

163
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
UN CONCRETO BIOCOMPATIBLE



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
DANIEL VELEZ CEBALLOS



MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA LE ORIGEN

1993



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

RESUMEN

En este trabajo se estudió la síntesis y caracterización de un concreto biocompatible formado por hidroxiapatita + ácido poliacrílico + óxido de zinc_{rec}.

El presente trabajo se puede dividir en dos partes:

- a) Caracterización estructural.
- b) Pruebas Mecánicas.

a) La caracterización estructural se dividió en:

i) Hidroxiapatita:

La hidroxiapatita de origen humano se molió y tamizó, obteniéndose diferentes tamaños de partícula. Las técnicas de caracterización empleadas fueron: microscopía óptica, rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, con esto obtuvimos la morfología, tamaño, estructura y fase cristalina de la hidroxiapatita.

ii) Hidroxiapatita + ácido poliacrílico:

Se prepararon cuatro composiciones diferentes. Las técnicas empleadas fueron: microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y transmisión de donde se obtuvo su estructura, homogeneidad, etc.

iii) Hidroxiapatita + ácido poliacrílico + óxido de zinc_{rec}:

Se prepararon tres composiciones. Se realizó microscopía electrónica de barrido de las superficies de fractura de cada una de las composiciones para determinar estructura, porosidad, etc.

b) Pruebas mecánicas:

Se realizaron pruebas mecánicas de tensión del composite hidroxiapatita + ácido poliacrílico + óxido de zinc_{rec} y a los sistemas hidroxiapatita + ácido poliacrílico y ácido poliacrílico + óxido de zinc_{rec}, obteniéndose gráficas de esfuerzo vs. deformación y micrografías de microscopía electrónica de barrido. El comportamiento que se observa en las propiedades mecánicas es complicado, debido a que, tanto en el composite como en los sistemas actúan diversos factores.

El material (hidroxiapatita + ácido poliacrílico + óxido de zinc_{rec}) tiene grandes posibilidades de ser utilizado como un material biomédico, debido a su biocompatibilidad y a los resultados obtenidos de algunas pruebas preliminares.

INDICE

	PAGINA.
RESUMEN.	
I. INTRODUCCION.	4
1.1. BIOMATERIALES.	6
1.2. HIDROXIAPATITA.	10
1.3. CEMENTOS DENTALES.	12
1.3.1. CEMENTOS DE POLICARBOXILATO DE ZINC.	15
1.3.1.1. COMPOSICION.	15
1.3.1.2. REACCION.	15
1.3.1.3. BIOCOMPATIBILIDAD.	16
1.3.1.4. USOS.	17
II. CEMENTOS POLIELECTROLITICOS.	19
2.1. COMPOSICION.	19
2.1.1. POLIELECTROLITOS.	19
2.1.2. POLVOS.	20
2.2. CEMENTOS IONOMERICOS DE OXIDOS METALICOS.	21
2.3. APLICACIONES.	23
2.3.1. APLICACIONES DENTALES.	23
2.3.2. APLICACIONES QUIRURGICAS.	24
2.3.3. OTRAS APLICACIONES.	27
III. PREPARACION DE MUESTRAS.	29
3.1. MOLIENDA.	29
3.1.1. TECNICAS DE OPERACION.	29
3.2. TAMIZADO	30
3.3. MEMBRANA SOPORTE.	30
3.3.1. CLASES DE MEMBRANA SOPORTE.	31
3.3.2. CARACTERISTICAS DE UNA MEMBRANA SOPORTE OPTIMA.	31
3.3.3. METODO DE FABRICACION DE MEMBRANAS SOPORTE DE FORMVAR.	32
3.3.4. PREPARACION DE UNA SOLUCION DE FORMVAR.	33

3.3.5. TECNICA A SEGUIR.	34
3.4. RECUBRIMIENTO CON ORO.	38
3.4.1. TECNICA A SEGUIR.	39
3.5. PRUEBAS MECANICAS.	41
IV. TECNICAS DE CARACTERIZACION.	43
4.1. PRUEBAS MECANICAS.	43
4.1.1. PRUEBAS DE TENSION.	44
4.1.2. DIAGRAMAS ESFUERZO-DEFORMACION.	46
4.1.3. DEFINICION DE ESFUERZO.	48
4.1.4. DEFINICION DE DEFORMACION.	49
4.1.5. MODULO ELASTICO.	50
4.1.6. ELASTICIDAD LINEAL, NO LINEAL Y COMPORTAMIENTO ANELASTICO.	51
4.1.7. CURVAS CARGA-EXTENSION PARA COMPORTAMIENTO NO ELASTICO.	53
4.1.8. RELACION ENTRE ESFUERZOS Y DEFORMACIONES.	54
4.2. MICROSCOPIO OPTICO.	56
4.3. MICROSCOPIO ELECTRONICO.	58
4.3.1. SISTEMA DE FORMACION DEL HAZ.	58
4.3.2. OBTENCION DE ELECTRONES.	58
4.3.3. INTERACCIONES ENTRE EL HAZ ELECTRONICO Y EL SOLIDO.	59
4.3.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.	63
4.3.4.1. FORMACION DE IMAGEN EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO.	63
4.3.5. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.	65
4.3.5.1. FORMACION DE IMAGEN EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION.	67

V. RESULTADOS Y DISCUSION.	71
5.1. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL.	72
5.1.1. HIDROXIAPATITA.	72
5.1.1.1. MICROSCOPIA OPTICA Y DISTRIBUCION DE TAMANO DE PARTICULA.	72
5.1.1.2. DIFRACCION DE RAYOS X.	78
5.1.1.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.	80
5.1.1.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.	83
5.1.2. HIDROXIAPATITA + ACIDO POLIACRILICO.	87
5.1.2.1. MICROSCOPIA OPTICA.	87
5.1.2.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.	89
5.1.2.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.	93
5.1.3. HIDROXIAPATITA + OXIDO DE ZINC + ACIDO POLIACRILICO.	94
5.1.3.1. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.	94
5.1.4. OXIDO DE ZINC.	101
5.1.4.1. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.	101
5.2. PRUEBAS MECANICAS.	102
VI. CONCLUSIONES.	107
VII. BIBLIOGRAFIA	111

CAPITULO I INTRODUCCION

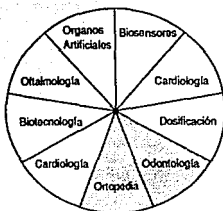
Conforme los organismos vivos se hacen viejos, estos empiezan a acabarse. A pesar de que muchos factores responsables del envejecimiento no son entendidos, las consecuencias son claras, se tienen problemas con dientes, articulaciones, huesos, vista, oído y sistema circulatorio. Sumado a esto se tienen los padecimientos congénitos.

Otros factores no naturales que pueden afectar al cuerpo humano y por tanto necesitar de los biomateriales son: participación en deportes, el uso de automóviles, armas o herramientas.

A consecuencia de estas causas naturales o no naturales del deterioro del cuerpo humano es que de 2 a 3 millones de partes artificiales o protésicas son implantadas en Estados Unidos cada año (1).

El reto en el campo de los biomateriales es que todos los implantes reemplacen a los tejidos vivos cuyas propiedades físicas son el resultado de millones de años de evolución, optimización y que tienen la capacidad de crecer, regenerarse y repararse. De este modo, todos los biomateriales hechos por el hombre usados para reparar o restaurar el cuerpo humano representan un compromiso. El éxito o fracaso de un biomaterial refleja el criterio científico e ingenieril usado para realizar este compromiso.

A continuación se dan los usos de los biomateriales:



De esta variedad de posibilidades, Ortopedia y Odontología (la parte sombreada), son las partes donde se pretende aplicar el presente trabajo.

Los objetivos de este trabajo son:

- Sintetizar un material biocompatible.
- Caracterizar a la hidroxiapatita con técnicas como: microscopía óptica, rayos x, microscopía electrónica de barrido y transmisión.
- Caracterizar al sistema hidroxiapatita + ácido poliacrílico con microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y de transmisión.
- Caracterizar al composite hidroxiapatita + ácido poliacrílico + óxido de zinc_{rec} con microscopía electrónica de barrido.
- Estudiar las propiedades mecánicas de los sistemas hidroxiapatita + ácido poliacrílico y ácido poliacrílico + óxido de zinc_{rec} y del composite hidroxiapatita + ácido poliacrílico + óxido de zinc_{rec}.

1.1. Biomateriales.

Los biomateriales son definidos como: "Una(s) substancia(s) inerte sistemática y farmacológicamente diseñada para una implantación dentro, o incorporación en, un sistema viviente." (6^o Simposio Internacional Anual de Biomateriales, Park 1974).

La parte importante de la definición es la que se refiere a la interacción con sistemas vivientes. Para estar de acuerdo con esto, un material debe ser usado en una situación en la cual permanezca en contacto con sistemas vivientes durante un largo periodo para que se lleve a cabo una interacción.

Estas situaciones incluyen ampliamente implantes dentro del cuerpo, pero también incluye ámbitos extracorpóreos (diálisis) y dispositivos con contacto intencional prolongado con superficies externas, como son lentes de contacto, materiales dentales, etc.

Cualquiera que sea la aplicación y cualquiera que sea el material, esta interacción debe ser aceptable y apropiada, hay un requisito fundamental: que el material y los tejidos del cuerpo coexistan sin tener un efecto indeseable o inapropiado en el otro.

El fenómeno relacionado a ésta mutua coexistencia es conocido por el término de "biocompatibilidad", definida como: la habilidad de un material para desempeñarse con una buena respuesta de anfitrión en una aplicación específica. (2)

Es importante hacer notar, primero, que las consideraciones de biocompatibilidad son las limitantes más importantes de selección de material en el uso de biomateriales virtualmente para todas las aplicaciones, y segundo, que la definición de biocompatibilidad sugiere que puede existir interacción, pero preferentemente una interacción apropiada (y, por consiguiente, una respuesta del anfitrión).

Por consiguiente, es posible, cuando el número de aplicaciones es pequeño y las funciones simples, numerar los requisitos generales de un material de implante.

Estos requerimientos pueden ser agrupados en biofuncionalidad (que es la habilidad de un dispositivo de comportarse de una manera apropiada y con una función deseada), biocompatibilidad (la habilidad de mantener en buen desempeño su función por el tiempo que sea necesario) y su ingeniería de producción.

Con muy pocas excepciones, todas las propiedades de materiales para biofuncionalidad pueden ser prontamente suplidas; hay muchos materiales que pueden ofrecer niveles adecuados de fuerza mecánica, elasticidad, conductividad eléctrica, transparencia óptica, etc.

La dificultad es mantener a esos materiales reaccionando apropiadamente con el medio ambiente del anfitrión para que las funciones se puedan mantener, implicando que ningún medio ambiente del tejido dañará al material de manera que no pueda llevar a cabo su función (fatiga por corrosión en metales, hinchazón de polímeros, etc.) ni tampoco el material afectará tan adversamente al anfitrión de tal manera que la función sea insostenible (posiblemente requiera que se remueva el aparato) o que sea irrelevante (después de la muerte).

Por lo tanto las consideraciones de biocompatibilidad siempre han sido importantes.

Ahora que las aplicaciones tienen cada vez más demanda, la biofuncionalidad se está haciendo cada vez más importante pero aun no es tan significativa como la biocompatibilidad debido a que la gran complejidad de funciones da lugar a mayores restricciones en el tipo de interacción que sea permisible o deseable.

Con respecto al último punto, cuando se hace una lista de requisitos, se consideró en un momento dado que la respuesta del anfitrión ideal era la no-respuesta, de manera que las condiciones para seleccionar un biomaterial eran que no fuera corrosivo o degradable, que no tuviera efecto tóxico, que no hubiese reacción adversa del tejido. Ahora se sabe que siempre existe una reacción de algún tipo entre tejidos y biomateriales, que no existe tal cosa como un biomaterial inerte, y que crucialmente la respuesta del anfitrión ideal es una que está diseñada para cumplir con los requerimientos de la situación.

A continuación se presenta una tabla (Figura 1.1.) con los principales biomateriales, sus características y aplicaciones.

FIGURA 1.1. PRINCIPALES BIOMATERIALES, CARACTERISTICAS Y APLICACIONES (3)

MATERIAL	CARACTERISTICAS	APLICACIONES
<p>-Metales: 316, 316 LS Aleaciones de Ti. Aleaciones Cr-Co.</p>	<p>Gran fuerza, gran resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas desiguales con las de los tejidos</p>	<p>Aparatos ortopedicos de fijación Implantes dentales. Prótesis totales.</p>
<p>-Cerámicas: Ox. de Al. Aluminatos de Ca. Ox. de Ti. Fosfatos de Ca. Bioglass Otros vidrios</p>	<p>Buena Biocompatibilidad, gran resistencia a la corrosión y compresión, dificultad al fabricarse, baja confiabilidad mecánica.</p>	<p>Cerámica para dientes; recubrimientos; relleno para huesos. Endoscopia. Ojos de vidrio. Herramientas y equipo para el cuidado de la salud.</p>
<p>-Polímeros: Polimetilmetacrilato UHMW-polietileno HMW-poliláctico Politetrafluoroetileno</p>	<p>Fácil de fabricarse, baja densidad, baja fuerza mecánica, la degradación depende del tiempo.</p>	<p>Suturas, arterias, venas, cemento tendones artificiales.</p>

1.2. Hidroxiapatita.

Muchas de las partes del cuerpo con funciones mecánicas, huesos y dientes, son materiales compuestos (composites) formados por una matriz orgánica de colágeno y una parte de materiales inorgánicos.

La funcionalidad mecánica de un material compuesto se obtiene variando la composición, forma, tamaño y disposición geométrica de sus componentes minerales.

La fracción inorgánica más importante del tejido óseo es la hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), que es una fase mineral estable en las condiciones del cuerpo humano (37 C y un pH >4.2) y representa, aproximadamente, el 69% del peso total de los huesos. (3,4)

Para niveles bajos de pH, la fase estable es el fosfato dicalcico $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Otras fases, como el fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y el fosfato tetracálcico, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, son estables a temperaturas mayores pero a 37 C, éstos se transforman en hidroxiapatita en contacto con agua(s). Las cerámicas de hidroxiapatita presentan, por ello, excelente biocompatibilidad, tal como ha sido demostrado en estudios odontológicos y ortopédicos. (6,7,8)

A pesar de estas condiciones favorables, existen factores limitantes para el uso indiscriminado de la hidroxiapatita como biomaterial estructural. El principal, lo constituyen sus propiedades mecánicas: gran fragilidad y falta de resistencia a la fatiga, por lo que hasta la fecha, su uso en funciones de soporte de carga sólo es posible como componente de materiales compuestos. (3,9)

Aunque existe una gran cantidad de metales, la mayor parte de los biomateriales estructurales artificiales son composites formados por una matriz, generalmente polimérica, y una carga de fibras ó partículas inorgánicas. La presencia de la carga ayuda a aumentar las propiedades mecánicas del composite aproximándolas a las del material natural que sustituye.

