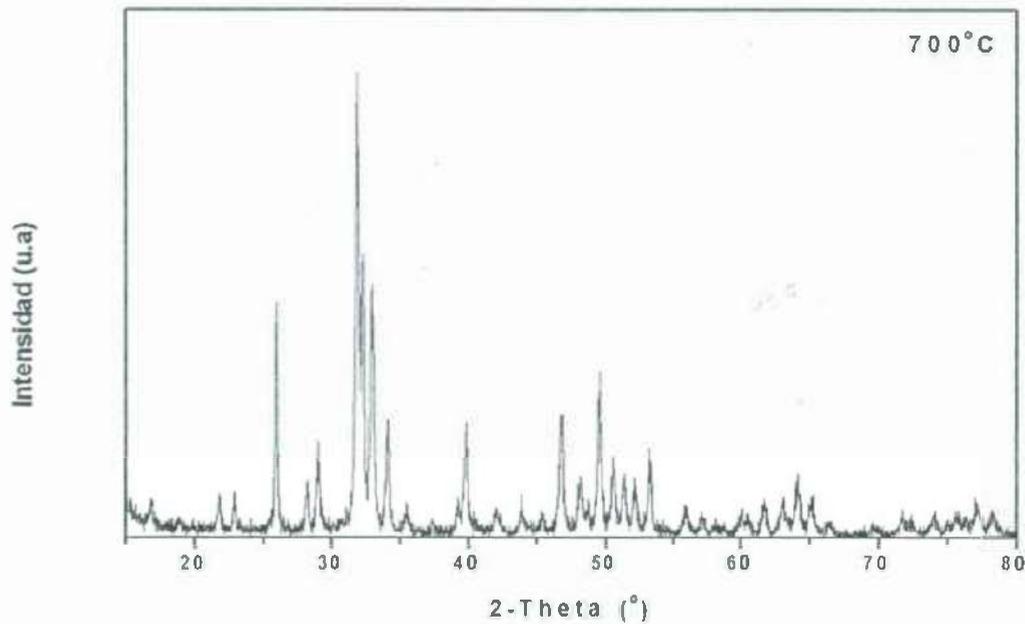


Figura 22. Patrones de Difracción de rayos-X del xerogel seco obtenido a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C.

La Figura 23 muestra las imágenes MEB del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C. Esta imagen muestra de nueva cuenta estructuras densas formadas por partículas granulares y algunas aun fibrosas, en forma de hojuelas dendríticas, las cuales dan lugar a la formación de poros también de tamaños variables.

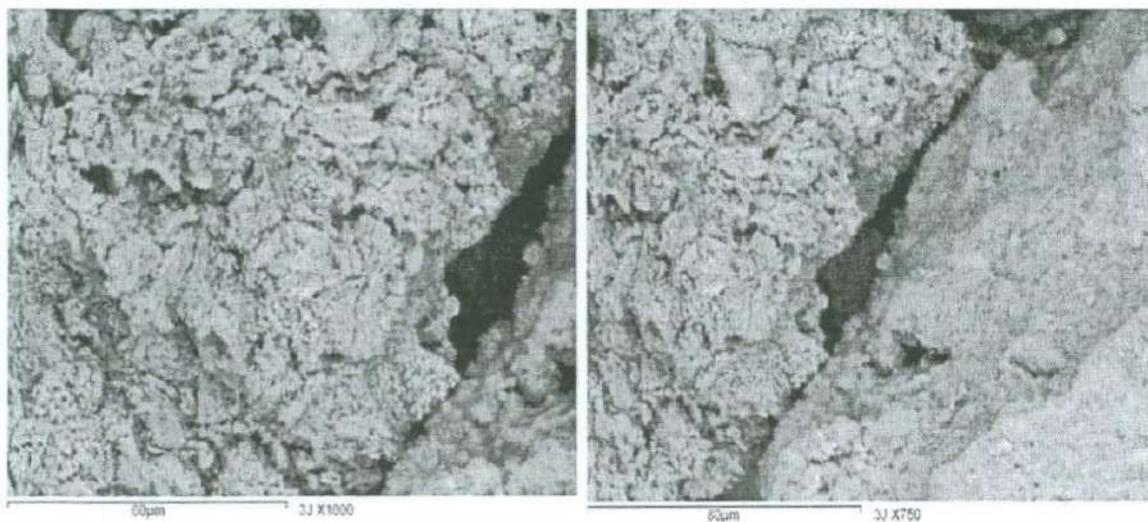


Figura 23. Imagen en MEB del xerogel seco formulado para producir hidroxiapatita pura, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio inmersos en agua, tratado térmicamente hasta 700°C.

