



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA**

**PREPARACIÓN DE BIOCOMPOSITOS DE ALFA Y
BETA WOLLASTONITA Y ESTUDIO DE SU
BIOACTIVIDAD MEDIANTE INMERSIÓN EN UN
FLUIDO FISIOLÓGICO SIMULADO**

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO METALÚRGICO

Presenta

Tadeo Arturo Landavazo Guevara

Hermosillo, Sonora

Septiembre de 2018

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

AGRADECIMIENTOS

A Dios:

Por haberme permitido culminar una meta más en mi vida en compañía de su presencia y salud

A Mis Padres:

Por haberme formado y apoyado a lo largo de mi vida, por su entera confianza y su amor

A Mis abuelos:

Por sus enseñanzas, cariño y apoyo.

A mis Maestros:

Por su formación académica, por transmitirme sus conocimientos y valores profesionales. Agradezco principalmente al Dr. Martin Antonio Encinas Romero mi director de tesis, por todo su apoyo durante este tiempo.

DEDICATORIA

Para mis padres Julio C. Landavazo y Laura S. Guevara por nuevos retos y metas por cumplir dedicados a ellos en compañía de Dios.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABLAS	viii
RESUMEN	ix
I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Introducción.....	2
1.2. Objetivos.....	2
1.2.1. Objetivo General.....	2
1.2.1 Objetivos Particulares.....	2
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Biomateriales.....	4
2.1.1. Biocerámicos.....	6
2.2. Wollastonita.....	7
2.2.1. Propiedades físicas y químicas.....	7
2.2.2. Propiedades cristalográficas.....	8
2.2.3. Formación geológica y yacimientos.....	9
2.2.4. Proceso metalúrgico para la obtención de wollastonita.....	10
2.3. Evaluación de la Bioactividad en Biocerámicos.....	14
2.3.1. Solución de fluido fisiológico simulado (SBF).....	14
2.3.2. Análisis de bioactividad en materiales de implante.....	17
2.3.3. Pruebas de bioactividad mediante inmersión en soluciones SBF.....	17
III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
3.1. Materiales y Métodos.....	20
3.2. Elaboración de los Biocompósito de α y β Wollastonita.....	20
3.3. Preparación de la solución de fluido fisiológico simulado.....	24
3.4. Técnicas de Caracterización de los Biocompósito de α y β Wollastonita.....	26
3.4.1. Análisis térmico.....	26

3.4.2. Difracción de rayos-X.....	26
3.4.3. Microscopia electrónica de barrido.....	26
3.5. Evaluación Experimental de Propiedades Bioactivas y Solubilidad De los Biocompósitos.....	27
3.5.1. Evaluación de las propiedades bioactivas.....	27
3.5.2. Evaluación de la solubilidad.....	27
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
4.1. Conversión de α -Wollastonita en β -Wollastonita.....	29
4.1.1. Análisis térmico (ATG/ATD).....	29
4.1.2. Difracción de rayos-X.....	29
4.1.3. Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier.....	30
4.1.4. Microscopia Electrónica de Barrido.....	33
4.2. Análisis de la Bioactividad de los biocompósitos de α y β -Wollastonita...	34
4.2.1. Evaluación de las Propiedades Bioactivas de los biocompósitos de α y β -Wollastonita.....	34
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	40
5.1. Conclusiones.....	41
5.2. Recomendaciones.....	41
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Wollastonita mineral.....	8
Figura 2. Estructura de la wollastonita (a) Cadena SiO ₄ , (b) Estructura cristalina de CaSiO ₄	9
Figura 3. Wollastonita comercial NYAD M200.....	13
Figura 4. Equipo para el procesamiento térmico.....	21
Figura 5. β-wollastonita y α-wollastonita respectivamente.....	22
Figura 6. Biocompositos en tubos de ensaye.....	23
Figura 7. Solución de Fluido Fisiológico Simulado (SBF).....	25
Figura 8. Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD) para la muestra de β-wollastonita natural, tratada térmicamente a partir de la temperatura ambiente hasta 1400°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.....	30
Figura 9. Patrones de difracción de rayos-X de polvos de β wollastonita natural.....	31
Figura 10. Patrones de difracción de rayos-X de polvos de α wollastonita.....	31
Figura 11. Espectro de FT-IR de polvos de β wollastonita natural.....	32
Figura 12. Espectro de FT-IR de polvos de α wollastonita.....	32
Figura 13. Imágenes de microscopio electrónico de barrido de los polvos de (a) β-wollastonita y (b) α-wollastonita.....	33

Figura 14. Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca, P y Si, al interactuar con 0.5 gr de polvos de 100% β wollastonita, inmersos en la Solución Fisiológica Simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas.....37

Figura 15. Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca, P y Si, al interactuar con 0.5 gr de polvos de 80% β wollastonita - 20% α wollastonita, inmersos en la Solución Fisiológica Simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas..... 38

Figura 16. Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca, P y Si, al interactuar con 0.5 gr de polvos de 50% β wollastonita - 50% α wollastonita, inmersos en la Solución Fisiológica Simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas.....38

Figura 17. Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca, P y Si, al interactuar con 0.5 gr de polvos de 20% β wollastonita - 80% α wollastonita, inmersos en la Solución Fisiológica Simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas.....39

Figura 18. Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca, P y Si, al interactuar con 0.5 gr de polvos de 100% α wollastonita, inmersos en la Solución Fisiológica Simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas.. 39

ÍNDICE DE TABLAS

Página

Tabla I. Características de los principales biomateriales según su clasificación.	5
Tabla II. Propiedades físicas y químicas de la wollastonita.....	7
Tabla III. Composición química de la wollastonita NYADE M200, producto de la minera Roca Rodando S. de R. L. de C.V.....	13
Tabla IV. Concentración iónica del fluido fisiológico simulado (SBF) propuesto por Kokubo, comparada con el plasma sanguíneo.....	16
Tabla V. Proporción de wollastonita en los biocompositos.....	23

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se prepararon biomateriales cerámicos a partir de polvos de β -wollastonita y α -wollastonita, mediante un método de mezclado directo, variando la cantidad de cada fase de wollastonita. Con el objetivo de obtener las diferentes fases de la wollastonita utilizadas en la elaboración de los biocompósitos, se desarrollaron tratamientos térmicos a alta temperatura. Los resultados de estos tratamientos indican la presencia de dos fases polimórficas de la wollastonita, la fase β -wollastonita y la fase α -wollastonita, con una temperatura de transición de la fase β a la fase α de aproximadamente 1250°C. Los productos fueron caracterizados mediante las técnicas de análisis termogravimétrico - análisis térmico diferencial (TGA-DTA), difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FT-IR), microscopia electrónica de barrido (SEM). Estos biocompósitos fueron inmersos en un fluido fisiológico simulado (SBF), para estudiar su solubilidad y con ello su bioactividad. Mediante esta técnica se analizó efecto de la diferencia de fases de wollastonita sobre las características de solubilidad de los iones Ca y Si, así como en su capacidad de producción de capas de “apatitas neoformadas” sobre las superficies de estos materiales al estar expuestos durante 1, 2, 3 y 4 semanas en la solución SBF. Asimismo, se analizó el pH y la carga iónica de la solución SBF remanente, esta última evaluada mediante espectroscopia de absorción atómica (AA). La interacción de estos materiales con el fluido fisiológico reveló diferentes niveles de solubilidad y con ello, diferentes grados en su capacidad bioactiva, resultando la β wollastonita, el material más soluble y la α wollastonita la fase menos soluble. Asimismo, se encontró que, modulando la cantidad y la naturaleza de las fases de la wollastonita, se pueden diseñar materiales con diferente solubilidad y como consecuencia, propiedades bioactivas adecuadas a los requerimientos de los tejidos que se remplazarán.

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Introducción

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 denominados biomateriales. La wollastonita (CaSiO_3) en su forma natural, es un biomaterial cerámico que por sus características mecánicas y su naturaleza bioactiva, se proyecta como de los materiales más promisorios para ser utilizados como sustituto de los tejidos duros del organismo [2].

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Preparación de biocompósitos de α y β -Wollastonita y la evaluación de su bioactividad en un fluido fisiológico simulado.

1.2.2. Objetivos particulares

- Transformar β -wollastonita en α -wollastonita.
- Preparar biocompósitos pulverizados, con diferentes proporciones de β -wollastonita en α -wollastonita.
- Analizar las propiedades bioactivas de los biocompositos de β -wollastonita en α -wollastonita.

II. ANTECEDENTES

2.1. Biomateriales

Un biomaterial es una sustancia diseñada para ser implantada o incorporada dentro de un sistema vivo. Los biomateriales se implantan con el objeto de reemplazar y/o restaurar tejidos vivos y sus funciones, lo que implica que estén expuestos de modo temporal o permanente a fluidos corporales. Sin embargo, algunos biomateriales pueden estar localizados fuera del propio cuerpo, incluyéndose en esta categoría a la mayor parte de los materiales utilizados en las ciencias odontológicas [1-3].

Requerimientos esenciales de un biomaterial:

- Ser biocompatible, es decir, debe ser aceptado por el organismo, no provocar que éste desarrolle sistemas de rechazo ante su presencia.
- No ser tóxico, ni carcinógeno.
- Ser químicamente estable e inerte.
- Tener una resistencia mecánica adecuada.
- Tener densidad y peso adecuados.
- Tener un diseño de ingeniería adecuado, es decir, el tamaño y la forma del implante deben ser los apropiados.
- Ser relativamente barato, reproducible y fácil de procesar, para hacer eficiente su producción en gran escala [2,3].

Tabla I. Características de los principales biomateriales según su clasificación [4].