Sin embargo, la hidroxiapatita encuentra aplicaciones directas en forma de partículas de tamaño variable, en los campos de la cirugía plástica y bucal como material de relleno de cavidades, perfectamente asimilable por los huesos.(10)

Otra de las aplicaciones de la hidroxiapatita es como agente de recubrimiento de implantes metálicos de titanio, acero inoxidable ó cerámicos no fosfatados, para facilitar una buena adhesión entre la prótesis y la materia viva alrededor de ella.(11)

El campo de mayor aplicación, de los composites en polvo con presencia de hidroxiapatita es en odontología reconstructiva. Los materiales empleados tradicionalmente presentan problemas sea por su color, razones estéticas, o por la pobreza de sus propiedades mecánicas.

El composite acido poliacrílico-hidroxiapatita-óxido de zinc, que se estudia en éste trabajo puede ser, un buen material que puede ser utilizado en odontología reconstructiva. La ventaja de la hidroxiapatita frente a otras cargas más duras es que no actúa como agente abrasivo frente a las piezas dentales opuestas al implante.

1.3. Cementos Dentales.

Entre las actividades de la odontología se tiene: la restauración, función y apariencia de los dientes lesionados por caries, accidentes, etc. La restauración puede ser el reemplazo completo del diente, prótesis, o la conservación de la dentadura natural (Odontología conservativa). Esta incluye la restauración de dientes erosionados usando un material fibroso, una incrustación o una corona cementada. (12)

El tema de los materiales dentales forma una parte esencial de la odontología restaurativa. No es meramente una rama especializada de la ciencia de los materiales, es una compleja amalgama de las ciencias y tecnologías física y química, pero, también combina elementos del arte cosmético, biología y práctica clínica. El desarrollo de la odontología restaurativa ha estado relacionado con la disponibilidad de materiales adecuados.

Los cementos dentales constituyen un importante grupo de biomateriales de gran aplicación y utilidad en los diferentes procedimientos clínicos desarrollados por el odontólogo.

Dentro de los múltiples usos de los cementos se puede mencionar: (13)

1. Cementación permanente.
2. Cementación temporal.
3. Aislante térmico.
4. Aislante mecánico y eléctrico.
5. Obturación temporal o semipermanente.
6. Protector pulpar.
7. Material de obturación en endodoncia.
8. Cemento: apósito quirúrgico en periodoncia.
9. Restauración cervical.
10. Restauración estética.

El análisis de las propiedades físicas y mecánicas del grupo de los cementos nos muestran múltiples fallas tales como solubilidad parcial en los fluidos orales, erosión y poca resistencia al choque masticatorio; la mayoría no posee verdadera adhesión al tejido dentario, no hay adhesión a los materiales metálicos o cerámicos, muchos de ellos ocasionan irritación pulpar. A pesar de todo esto, su uso es imprescindible.(13)

Una adecuada manipulación además de un conocimiento profundo del material permitirá buenos resultados clínicos, esto aunado al desarrollo de los productos que se observa día tras día.

A continuación se presenta una clasificación de los cementos de uso odontológico (Figura 1.2.).

FIGURA 1.2. CLASIFICACION DE LOS CEMENTOS DE USO ODONTOLÓGICO (13)

Clase	Nombre	Composición	
		Polvo	Líquido
I	Eugenolato de Zn	ZnO	Eugenol
	Aceites	Resinas	Ac. acético
	E.A.B	ZnO	Agua
		SiO ₂	Eugenol
		Al ₂ O ₃	Acido orto-
		Resinas	etoxi ben-
			zoico
II	Fosfato de Zn	ZnO _{res}	Solución acuosa de
		MgO	Ac. o-fosfórico
III	Fosfato de Cu	Cuproso	En desuso
		Cúprico	por su
			alta irri-
			tabilidad
IV	Silicato	Complejo de vidrio	Ac o-fosfórico
		Silicatos Al-SiO ₂	Agua
		Mg-Fluoruros	Fosfatos
V	Silico-fosfatos	Cementos híbridos entre los cementos II y IV en desuso	
VI	Polímeros	Polímeros	Monómeros
	Resinas acrílicas	Copolímeros	Comonómeros
	Resinas compuestas		
VII	Policarbixilato de Zn	ZnO	Ac. poliacrí.
		MgO	Agua
VIII	Ionómero de vidrio	Complejo de vidrio	Ac. poliacrí.
		SiO ₂	Ac. itacónico
		Al ₂ O ₃	Ac. tartárico
		Fluoruros	Agua

1.3.1. Cementos de Policarboxilato de Zinc.

Sintetizado por Smith(14), es el primer cemento con verdadero potencial adhesivo al tejido dentario, altamente biocompatible y de efecto anticariogénico.

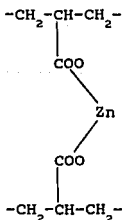
1.3.1.1. Composición.

Polvo: está compuesto de ZnO, pequeñas cantidades de MgO o de SnO. Se le incorpora el fluoruro de Sn que, además de aumentar la resistencia, le imparte su efecto anticariogénico.

Líquido: solución acuosa de Acido Poliácrico y copolímeros del 30 a 40%.

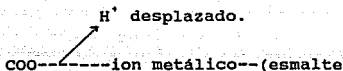
1.3.1.2. Reacción.

Al mezclar polvo y líquido se experimenta una reacción de quelación con el Zn, con estructura nucleada aglutinada por una matriz de poliácricilato de Zn.



El mecanismo de adhesión al calcio dentario se hace a partir de los grupos COOH libres del ácido poliácrico, mecanismo similar para los ionómeros de vidrio. De acuerdo con Wilson, el cemento recién preparado humedece y se adhiere al esmalte gracias a los grupos COOH.

En la medida que se continúa la reacción los grupos H son reemplazados en su mayoría por iones metálicos responsables de la adhesión final al esmalte.



De acuerdo con Wilson(15), la unión a la dentina, con menor contenido de calcio, pero con buena cantidad de colágeno, se haría a partir de los grupos carboxilos y aminos del colágeno unidos a puente iónico metálico y puente de hidrógeno respectivamente.

Es de notar, como los policarboxilatos de Zn solo poseen capacidad de unión cuando existe gran cantidad de calcio como sucede en el esmalte. La unión adhesiva a la dentina es débil.

Algunas fórmulas de cementos de policarboxilato traen liofilizado al ácido poliacrílico dentro del polvo. Al hacer la mezcla con agua destilada se reconstituye el ácido poliacrílico.

1.3.1.3. Biocompatibilidad.

El pH de la solución líquida es de 1.7 y el de la mezcla fresca 3 a 4. La reacción del cemento con el material orgánico dentario produce una rápida neutralización del pH; además de esto la molécula del poliácido difícilmente puede penetrar los túbulos dentinales debido a su alto peso molecular y gran tamaño. El pH alcanza neutralidad a las 24 hrs., se considera, pues, biocompatible.

1.3.1.4. Usos.

El cemento presta su utilidad como material cementante en restauraciones tipo incrustación, siempre y cuando la preparación cavitaria tenga esmalte suficiente en todo el ángulo cavo superficial biselado. Estará contraindicado en la cementación de la corona completa, si la preparación dentaria no presenta esmalte suficiente.

A continuación se presenta los cementos dentales: usos, biocompatibilidad y reacción (Figura 1.3.).

FIGURA 1.3. CEMENTOS DENTALES: USOS, BIOCOMPATIBILIDAD Y REACCION (13)

Clase	Reacción	Primario	Secundario	Biocom.
I	Cristalización	Obturación temporal	Cemento temporal	+
	Quelación	Base int. Obturación en endodoncia. Cementante		-
II	Cristalización	Cementación Base int.	Obturación temporal	- +
III	En desuso.			- -
IV	Cristalización Gelación	Restauración estética		- -
V	Cristalización	Cementación	Obturación temporal	-
VI	Polimerización	Cementación	Reparación	- -
VII	Cristalización Polimerización	Cementación		+
VIII	Cristalización Polimerización Gelación	Cementación Restauración estética Bases sellantes	Reconstructor	+

+ Compatible.

- Irritante.

CAPITULO II

CEMENTOS POLIELECTROLITICOS

Los cementos polielectrolíticos o ionoméricos están formados por polvos de óxidos metálicos, silicatos o vidrios los cuales son mezclados con una solución de Acido Poliacrílico o un polielectrolito similar.

Estos cementos pueden ser clasificados como cementos de reacción ácido-base, por el producto de la reacción que es como una sal y actúa como una matriz de enlace. El criterio primario para la formación del cemento es que el polvo es descompuesto por el poliácido y los cationes multivalentes son liberados.

Durante la formación del cemento los cationes multivalentes son liberados por el polvo, éstos emigran a la fase polielectrolítica donde se enlazan a las cadenas polianiónicas.

Lo que resulta es una gelación, como Wall y Drenan han postulado, como una consecuencia del enlace iónico, o igualmente el puenteo de cationes entre cadenas polianiónicas (16). El hidrogel formado es duro como un vidrio. Estos cementos son caracterizados por su preparación rápida, resistencia alta y su cualidad adhesiva.

2.1. Composición.

2.1.1. Polielectrolitos.

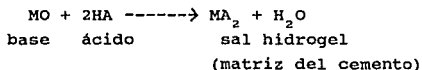
Los polielectrolitos usados en cementos ionoméricos son homopolímeros o copolímeros de ácidos mono, di y tricarbónicos insaturados. Estos poliácidos pueden ser empleados ya sea como soluciones acuosas, para mezclarse directamente con los polvos, o en forma seca, cuando se mezclan con el óxido o polvo de vidrio, el cemento se forma mezclando esta combinación con agua (17).

2.1.2. Polvos.

Hay tres tipos de cementos polielectrolíticos que pueden ser clasificados de acuerdo a la naturaleza de los polvos. Estos son:

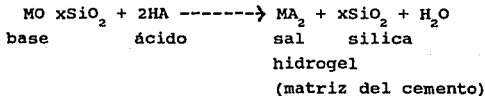
a) Policarboxilatos-con óxidos metálicos.

En 1968, Smith (18) reportó la formación de cementos por medio de una reacción de óxido de zinc y soluciones de ácido poliacrílico. La reacción de formación puede ser representada por la siguiente ecuación:



b) Minerales-ionoméricos con silicatos minerales.

Los cementos pueden ser formados por la reacción entre ciertos silicatos minerales con soluciones de ácido poliacrílico. La condición esencial es que el silicato mineral sea descompuesto por el ácido; de este modo todos los minerales de gelación son posibles en la formación de cementos ionoméricos. El cemento es formado por la siguiente reacción:



c) Ionoméricos vítreos con aluminosilicatos.

En 1971, Wilson y Kent (19) reportaron los cementos ionoméricos vítreos, basados en vidrios de aluminosilicatos. Un intervalo amplio de estos vidrios son conocidos por contener o no contener flúor. La reacción de formación es similar a la de los cementos minerales-ionoméricos.

2.2. Cementos ionoméricos de óxidos metálicos.

a) Generalidades

Estos cementos se forman cuando los óxidos básicos o anfotéricos reaccionan con soluciones de ácidos poliacrílicos, en especial ácido poliacrílico. En efecto, el óxido metálico actúa como una base en una reacción ácido-base donde se forma una polisal hidrogel, en el cual el exceso de enlaces de partículas del óxido forman una masa cementante.

b) Reacción de preparación y estructura

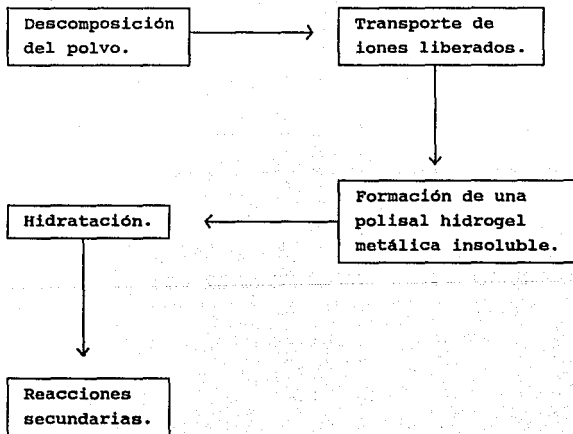
La reacción de formación del cemento ionomérico de óxido metálico ha sido pobremente estudiada. La Espectroscopia Infraroja da como evidencia que la reacción ácido-base muestra que los grupos COOH son progresivamente convertidos a COO^- al mismo tiempo que el cemento se forma y endurece (17). Espectroscopia Infraroja también ha sido usada para identificar la naturaleza de la sal poliacrílica-metálica. El sodio y el calcio forman sales iónicas simples con ácido poliacrílico, mientras que el aluminio y el cobre forman enlaces con el poliacrilato los cuales son particularmente covalentes en caracter, formando un complejo o quelato.

El zinc forma enlaces iónicos con el ácido poliacrílico además hay alguna evidencia de covalencia.

De los resultados obtenidos por Hailin Hu(20) se puede suponer que las cadenas poliméricas del ácido poliacrílico están unidas en las superficies de los granos del óxido metálico por medio de los enlaces químicos entre el ión metálico del óxido y el grupo carbonilo del ácido poliacrílico.

El agua sirve como un medio de reacción y permite el transporte de iones, lo que es esencialmente, una reacción iónica.

En resumen la reacción se lleva a cabo en varias partes que se muestran en la siguiente figura:



En la parte de hidratación y reacciones secundarias, los iones metálicos extraídos del polvo emigran a la fase polielectrolítica uniéndose a las cadenas polianiónicas para formar una sal insoluble, la cual es hidratada formando una matriz (gel). La función de los polvos es proveer cationes para este propósito.

2.3. Aplicaciones

Los cementos polielectrolíticos fueron desarrollados para satisfacer una necesidad de adhesivos y materiales blandos restaurativos. Sin embargo, particularmente en el caso de los cementos ionoméricos, su uso se ha extendido dentro de otros campos.

2.3.1. Aplicaciones Dentales.

Los cementos polielectrolíticos fueron desarrollados en respuesta a la necesidad de mejorar empastes y materiales arcillosos de unión. Los empastes tradicionales, las amalgamas tradicionales, el cemento dental de silicato y el de resinas compuestas (recientemente desarrollado), actúan poco más que tapones mecánicos. Estos pueden contener monómero libre o ácidos fuertes sin neutralizar, los cuales dañan la pulpa dental. Estos materiales no son adhesivos, así que las cavidades tienen que ser socavadas, con la pérdida de material dental sano, para asegurarse que el empaste es apresado en el lugar mecánicamente (21).