4.4 Conversión de β -wollastonita en α -wollastonita

Esta prueba se llevó a cabo con el objetivo de conocer la temperatura a la cual se realiza la transformación de la wollastonita natural M300[®] de la fase β wollastonita a la fase α wollastonita. La Figura 24 muestra la curva de análisis termogravimétrico (ATG) combinados con la curva de análisis térmico diferencial (ATD) de la fase β wollastonita tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 1400°C en esta figura se observa que tal fase cristalina de wollastonita no sufre ningún cambio aparente en todo el rango de temperatura estudiado; sin embargo, se observamos aproximadamente en 1250°C se puede apreciar un pequeño efecto térmico correspondiente a un ligero proceso de naturaleza exotérmica. Este efecto ha sido reportado por otros investigadores [4], mismos que han concluido que corresponde al cambio de fase de β wollastonita a α wollastonita.

Para corroborar los planteamientos propuestos en este análisis, se colocaron 5 gr de β wollastonita en dos crisoles, mismos que fueron introducidos en un horno de alta temperatura, llevándose a hasta una temperatura de 1250°C y manteniéndose por espacio de 12 h, bajo esta condición.

El material tratado a 1250°C se sometió a un análisis por difracción de rayos-X y se comparó con el mismo análisis desarrollado a la wollastonita proporcionada por la minera Roca Rodando. La Figura 25 muestra el patrón de difracción de rayos-X de la muestra original. En esta figura se aprecia que tal patrón de difracción corresponde a la fase cristalina β wollastonita, correspondiente a la tarjeta JCPDS 840654. Por otro lado, la Figura 26 muestra el difractograma de la muestra después del tratamiento térmico correspondiente a la fase α wollastonita, correspondiente a la tarjeta JCPDS 740874.

Con este último material se procedió a sintetizar los compósitos, lo que pone de manifiesto que están constituidos por las fases de hidroxiapatita y α wollastonita.