MATERIAL	VENTAJAS	DESVENTAJAS	APLICACIONES
<p>METÁLICOS</p> <p>Co-Cr-Mo Ti-6Al-4V Ti Acero 316L Nitinol (Ni-Ti) AgPdAu</p>	<p>Alta resistencia transversal y de tensión</p>	<p>Carecen de compatibilidad completa con el medio fisiológico. Desajuste de las propiedades mecánicas con el sistema músculo-esqueleto. Corrosión en Acero 316L.</p>	<p>Fijación ortopédica: tornillos, clavos, alambres, placas, barras intermedulares, implantes dentales.</p>
<p>POLIMÉRICOS</p> <p>Polietileno: (LDPE, HDPE, UHMWPE)</p> <p>Poli(etilentereftalato) Politetrafluoroetileno (Gore Tex™)</p> <p>Silicona</p> <p>Polimetil metacrilato (PMMA)</p> <p>Poliuretano</p>	<p>Alta resistencia al desgaste Elasticidad. Fácil moldeo y diseño de propiedades.</p>	<p>Baja resistencia transversal y compresiva. Alto régimen de deformación. Falta de compatibilidad con medio fisiológico</p>	<p>Ortopédicos. Tendones artificiales. Músculos artificiales. Injertos vasculares. Reconstrucción de tejido blando.</p>
<p>CERÁMICOS</p> <p>Alúmina Zirconia Fosfato tricálcico Hidroxiapatita Carbón pirolítico Silicatos de calcio Vidrios bioactivos</p>	<p>Compatibilidad con sistema músculo-esqueleto. Similitud con propiedades físicas del hueso. Resistencia a la corrosión. Inertes a los tejidos. Adherencia a los tejidos. Alta resistencia a compresión. Alta resistencia al desgaste</p>	<p>Baja resistencia a tensión, corte e impacto. Difícil conformación. Falta de elasticidad. Baja reproducibilidad de Propiedades mecánicas. Sensibilidad al mellado. Falta de resistencia.</p>	<p>Ortopédico. Revestimiento de metales. Válvulas cardíacas Odontológico.</p>
<p>COMPÓSITOS</p> <p>Hidroxiapatita-Polietileno</p> <p>Alumina-Zirconia</p> <p>Polímero reforzado con fibra de carbono (CFRC)</p>	<p>Compatibilidad con sistema músculo-esqueleto. Adherencia a tejidos. Sin corrosión-degradación. Alta resistencia</p>	<p>Falta de resiliencia. Difícil fabricación. Propiedades mecánicas e interfaciales poco conocidas.</p>	<p>Ortopédico. Válvulas cardíacas.</p>

2.1.1. Biocerámicos

Son nombrados biomateriales cerámicos, aquellos materiales de origen cerámico cuya naturaleza química y física los hacen adecuados para usos médicos, debido a la afinidad y biocompatibilidad con órganos del ser humano, los cuales puedan cumplir un específico comportamiento fisiológico y biológico. Sin embargo, a pesar de reunir dichas características, estos materiales son clasificados según su actividad química en el organismo, los cuales pueden ser:

- **Bioinertes**: Son aquellos biomateriales cerámicos, que tienen una nula interacción sobre los tejidos vivos que lo rodean, además de ser insolubles o bien el cual no cause reacción en caso de desprendimiento de partículas. Los más conocidos son Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 .
- **Bioactivos**: Biomateriales cerámicos que se caracterizan por la fuerte unión que son capaces de crear con el tejido óseo, producto de una serie de reacciones entre el material y el medio fisiológico que lo rodea, permitiendo la formación de capas de material nuevo sobre estos. Dichas características las podemos encontrar en materiales como la wollastonita, hidroxiapatita, biovidrios, Vitroceramicos, entre otros.
- **Biorreabsorbibles**: Son Bioceramicos bioactivos, que tienen la capacidad de permanecer en el organismo interactuando con el sistema biológico mientras el tejido dañado es sanado. Tal es el caso del beta fosfato tricálcico ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) [5].

Una de las características de los biocerámicos al igual que en los biopolímeros es la formación de biomateriales compuestos, mediante la formación de biocompósitos. Es decir, la creación de materiales compuestos que brinden mejoras en las características físicas y biológicas de los materiales que los conforman por si solos, dando mejores resultados en usos médicos en general [6].

2.2. Wollastonita

2.2.1. Propiedades físicas y químicas

La wollastonita es silicato de calcio que es concebido en la tierra de forma natural, se encuentra como mineral no metálico de origen cerámico, con formula molecular CaSiO_3 . Dicho mineral cuenta con una composición en porcentaje en peso teórica distribuido por 48.3% de óxido de calcio (CaO) y 51.7% de dióxido de silicio (SiO_2). Fue nombrada como tal en honor al mineralogista y químico ingles Sir W.H Wollaston (1766-1828). La wollastonita mineral cuenta con las siguientes propiedades físicas y químicas, que distinguen al mineral y son tomadas en cuenta en el estudio de los biomateriales cerámicos y los procesos donde se ven involucrados [6].

Tabla II. Propiedades físicas y químicas de la wollastonita [6].

Masa molecular	116 g/mol
Densidad	2.8–2.9 g/cm ³
Punto de fusión	1544°C (a presión atmosférica)
Solubilidad en agua	0.0095 g/cm ³ a 20°C
Dureza (Mohs)	4-5
Raya	Blanca
pH	8.0–9.0
Atacabilidad	Descomposición por ataque de HCl

Además de tener características únicas por ser un mineral industrial, la wollastonita es un material utilizado y estudiado en las ciencias de los materiales, en donde destaca el estudio y la aplicación de los biomateriales cerámicos. Su característica como mineral bioactivo, le confiere una nueva aplicación en los implantes de huesos sintéticos, especialmente como efectivas prótesis vertebrales, donde se necesita una fuerte capacidad de sustentación [5]

La wollastonita presenta varias formas polimórficas, los dos polimorfismos más conocidos son: wollastonita formada a baja temperatura, (β -wollastonita) y pseudowollastonita formada a alta temperatura, (α -wollastonita) [6].

Por lo general, cuando se habla de wollastonita, se hace referencia a la wollastonita formada a bajas temperaturas de forma natural, también llamada (β -wollastonita) como ya se mencionó.



Figura 1. Wollastonita mineral

2.2.2. Propiedades cristalográficas

La estructura cristalina de la wollastonita, consiste en cadenas de oxígeno-sílice (SiO_4) tetraédricas, unidas para formar infinitas cadenas triples unidimensionales de $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ (Figura 2a). Estas, están enlazadas entre sí por iones de calcio (Ca^{2+}) coordinadamente con los átomos de oxígeno, lo cual compensa la carga eléctrica, ubicándose paralelamente al eje cristalográfico b (Figura 2b), esto explica el por qué los cristales siempre se extienden en la dirección de b $[010]$ [7].

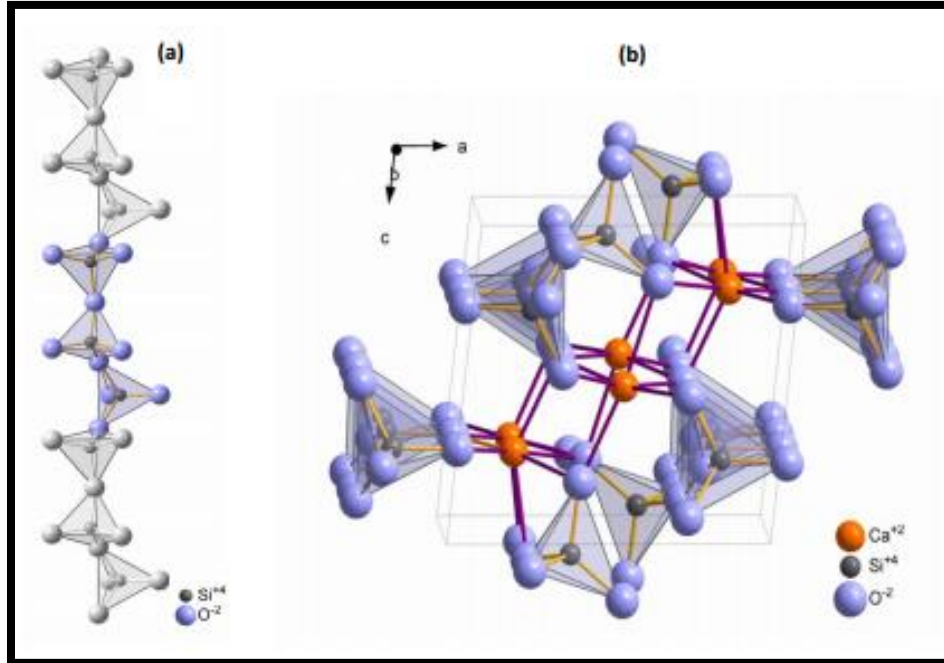


Figura 2. Estructura de la wollastonita
 (a) Cadena SiO₄, (b) Estructura cristalina de CaSiO₄ [6].

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

2.2.3. Formación geológica y yacimientos

Generalmente, la wollastonita tiene su origen en procesos metamórficos hidrotermales, sobre sedimentos de calizas mezcladas con sílice, o en procesos metamórficos metasomáticos, como consecuencia del aporte de sílice desde una roca ígnea, en contacto con la masa calcárea. En este caso, la sílice se difunde en la masa calcárea avanzando preferentemente por planos de fractura preexistentes, reaccionando con la roca de caja y dando origen al depósito de wollastonita y a la liberación de CO₂ [8].



En geología, cuando se habla de procesos metasomáticos, se habla de procesos los cuales corresponden a la sustracción o adición de componentes químicos, a una roca mediante fluidos acuosos, con el requisito de que la roca debe mantenerse en el estado sólido. Para el caso de la formación de wollastonita, el proceso se lleva a cabo a una temperatura alrededor de 450-600°C.

La secuencia inicial de reacciones en los procesos metasomáticos es [9]:



Esto explica que la wollastonita natural contenga impurezas de granates, diópsido y calcita, y por ello, requiere generalmente un beneficio previo a su utilización. La wollastonita formada puede seguir evolucionando para formar periclasa y monticellita [10].

Con respecto a los yacimientos minerales, los Estados Unidos de América han sido tradicionalmente los principales productores mundiales de wollastonita, con más del 50% de la producción total estimada. Otros productores son Finlandia, México, India, Turquía, República Popular China y Namibia [11].

Respecto a la geología económica mexicana, los principales yacimientos se encuentran en el estado de Sonora (Hermosillo, Roca Rodando S. de R. L. 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 [12].

2.2.4. Proceso metalúrgico para la obtención de wollastonita

La metalurgia extractiva, es la rama de la ciencia que se encarga del estudio de la extracción de metales y/o minerales, a partir de sus menas. En el caso de la obtención de la wollastonita, la flotación es el proceso convencional utilizado mundialmente, siendo un proceso de separación mediante fundamentos fisicoquímicos, el cual se busca llevar a la wollastonita a un mayor grado de pureza eliminando de esta los materiales que se encuentran asociados a ella.

Como pudimos ver en los aspectos geológicos, la wollastonita se encuentra asociada a minerales tales como talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), tremolita ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$), diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), forsterita (Mg_2SiO_4) y calcita (CaCO_3). Esto explica que la wollastonita natural contenga impurezas de granates, diópsido y calcita, y por ello requiere generalmente un beneficio previo a su utilización.

Este mineral rara vez se presenta en depósitos de gran pureza, por lo que suele separarse de los minerales asociados (calcita, diópsido) mediante flotación [13].

El proceso comienza con la etapa de trituración y molienda del mineral, que tiene como objetivo reducir el tamaño de partícula del mismo hasta el tamaño óptimo según sea el caso, que se encuentra a 0.177 milímetros aproximadamente en su 80%.