Además, la carencia de adhesión entre el empaste y las paredes de la cavidad, permite a las bacterias penetrar en ese espacio e iniciar caries secundarias. El cemento ionomérico es por contraste blando y adhesivo.

Esta última propiedad es la más importante. Esto habilita una lesión cariosa para ser restaurada con la mínima utilización de material en la reparación de la cavidad, el trauma causado por el taladro es reducido y es particularmente importante en los tratamientos aplicados a niños.

Este cemento también por liberación de iones fluoruro, el cual es un agente que se le agrega, protege los dientes y esmalte adyacentes contra las caries. El cemento ionomérico también puede ser usado para restaurar pequeñas erosiones no causada por caries pero sí por abrasión o erosión. Estas son lesiones más sensibles y muy pequeñas para requerir incisiones.

También son utilizados en tratamientos preventivos para sellar hoyos o fisuras encontrados en dientes molares, los cuales actúan como sitios para el desenvolvimiento de caries.

El cemento ionomérico y el cemento policarboxilato de Zn opaco, son también usados como cementos adhesivos para unir coronas e incrustaciones a dientes.

2.3.2. Aplicaciones Quirúrgicas.

Smith y Nephew (22,23) han introducido un nuevo vendaje entablillado basado en los cementos ionoméricos. Este vendaje está hecho de gasa de algodón la cual es enchaquetada con "Yeso de París" ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

El vendaje es sumergido en agua y enrollado aún húmedo alrededor de la parte del cuerpo el cual es el soporte. El vendaje se endurece a causa de la hidratación del yeso. Sin embargo, debido a que éste yeso es relativamente débil se necesitan utilizar vendajes voluminosos para obtener suficiente dureza. El material se debilita al contacto con el agua.

Potter (22,23) y colaboradores han desarrollado vidrios a base de boratos fosfatados y aluminosilicatos, los cuales pueden ser usados con ácido poliácrico seco en polvo encaquetados en una gasa de algodón.

El vidrio y el ácido reaccionan cuando la venda es sumergida en agua, la venda endurece dentro de un material elastomérico rígido y sólido. Comparado con el "Yeso de París", la venda ionomérica es ligera y desarrolla una resistencia más rápidamente.

La venda es también resistente al agua. La mayor ventaja es que el material puede ser manejado similarmente al "Yeso de París".

El uso del cemento ionomérico como un sustituto del "Yeso de París" en entablillados ortopédicos ha iniciado el estudio de otras aplicaciones donde éste material es frecuentemente usado y puede ser reemplazado ventajosamente por cementos ionoméricos.

En la industria de la cerámica, el "Yeso de París" es usado extensamente como material de molde. El molde es usado en el proceso de formado por colada (slip casting) donde una suspensión de barro es colocada en contacto con el molde por varios minutos hasta que una capa delgada de arcilla flocula sobre la superficie del molde. En este punto el exceso de arcilla suspendido es vaciado y el cuerpo es inmediatamente sometido a secado.

El "Yeso de París" es un material adecuado para fabricar moldes, puesto que absorbe el agua de la arcilla moldeada rápidamente y después puede ser secada fácilmente para posteriores usos.

Este ciclo de hidratación-deshidratación puede ser llevado a cabo repetidamente con pequeños cambios en las dimensiones del molde (menores que 1%). Sin embargo la pobre resistencia a la abrasión y debilidad del "Yeso de París" causa el desgaste de la superficie y deterioro con el uso. Como resultado el molde necesita ser reemplazado después de unos 200-300 ciclos. El cemento ionomérico ha sido usado para fabricar moldes de formado por colada debido a su alta resistencia y dureza de su superficie. El molde de cemento puede ser usado sucesivamente por moldeo deslizante pero su deterioro es permitido a causa de su carencia de permeabilidad.

Otros problemas encontrados fueron la pobre estabilidad dimensional cuando el molde era hidratado y deshidratado.

Los cementos ionoméricos han sido también probados como cubierta de arenas de fundición, los cementos son una alternativa a las resinas fenólicas las cuales causan contaminación atmosférica, cuando el metal caliente es vaciado en el molde.

Uno de los problemas encontrados cuando se usan cementos ionoméricos para aplicaciones no dentales han sido la carencia de estabilidad dimensional sobre la exposición a atmósferas con una humedad relativa menor de 80 a 90%.

Hornsby (24) ha demostrado que el encogimiento de éste es causado primariamente por la evaporación de agua atrapada en la matriz.

Hodd and Hornsby (25) han demostrado que el uso de arenas como relleno en el cemento, el encogimiento de éste puede ser reducido o eliminado. Una solución alternativa usada en el desarrollo del yeso quirúrgico ha sido incorporarle sales solubles inorgánicas, como cloruro de sodio a los cementos. La presencia de las sales pueden incrementar la fuerza iónica del solvente y aumentar el contenido de agua del cemento.

2.3.3. Otras Aplicaciones.

Los asbestos han sido usados como materiales de construcción por muchos años, debido a sus buenas propiedades de aislamiento y alta resistencia térmica. Sin embargo, actualmente se conoce que los polvos producidos por asbestos constituyen un peligro potencial para la salud.

El uso de fibras de asbestos en materiales de construcción han generado un considerable dilema: los materiales pueden ser impactados o dañados causando una liberación de partículas de asbesto sobre un amplio intervalo de tamaños, pero el removido de esos materiales puede resultar mucho más peligroso debido al aumento en la concentración en el aire durante un periodo corto de tiempo.

Este dilema puede resolverse sellando las superficies de los asbestos con un cemento o por formación de un cemento *in situ* con los asbestos minerales.

Crisp y Wilson (26) encontraron que usando el cemento ionomérico como un material de enchaquetamiento, se sellaba e impedía el desprendimiento de partículas aún al ser impactadas.

Sin embargo la utilización del cemento ionomérico como material de enchaquetamiento tiene la desventaja de que el costo de su manufactura es alto.

CAPITULO III PREPARACION DE MUESTRAS

La hidroxiapatita de origen animal (huesos humanos) se molió y tamizó de acuerdo con lo que a continuación se describe.

3.1. Molienda.

Para la molienda de la hidroxiapatita se utilizó un molino de martillos que se encuentra en el laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Química.

Este molino es un micropulverizador y consta de un motor de 3 HP, con 9950 rpm máximo, una serie de martillos formados por bloques de acero sujetos por bulones a un disco que gira dentro de una caja dentada que recibe el nombre de "caja rompedora", la cual en su parte inferior tiene una serie de orificios entre las barras o costillas que sirven de tamiz. Tiene una tolva de alimentación, una bolsa receptora del producto que se acopla a la zona de descarga y otra bolsa para finos a un costado(27).

3.1.1. Técnica de Operación.

Se echa a andar el motor y se va alimentando el material poco a poco por la tolva de alimentación, teniendo cuidado de tajarla, ya que al caer el material empieza a ser rebotado y golpeado por los martillos, proyectándolo contra la placa rompedora y puede ser arrojado hacia afuera (razón por la cual debe permanecer tapada la tolva de alimentación), ya pulverizado el material pasa a través de los orificios y se recoge en las bolsas.

3.2. Tamizado.

Se utilizó una máquina tamizadora y tamices del laboratorio de Ingeniería Química, el tiempo aproximado del tamizado fue de 5 minutos.

3.3. Membrana Soporte.

Con el fin de que los pequeños cortes hechos con el microtomo se puedan mantener sobre la malla de las rejillas (usadas en microscopía electrónica de transmisión), se ha ideado el recubrir éstas con una finísima membrana que, siendo razonablemente transparente a los electrones, pueda soportar las secciones o cortes.

La consistencia especial de algunos medios de inclusión les hace tan resistentes al bombardeo de electrones que, a veces, en casos necesarios se pueden montar las rejillas desprovistas de membrana soporte. Al observar solamente el corte, sin membrana, se tiene la ventaja de poder aumentar la amplificación de observación, sin perder el contraste y mejorando el poder resolutivo, ya que en muestras de espesor mínimo puede atravesar mejor el haz de electrones.

El grosor de estas membranas soporte varía notablemente con relación a varios factores, siendo los más importantes los que dependen de los distintos materiales empleados para hacer membranas, del modo de fabricar y del tiempo que tarde en formarse la membrana. Una buena membrana soporte no debe de ser mayor de 200 Å.

3.3.1. Clases de Membrana Soporte.

Las membranas soporte se pueden fabricar de distintos materiales. El tipo de material utilizado depende mucho del tipo de trabajo que se realice y del tipo de rejilla que se emplee, porque el espesor de la membrana es distinto y las posibilidades de mayores amplificaciones en la observación de las muestras, decrecen con el aumento en el grosor de éstas.

El material elegido para hacer membranas soporte debe reunir las características de:

- a) Ser de baja absorción electrónica.
- b) Ser de alta resistencia mecánica.
- c) No debe cambiar su dimensión al ser bombardeado por el haz de electrones.

Se pueden fabricar membranas soporte de distintos plásticos (Formvar y colodión), de materiales evaporados al vacío (carbón evaporado, monóxido de silicio evaporado, berilio evaporado, etc.).

Las membranas soportes más empleadas son las de Formvar (polivinil formal) y las de carbón, por sus características especiales, pues con ellas se obtienen grosores muy convenientes, entre 20 y 200 Å. También se emplean bastante las membranas de colodión (nitrocelulosa) que parecen ser menos resistentes que las de formvar aunque más fácil de preparar.

3.3.2. Características de una Membrana Soporte Optima.

1. Que sea de grosor no superior a 150 Å (para dejar pasar el haz de electrones).
2. Que no tenga estructura observable al microscópio electrónico.

3. Que no tenga finísimos agujeros; aunque a veces esto puede resultar conveniente.
4. Que resista un intenso bombardeo electrónico.
5. Que sea suficientemente fuerte para soportar los cortes.
6. Que no tenga arrugas.
7. Que el grosor sea uniforme.

TIPOS DE PLASTICOS Y SUS DISOLVENTES PARA FABRICAR MEMBRANAS (28)

Formvar.....	Dicloruro de etileno, cloroformo y dioxán.
Colodión.....	Acetona, acetato de etilo o amilo.
Acetato de Celulosa.....	Acetona.
Perspex (Polimetil metacrilato).	Cloroformo, metil metacrilato (monómero).
Bedacryl 122 X.....	Acetona, cloroformo y benceno.
Polivinil Alcohol.....	Agua.
Poliestireno.....	Benceno.

3.3.3. Método de Fabricación de Membranas Soporte de Formvar.

Las membranas de formvar son de las más usadas en microscopía electrónica. Se pueden conseguir espesores de membrana menores de 200 Å. Son más resistentes que las membranas de colodión, pero más difíciles de preparar. No se usa la evaporación sobre agua, sino la evaporación sobre un portaobjetos.

Al fabricar estas membranas se deben tener en cuenta varios detalles. En primer lugar, el portaobjetos debe estar bien limpio, sin tener pelusas ni polvo, por que estropearían la membrana que se forma, pero tampoco debe estar excesivamente limpio para ser atacada parcialmente la superficie del cristal, porque puede dar lugar a que la membrana se desprenda con dificultad o que no se desprenda.

Por consiguiente, se evitará limpiar los portaobjetos con ácido crómico o con detergentes, siendo suficiente el lavarlos con agua y jabón corrientes.

Con ello conseguiremos dejar una fina capa monomolecular de jabón sobre los portaobjetos que luego será más útil para desprender la membrana soporte. Los portaobjetos limpios se manipulan por sus bordes y se secan al aire libre.

Si no se desprendiera la membrana, por estar excesivamente limpios los portaobjetos, se procederá antes a poner una fina película de grasa y luego se limpiará y frotará energicamente con un paño seco.

El método que seguimos para hacer membrana soporte de formvar consiste en hacer una membrana por adherencia y evaporación de la solución de formvar sobre un portaobjetos, desprenderla por tensión superficial del agua, depositar sobre la membrana que flota varias rejillas y finalmente recoger las rejillas con un papel filtro, papel mantequilla o con un portaobjetos.

Se necesita preparar una solución en dicloruro de etileno, en cloroformo o en dioxán. El dicloruro de etileno parece ser el mejor solvente, porque el cloroformo se volatiliza más rápidamente y varía la concentración del formvar en la solución, en el caso del dioxán este es venenoso y su utilización es complicada.

3.3.4. Preparación de la solución de Formvar.

Esta solución se prepara antes y se puede mantener en el refrigerador en un frasco herméticamente cerrado con tapón esmerilado, de seis a ocho semanas, a partir de cuando conviene

hacer otra nueva solución, porque al evaporarse el solvente la concentración de la solución es mayor y las membranas saldrían más gruesas.

Se emplean soluciones del 0.25% o 0.30% en dicloruro de etileno o cloroformo.

Solución al 0.25%

Para 100 cc	Dicloruro de etileno.....	100 cc
	Formvar.....	250 mg
Para 50 cc	Dicloruro de etileno.....	50 cc
	Formvar.....	125 mg

Solución al 0.30%

Para 100 cc	Cloroformo.....	100 cc
	Formvar.....	300 mg
Para 50 cc	Cloroformo.....	50 cc
	Formvar.....	125 mg

3.3.5. Técnica a seguir.

Se recomienda no hacer membranas soporte en días en que la humedad relativa del aire sea superior al 80%, porque se producirían finísimos agujeros en las membranas que las inutilizarían.

El método que se utilizó es el llamado de inmersión, el cuál, fue ideado en el año 1942 por Schaefer y Harker (28).

1. Poner agua destilada en el cristizador hasta enrasar su borde y cubrirlo. Esto evita que durante las siguientes manipulaciones no caigan en la superficie del agua polvo y suciedad del ambiente.

2. Colocar unos 50 cc de la solución de formvar en un vaso de precipitado y taponarlo.

3. Tomar un portaobjetos nuevo y limpiarlo con agua y jabón. Secarlo evitando que se queden pelusas. No frotarlo mucho para evitar que se cargue de fuerzas electrostáticas.

4. Sumergir el portaobjetos verticalmente para que se bañe en la solución de formvar hasta poco más de la mitad durante unos segundos (meter y sacar).

5. Sacar el portaobjetos de la solución y dejarlo escurrir unos instantes dentro del vaso.

El grosor de la membrana depende de la concentración de la solución de formvar, pero también de la manera de sacar el portaobjetos de la solución. Cuanto más de prisa se saque, más gruesa será la membrana y, cuanto más despacio se saque, más fina será la membrana, pero se secará antes al contacto del aire y esto puede producir dificultades en el momento de desprender la membrana del portaobjetos.