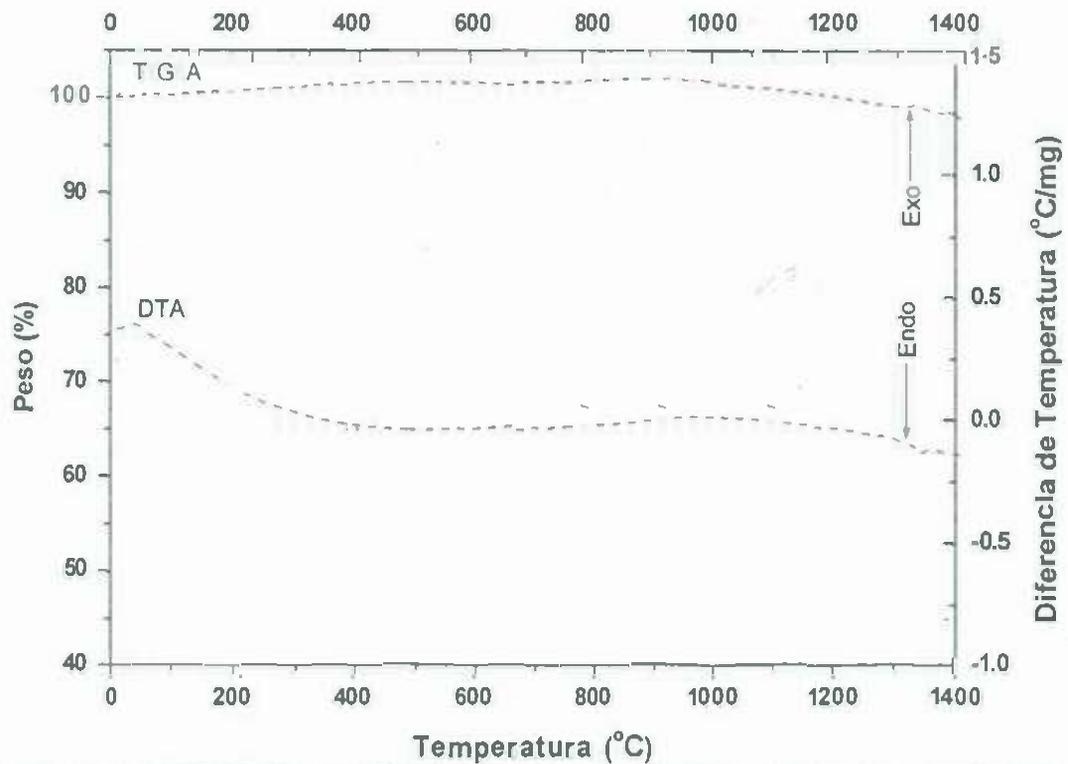


Figura 24. Curvas DTA/TGA para Wollastonita natural, tratada térmicamente a partir de la temperatura ambiente hasta 1400°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

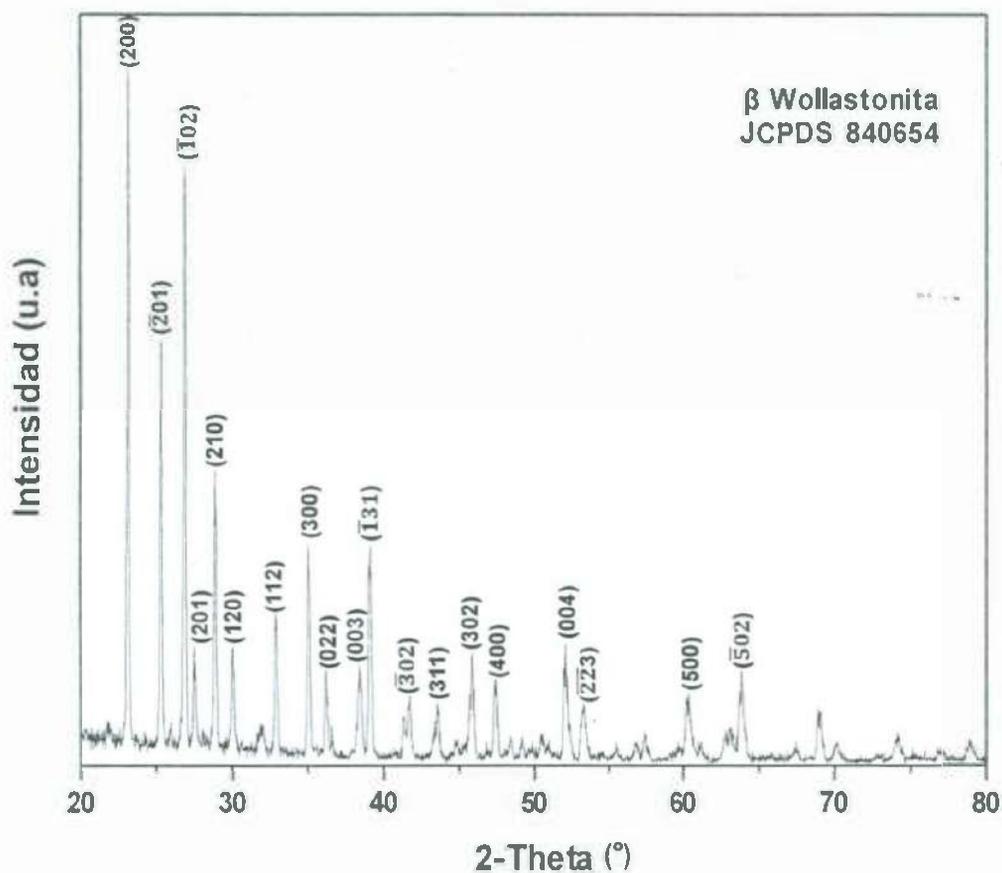


Figura 25. Difractograma de rayos X para la fase de β wollastonita.