La molienda del mineral se lleva a cabo en húmedo, es decir al mineral se le añade agua en el molino, formando una pulpa, esta posteriormente es acondicionada en tanques agitadores en los cuales además de alimentar la pulpa se le alimenta agua para obtener un 30% de sólidos en la pulpa.

La pulpa es acondicionada con reactivos de carácter orgánico conformados por un colector, espumante y algunos modificadores que ayudan al proceso. Posteriormente la pulpa producto del acondicionamiento es alimentada a las celdas de flotación, que tienen agitación mediante impulsores, así como inyección de aire en ellas, produciendo espumas que son elevadas a la superficie de la celda rebosando de estas.

La espuma es formada por el reactivo espumante, en conjunto con la acción mecánica de la celda y la inyección de aire, al formarse la espuma se adhieren partículas de wollastonita, gracias a la acción del reactivo, el cual de manera selectiva le brinda propiedades hidrofóbicas a las partículas de wollastonita, adhiriéndose a las burbujas y repeliendo al agua que las rodea en la pulpa, desbordando en las burbujas, a dicho producto se le denomina como concentrado, el cual contiene wollastonita en altos porcentajes, con respecto a las impurezas.

En el fondo de las celdas se encuentran las impurezas, algunos otros materiales asociados al mineral y partículas de wollastonita, que no lograron flotar, por ello dicho producto residual en el proceso es denominado como relaves.

El concentrado, es separado del agua y se somete al proceso de secado para la eliminación de agua residual, se elimina el hierro contenido en el concentrado, debido al desgaste del material de la primera molienda y se alimenta de nuevo a un molino, el cual contiene cilindros de cerámica y es molido el concentrado hasta obtener un tamaño de partícula de 0.074 milímetros, correspondiente a la malla 200 (M200).

Es sabido, que el mineral obtenido contiene residuos orgánicos en su superficie, como resultado del proceso de flotación, que deben ser eliminados por tratamiento térmico, según sea el caso.

Se obtiene el producto final que es comercializado, cabe mencionar que existen varios tipos de wollastonita comercial, aparte de la M200, tales como la M325, M400, M1250. Todas estas, tienen una pureza alrededor 95% y su única diferencia entre ellas es el tamaño de partícula según la malla señalada.

Existen otros tipos, los cuales presentan mayor pureza, dado que son sometidos a moliendas autógenas y clasificadas mediante la acción de aire, tales como la ASPECT 4000 y ASPECT 3000 entre otras.

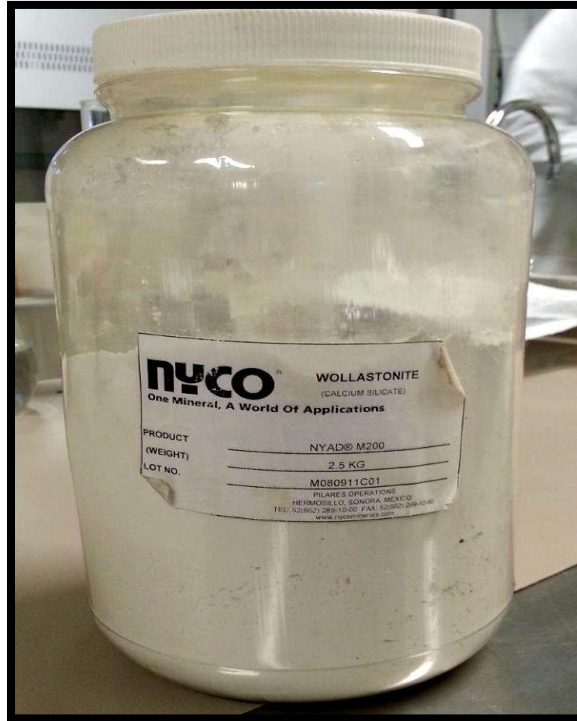


Figura 3. Wollastonita comercial NYAD M200

Es fundamental, tener un alto grado de pureza en el producto final, dados los requerimientos que los biomateriales demandan. Por ello, el proceso metalúrgico es pieza clave como una etapa previa a los estudios de los materiales.

Tabla III. Composición química de la wollastonita NYADE M200, producto de minera Roca Rodando S. de R. L. de C.V. [13]

Componentes	Valores típicos (%)
CaO	46.25
SiO ₂	52.0
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
% de pérdida de peso a 1000°C	0.40

2.3. Evaluación de Bioactividad en Biocerámicos

La capacidad de un biocerámico, clasificado en diversos estudios como bioactivo, con la habilidad de lograr unión directa con el tejido óseo, es generalmente evaluada en pruebas “in vitro”, al ponerse en contacto con un fluido fisiológico simulado (SBF), una solución la cual se encuentra sobre saturada con carga iónica a concentraciones aproximadamente iguales a las del plasma sanguíneo humano, mostrando predicciones en las pruebas, las cuales describen el comportamiento “in vivo” de la bioactividad del material. Dicha evaluación, consiste en el estudio de la formación de hidroxiapatita carbonatada en la superficie del material, al ponerse en contacto con la SBF.

2.3.1. Solución de fluido fisiológico simulado (SBF)

En años recientes, los estudios “In Vitro” de bioactividad de nuevos materiales, candidatos para implantación, se han incrementado considerablemente. Los primeros estudios “In Vitro” de bioactividad de biovidrios, fueron desarrollados mediante de inmersión de biovidrios en una solución búfer de tris (hidroximetil) aminometano, con HCl a un pH de 7.25 (tris búfer), a 37°C se encontró que ocurre una liberación de iones calcio y fósforo hacia la solución, así como una modificación del pH y crecimiento de una capa de apatita, sobre la superficie del biovidrio. Kokubo *et al.* (1990) propusieron una solución fisiológica simulada SBF, siendo esta una solución sin células, con un pH y una concentración iónica similar al plasma sanguíneo humano. La solución SBF contiene iones Ca^{2+} y $(\text{HPO}_4)^{2-}$, por ello le permite ser usada para estudiar la bioactividad “In Vitro” una gran variedad de materiales [14].

En este tipo de estudios “In Vitro”, cuando los materiales bioactivos se ponen en contacto con esta solución, ocurren tres fenómenos:

- Liberación de iones por parte del biomaterial a la solución.
- Modificación del pH en solución.
- Crecimiento de una capa de apatita sobre la superficie del biomaterial [14].

Investigaciones realizadas anteriormente sobre la bioactividad de los biovidrios, confirmaron la formación de apatita sobre la superficie del biovidrio 45S5, al ponerse en contacto con la solución de fluido fisiológico simulado. El análisis por las técnicas de difracción de rayos-X de película delgada (TF-XRD), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR), microscopio electrónico de barrido y microscopio electrónico de transmisión, de la capa de apatita neoformada, mostró que ésta era similar al componente inorgánico de los huesos, tanto en estructura como en composición. Con base en estos resultados, posteriormente se estableció que los osteoblastos presentaban preferencialmente la capacidad de proliferar, para producir colágeno y apatita, consecuentemente formar un fuerte enlace químico entre el material de implante y el hueso vivo a través de esta capa de apatita [6].

En 1991 Tadashi Kokubo dijo que la bioactividad “in vivo” de un material puede predecirse mediante el análisis de su habilidad para formar una capa de hidroxiapatita carbonatada sobre su superficie, al ponerse en contacto con una solución SBF. Asimismo, propuso la composición y concentraciones de los diferentes iones en esta solución, la cual se presenta en la Tabla IV, comparada con la composición del plasma sanguíneo humano.

Es preciso mencionar, que la composición de la solución SBF mostrada en la Tabla I, es una formulación corregida, conocida como “corrected SBF (c-SBF)”, ya que la formulación original (original SBF), no consideraba a los iones SO_4^{2+} contenidos en el plasma humano. Sin embargo, esta solución c-SBF se reporta convencionalmente como solución SBF en la mayoría de las investigaciones relacionadas con esta técnica.

Esta formulación ha sido objeto de varias modificaciones, que tratan de corregir las diferencias existentes entre esta solución y el plasma sanguíneo.

Como se observa en la Tabla IV, esta solución corregida comparada con el plasma sanguíneo humano es aún rica en ion Cl^- y deficiente en ion HCO_3^- . Oyane *et al.* (2003) trataron de corregir estas diferencias formulando una solución SBF conocida como “revised SBF (r-SBF)”, en la cual las concentraciones de Cl^- y HCO_3^- fueron respectivamente disminuida e incrementada, hasta alcanzar los niveles del plasma

sanguíneo humano. Sin embargo, como el carbonato de calcio tiene fuerte tendencia a precipitar, no solo se produjeron precipitados de apatita sino también de calcita.

Takadama *et al.* (2004), propusieron una nueva modificación en la solución SBF, conocida como “newly improved SBF (n-SBF)”, en la cual solo disminuyeron la concentración del ion Cl^- hasta el nivel del plasma sanguíneo, dejando la concentración del ion HCO_3^- igual a la del c-SBF. Esta nueva formulación, fue comparada con la formulación convencional propuesta (c-SBF), con respecto a su estabilidad y reproducibilidad, para producir apatita sobre materiales sintéticos, con lo cual se constató que el comportamiento del c-SBF no difiere de la n-SBF en estos dos aspectos.

Tabla IV. Concentración iónica del fluido fisiológico simulado (SBF), comparada con el plasma sanguíneo [14].

Concentración de los iones (mM)								
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl	HCO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.20	1.0	0.5
Plasma Sanguíneo	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5

El pH es ajustado a 7.4 por adición de tris-(Hidroximetil)-aminometano $((\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2)$ y HCl 1M a 37°C

En el 2003 se presentó ante el Comité Técnico ISOTC/150 de la Organización Internacional para la Estandarización, la metodología para la preparación de esta formulación convencional para la solución c-SBF, como una solución indicada para la medida “in vitro” de la habilidad de los materiales de implante, para formar una capa de apatita sobre su superficie, como una predicción de la bioactividad de estos materiales al momento de ser implantados dentro del organismo [6].

2.3.2. Análisis de bioactividad en materiales de implante

El ensayo de bioactividad es uno de los análisis que se realiza a los materiales de implante, entre ellos los biocerámicos, que consiste en poner a estos materiales en contacto con fluidos fisiológicos simulados, emulando las condiciones del cuerpo humano, con el fin de determinar su comportamiento dentro del organismo y, definir la posibilidad de su aplicación como materiales de implante con carácter bioactivo. La bioactividad consiste en una modificación superficial de los materiales, generada por su reacción con los fluidos fisiológicos, dando lugar a la formación de una capa neoformada de hidroxiapatita carbonatada (CHA), un material biológicamente activo, dado que es química y estructuralmente equivalente a la fase mineral del hueso, permitiendo la unión interfacial del implante con el tejido conectivo, logrando eventualmente igualar el comportamiento mecánico del implante con el tejido a remplazar. Los biocerámicos que presentan esta característica se les denomina bioactivos.