6. Sacar el portaobjetos del vaso de precipitados y dejarlo escurrir verticalmente apoyándolo por una esquina del borde sobre el papel filtro.

Así, al evaporarse el dicloruro de etileno se originan en ambas superficies del portaobjetos dos membranas adheridas de las que sólo utilizaremos la más perfecta.

7. Con una aguja rayar la membrana siguiendo los bordes del portaobjetos (a unos 2 mm del borde), de tal manera que se realicen 3 rayas: dos rayas se trazan a lo largo del portaobjetos, y la tercera se traza perpendicular uniéndola a las dos anteriores.

Lo que se persigue con esto es aislar un trozo de membrana (porque realmente las dos membranas de las dos superficies del portaobjetos se continúan en una sola por el borde del portaobjetos).

8. Tomar el portaobjetos horizontalmente con los dedos pulgar e índice por el extremo del portaobjetos que no tiene membrana y colocarlo horizontalmente sobre la superficie del agua del cristalizador, de tal manera que el agua, actuando por tensión superficial, penetre paulatinamente entre el portaobjetos y la membrana de formvar hasta que se desprege totalmente la membrana y quede flotando.

Para que se desprenda con más facilidad la membrana hay quien prefiere echar el aliento antes al portaobjetos, cuando la membrana está perfectamente seca. La membrana que flota es un rectángulo, uno de los extremos se aprecia mejor por ser más gruesa la membrana. Esta parte corresponde con la parte más inferior del portaobjetos, por donde lo pusimos a escurrir, ya que allí hubo más cantidad de solución de formvar. Esta parte no se usa por el grosor. La parte opuesta es más fina y es la que se aprovecha para ponerla en las rejillas.

9. Sacar el portaobjetos con cuidado del agua o dejarlo caer al fondo del vaso de precipitados.

10. Procurar que la membrana flotante no se pegue a los bordes del cristalizador porque se estropearía todo. Por eso no deben haber corrientes de aire en el laboratorio, que desplazarían la membrana. Para desplazar la membrana que flota, hacia algún lado, se procurará poner una rejilla sobre la membrana y arrastrar esta tocando con una pinza la rejilla puesta.

11. Poner algunas rejillas con la pinza fina sobre la membrana en su parte menos gruesa, empleando la mitad de la membrana y eligiendo los trozos que no tengan defectos ni arrugas. Las rejillas se depositarán con su cara mate hacia abajo.

Procurar distanciar las rejillas, porque alrededor de cada una se forman unas arrugas finísimas de disposición radiada.

Para esta operación la punta de las pinzas finas no debe estar mojada.

12. Presionar ligeramente con la pinza cada una de las rejillas para que se adhieran a la membrana.

13. Recoger la membrana con las rejillas con un papel filtro o mantequilla. Para ello, se deja caer suavemente sobre la membrana que flota con las rejillas, un trozo de papel filtro mayor que un portaobjetos, y se deja que se humedezca. Luego se saca del agua verticalmente con unas pinzas arrastrando por adhesión la membrana con las rejillas.

14. Colocar el papel filtro con las rejillas en un desecador para que se sequen.

15. Cuando el papel filtro con las rejillas estén secos se pasarán a una caja de Petri donde permanecerán hasta el momento de su uso.

3.4. Recubrimiento con Oro (29).

Para evitar que la muestra se cargue y perjudique la imagen en el Microscopio Electrónico de Barrido, ésta se recubre con Oro para que sirva como conductor de electrones secundarios.

La evaporación es uno de los métodos de preparación de películas delgadas. Consiste en la formación de capas a partir del material evaporado y depositado sobre un sustrato. Un buen ejemplo es la formación de películas delgadas de carbón que han llegado a ser muy importantes en los análisis de materiales por microscopía electrónica a tal grado que las cámaras de vacío son un equipo indispensable en el laboratorio de microscopía electrónica.

Una cámara de vacío consiste esencialmente en tres partes:

a) El sistema de vacío, que tiene como función principal la extracción del aire contenido en la cámara de vacío. Usando una bomba de difusión de aceite se alcanza en vacío de 10^{-5} mm Hg y utilizando una bomba de sublimación de titanio podemos obtener vacíos de 10^{-9} mm Hg.

b) La cámara de evaporación, se hace de acero inoxidable, ya que este material permite una difusión mínima de gases. Contiene las comunicaciones necesarias para las mediciones de temperatura y vacío. En su interior se encuentran los electrodos sobre los cuales están los filamentos, que pueden ser de alambre de tantalio o molibdeno en forma de "V" o de bote dependiendo de la naturaleza de la sustancia que se desee evaporar.

c) El sistema de control, consiste de los medidores de vacío y de temperatura.

Las condiciones experimentales, para preparar capas delgadas difieren de un método a otro. Los principales factores que deben de tomarse en cuenta para el tipo de evaporación que se requiera son: la velocidad de evaporación, la temperatura del sustrato, la magnitud del vacío y la limpieza del sustrato.

3.4.1. Técnica a seguir.

a) Los cilindros de aproximadamente 1 cm de altura (portamuestras para el SEM) se barnizan con una solución de plata dejando secar unos minutos.

A continuación se esparce la muestra sobre la superficie barnizada.

b) Introducir los cilindros al evaporador procurando que queden lo más pegado posible al centro. Tapar el evaporador (marca Ernest F. Fullam, INC., modelo No. 12510 que se encuentra en el Laboratorio de Microscopía Electrónica II en el IFUNAM.).

c) Para iniciar el vacío, se conecta la bomba mecánica, se abre la válvula mecánica, se cierra la válvula de aire, y finalmente se enciende la bomba.

d) Esperar a que el vacío llegue a 20 militorr

e) Una vez alcanzada esta condición, permitir la entrada de Argón hasta que se abata el vacío.

f) Posteriormente cerrar la válvula de Argón y esperar nuevamente obtener un vacío de 20 militorr.

g) Abrir la válvula de Argón poco a poco y estabilizar el vacío a 150 militorr.

h) Establecer un tiempo aproximado de 4 minutos en el cronómetro.

i) Prender el transformador variable y no exceder de 20 miliamperes.

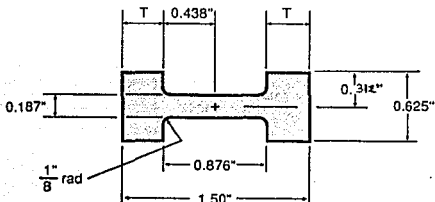
j) Al alcanzar el tiempo propuesto (1 min. aproximadamente) apagar el transformador variable

k) Cerrar la válvula de Argón, apagar la bomba mecánica y abrir lentamente la válvula de aire.

l) Destapar el aparato y guardar los cilindros en una cápsula de Petri.

3.5. Pruebas Mecánicas.

Para preparar las muestras usadas en las pruebas mecánicas se siguió las especificaciones del ASTM 1708-84 "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics by use of Microtensile Specimens", de donde obtenemos el siguiente diagrama:



$$T = 0.312 \text{ ''}$$

Figura 3.1 Dimensiones de la probeta utilizada en pruebas mecánicas.

Los moldes se prepararon con silicona, debido a que este material presenta las siguientes ventajas:

- a) Vulcanización rápida.
- b) El molde puede ser usado varias veces.
- c) Agente desmoldante de fácil obtención (grasa automotriz).
- d) Ya vulcanizado es flexible, lo que facilita el desmolde.

Una vez hechos los moldes, la preparación de la muestra consistió en el mezclado de los componentes y el vaciado de los mismos en los moldes. El tiempo de curado fue de 4 días.

CAPITULO IV TECNICAS DE CARACTERIZACION

4.1. Pruebas Mecánicas.

Las siguientes muestras fueron sometidas a pruebas mecánicas de tensión para obtener su comportamiento mecánico (esfuerzo y deformación).

1.6 g. de ZnO_{rec} + 2 ml. de APA

1.6 g. de HA + 2 ml. de APA

1.2 g. de ZnO_{rec} + 0.5 g. de HA + 2 ml. de APA

0.6 g. de ZnO_{rec} + 1.2 g. de HA + 2.2 ml. de APA

0.6 g. de ZnO_{rec} + 0.6 g. de HA + 1.5 ml. de APA

Se utilizó una Máquina Universal de Pruebas Mecánicas marca Adamel Lhomargy DY.22 y se siguieron las especificaciones descritas en el capítulo anterior.

Para escoger el material apropiado y producir un diseño satisfactorio es esencial medir las propiedades relevantes de los materiales.

Las propiedades pueden ser generalmente clasificadas en: físicas y mecánicas. Algunas de las propiedades físicas son densidad, conductividad eléctrica, resistividad, etc. Las propiedades mecánicas de un material describen el comportamiento de éste cuando está sujeto a una fuerza. Los valores absolutos de ciertas propiedades son difíciles de determinar y normalmente son citados en comparación con otros materiales. Las propiedades mecánicas deben ser determinadas para obtener datos ingenieriles de diseño o como una evaluación de los estándares de materias primas u operaciones de manufactura llevadas a cabo en el material.

Los términos fuerza, fragilidad, dureza, se utilizan para describir las propiedades de un material, a continuación se mencionan algunos términos (30):

- Resistencia mecánica:** es la habilidad de un material para soportar una fuerza aplicada sin llegar a la ruptura.
- Dureza:** usualmente definido como la resistencia a una muesca.
- Elasticidad:** es la habilidad de un material de recobrar su forma original después de una deformación.
- Plasticidad:** es la habilidad de un material de tomar una nueva forma sin fracturarse y retener dicha forma después que ha terminado de aplicarse la carga.
- Ductilidad:** es la habilidad del material para ser elongado sin fractura.
- Maleabilidad:** es la habilidad del material para ser comprimido en una nueva forma sin fractura.
- Tenacidad:** es la resistencia de un material a crear o propagar una falla.
- Fragilidad:** es lo opuesto a dureza.

4.1.1. Prueba de Tensión (30).

Para probar un material primeramente se produce la pieza. El tamaño y la forma de ésta varían apreciablemente pero tienen una geometría común en la cuál tienen una sección paralela central, una longitud, en la cual se hacen las medidas. Las puntas de la muestra son deliberadamente más largas que su sección para asegurarse que la acción de sujetarse al aplicar la fuerza no afecten el resultado.

Las dimensiones más importantes son:

a) Longitud.

b) Area de la sección transversal.

La fuerza se aplica a la muestra sujetándola por sus puntas y el efecto de ésta fuerza es medido tomando la extensión de una longitud conocida en la sección paralela. La fuerza es aplicada por medio de aparatos mecánicos o hidráulicos y la extensión es medida por unos aparatos llamados extensómetros. La fuerza aplicada se va incrementando y después de cada incremento la extensión producida es medida. La fuerza se incrementa hasta llegar al punto de fractura. Los resultados son usualmente presentados en una gráfica Fuerza-extensión. (ver Figura 4.1)

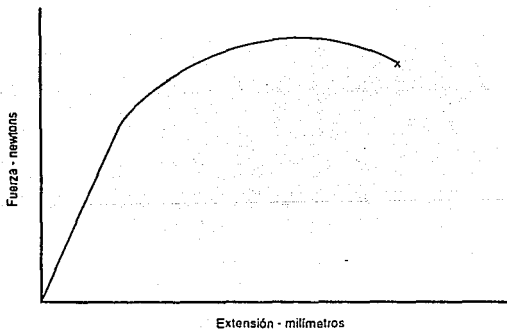


Figura 4.1 Gráfica de Fuerza vs. Extensión.

4.1.2. Diagramas Esfuerzo-Deformación (30)

Cada valor de fuerza es dividido por el area transversal de la sección paralela de la muestra y cada extensión por la longitud inicial.

A continuación se presenta una gráfica típica:

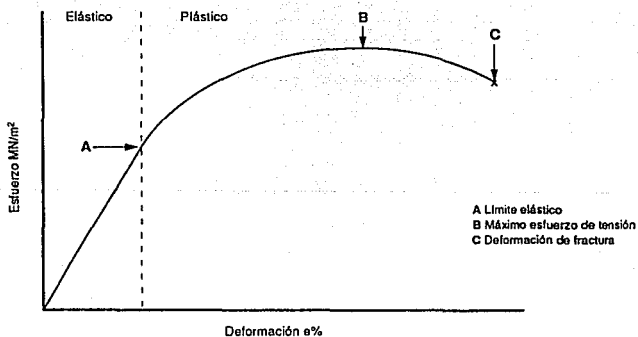


Figura 4.2 Gráfica de Esfuerzo vs. deformación.

Al principio de la prueba, el material se comporta elásticamente, por ejemplo, si quitamos el esfuerzo la muestra debe regresar a su longitud original.

Se dice que un material sufre deformación plástica si, al eliminar la carga, el material no regresa a su longitud original. En la mayoría de los casos, la elongación de la muestra contiene dos partes, una parte elástica y otra plástica.

La parte plástica incluye una región de elongación uniforme en la cual todas las partes de la muestra se extienden por la misma cantidad y una parte no uniforme en la cual se localiza la deformación o la ruptura. Algunas veces la fractura ocurre en la región elástica y se dice que el material es frágil.

El término frágil es también aplicado a materiales que muestran una cantidad limitada de deformación plástica antes de la fractura.

Para algunos materiales la transición de elástica a plástica es identificada por un defecto en la curva esfuerzo-deformación. Para la mayoría de los materiales la transición es menos aparente y puede tener mayor sensibilidad de deformación. Cuando es difícil determinar la transición, se define un punto arbitrario en términos de esfuerzo prueba.

El esfuerzo prueba es el esfuerzo en el cual una extensión permanente de un porcentaje específico de la longitud ocurre (usualmente 0.2%).

El 0.2% de extensión da una cierta indicación de las proporciones relativas de la deformación plástica y elástica cuando esto se realiza la deformación a la fractura puede ser superior al 80% para metales y 1000% para termoplásticos.

Muchos componentes o partes de componentes en ingeniería son diseñados para resistir una deflexión excesiva y no una deformación permanente bajo carga, de aquí que la región elástica de la curva sea de interés y que sea usual que limite el esfuerzo permitido en un componente para alguna fracción del esfuerzo-prueba.

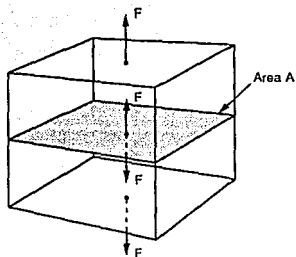
Cuando se considere como se comporta un material durante su manufactura, la parte plástica de la deformación es la importante; esto es, la deformación a la fractura y la capacidad del material para ser forzado a una nueva configuración sin romperse.