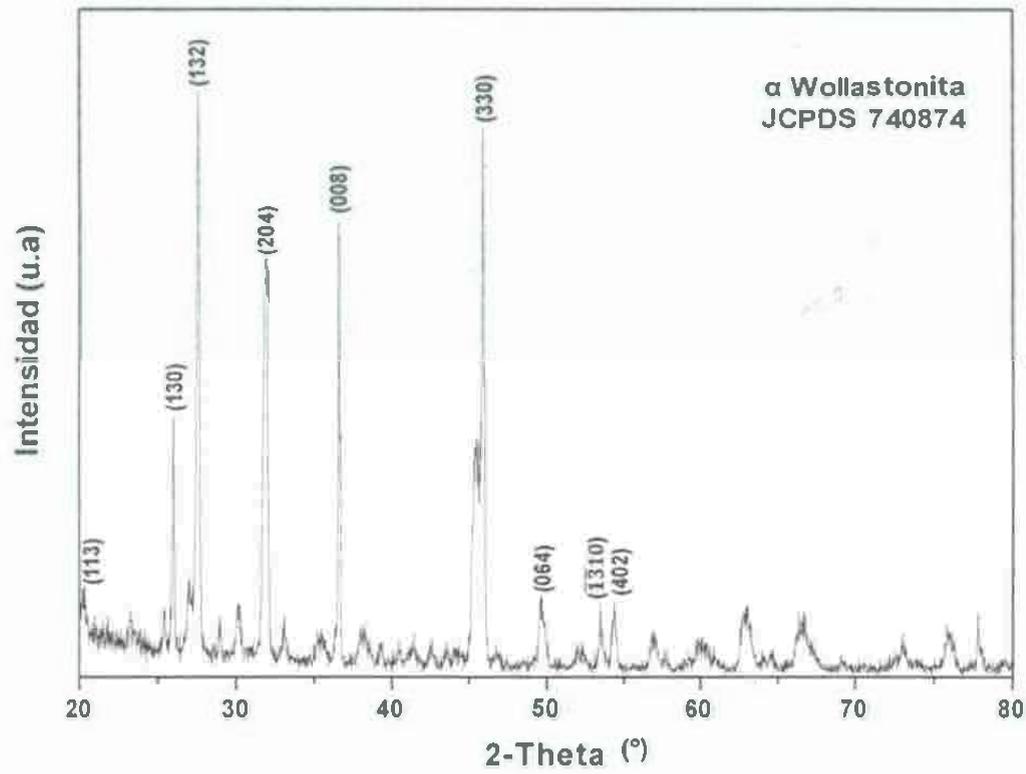


Figura 26. Difractograma de rayos X realizado para la wollastonita original tratada térmicamente a 1250°C por un tiempo de 12 horas.

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Del presente trabajo se derivan las conclusiones siguientes.

- Las técnicas de análisis térmico: termo gravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA), permitieron entender cabalmente el comportamiento de los xerogeles secos al ser tratados térmicamente, hasta convertirse en los productos finales deseados.
- Mediante el proceso diseñado para producir hidroxiapatita a partir de acetato de calcio y trietil fosfato inmersos en etanol, la respuesta de las técnicas de análisis TGA/DTA demostró que a partir de 450°C, se obtiene hidroxiapatita acompañada de carbonato de calcio. Alrededor de 600-700°C se presenta la conversión de carbonato de calcio a óxido de calcio. Para producir hidroxiapatita, se desarrolló una etapa de purificación de los materiales para eliminar el óxido de calcio presente. Este tratamiento consistió en lavar los materiales con una solución diluida de HCl (0.01M). Posteriormente se procedió a lavar los materiales con agua deionizada, para obtener hidroxiapatita carbonatada del tipo "B", es decir que los carbonatos sustituyen parte de los fosfatos en la red cristalina de la hidroxiapatita.
- Al tratar de producir hidroxiapatita, a partir de los mismos agentes precursores, pero inmersos en medio acuoso, se obtuvo un producto con las mismas características que en medio alcohólico, sin embargo la cantidad de producto final obtenida fue mucho menor en medio acuoso que en medio alcohólico. Al desarrollar mezclas binarias alcohol-agua se obtuvieron menores cantidades, conforme aumentó la fase acuosa.