El procedimiento para evaluar la habilidad de los materiales de implante, para formar hidroxiapatita carbonatada sobre sus superficies, al ponerse en contacto con soluciones fisiológicas simuladas, se fundamenta en los aspectos siguientes:

2.3.3. Pruebas de bioactividad mediante inmersión en soluciones SBF

Materiales Densos

a) Para estos materiales, se miden las dimensiones del espécimen y, se calcula su área superficial. Seguidamente se calcula el volumen de solución SBF, que será usado para el análisis de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$V_s = \frac{S_a}{10} \quad (2)$$

Donde V_s es el volumen de la solución SBF en ml y S_a es el área del espécimen en mm^2 .

Materiales Porosos

- b) Para materiales con alta porosidad, el volumen de solución SBF utilizado para el análisis, debe ser mayor al calculado con la ecuación (2).
- c) Una vez calculado el volumen adecuado de la solución SBF, este se coloca en un recipiente de plástico. Después de calentar la solución a 37°C, el espécimen se sumerge completamente en ella.
- d) Después de sumergir el espécimen en la solución SBF y mantenerlo a 37°C, el análisis de bioactividad, se puede realizar en diferentes intervalos de tiempo dentro de las primeras cuatro semanas. Lo anterior, se debe a que los materiales bioactivos, generalmente producen una capa de hidroxiapatita carbonatada sobre sus superficies, dentro de las primeras cuatro semanas de inmersión.
- e) Una vez transcurrido el tiempo de análisis, el espécimen se saca de la solución SBF y se lava con agua desionizada. Seguidamente se seca a temperatura ambiente.
- f) Finalmente se analiza la nueva capa formada sobre la superficie de los materiales, así como también, la carga iónica y el pH de la solución SBF remanente [6, 15].

III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y Métodos

En el presente trabajo se utilizó Wollastonita (CaSiO_2) NYAD M-200, la cual es extraída de minera ROCA RODANDO, S. DE R.L DE C.V. (depósito pilares) en las afueras de la ciudad de Hermosillo, en el estado de Sonora, México. El producto tiene una pureza del 98.25%, el cual fue evaluado como biomaterial, sometido a pruebas "In Vitro" en las cuales se estudia su bioactividad, evaluando el comportamiento de la wollastonita como un material de implante.

El experimento, consistió en la elaboración de biocompositos utilizando polvos de pseudowollastonita (α -Wollastonita) y wollastonita natural (β -Wollastonita), en diferentes proporciones como se muestra en la tabla V, para ello se introdujeron en tubos de ensaye, además de adicionarle solución de fluido fisiológico simulado (SBF) en el tubo junto con los polvos, con el fin de analizar la formación de hidroxiapatita carbonatada en la superficie de las partículas del biocomposito, la concentración de los iones de Calcio y Silicio en solución, desprendidos por el material y la modificación del pH, en un intervalo de tiempo de 1 a 4 semanas, permaneciendo a una temperatura alrededor de 37°C , simulando la temperatura corporal.

3.2. Elaboración de los Biocompósitos de α y β Wollastonita

Primeramente, se pesaron 2 gramos de wollastonita natural, que fueron introducidos en un crisol y sometidos a $1,300^\circ\text{C}$, desarrollándose el proceso térmico a una velocidad de $2^\circ\text{C}/\text{Min}$ en el interior de un horno "Thermo Scientific Liderberg Blue M". como se muestra en la Figura 4.



Figura 4. Equipo para el procesamiento térmico

El proceso tuvo una duración aproximada de 12 horas, en donde la wollastonita recibe un tratamiento térmico, sufriendo un reacomodo de los átomos en su estructura cristalina triclinica, transformándose a monoclinica en forma de parawollastonita o alfa-wollastonita (α -wollastonita), siendo este un material con la misma fórmula química que la wollastonita natural, pero con diferentes propiedades como biomaterial, que serán estudiadas y analizadas.



Figura 5. β -wollastonita y α -wollastonita respectivamente

La Figura 5 hace referencia a un comparativo entre los dos tipos de wollastonita, la natural NYAD M-200 del lado izquierdo de la imagen y, la producida en el laboratorio producto del tratamiento térmico antes mencionado, que se caracteriza por tener una coloración más opaca con respecto a la natural y, una apariencia más tenaz. Se elaboraron en total 20 biocompósitos, que fueron distribuidos de la siguiente manera para cada una de las 4 semanas del estudio, como se muestra en la Tabla V.

Tabla V. Proporción de wollastonita en los biocompuestos.

Porcentaje en Peso	Gramos Correspondientes
100% α -W	0.5 g de α -W
80% α -W y 20% β -W	0.4 g de α -W y 0.1 g de β -W
50% α -W y 50% β -W	0.25 g de α -W y 0.25 g de β -W
20% α -W y 80% β -W	0.1 g de α -W y 0.4 g de β -W
100% β -W	0.5 g de β -W

“ α -W” y “ β -W” hacen referencia a “ α -Wollastonita” y “ β -Wollastonita” respectivamente.

Los polvos fueron introducidos en tubos de ensaye etiquetados con sus respectivos porcentajes, en los cuales se añadieron también 40 mL de solución de fluido fisiológico simulado (SBF) y, puestos a 37°C simulando la temperatura corporal, como se muestran en la Figura 6.

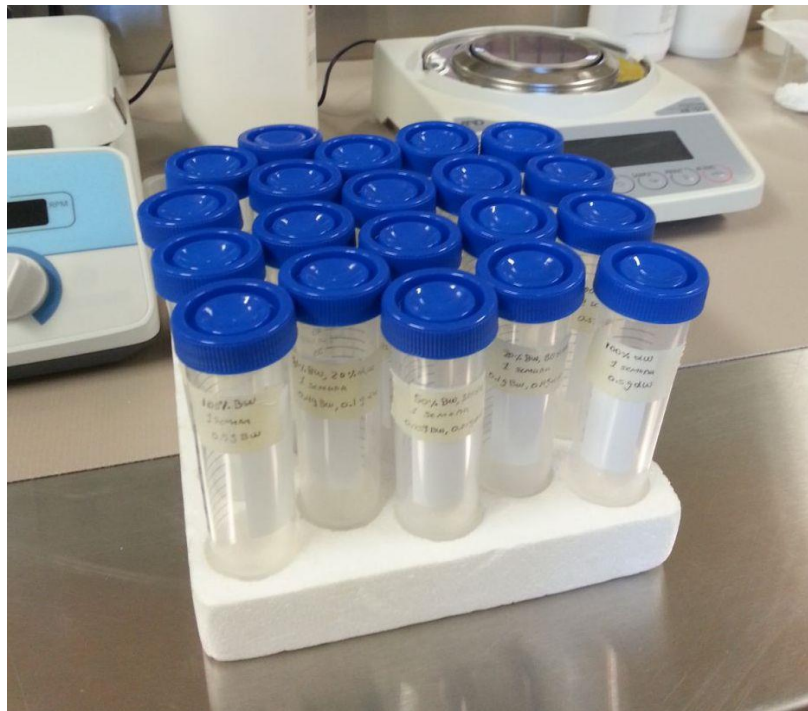


Figura 6. Biocompuestos en tubos de ensaye

3.3. Preparación de la Solución de Fluido Fisiológico Simulado

Para la elaboración de la solución, se utiliza agua deionizada y el siguiente listado de reactivos con sus respectivas concentraciones en el orden de adicción establecido.

- 1) Cloruro de sodio, (NaCl, 99% Jalmek, N.L) 7.996 g/L.
- 2) Bicarbonato de sodio, (NaHCO₃, 99.7%) 0.350 g/L.
- 3) Cloruro de potasio, (KCl, 99%) 0.224 g/L.
- 4) Fosfato de potasio dibásico, (K₂HPO₄·3H₂O, 99% Sigma-Aldrich) 0.228 g/L.
- 5) Cloruro de magnesio hexahidratado, (MgCl₂·6H₂O 99.3%) 0.305 g/L.
- 6) Cloruro de calcio, (CaCl₂ 97.7%) 0.278 g/L.
- 7) Sulfato de sodio, (Na₂SO₄ 99%) 0.71 g/L.
- 8) Tris (hidroximetil) aminometano, ((CH₂OH)₃(CNH₂), 99.8%, J.T Baker Phillipsburg, N.J) 6.057 g/L.
- 9) Ácido clorhídrico, (HCl, Fermont, N.L, México), 1 Molar.

Procedimiento

En un recipiente de plástico cilíndrico de 1 L de capacidad, se añaden 700 mL de agua destilada a una temperatura de 37°C, el uso de un recipiente de vidrio puede causar precipitados o núcleos en su superficie, dada la interacción de los iones de la solución con el material de vidrio, siendo este un biomaterial bioactivo también. Dicho recipiente con agua debe de estar sobre una placa de calentamiento, para conservar la temperatura y en su interior también un agitador magnético a aproximadamente 240 rpm, para favorecer la dilución de los reactivos añadidos en el orden establecido cuidadosamente a las concentraciones al estar disueltos los reactivos hasta el sulfato de sodio (Na₂SO₄) y, antes de agregar el Tris-hidroximetil-aminometano ((CH₂OH)₃(CNH₂)), se añaden 200 mL de agua destilada de igual manera a 37°C.

Se procede a la adición de Tris-hidroximetil-aminometano ((CH₂OH)₃(CNH₂)) de manera cuidadosa y en pequeñas porciones, hasta adicionar los gramos

establecidos, este reactivo incrementará el pH de la solución, mientras que la adición de Ácido Clorhídrico (HCl) mediante el uso de gotero lo disminuirá, por lo tanto, estos dos reactivos se adicionan de manera simultánea. Al añadir el Tris-hidroximetil-aminometano y el Ácido Clorhídrico, se tienen aumentos y disminuciones de pH respectivamente, el exceso en la adición de estos reactivos puede causar un elevado aumento o disminución de pH en la solución, brindando desestabilidad en las especies disueltas, formando precipitados en ella. Al ocurrir esto, la solución no es apropiada para el estudio y procedemos a desecharla, para comenzar de nuevo la preparación en recipientes limpios. Es por ello, que mediante el uso de un potenciómetro se debe monitorear los cambios de pH en la adición de dichos reactivos, además de mantener la solución incolora y cristalina.

Se añade el tris (hidroximetil) aminometano poco a poco, esperando que se disuelva completamente y observando el aumento gradual de pH, hasta 7.42. Posteriormente, se afora a un volumen de 1 L y se cierra herméticamente el recipiente [6,14]. Se almacena cerrado y en refrigeración a aproximadamente 5°C.



Figura 7. Solución de Fluido Fisiológico Simulado (SBF).