4.1.3. Definición de Esfuerzo (31).

Imagínese un bloque de un material al cual se le aplica una fuerza F . La fuerza es transmitida a través del bloque y es balanceada por una igual, una fuerza de oposición que se ejerce en la base del bloque; por lo que podemos reemplazar la básica por una igual y opuesta. F actúa en las secciones a través del bloque, paralela a la superficie original; se dice que el bloque está en esfuerzo. La intensidad del esfuerzo, σ , medida por la fuerza dividida por el área, A , de una cara del bloque, dando,

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Este esfuerzo es llamado real o de tensión.



Esfuerzo
de tensión $\sigma = \frac{F}{A}$

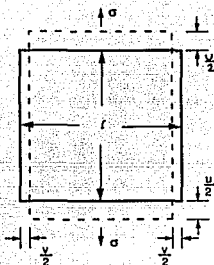
Figura 4.3 Definición de Esfuerzo.

4.1.4. Definición de Deformación (31).

Los materiales responden al esfuerzo con una deformación. Bajo un esfuerzo un material rígido (como acero) se deforma muy poco; un material flexible (como polietileno) se deforma mucho más. El módulo del material describe esta propiedad.

Lo que se llamó esfuerzo de tensión induce a una deformación de tensión o nominal. Si el cubo sometido al esfuerzo con lado l , se extiende una cantidad u paralela al esfuerzo de tensión, se obtiene una deformación de tensión o nominal.

$$e = \frac{u}{l}$$



Deformación de tensión nominal

$$\epsilon_l = \frac{\Delta l}{l}$$

Deformación lateral nominal

$$\epsilon_l = \frac{\Delta u}{u}$$

Razón de Poisson

$$\nu = \frac{\text{deformación lateral}}{\text{deformación de tensión}}$$

Figura 4.4 Definición de Deformación.

4.1.5. Módulo Elástico (31).

Para definir el módulo elástico, se puede hacer por medio de la Ley de Hooke, la cual es una descripción de una observación experimental, cuando la deformación es pequeña, la deformación es proporcional al esfuerzo en muchos materiales.

La deformación de tensión, por ejemplo, es proporcional al esfuerzo de tensión; por lo que se tiene

$$\sigma = E\epsilon$$

donde E es el módulo de Young.

4.1.6. Elasticidad lineal, no lineal y comportamiento anelástico.

La figura 4.5 muestra una curva de esfuerzo-deformación de un material con un comportamiento lineal elástico.

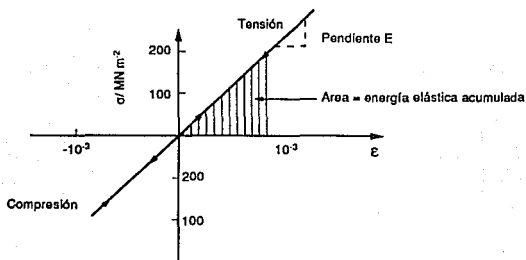


Figura 4.5

Este comportamiento es caracterizado por la Ley de Hooke. Todos los sólidos son elásticos lineales a pequeñas deformaciones, normalmente menor a 0.001 o 0.1%.

La pendiente de la curva de la gráfica esfuerzo-deformación, es el Módulo de Young. El área sombreada es la energía almacenada, por unidad de volumen; entonces al ser sólidos elásticos, regresarán a su forma original si dejamos de ejercer la carga, es decir, se comportan como resortes lineales.

La figura 4.6 muestra un sólido elástico no lineal. Los hules tienen una curva esfuerzo-deformación como ésta. El material continúa siendo elástico aunque el comportamiento no sea lineal ya que toda la energía almacenada por unidad de volumen durante la carga es recobrada cuando se termina ésta.

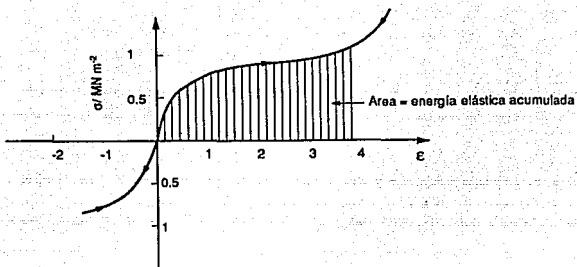


Figura 4.6

Finalmente la figura 4.7 muestra un comportamiento anelástico. Todos los sólidos son anelásticos en un cierto grado, inclusive en el régimen elástico, la curva de carga no sigue exactamente la curva sin carga, y la energía es disipada cuando el sólido es cíclico.

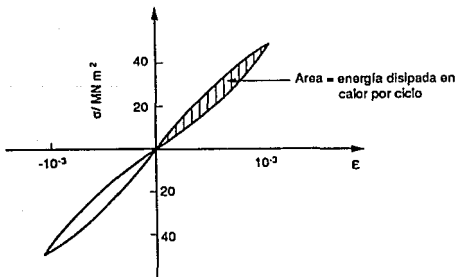


Figura 4.7

4.1.7. Curvas carga-extensión para comportamiento no elástico.

Los hules son excepcionales en comportamiento reversible, o casi reversible, a alta deformación; como se mencionó, casi todos los materiales, cuando se deforman más de 0.001 (0.1%), son irreversibles y la mayoría de los materiales de ingeniería se deforman plásticamente para cambiar su forma permanentemente. Si sometemos a un esfuerzo a un metal dúctil (por ejemplo cobre) podemos obtener la figura 4.8

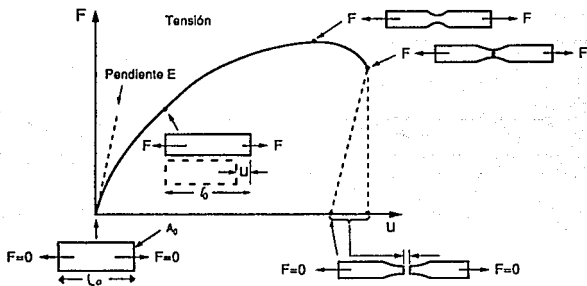
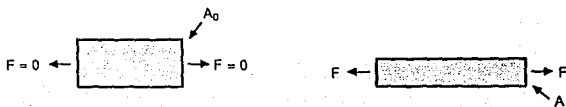


Figura 4.8. Gráfica carga-extensión de un metal dúctil

Esto puede ser demostrado jalando un pedazo de plastilina. Inicialmente, la plastilina se deforma elásticamente, pero a una deformación pequeña empieza la deformación plástica, por lo que si se suspende la carga, la plastilina es permanentemente más larga que lo que fué en un principio. Si se continúa jalando, se continúa haciendo más grande, pero al mismo tiempo se hace más delgada porque en la deformación plástica el volumen se conserva. Eventualmente la plastilina se vuelve inestable y empieza a formarse un cuello al llegar a la carga máxima. El cuello entonces crece rápidamente, y la carga que la muestra puede soportar en el cuello disminuye hasta que ocurre la fractura.

4.1.8. Relación entre esfuerzos y deformaciones.

Esfuerzo nominal

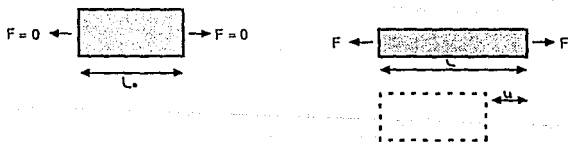


$$\sigma_1 = F / A_0$$

Esfuerzo real

$$\sigma = F / A$$

Deformación nominal



$$\epsilon = \frac{u}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0}$$

Relación entre σ , σ_1 , c_1

Suponiendo volumen constante (válido para $\nu = 0.5$, o con una deformación plástica mucho mayor que la deformación elástica)

$$A_0 l_0 = A l ; A_0 = \frac{A l}{l_0} = A(1 + c_1)$$

Entonces

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{F}{A_0} (1 + c_1) = \sigma_1 (1 + c_1)$$

Relación entre c y c_1

$$c = \int \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0}$$

Entonces

$$c = \ln (1 + c_1)$$

Donde:

σ = Esfuerzo ingenieril.

F = Fuerza.

A_0 = Area inicial

σ_1 = Esfuerzo Real

A = Area final

c_1 = Deformación ing.

c = Deformación Real.

l_0 = Longitud inicial.

l = Longitud final.

u = Diferencia entre

$l - l_0$.

4.2. Microscopio Optico (32).

Otra de las técnicas utilizadas para la caracterización del material fué el Microscópio Optico. A continuación se presentan algunas de sus características.

El sistema de lentes que está cerca del objeto, que aquí es una lente simple, recibe el nombre de objetivo. Forma una imagen real del objeto, invertida y generalmente aumentada. Esta imagen reside en el espacio sobre el plano del diafragma de campo del ocular. Los rayos que divergen de cada punto de esta imagen emergerán de la lente del ojo (la cual en este caso simple es el ocular mismo) paralelos el uno al otro. El ocular aumenta esta imagen intermedia aún más.

Para mantener las relaciones de distancia entre el objetivo, el diafragma de campo y el ocular, mientras se está enfocando la imagen intermedia del objeto en el primer plano focal del ocular, los tres elementos se mueven como una sola unidad.

El objetivo mismo funciona como el diafragma de abertura y la pupila de entrada. Su imagen, formada por el ocular, es la pupila de salida en la que se coloca el ojo.

El diafragma de campo, que limita la extensión del objeto más grande que se puede ver se fabrica como parte del ocular. La imagen del diafragma de campo formada por los elementos ópticos que la siguen se llama ventana de salida, y la imagen formada por los elementos que la preceden es la ventana de entrada. El cono del ángulo subtendido en el centro de la pupila de salida por la periferia de la ventana de salida es el campo angular de vista en el espacio imagen.

Un objetivo de microscopio moderno se puede clasificar aproximadamente como uno de tres tipos esencialmente diferentes.

Se puede diseñar para que trabaje mejor con el objeto colocado debajo del cubreobjetos de vidrio, sin cubreobjetos de vidrio (instrumentos metalúrgicos) o con el objetivo sumergido en un líquido que esté en contacto con el objetivo.

Hay otra característica de importancia, la brillantez de la imagen depende, en parte, de la cantidad de luz que colecta el objetivo.

En este caso el microscopio se utilizó para determinar el tamaño de partícula de la hidroxiapatita y su morfología y la estructura de la hidroxiapatita + ácido poliacrílico.

La marca del microscopio es Metalux MT-TISL, acoplado a una cámara de T.V. Kyowa KMC-100A y un monitor Victor TM14. El microscopio cuenta con aumentos de 50x, 100x, 200x y 400x.

4.3. Microscopio Electronico.

4.3.1. Sistema de formación del haz (33).

Pensando en el sistema de iluminación de un microscopio óptico se pueden extrapolar las características que debe reunir el haz de electrones para construir un microscopio electrónico eficiente, capaz de iluminar regiones muy pequeñas de una muestra. El haz de electrones debe cumplir con las siguientes condiciones:

- a) Que sea lo más monocromático posible, para obtener una imagen libre de aberración cromática.
- b) Que sea energético, de manera que se aumente el poder de resolución.
- c) Que sea intenso, para tener buena visibilidad.
- d) Que tenga sección transversal pequeña

Las condiciones a y c pueden satisfacerse con una buena elección del sistema de obtención de electrones, la b depende del voltaje de aceleración usado y la d del sistema de condensación del haz.

4.3.2. Obtención de electrones (33).

Existen varias formas de obtener electrones, a saber:

- Foto-emisión.
- Emisión secundaria.
- Emisión de campo.
- Emisión termiónica.

De éstas la última es la más apropiada, ya que los electrones emitidos termiónicamente tienen velocidades muy semejantes, lo que produce mayor homogeneidad en la distribución de velocidades del haz formado con ellos.

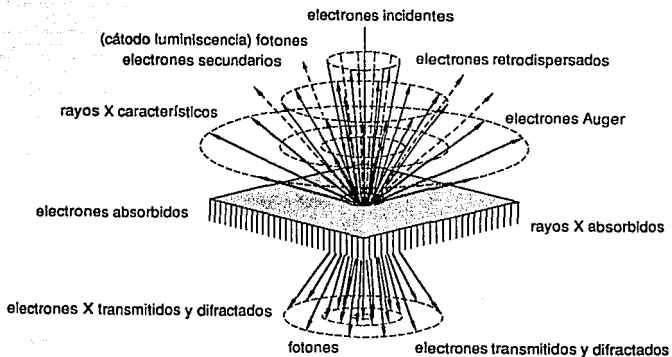
4.3.3. Interacciones entre el haz electrónico y el sólido (33).

Al incidir un haz de electrones sobre un material pueden ocurrir varios procesos. (ver figura 4.9)

Todas las señales que nos envía un sólido pueden ser detectadas y amplificadas por medio de dispositivos adecuados a cada caso; la importancia es que cada uno de los fenómenos provee distinta información acerca del material estudiado.

a) Electrones retrodispersados.

Son aquellos que se desvían del haz hacia atrás debido a dispersión elástica por los átomos de la red; por lo tanto, su energía está muy cercana a la del haz incidente. Estos eventos se llevan a cabo muy cerca de la superficie de incidencia, por lo que el número de electrones dispersados a un ángulo dado dependerá de la posición del área donde incide el haz (ángulo de incidencia). Si barremos distintas zonas de la muestra tendremos variaciones de la intensidad de electrones retrodispersados a un ángulo dado (ángulo de observación), y el resultado será una fotografía de la topografía superficial de la muestra. Además, la intensidad del haz retrodispersado está determinada principalmente por la probabilidad de que un electrón sea absorbido; entonces podemos esperar que la intensidad del haz retrodispersado aumente cuando se incremente el número atómico de los elementos que forman el sólido. Esto permite detectar zonas de diferente composición en el material. La orientación cristalina influye también en la probabilidad de retrodispersión de un electrón a través de la variación de la sección transversal efectiva que éste ve en el sólido. Por lo tanto es de esperarse que podamos ver los granos, precipitados y en general transportar las técnicas metalográficas usuales a la microscopía electrónica.



**Figura 4.9 Reacciones e interacciones de un haz electrónico
incidiendo en un sólido.**

b) Electrones secundarios

Son originados en el sólido y emitidos como el resultado de la excitación atómica por el haz primario y se caracterizan por tener un espectro de energías comparativamente bajo (<50 eV) en relación al haz inicial. Pueden ser recolectados colocando una placa a potencial positivo a un lado de la muestra de manera que los electrones retrodispersados no se desvien mucho. En realidad no todos los electrones secundarios son emitidos por el sólido, sino que existen también electrones de baja energía originados por colisiones inelásticas, aunque no existe manera de distinguir los unos de los otros, por lo que todos los electrones de baja energía son clasificados como secundarios.