- Al tratar de producir hidroxiapatita a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio, inmersos en agua, la respuesta de las técnicas de análisis TGA/DTA demostró que a partir de 350°C, se produjo hidroxiapatita en las primeras etapas de cristalización. Alrededor de 600°C se obtiene la aparición de hidroxiapatita en una fase más cristalizada. En ambos casos se obtiene hidroxiapatita estequiométrica.
- Ambos productos obtenidos en este trabajo: hidroxiapatita carbonatada del tipo "B" e hidroxiapatita estequiométrica, son materiales potenciales, para restaurar tejido óseo lesionado. Cada una de ellas tiene propiedades mecánicas y biológicas diferentes, lo cual puede dar lugar a formular materiales compuestos con diferentes fracciones de ambos materiales, lo cual permitirá modular las propiedades antes mencionadas, para que se aproximen más a las propiedades de la zona del tejido que van a reparar.
- Por lo que se refiere a la conversión de β -wollastonita en α -wollastonita, se encontró que ésta se produce alrededor de 1250°C. Asimismo, se encontró que esta transformación polimórfica se mantiene al bajar la temperatura, es decir se trata de una transformación irreversible.

5.2 Recomendaciones

- Evaluar las propiedades mecánicas y biológicas de diferentes formulaciones de hidroxiapatita carbonatada del tipo "B" e hidroxiapatita estequiométrica, para compararlas con las correspondientes a los tejidos duros del organismo (huesos y dientes).
- De igual forma, se propone formular materiales compuestos con las fases de β -wollastonita en α -wollastonita, con el mismo objetivo.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hench L.L., "Bioceramics: From Concept to Clinic," *Journal of the American Ceramic Society*; 74 [7] 1487-1510 (1991).
- [2] Hench L.L., "Biomaterials: a Forecast for the Future," *Biomaterials*, 19 1419-1423 (1998).
- [3] Vallet-Regí M. and González-Calbet J.M., "Calcium phosphates as substitution of bone tissues," *Progress in Solid State Chemistry*, 32 1-31 (2004).
- [5] Jilavenkatesa A., and Condrate R.A., "Sol-Gel Processing of Hydroxyapatite," *Journal of Materials Science*, 33 4111-4119 (1998).
- [4] Encinas-Romero M.A., Aguayo-Salinas S., Castillo S.J., Castellón-Barraza F.F., and Castaño V.M., "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Wollastonite Composite Powders by Sol-Gel Processing," *Int J. Appl. Ceram. Technol.*, 5 [4] 401-411 (2008)
- [6] 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).
- [7] A.C. Tas, F. Korkusuz, M. Timicin, and N. Akkas, "An Investigation of the Chemical Synthesis and High-Temperature Sintering Behavior of Calcium Hydroxyapatite (HA) and Tricalcium Phosphate (TCP) Bioceramics," *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 8, 91-96 (1997).
- [8] K.C. Dee, D.A. Puleo, R. Bizios. *An Introduction to Tissue-Biomaterial Interactions*. Wiley-Liss. 1:2, 1:8 (2002)
- [9] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons (eds.). *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine*. 2nd Edition. Academic Press, New York, NY. 1.0:2, 2.10:159-166 (2004)
- [10] C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," *Academic Press Inc*. Boston, 1990.
- [11] Y.A. Attia "Sol-Gel Processing and Applications," *Plenum Press*. New York and London, 1994.

- [12] J. Livage J, "Sol-gel processes," *Curr Opin Solid State Mater Sci.*, 2 132-136 (1997).
- [13] 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).
- [14] D.A. Skoog et al. *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill, Madrid (2002).