3.4. Técnicas de Caracterización de los Biocompósito de α y β Wollastonita

3.4.1. Análisis térmico

Se debe utilizar una técnica de caracterización útil, para detectar aquellas transformaciones que sufren los materiales a lo largo de un tratamiento térmico. Para ello se utilizó el análisis térmico gravimétrico (TGA), en conjunto con el análisis térmico diferencial (DTA). Ambos análisis se desarrollaron en un equipo analizador simultaneo DSC-TGA (TA Instruments SDT 2990, New Castle, DE). El intervalo del calentamiento fue de temperatura ambiente hasta 1400°C, a una velocidad de 10°C/min con un flujo de aire de 23 cm³/min. Se utilizaron 3 mg de muestra colocados sobre 10 mg de alúmina.

3.4.2. Difracción de rayos-X

Para el caso de patrones de difracción de rayos-X fueron obtenidos mediante un difractómetro de polvos Phillips X' Pert (Phillips Electronics, N.V. Eindhoven, Netherlands), con radiación CuK α (40mA, 45 KV), a una velocidad de barrido de 2°/min, variando el ángulo de 2 theta desde 10° hasta 80°, caracterizando a alfa y beta wollastonita por separado.

3.4.3. Microscopia electrónica de barrido

En cuanto a el análisis de la morfología externa en los biocompósitos, se utilizó un microscopio electrónico de barrido: JEOL-5300 (Tokyo, Japan), cabe mencionar que todas las micrográficas presentadas se obtuvieron sin ningún tipo de recubrimiento de los materiales.

3.5. Evaluación Experimental de Propiedades Bioactivas y Solubilidad de los Biocompósitos

3.5.1. Evaluación de las propiedades bioactivas

La bioactividad de los biocompósitos de wollastonita alfa y beta, se evaluaron analizando la capa de apatita “neoformada” sobre la superficie de los polvos, después de sumergirse en 40 ml de la solución SBF, a lo largo de 1, 2, 3 y 4 semanas a 37°C. Después de cada semana de evaluación, las muestras se sacaron de la solución, se lavaron con agua deionizada cuidadosamente y se secaron a temperatura ambiente.

3.5.2. Evaluación de la solubilidad

La solubilidad es uno de los puntos más importantes en el experimento, así como las propiedades bioactivas. Para ello, la solubilidad es evaluada determinando los cambios de concentración de los iones Ca y Si, así como los cambios de pH en la solución SBF, durante el periodo de inmersión de las muestras, para esto, se utilizó un espectroscopio de absorción atómica (Perkin-Elmer AAnalyst 400) y un medidor de pH (OAKTON pH 700).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Conversión de β -Wollastonita en α -Wollastonita

4.1.1. Análisis térmico (ATG/ATD)

Para conocer el punto de transición de la β -wollastonita natural a su fase polimórfica de α -wollastonita, se desarrollaron técnicas de análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA).

La Figura 8, muestra las curvas del análisis térmico gravimétrico (TGA) combinadas con las curvas del análisis térmico diferencial (DTA), para la muestra de β -wollastonita natural, tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta los 1400°C.

El gráfico del análisis térmico gravimétrico no muestra señales de pérdida de peso importantes, solo un pequeño cambio casi imperceptible a la temperatura de 1250°C-1300°C. Asimismo, el gráfico del análisis térmico diferencial se mantiene constante hasta la temperatura de 1250°C-1300°C, donde ocurre un pequeño pico endotérmico el cual es el primer indicio apreciable del cambio de fase de β -wollastonita a su fase polimórfica de α -wollastonita.

4.1.2. Difracción de rayos-X

Para demostrar esta transformación, la muestra de β -wollastonita se sometió a un tratamiento térmico desde la temperatura ambiente hasta 1250°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min., manteniéndola a esta temperatura durante 5 horas. Las Figuras 9 y 10, muestran los patrones de difracción de rayos-X de la β -wollastonita, antes y después del tratamiento térmico, respectivamente.

La Figura 9, muestra el patrón de difracción de rayos-X típico de β -wollastonita (JCPD 884-0864), este material se encuentra prácticamente como fase única. Por ende, se constata la pureza de la wollastonita recibida. Por otro lado, la Figura 10, muestra un patrón de difracción de rayos-X, correspondiente a la muestra de wollastonita, después del tratamiento térmico hasta 1250°C, que corresponde a la fase α wollastonita, en buen acuerdo con la tarjeta JCPDS 740874.

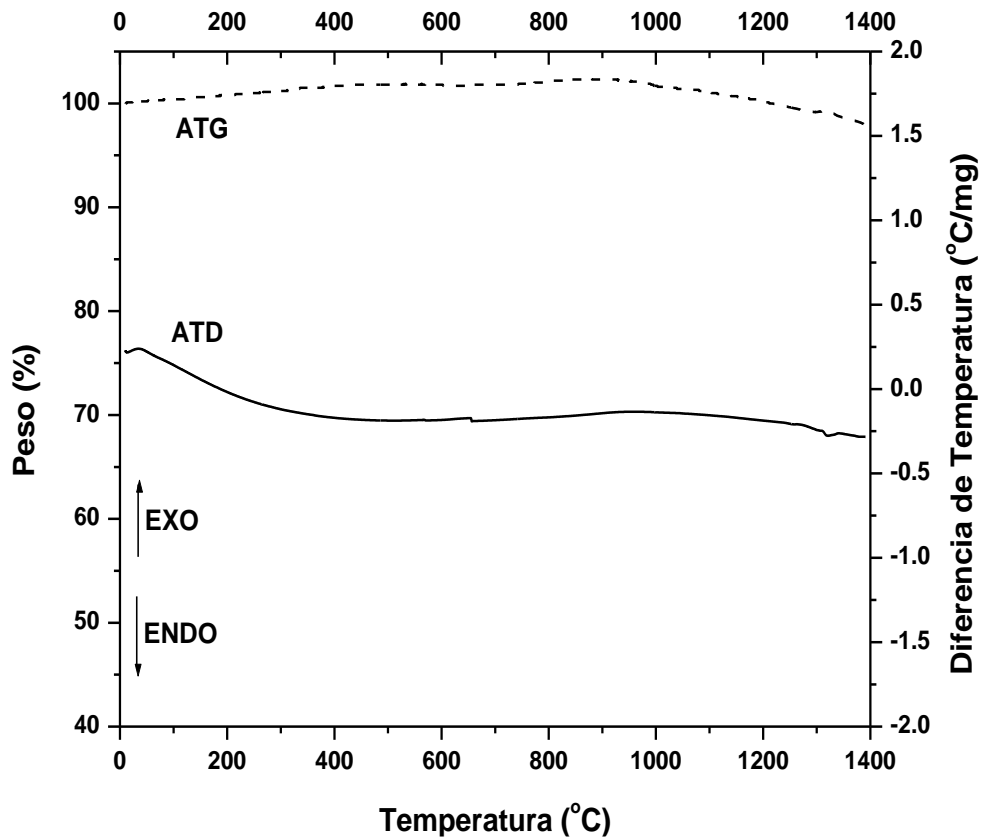


Figura 8.- Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD), para la muestra de β -wollastonita natural, tratada térmicamente a partir de la temperatura ambiente hasta 1400°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

4.1.3. Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier

Las Figuras 11 y 12, muestran los espectros FT-IR de la β -wollastonita, antes y después del tratamiento térmico a 1250°C, respectivamente. En ambos casos se pueden observar con facilidad las bandas características del mineral correspondientes a la estructura de silicatos. De igual forma, se puede apreciar que ambos espectros son prácticamente iguales, lo cual es un indicativo que la única diferencia entre ambos materiales (α y β -wollastonita) es su estructura cristalina, manteniendo su fórmula y estructura química sin alteraciones.

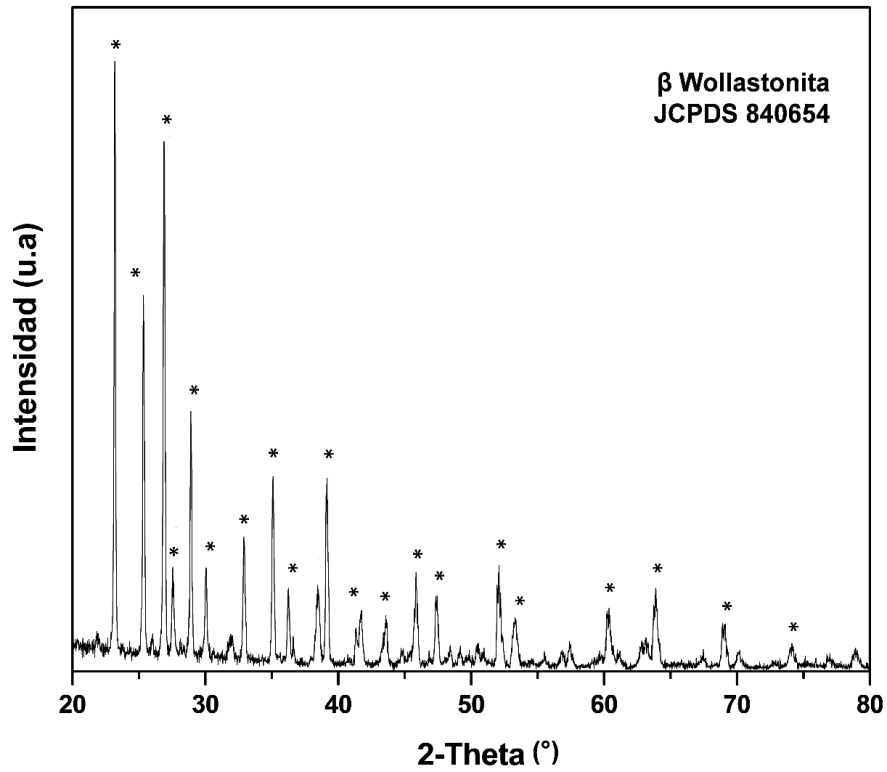


Figura 9.- Patrones de difracción de rayos-X de polvos de β wollastonita natural.