La emisión de secundarios depende tanto de la densidad como topografía del sólido y un poco de la cristalografía, por lo que podemos formar con ellos imágenes parecidas a las de electrones retrodispersados.

c) Electrones absorbidos

Los electrones que pierden tal cantidad de energía que no pueden salir del sólido pueden ser detectados, si ponemos electrodos en la muestra, de manera que cualquier exceso de carga fluya a través de ellos a tierra.

Cualquier incremento local en el número de electrones que abandonen el sólido (dispersados o emitidos), causa el decremento correspondiente en la corriente de absorbidos; por lo que, la detección de éstos electrones produce un contraste complementario, al obtenido por el inciso a y b, al barrer la superficie de la muestra.

Además, si alternativamente aplicamos una tensión a los electrodos, los nuevos portadores de carga producirán cambios locales en la conductividad de la muestra, de manera que esta técnica puede ser usada para examinar con éxito variaciones en la resistividad en juntas semiconductoras.

d) Rayos X característicos y electrones Auger.

Es de esperarse que se emitan rayos X característicos debido a las transiciones de electrones excitados por el haz primario, por lo que si utilizamos algún espectrómetro apropiado, y un detector tipo Geiger o un fotomultiplicador, podremos construir un perfil de intensidades y conocer tanto los elementos que componen la muestra, así como su concentración; es decir, podemos efectuar un análisis químico. Podría suceder que, como alternativa, el átomo excitado regresará a un estado de energía menor emitiendo uno de sus electrones en vez de rayos X. Tales electrones, llamados Auger, se caracterizan por tener valores discretos bien definidos de energía y por tanto pueden usarse para un análisis químico análogo.

e) Electrones transmitidos y difractados.

Estos son los electrones del haz inicial que logran atravesar la muestra estudiada y llevan información sobre la estructura interna de la misma. La formación de una imagen a partir de estos electrones es lo que constituye la microscopía electrónica de transmisión.

De los fenómenos mencionados anteriormente se puede inferir que tenemos dos maneras posibles de formar una imagen: una consiste en enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra y barrer la superficie de la misma, moviendo el haz y detectando en cada zona una intensidad promediada; esto es lo que llamamos Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La otra consiste en iluminar un área relativamente grande de la muestra con un haz fijo y adaptar un sistema electro-óptico para la amplificación de la imagen; esto es lo que se conoce como Microscopía Electrónica convencional.

4.3.4. Microscopio Electrónico de Barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) es un instrumento designado para estudiar las superficies de los sólidos a una alta amplificación. En éste punto puede ser comparado con el microscopio óptico, ya que las imágenes son cualitativamente similares, pero el SEM posee una mayor resolución y profundidad de campo (34).

Por tanto el SEM es de gran utilidad por sus ventajas y por la gran cantidad de aplicaciones. Pero hay beneficios adicionales que se obtienen al usar el haz de electrones en lugar de haz de luz, esto es en formación de imágenes, al tener interacción los electrones con sólidos es más variado que con fotones, y el buen uso del SEM permite obtener más información, por ejemplo, orientación cristalina, composición química, estructura magnética o potencial eléctrico.

4.3.4.1. Formación de la imagen en un Microscopio Electrónico de Barrido (33).

El sistema de barrido puede usarse para formar una imagen en distintos modos de operación:

Emisivo.	Catodoluminiscencia.
Reflectivo.	Conductividad inducida
Absortivo.	por el haz.
Transmisivo.	
Rayos X.	

Ante todo, debemos enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra ($\sim 100 \text{ \AA}$). Esto lo hacemos colocando el área de observación en el foco de una lente (llamada objetivo), los electrones emitidos por la muestra son recolectados por los detectores apropiados, en general estos son cajas de Faraday adaptadas a un fotomultiplicador de centelleo cuya señal se amplifica sucesivamente y se utiliza para modular la polarización de reja de un tubo de rayos catódicos, de manera que se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo.

La imagen completa de la muestra se construye finalmente por medio de un generador de barrido que deflecta tanto el haz incidente como el haz de tubo de rayos catódicos sincrónicamente, de manera que a cada punto de área barrida de la muestra corresponde otro en la pantalla. La amplificación viene dada como la razón entre el área barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente en la muestra.

La resolución de este dispositivo se encuentra limitada por varios factores, de los cuales los más importantes son:

- a) Aberraciones de las lentes.
- b) Tamaño del punto incidente sobre la muestra.
- c) Razón señal-ruido.
- d) Campos extraños y vibraciones mecánicas.

Tomando en cuenta todos estos factores, se puede calcular la resolución óptima, la cual es de 50 \AA , lo que permite amplificar hasta $10^5 \times$.

Se utilizó un Microscopio marca JEOL-5200, con una resolución máxima de 5.5 nm . a 25 kV , con voltajes variables como son: 1, 2, 5, 10, 15, 20 y 25 kV .

4.3.5. Microscopio Electrónico de Transmisión.

El funcionamiento del Microscopio Electrónico de Transmisión depende de la deflexión de los electrones mediante campos magnéticos los cuales pueden ser afocados por lentes magnéticas. En principio los electrones pueden ser usados de la misma manera que la luz para formar una imagen amplificada de un objeto, teniendo la posibilidad de que, la longitud de onda de las ondas que presentan los electrones son cortas (3.7 pm a 100 keV) la resolución será mayor que la posible con el microscopio óptico (34).

Los microscopios electrónicos generalmente trabajan en transmisión, mientras que en el caso óptico de materiales pueden ser observados a reflexión. Si una superficie es iluminada con una corriente de electrones cercano a la incidencia normal la intensidad de retrodispersión es baja y la mayoría de los electrones retrodispersados han perdido gran cantidad de energía.

Como las lentes magnéticas sufren de aberración cromática, cualquier imagen formada con estos electrones tiene baja resolución y baja intensidad, y una analogía directa electrónica de un microscopio electrónico en reflexión trabajando a una incidencia normal es imposible.

Se sabe que la teoría de Primer Orden no es más que una buena aproximación: un trazado exacto de rayos o cualquier otro tipo de mediciones que puedan ser efectuadas sobre un sistema prototipo, ciertamente mostrará algunas inconsistencias con la descripción, debida a la teoría paraxial (32).

Tales diferencias respecto de las condiciones ideales de la óptica gaussiana son conocidas como aberraciones. Existen dos clasificaciones principales de ellas, las llamadas aberraciones cromáticas, las cuáles surgen del hecho que n es realmente función de frecuencia o color y las aberraciones monocromáticas, las cuáles ocurren aun cuando la luz sea altamente monocromática, y ellas a su vez están divididas en dos subgrupos. Hay aberraciones monocromáticas, las cuáles deterioran la imagen haciéndola confusa, tales como aberración esférica, coma y astigmatismo.

Además existen aberraciones que deforman la imagen, como, por ejemplo, la curvatura de Petzual y la distorsión.

La operación del Microscopio Electrónico de Transmisión depende además del factor que es posible preparar muestras tan delgadas como para transmitir una corriente de electrones sin gran pérdida de energía. El máximo espesor permitido depende del número atómico del material en cuestión, pero es típicamente 500 Å o más para muestras compuestas de elementos ligeros, disminuyendo a casi la mitad para materiales de alto número atómico.

Es importante la energía de los electrones, también la transmisión a través de la muestra, por eso los microscopios son generalmente contruidos para trabajar a un voltaje alto de aceleración, típicamente 100 kV. Actualmente hay microscopios trabajando arriba de 1 MeV, dando una mejor transmisión pero con la consecuencia de aumento del tamaño, complejidad y costo.

Así como pasan a través de la muestra delgada las ondas de electrones, también interactúan con el interior de la estructura pudiendo sufrir cambios en amplitud y fase. Operando el microscopio correctamente estos cambios pueden hacerse visibles en la imagen resultante. Si se conoce cuantas estructuras diferentes modifican la onda electrónica transmitida, esto puede servir para dar información acerca de la microestructura de la muestra.

4.3.5.1. Formación de imagen en el Microscopio Electrónico de Transmisión (33).

Ahora hacemos incidir el haz de electrones tal como sale de las lentes condensadoras sobre la muestra. Supongamos que se trata de un sólido cristalino, de manera que los electrones al atravesarlo se difractarán.

El microscopio puede ser operado de modo que se produzca un patrón de difracción o una imagen del área iluminada por los electrones. Los fenómenos esenciales que permiten hacer esto se producen en la lente objetiva, en la cual, al tener un haz de electrones incidiendo paralelo al eje óptico sobre la muestra; como resultado, tanto el haz transmitido como los haces difractados se reunirán en distintos puntos sobre el plano focal, atrás de la lente, formándose un patrón de difracción. Más adelante se reunirán todos los haces que provienen de un punto creándose la imagen real.

Una vez que los electrones dejan la lente objetiva, puede ponerse un diafragma en el plano focal del objetivo de manera que sólo se permita pasar uno de los haces enfocados allí.

Si se deja el transmitido, se dice que hacemos microscopia de campo claro; y si es uno de los difractados el que formará la imagen, se denomina campo oscuro.

La amplificación de la imagen real formada atrás del objetivo (primera imagen intermedia) se lleva a cabo por las lentes intermedia y proyectora (Figura 4.10 a). Una pantalla fluorescente (o placa fotográfica) se coloca en el plano imagen de la lente proyectora, de manera que si existen diferencias en el número de electrones que llegan a cada punto, se registran las diferencias correspondientes de la luz emitida por la pantalla.

Variaciones en la amplificación, usualmente se llevan a cabo cambiando la corriente de la lente objetiva y/o proyectora.

Si la lente intermedia se enfoca, no en el plano de la primera imagen intermedia, sino en el plano focal del objetivo y la abertura del objetivo se quita, entonces se obtiene una imagen del patrón de difracción formado allí.

El área de la que se obtiene el patrón de difracción es la misma que la que se ve en el modo de imagen. Por lo tanto, para localizar dicha área con precisión se coloca una diafragma en el plano de la imagen. Este modo de operación se llama difracción de área selecta (Figura 4.10 b).

En la mayoría de los estudios en sólidos cristalinos deben conocerse correlaciones cuantitativas entre las imágenes obtenidas y los patrones de difracción, por lo tanto existen una serie de técnicas para obtener dichas correlaciones y una gran variedad de modos de operación adicionales, entre los cuales se puede citar además de campo claro y oscuro normal, campo oscuro de haz débil, campo oscuro múltiple, etc.

Es importante hacer notar las diferencias, ventajas y desventajas de los sistemas de formación de imagen de los dos microscopios. En el sistema de barrido no existen lentes amplificadoras, lo que evita aberraciones adicionales al formar la imagen, lo único que se necesita es coleccionar la señal entre puntos adyacentes de la muestra y convertirla en corriente eléctrica.

Para ello, se requiere de un tiempo finito para barrer un área dada de la muestra (mínimo 5 segs.), lo que nos impide obtener información simultánea en varias regiones de la misma, contrario a lo que sucede en microscopia electrónica convencional, en donde se pueden estudiar procesos dinámicos en el material con precisión.

Sin embargo, el sistema de barrido tiene la importante ventaja de poderse operar en muy variados modos y por lo tanto obtener información diversa de los materiales. Es por esto que los microscopios modernos se construyen de manera que se tenga la posibilidad de usar indistintamente cualquiera de los dos sistemas, lo que ha convertido al microscopio electrónico en uno de los instrumentos más útiles para la investigación científica.

Se utilizó un microscopio marca JEOL-100Cx con una resolución de 4 Å y un voltaje de aceleración de 100 kV.

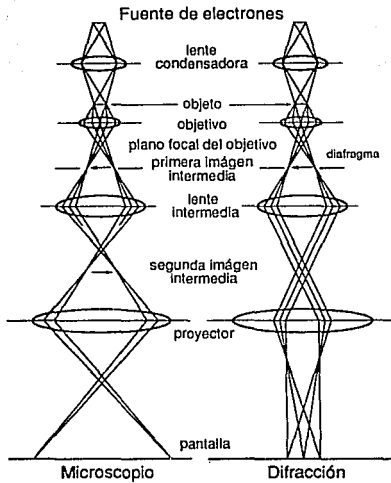


Figura 4.10 Trayectoria de los electrones en el Microscopio Electrónico de Transmisión: a) Imágen b) Difracción.

CAPITULO V
RESULTADOS Y DISCUSION

Este capítulo se ha dividido en dos partes que son: caracterización estructural y pruebas mecánicas.

Dentro de la parte de caracterización estructural se presentan los siguientes resultados:

	MO	MEB	MET	RX
HA	SI	SI	SI	SI
HA + APA	SI	SI	NO	NO
HA + APA + ZnO _{rec}	NO	SI	NO	NO
ZnO _{rec}	NO	SI	NO	NO

En la parte de pruebas mecánicas, se realizó:

	TENSION
ZnO _{rec} + APA	SI
HA + APA	SI
HA + APA + ZnO _{rec}	SI

5.1 Caracterización estructural

5.1.1. Hidroxiapatita.

5.1.1.1. Microscopía Óptica y distribución de tamaño de partícula.

A partir de la fotografías de microscopía óptica de la hidroxiapatita (figura 5.1), podemos observar que las partículas presentan un tamaño irregular, lo que nos da idea de anisotropía y fragilidad de los cristales.

También algunos cristales son transparentes, mostrando morfología de bidimensionales.

En las gráficas de distribución de tamaño de 80 y 100 Mesh (figura 5.2) tenemos una tendencia bimodal. Esto se debe probablemente a la fuerte tensión superficial de las partículas, lo que ocasiona que se tenga ciertas aglomeraciones de partículas.

Para las distribuciones de 200 y 325 se presenta una tendencia monomodal.

Para cuantificar el tamaño de partícula se midió el largo y el ancho de cada partícula y se aplicaron las siguientes fórmulas (muestra de 100 partículas).

$D = (B * C) * (100 \wedge 2) / (8 \wedge 2)$	Area equivalente.
$E = \text{SQRT} (D / 3.1416)$	Radio equivalente.
$F = (4 / 3) * 3.1416 * (E \wedge 3)$	Volúmen equivalente
$G = (4 * 3.1416) * (E \wedge 2)$	Superficie eq.

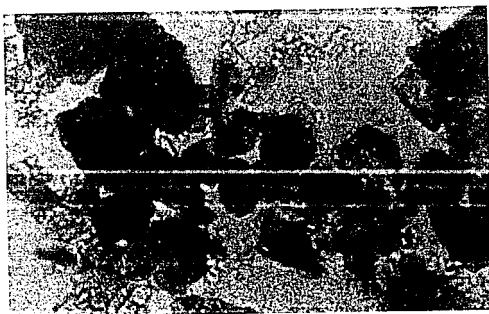
La superficie equivalente de cada una de las partículas se graficó contra el número de partículas en la figura 5.2.