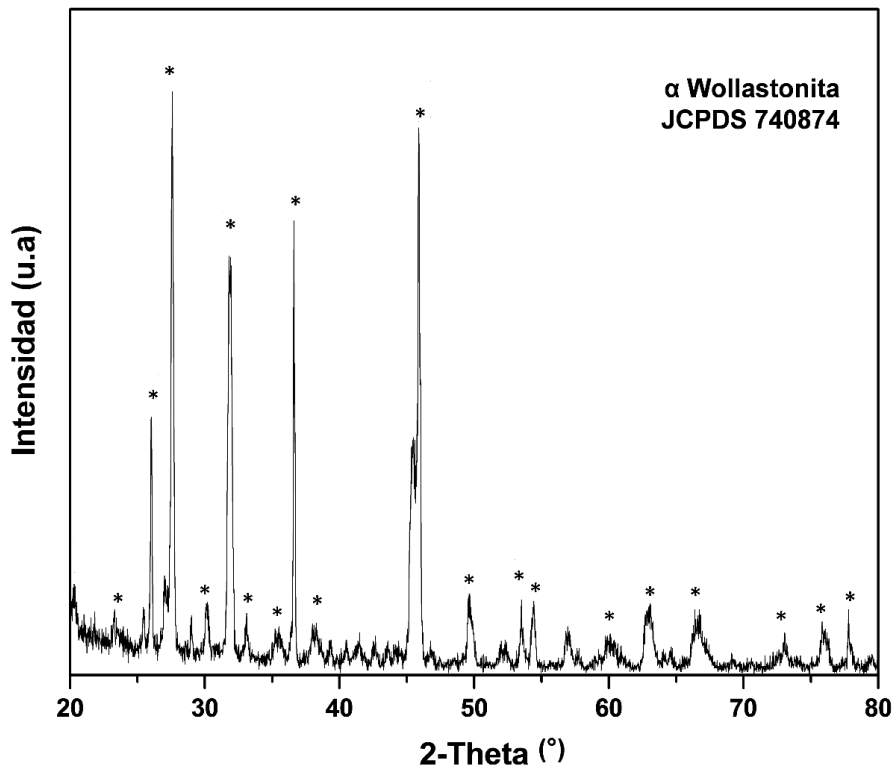


Figura 10.- Patrones de difracción de rayos-X de polvos de α wollastonita.

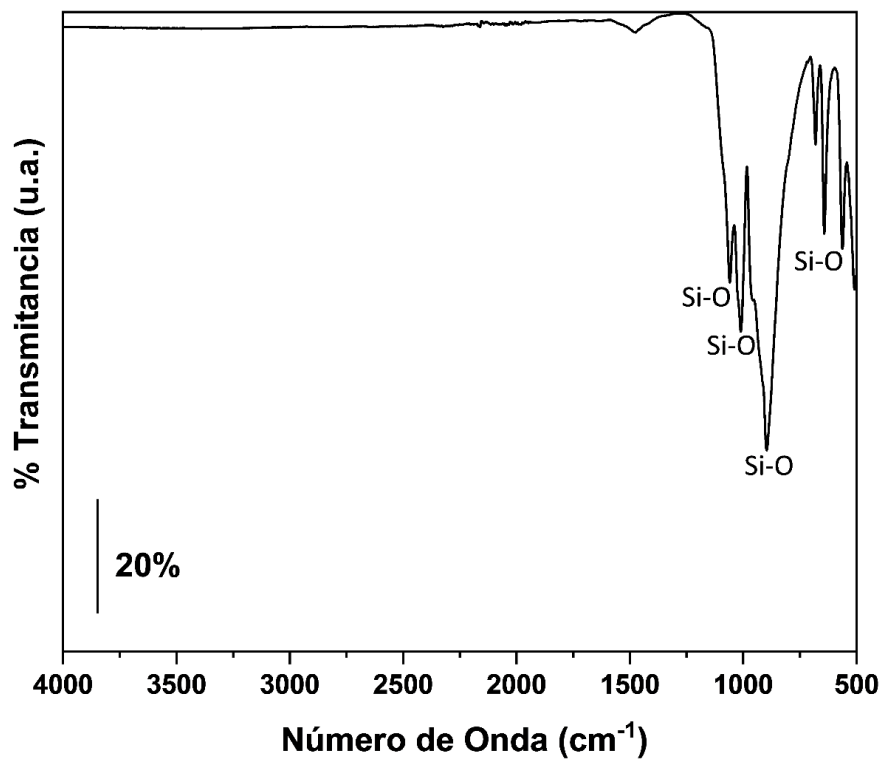


Figura 11.- Espectro de FT-IR de polvos de β wollastonita natural.

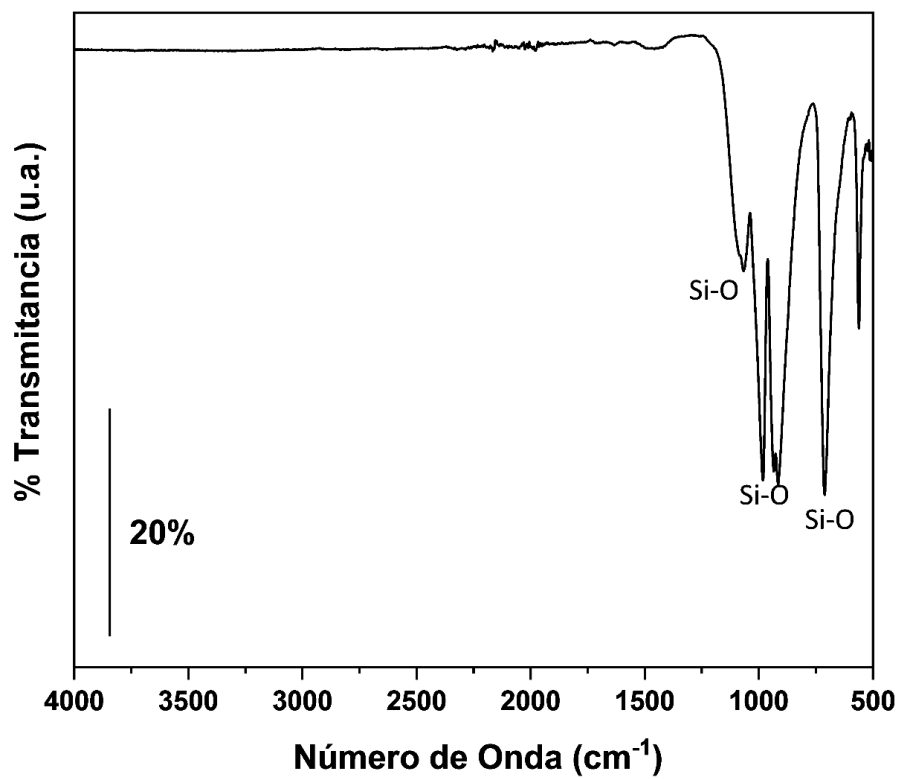


Figura 12.- Espectro de FT-IR de polvos de α wollastonita.

4.1.4. Microscopia Electrónica de Barrido

La Figura 13, muestra las imágenes del microscopio electrónico de barrido para los polvos de (a) β -wollastonita y (b) α -wollastonita, donde en ambos casos se aprecia la forma acicular característica de estos materiales, esta acicularidad es importante ya que estas agujas se distribuyen de tal manera, que pueden dar lugar a la formación de huecos intercalados entre las partículas de los materiales, los cuales son de gran importancia para permitir la circulación de fluidos fisiológicos a través material, haciendo más eficiente la bioactividad de los mismos. Lo anterior, pone de manifiesto que la α -wollastonita conserva su apariencia y características morfológicas, semejantes a la del material base de β -wollastonita.

Por otro lado, es importante considerar que el tratamiento térmico, posiblemente proporcione a las partículas de α -wollastonita una mayor hermeticidad, en sus superficies, que puede tener consecuencias en su solubilidad y, por lo tanto en sus propiedades bioactivas al ponerse en contacto con fluidos fisiológicos simulados.

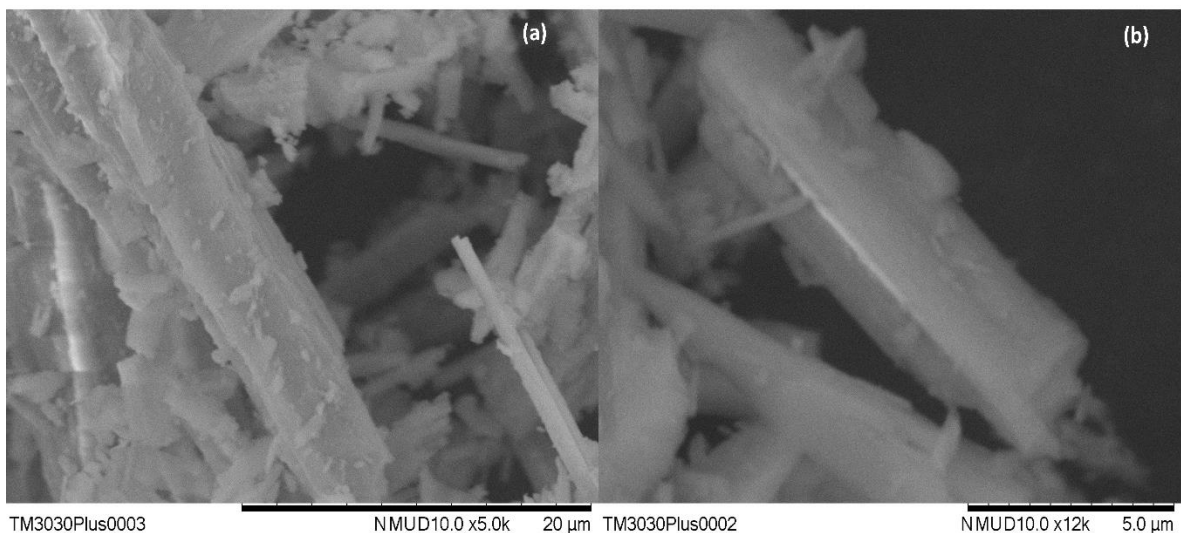


Figura 13. Imágenes de microscopio electrónico de barrido de los polvos de (a) β -wollastonita y (b) α -wollastonita.

4.2. Análisis de la Bioactividad de los biocompósitos de α y β -Wollastonita

4.2.1. Evaluación de las Propiedades Bioactivas de los biocompósitos de α y β -Wollastonita

Las Figuras 14 a la 18, muestran la variación en la concentración de iones calcio (Ca), fósforo (P) y Silicio (Si), así como los cambios de pH en la solución fisiológica simulada (SBF), como resultado de la inmersión de 0.5 gr de los materiales de estudio en esta solución, durante 1, 2, 3 y 4 semanas; estos cambios son correlacionados directamente con la bioactividad de los mismos.

Para el caso de los polvos con 100% β -wollastonita, la Figura 14 muestra un aumento considerable en la concentración de los iones Ca, un drástico decremento en la concentración de iones P, al tiempo que se presenta un aumento de la concentración de los iones Si, para luego estabilizarse en valores prácticamente constantes.

Por lo que corresponde al Ca, éste aumenta significativamente hasta alcanzar las 550 ppm durante la cuarta semana; y al parecer, puede seguir aumentando durante las siguientes semanas. Los iones P prácticamente desaparecen desde los primeros días de reacción. Para el caso de los iones Si, estos se estabilizan aproximadamente en 58 ppm en este mismo lapso de tiempo.

Por lo que corresponde a los valores de pH, estos aumentan hasta alcanzar un valor de 8.34, donde al parecer, también pueden seguir aumentando ligeramente en las próximas semanas.