En el eje de las abscisas se tiene la escala en micras y esta funciona de la siguiente forma:

Micras	Intervalos
0	0-1
1	1-2



(a)

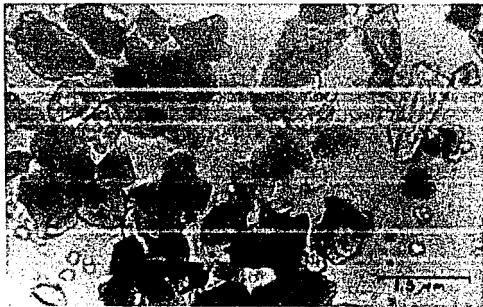


(b)

Figura 5.1 Fotografías de Microscopia Optica de varias moliendas de Hidroxiapatita tomadas a 400x. a) 80 Mesh b) 100 Mesh c) 200 Mesh d) 325 Mesh.

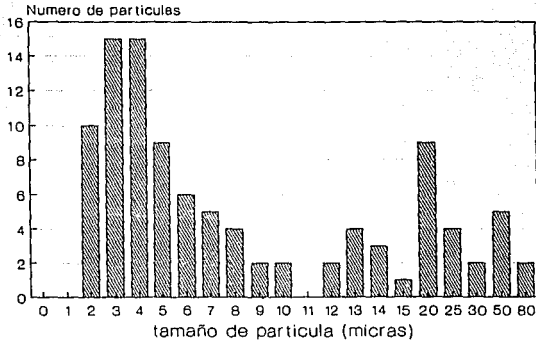


(c)



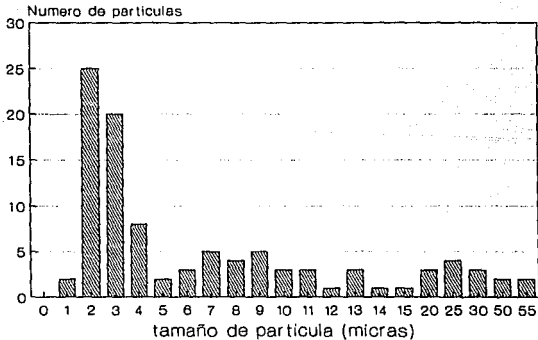
(d)

Tamaño de partícula vs no. de partícula.
80-200x



(a)

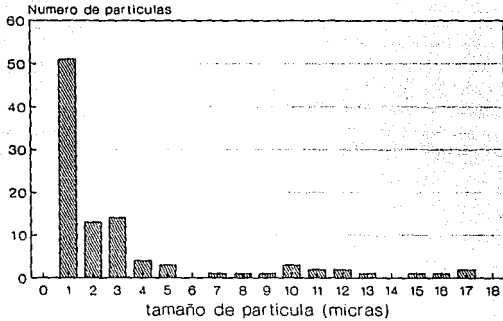
Tamaño de partícula vs no. de partícula.
100-200x



(b)

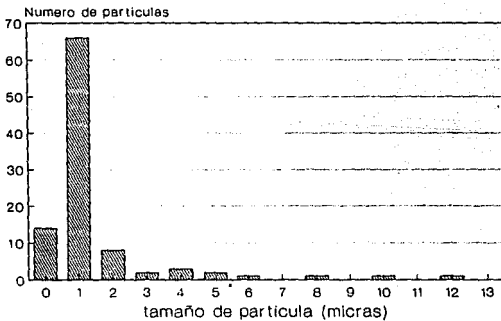
Figura 5.2 Gráficas de distribución de tamaño de partículas de
a) 80 Mesh b) 100 Mesh c) 200 Mesh d) 325 Mesh.

Tamaño de partícula vs no. de partícula.
200-400x



(c)

Tamaño de partícula vs no. de partícula.
325-400x

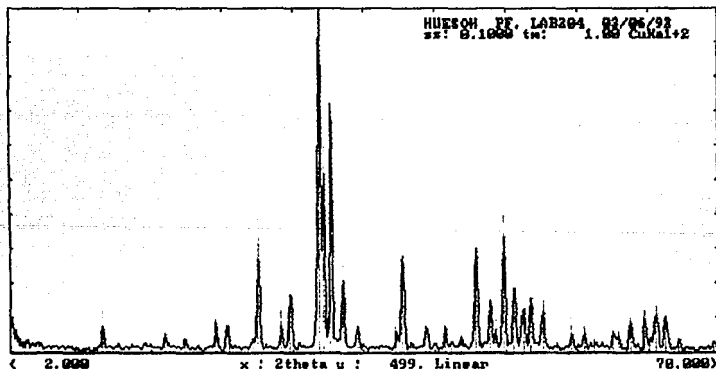


(d)

5.1.1.2. Difracción de Rayos X.

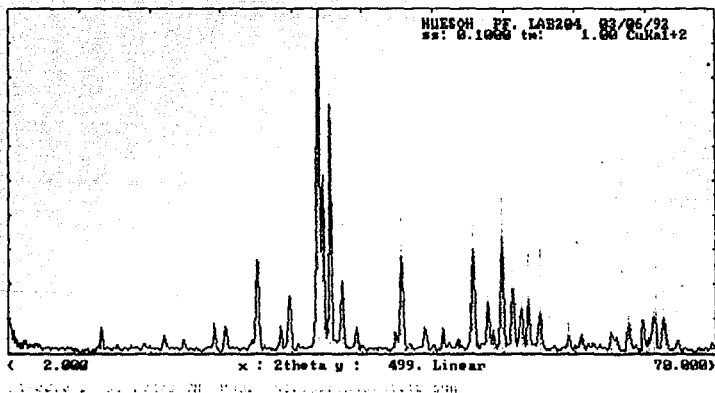
Se utilizó un Difractómetro de Rayos X por el método de polvos, marca Siemens D5000, condición de operación 30 kV-20 mA, ángulo de 0° a 110° , contador de centelleo, tubo con ánodo de cobre.

Para corroborar que la hidroxiapatita es la única fase cristalina presente, se procedió a realizar difracción de rayos X, obteniéndose dos patrones, el de la Hidroxiapatita y la Hidroxifluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{0.211}\text{F}_{0.760}\text{O}_{0.0145}$). Siendo el de la hidroxiapatita el que mejor corresponde.



(a)

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

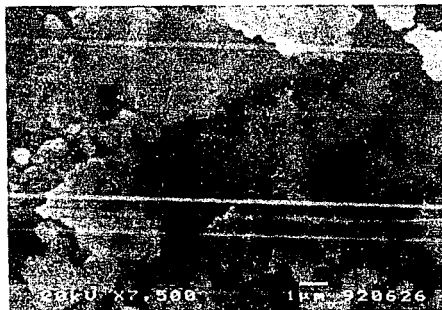


(b)

Figura 5.3. Difracción de Rayos X de tejido oseó animal.
a) Hidroxiapatita.
b) Hidroxi fluorapatita.

5.1.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido.

De las micrografías obtenidas por el Microscopio Electrónico de Barrido, podemos observar la formación de aglomerados de partículas chicas, lo que hace que el tamaño de partícula aparente sea mayor.

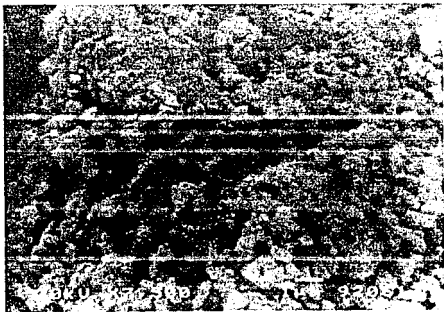


(a)

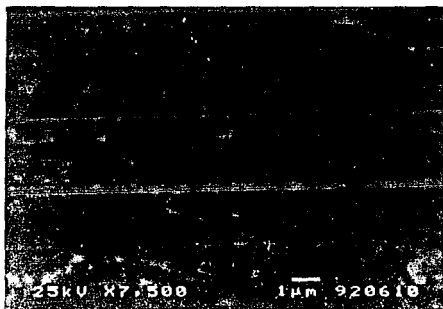
Figura 5.4 Micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido de
a) 80 Mesh b) 100 Mesh c) 200 Mesh d) 325 Mesh.



(b)



(c)



(d)

5.1.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión.

En la micrografías de Microscopía Electrónica de Transmisión, podemos observar que existen facetamientos polihédricos en los cristales y microcristales comprobándose esto por la presencia de puntos de diferentes orientaciones en el patrón de difracción.

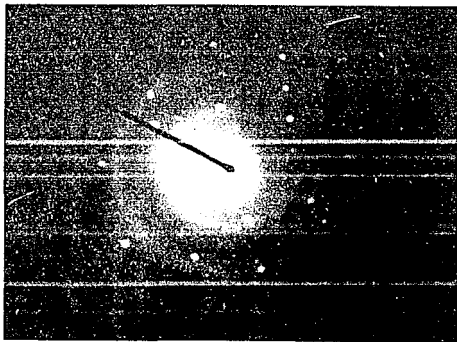


Figura 5.5 Micrografia y patrón de difracción de molienda de 100 mesh.

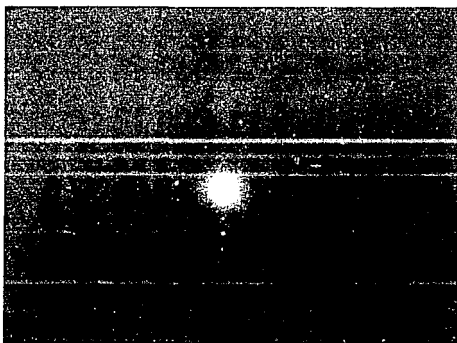


Figura 5.6 Micrografía y patrón de difracción de molienda de 200 Mesh.

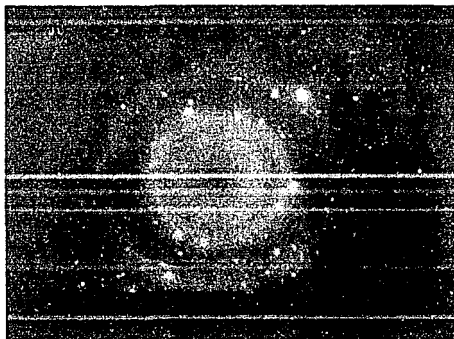
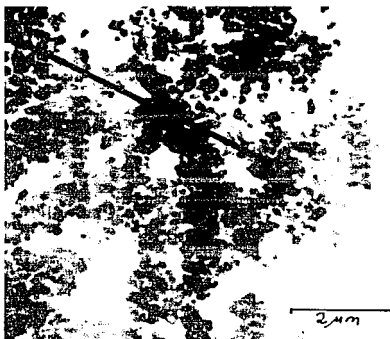


Figura 5.7 Micrografía y patrón de difracción de molienda de 325 Mesh.

5.1.2. Hidroxiapatita + Acido Poliacrílico.

Para este sistema se prepararon cuatro muestras:

1. 0.5 g. de Hidroxiapatita + 1 ml. de Acido Poliacrílico.
2. 1 g. de Hidroxiapatita + 1 ml. de Acido Poliacrílico.
3. 0.6 g. de Hidroxiapatita + 0.5 ml. de Acido Poliacrílico.
4. 1.5 g. de Hidroxiapatita + 0.5 ml. de Acido Poliacrílico.

De éstas, la mejor fue la composición 4, ya que resultó de mayor consistencia y dureza, y menor solubilidad al agua.

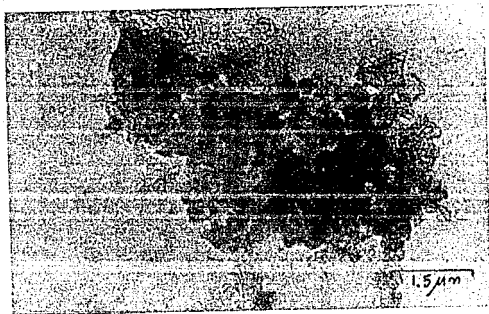
Al preparar estas muestras no se produjo agua como es de esperarse de la reacción de cementos ionoméricos, por lo que podemos decir que la reacción es muy lenta o que no hay reacción explicando la solubilidad en agua.

De aquí en adelante únicamente se uso la molienda de 100 Mesh (de Hidroxiapatita) para preparar todas las muestras, esto debido a que al caracterizar la Hidroxiapatita en Microscopia Optica se vió que la media del tamaño de partícula de éste Mesh era el adecuado tanto para no interferir en la reacción del APA + ZnO_{rec} como para no empobrecer las propiedades mecánicas de la muestra.

5.1.2.1. Microscopia Optica.

En las fotografías de Microscopia Optica de la composición 4, se observa que la estructura es homogénea aunque se cuentan con algunos residuos de reacción.

Una de la fotografías fué teñida con tetraóxido de osmio para resaltar las estructuras.



(a)



(b)

Figura 5.8 Fotografías de Microscopía Óptica de Hidroxipatita + Ácido Poliacrílico de composición 4.

a) Teñida con Tetraóxido de osmio.

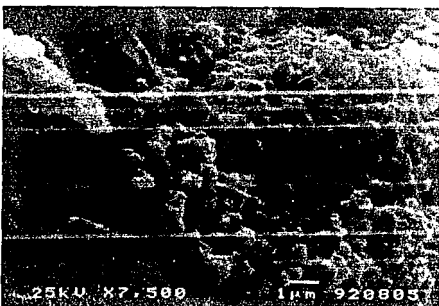
b) Sin teñir.

5.1.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido.

De las cuatro muestras de Hidroxiapatita se obtuvieron micrografías tanto de superficie como de fractura de cada una de las muestras. De todas ellas resalta su estructura porosa.