Por otro lado, el comportamiento del biocompósito elaborado con 80% β wollastonita - 20% α wollastonita, presentado en la Figura 15, es muy similar al material anterior, con respecto a la concentración de los iones Si, donde estos aumentan desde la primer semana, para estabilizarse por completo aproximadamente en 58; sin embargo para el caso de Ca, éste aumenta hasta alcanzar las 525 ppm durante la cuarta semana, con la posibilidad de seguir aumentando con el tiempo. De nueva cuenta los iones P, prácticamente desaparecen desde los primeros días de reacción. Según las tendencias de los valores de pH, estos alcanzan valores

superiores a 8.38, con la posibilidad de seguir aumentando en las próximas semanas.

Con lo anterior, se puede constatar una mayor solubilidad del material compuesto por el 100% de β -wollastonita, en relación con aquel elaborado con 80% β wollastonita - 20% α wollastonita, aparentemente es un indicativo de que la β wollastonita es más soluble que la α wollastonita.

La Figura 18, presenta el comportamiento del bicomposito elaborado con 50% β wollastonita - 50% α wollastonita, el cual es muy similar a los dos materiales anteriores, con respecto a la concentración de los iones Si, donde estos aumentan desde la primer semana, para estabilizarse por completo aproximadamente en 59; sin embargo para el caso de los iones Ca, éstos aumentan hasta alcanzar las 490 ppm durante la cuarta semana, también con la posibilidad de seguir aumentando con el tiempo. De nueva cuenta los iones P, desaparecen desde los primeros días de reacción. Por lo que corresponde a los valores de pH, estos alcanzan valores superiores a 8.42, de igual forma, con la posibilidad de seguir aumentando en las próximas semanas.

Asimismo, el comportamiento del pH y la concentración de los iones Ca, Si en la solución SBF, demuestra que conforme aumenta el contenido de α wollastonita en los biocompuestos, menor es la solubilidad de los mismos.

La Figura 17, presenta el comportamiento del bicomposito elaborado con 20% β wollastonita - 80% α wollastonita, de igual forma se aprecia el mismo comportamiento para el caso de los iones Si, que aumentan para estabilizarse en 56 ppm; por lo que corresponde a la concentración de los iones Ca, aumentan hasta alcanzar 420 ppm durante la cuarta semana, también con la posibilidad de seguir aumentando con el tiempo y los iones P, desaparecen desde los primeros días de reacción.

Para el caso del pH, este aumenta desde su valor base hasta alcanzar un valor de 8.4 durante la cuarta semana, de nuevo con la posibilidad de seguir aumentando su valor en las próximas semanas.

De igual forma se detecta que este material al contener mayor cantidad de α wollastonita, muestra una menor capacidad de disolverse, con respecto a los anteriores.

Finalmente, la Figura 18 muestra el comportamiento de los polvos con 100% α wollastonita, donde únicamente se obtienen una concentración de iones Ca igual a 400 ppm durante la cuarta semana, con lo cual se proyecta como el material menos soluble. Asimismo, los iones P desaparecen desde los primeros días de reacción.

Por lo que corresponde a la concentración de iones Si y los valores de pH, se alcanzan valores durante la cuarta semana de 59.28 ppm y 8.34 respectivamente.

Para el caso de los biomateriales cerámicos bioactivos, el grado de solubilidad de los mismos, se relaciona proporcionalmente en la capacidad de bioactividad de los mismos.

La disolución de iones Ca a partir en la solución SBF, permite un incremento en el grado de supersaturación local, causando un incremento en el pH de la solución, dando como resultado la precipitación de apatita, mediante el consumo de Ca^{2+} , PO_4^{3-} y OH^- , lo cual se refleja en una disminución en la concentración de los iones P de la solución SBF. Aunque para la producción de la capa de apatita neoformada se consuman iones Ca, la disolución de estos iones a partir de los materiales es mayor que su consumo. Subsecuentemente, la concentración de iones Ca y Si, continúa aumentando mientras que la concentración de iones P disminuye, desde las primeras etapas de reacción, que indica que este ion también es utilizado para la producción de la capa de apatita.

En la wollastonita, la disolución de los iones Ca es más rápida que la de los iones Si, a este comportamiento se le denomina disolución incongruente. Los iones Ca son liberados hacia la solución, con la cual intercambia iones H, para formar una capa de sílica hidratada, sobre la superficie de las fibras de wollastonita, dando lugar a la formación de grupos silanol (Si-OH), que han sido reconocidos como catalizadores para la nucleación y crecimiento de la capa de la capa de apatita neoformada.

Definitivamente, este análisis de solubilidad revela que la β -wollastonita es más soluble que la α -wollastonita, esto implica que la primera es más bioactiva que la segunda. Asimismo, en tanto mayor es la cantidad de β -wollastonita en los biocompuestos, mayor es su bioactividad y viceversa, ya que entre más α -wollastonita se encuentre presente, los materiales presentan menos solubilidad y por lo tanto menos bioactividad.

Lo anterior pone de manifiesto que, se puede modular la capacidad bioactiva de estos materiales, manipulando las cantidades y naturalezas de las wollastonitas (α y β); por lo que se podrán diseñar biocompositos de wollastonita, con las características y propiedades de los tejidos duros del organismo que se remplazarán, producto de una lesión enfermedad.

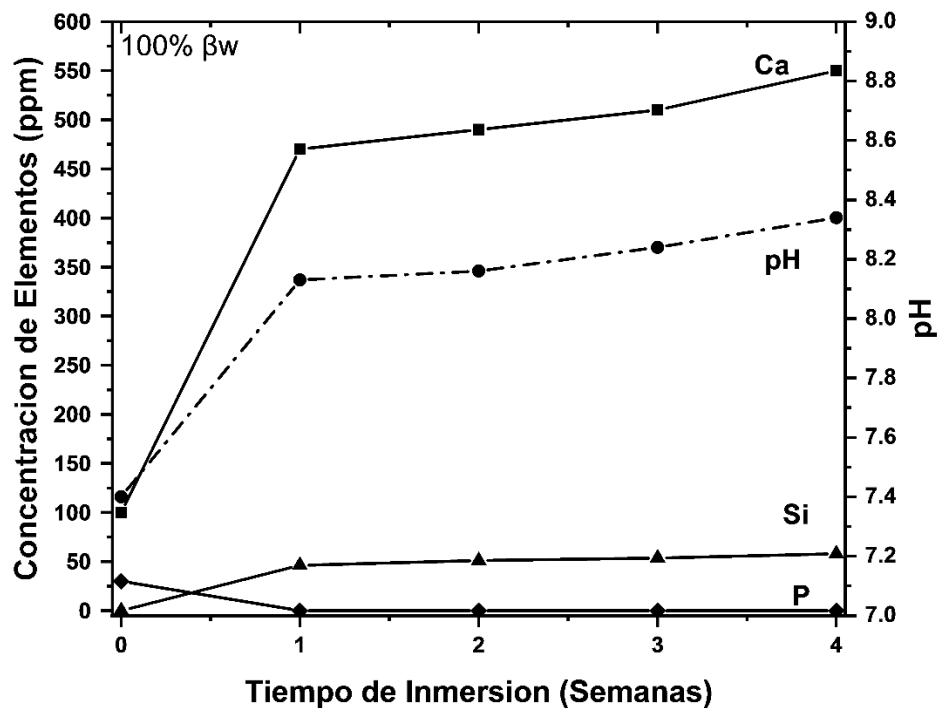


Figura 14. Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca, P y Si, al interactuar con 0.5 gr de polvos de 100 % β wollastonita, inmersos en la Solución Fisiológica Simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas.

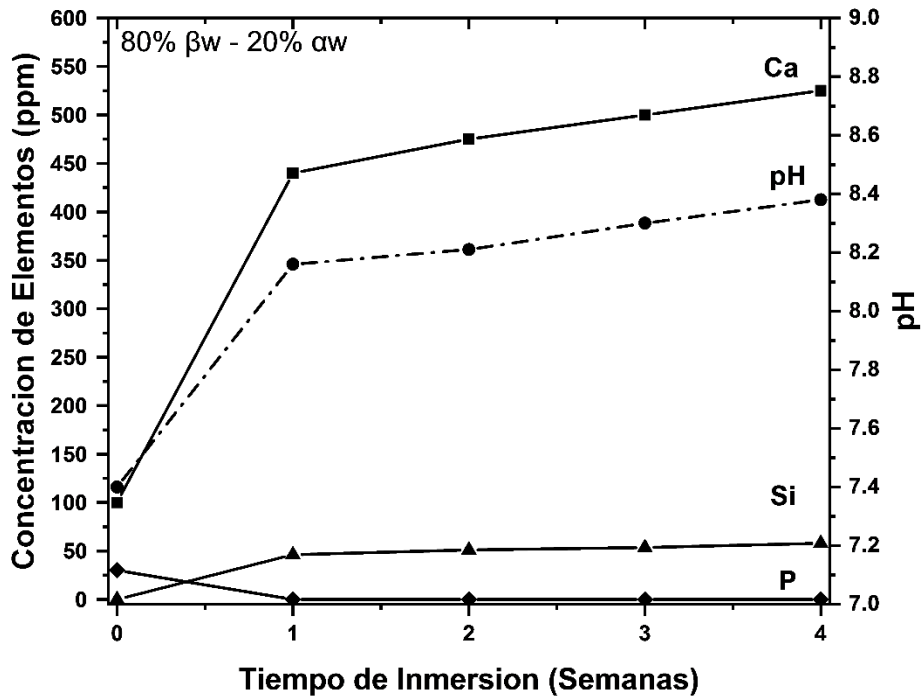


Figura 15. Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca, P y Si, al interactuar con 0.5 gr de polvos de 80% β wollastonita - 20% α wollastonita, inmersos en la Solución Fisiológica Simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas

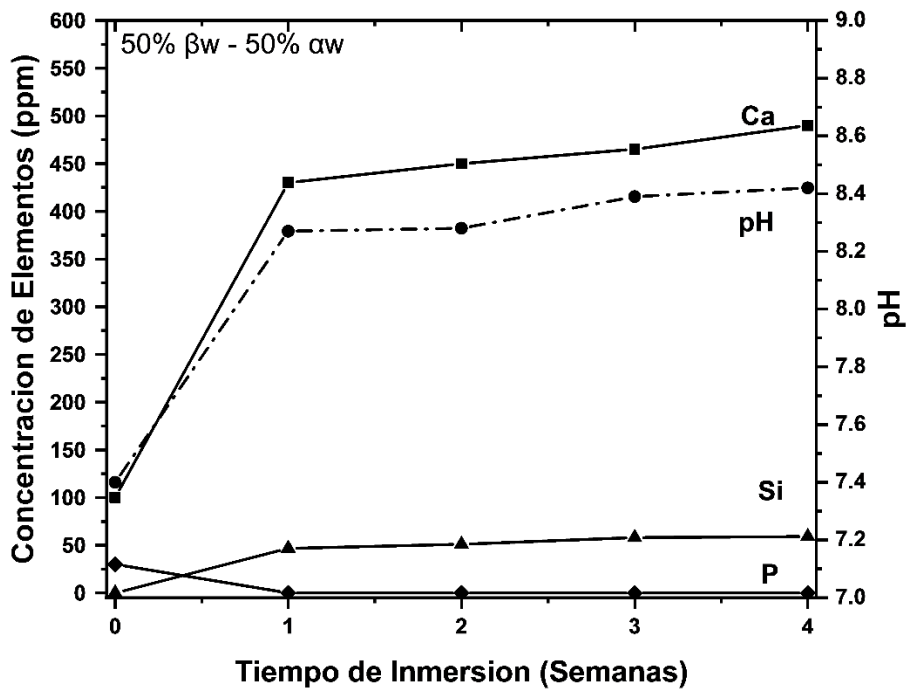


Figura 16. Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca, P y Si, al interactuar con 0.5 gr de polvos de 50% β wollastonita - 50% α wollastonita, inmersos en la Solución Fisiológica Simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas.

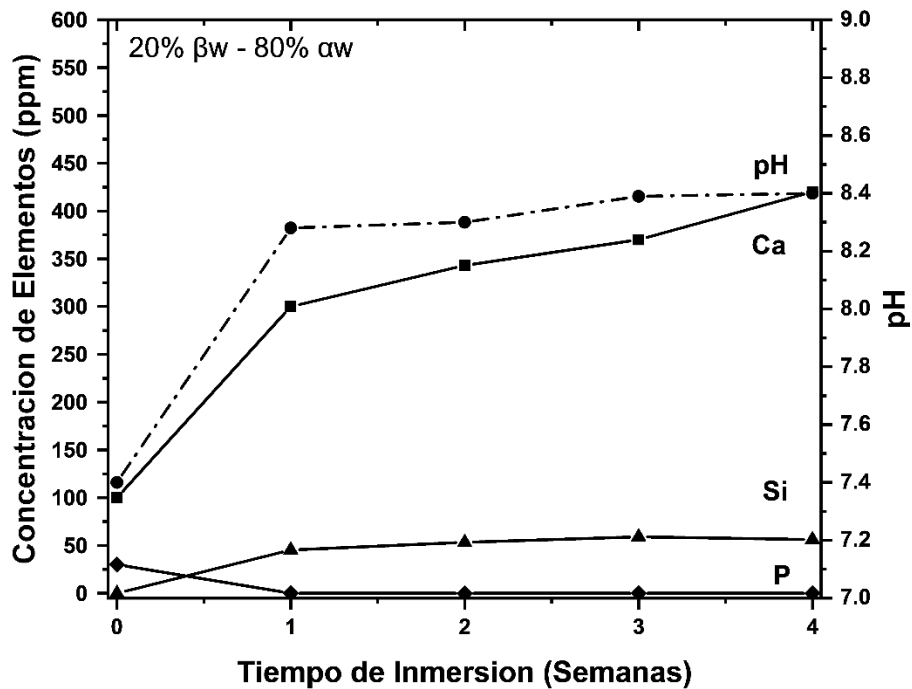


Figura 17. Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca, P y Si, al interactuar con 0.5 gr de polvos de 20% β wollastonita - 80% α wollastonita, inmersos en la Solución Fisiológica Simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas.

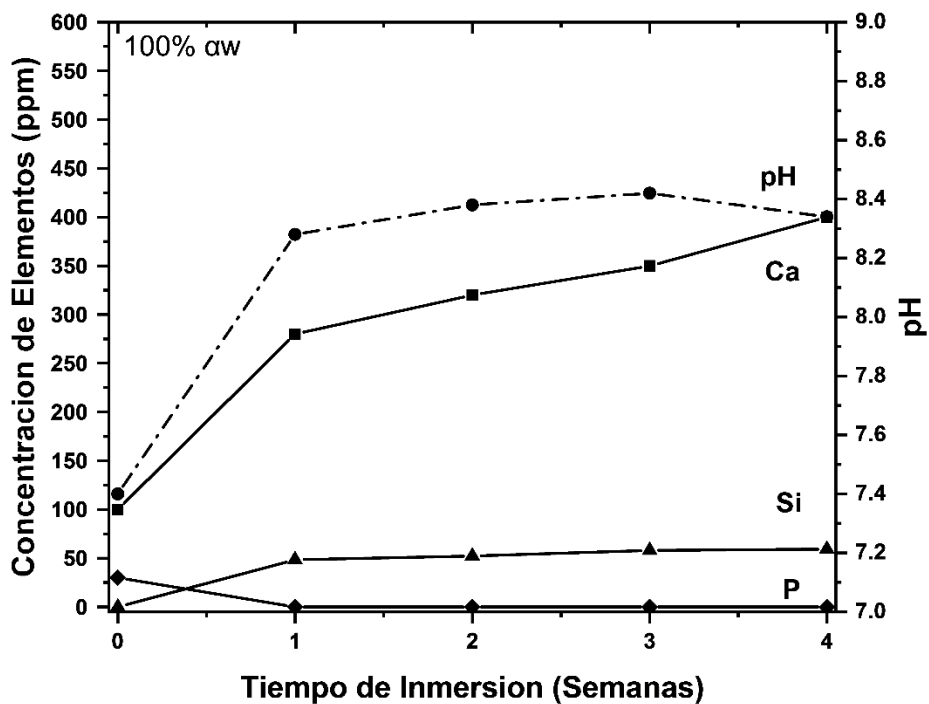


Figura 18. Comportamiento del pH y la solubilidad de los iones Ca, P y Si, al interactuar con 0.5 gr de polvos de 100% α wollastonita, inmersos en la Solución Fisiológica Simulada (SBF) durante 1, 2, 3 y 4 semanas.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las conclusiones y recomendaciones más importantes, derivados de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se indican a continuación:

5.1. Conclusiones

- Los análisis de ATG-ATD y XRD, demostraron que la transformación polimórfica de fase β -wollastonita a la fase α -wollastonita, se da en aproximadamente una temperatura de 1250°C.
- Los compósitos de α y β wollastonita, se desarrollaron de forma eficiente, su mezcla directa dio lugar a una distribución muy homogénea.
- El análisis de bioactividad de los compósitos de α y β wollastonita, mediante su interacción con un fluido fisiológico simulado (SBF), durante varios períodos de tiempo, reveló diferentes niveles de solubilidad y con ello, diferentes grados en su capacidad bioactiva, resultando la β wollastonita, el material más soluble y la α wollastonita la fase menos soluble.
- Modulando la cantidad y la naturaleza de las fases de la wollastonita, se pueden diseñar materiales con diferente solubilidad y como consecuencia, propiedades bioactivas adecuadas a los requerimientos de los tejidos que se reemplazarán.

Con la información anterior, se podrá tener control de la solubilidad y por ende la capacidad bioactiva de estos materiales, con lo cual se estará en la posibilidad de diseñar biocompositos a partir de las dos fases polimórficas más importantes de la wollastonita, las cuales integren características y propiedades similares a las de los tejidos duros del organismo que se reemplazarán, producto de lesiones o enfermedades.

5.2. Recomendaciones

- Conformer los polvos en materiales densos o soportados en biopelículas.
- Desarrollar estudios de biocompatibilidad para estos materiales, mediante su análisis en pruebas de hemólisis, cultivos celulares, entre otras.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. L. Brash, "Biomaterials in Canada: The First Four Decades," *Biomaterials* 26 7209- 7220 (2005).
- [2] L. L. Hench, "Biomaterials: a Forecast for the Future," *Biomaterials*, 19 1419–1423 (1998).
- [3] B. D. Ratner and L. L. Hench, "Perspectives on Biomaterials, Current Opinion," *Solid State and Materials Science*, 4 379-380 (1999).
- [4] H. Alexander, J. B. Brunsky, S. L. Cooper, L. L. Hench, L. W. Hergenrother, A. S. Hoffman, J. Khon, R. Langer, N. A. Peppas, B.D. Ratner, S.W. Shalaby, S. A Visser, and L.V. Yannas "Classes of Materials Used in Medicine," *Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine*. Eds. B. D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, and J-E. Lemons. Academic Press. USA, 37-124, 1996.
- [5] M. A., Encinas-Romero S. Aguayo-Salinas., S. J. Castillo, F. F. Castillon-Barraza, y V. M. Castaño, "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite-Wollastonite Composite Powders by Sol-Gel Processing," *Int J. Appl. Ceram. Technol.*, 5 [4] 401–411 (2008).
- [6] M. A. Encinas-Romero, "Síntesis y Caracterización de Compósitos de Hidroxiapatita-Wollastonita, Preparados Mediante la Técnica Sol-Gel," Tesis Doctoral, Universidad de Sonora. Hermosillo Son., México. Cap. 2, Cap. 3.
- [7] F. F. Hassa Blaña, "Estudio de la Factibilidad para Fabricar Wollastonita a Partir de Minerales de Calcio y Cuarzo," Tesis, Universidad Diego Portales, Santiago de Chile, Cap. II, 14-20, 2002.
- [8] M. J. Liso y J. Guixa, "Estudio Geológico y Mineralógico de la Wollastonita de Mérida (Badajoz)", *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 2, 35-42 (1980).
- [9] W. F. Weeks, "A thermochemical study of equilibrium relations during metamorphism of siliceous carbonate rocks," *J. Geol.*, 64,245-270 (1956).
- [10] K. C. Rieger, "Wollastonite," *Am. Ceram. Soc. Bull*, 63 (5) 689 (1984).
- [11] P. Ney, "Synthetic Ceramic Raw Materials," pp 11-12 de *Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics*; Verlag Schmid GmbH, Freiburg I. Br., *Chemistry.*, 97-108 (2001).

- [12] J. L. Sang, J. Choong-Hwan, L. Man-Jong, "Synthesis and Sintering Behavior of Wollastonite Fabricated by a Polymer Solution Technique," *J. Ceram. Res.*, 6 [4] 298-301 (2005).
- [13] R. P Andrews, "Beneficiation of Canadian Wollastonite Ores," pp. 657-61 in Proc. 2nd World Congress on Non-Metal. Minerals, Oct., 17-21 (1989).
- [14] T. Kokubo and H. Takadama, "How Useful is SBF in Predicting *In vivo* Bone Bioactivity?" *Biomaterials*, 27 2907-2915 1991.
- [15] M. Vallet-Regí, "Ceramics for Medical Applications". *The Royal Society of Chemistry (RSEQ)* (2006).