(a)



(b)

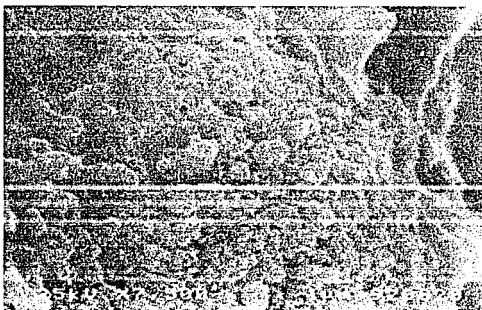
Figura 5.9 Micrografía de Microscopía Electrónica de Barrido de composición 1 de Hidroxiapatita + Acido Poliacrílico.

a) Superficie

b) Fractura



(a)



(b)

Figura 5.10 Micrografía de Microscopia Electrónica de Barrido de composición 2 de Hidroxiapatita + Acido Poliácrico.

a) Superficie

b) Fractura



(a)



(b)

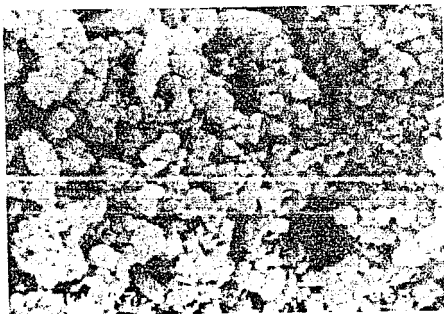
Figura 5.11 Micrografía de Microscopia Electrónica de Barrido de composición 3 de Hidroxiapatita + Acido Poliácrico.

a) Superficie

b) Fractura



(a)



(b)

Figura 5.12 Micrografia de Microscopia Electrónica de Barrido de composición 4 de Hidroxiapatita + Acido Poliácrico.

a) Superficie

b) fractura

5.1.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión.

A continuación se presenta una micrografía y su respectivo patrón de difracción de una película de Hidroxiapatita + Acido Poliacrílico, con una composición de alto contenido de Acido Poliacrílico y poca Hidroxiapatita. Se puede observar, apoyando lo mencionado en Microscopía Óptica, que hay homogeneidad pero con residuos de reacción.

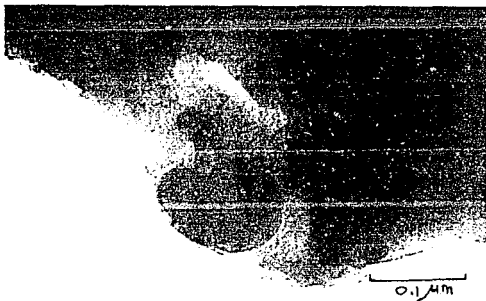


Figura 5.13 Micrografía de MET y respectivo patrón de difracción de película delgada de HA + APA.

Notese la partícula y su tamaño.

5.1.3. Hidroxiapatita + Acido Poliacrílico + Oxido de Zinc.

5.1.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido.

Para poder hacer una comparación de las propiedades mecánicas y estructurales de los composites se prepararon las siguientes muestras:

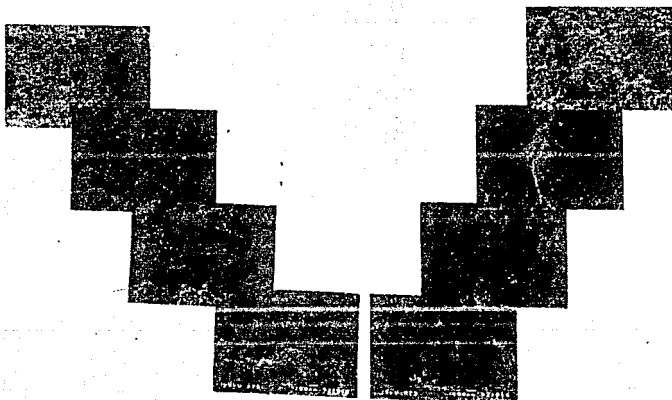
1. 1.2 g. de ZnO_{rec} + 0.5 g. de HA + 2 ml. de APA
2. 0.6 g. de ZnO_{rec} + 0.6 g. de HA + 1.5 ml. de APA
3. 0.6 g. de ZnO_{rec} + 1.2 g. de HA + 2.2 ml. de APA

También se prepararon muestras de los sistemas: Hidroxiapatita + Acido Poliacrílico y Oxido de Zinc + Acido Poliacrílico, con la siguiente composición:

4. ZnO_{rec} + APA (1.6 g/ 2 ml.)
5. HA + APA (1.6 g/ 2 ml.)

Del composite HA + APA + ZnO se resalta la estructura y porosidad, las cuales son muy parecidas al hueso humano como se muestra a continuación.

También podemos observar como en el sistema HA + APA se notan las partículas de HA formando una estructura de conglomerados, a diferencia del sistema ZnO_{rec} + APA y del composite que notamos forman una estructura porosa, en algunos casos con poros interconectados, en resumen como se mencionó antes con una estructura parecida al hueso humano.

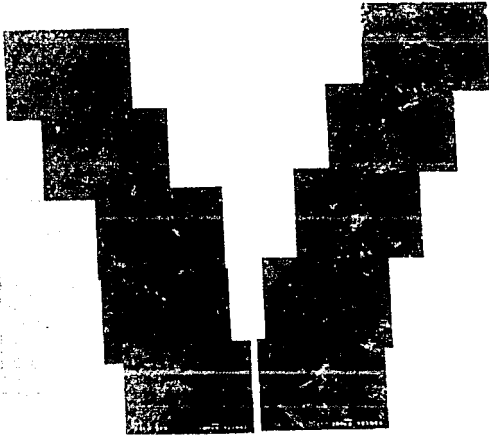


(a)

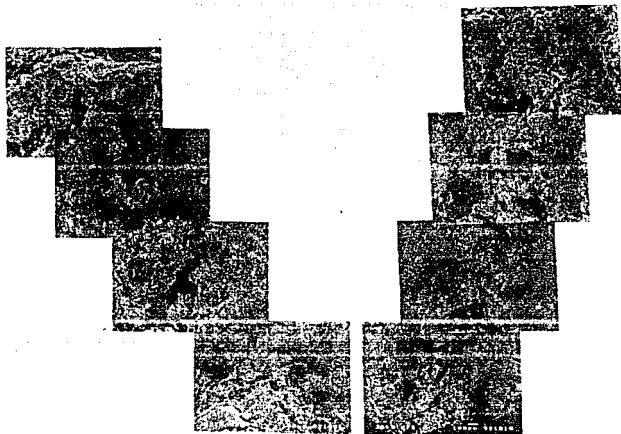
Figura 5.14 Micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido de superficie de fractura del composite HA + APA + ZnO.

a) Composición 1

b) Composición 2



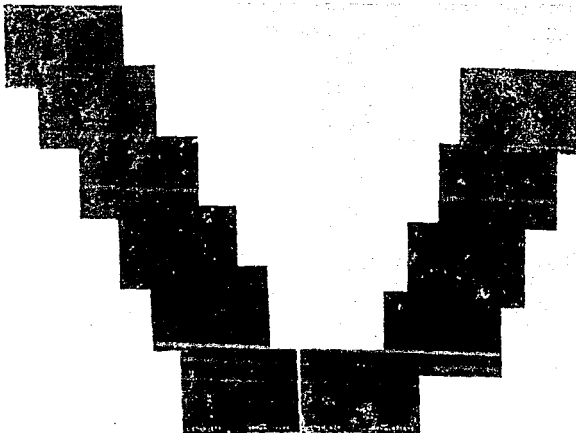
(b)



(c)

Figura 5.15 Micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido de superficie de fractura del composite HA + APA + ZnO.

c) Composición 3

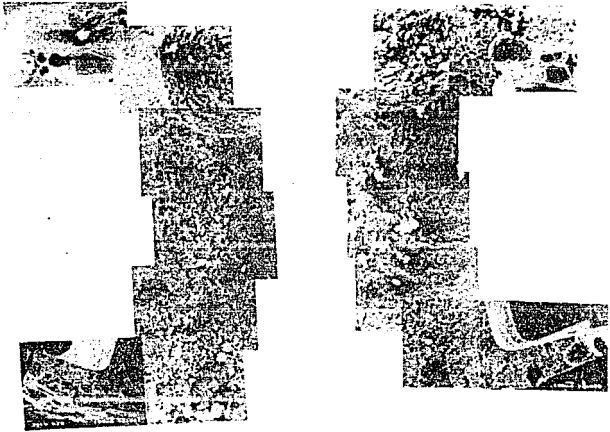


(a)

Figura 5.16 Micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido de superficie de fractura de los sistemas:

a) ZnO + APA

b) HA + APA



(b)

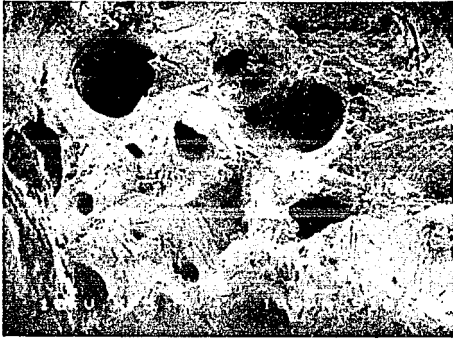


Figura 5.17 Micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido de hueso humano. Notese el parecido con las micrografías de las figuras 5.14 y 5.15.



5.1.4 Oxido de Zinc.

5.1.4.1. Microscopia Electrónica de Barrido.

Para preparar las muestras se utilizó ZnO recocido, esto es, por tratamiento térmico a 1200°C durante 1 hora, para que se obtuviera un crecimiento de grano y la reacción con el Acido Poliacrílico fuera más lenta.

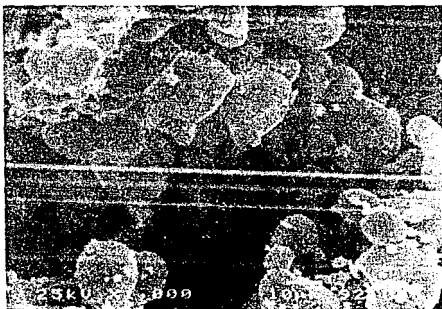


Figura 5.18 Micrografía de Microscopia Electrónica de Barrido del

ZnO
rec.

5.2. Pruebas Mecánicas.

En la figura 5.19 se presenta el sistema ZnO_{rec} + APA con una composición de 1.6 g./ 2 ml. y un tiempo de curado de 4 días.

En esta figura se observa un comportamiento complicado, debido a que el material está constituido por partículas de tamaño no homogéneo.

En la figura 5.19 identificamos 3 zonas, las cuáles se piensa se deben a:

- Zona 1: compresión de partículas sin deslizamiento.
- Zona 2: compresión de partículas con deslizamiento.
- Zona 3: comportamiento elástico de un material tipo cerámico.

Esfuerzo vs Deformación Real

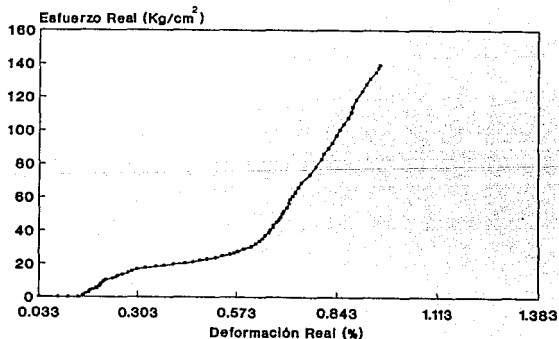


Figura 5.19 Gráfica de Esfuerzo vs. Deformación (Real) del sistema ZnO_{rec} + APA.

Esfuerzo vs Deformación Real

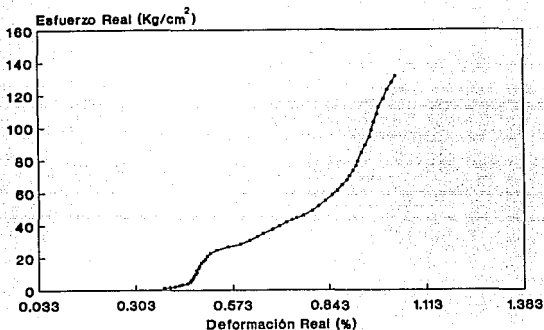


Figura 5.20 Gráfica de Esfuerzo vs. Deformación (Real) del sistema HA + APA.

En esta figura tenemos al sistema HA + APA, con una composición de 1.6 g./ 2 ml. y un tiempo de curado de 4 días.

Un caso similar cualitativamente se observa en la figura 5.20, aunque el comportamiento es más complicado, esto debido a que las partículas de Hidroxiapatita son más irregulares en cuanto a forma que las de ZnO_{rec} .

El comportamiento mecánico de las figuras 5.21 a 5.23 tiene varios factores a considerar: una superposición del ZnO_{rec} con el comportamiento de HA y con el compuesto de reacción. Esto se puede corroborar cualitativamente observando las figuras que a continuación se muestran.

Esfuerzo vs Deformación Real

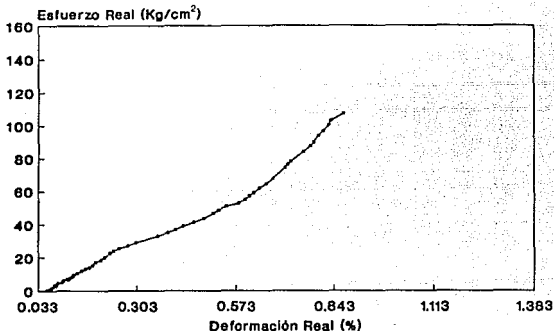


Figura 5.21 Gráfica de Esfuerzo vs. Deformación (Real) del composite HA + ZnO_{rec} + APA.

En la figura 5.21 se presenta el composite HA + ZnO_{rec} + APA con una composición: 1.2 g. de ZnO_{rec} + 0.5 g. de HA + 2 ml. de APA y un tiempo de curado de 4 días.

En esta figura se observa un comportamiento más elástico por el ZnO_{rec} que reacciona con el APA, superpuesto con el efecto mecánico de las partículas de HA y los residuos de ZnO_{rec} que no reaccionó.

Esfuerzo vs Deformación Real

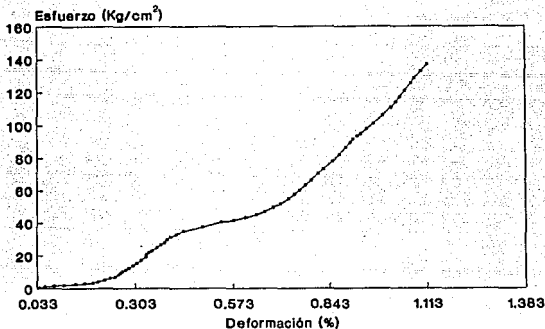


Figura 5.22 Gráfica de Esfuerzo vs. Deformación (Real) del composite HA + ZnO_{rec} + APA.

En la figura 5.22 se presenta al composite HA + ZnO_{rec} + APA con una composición: 0.6 g. de ZnO_{rec} + 1.2 g. de HA + 2.2 ml. de APA y un tiempo de curado de 4 días.

En esta figura donde hay un mayor contenido de HA que de ZnO_{rec}, la hidroxiapatita que casi no reacciona con el ácido poliacrílico, esperamos un comportamiento más parecido cualitativamente al de la figura 5.20, lo que sí se observa.

Esfuerzo vs Deformación Real

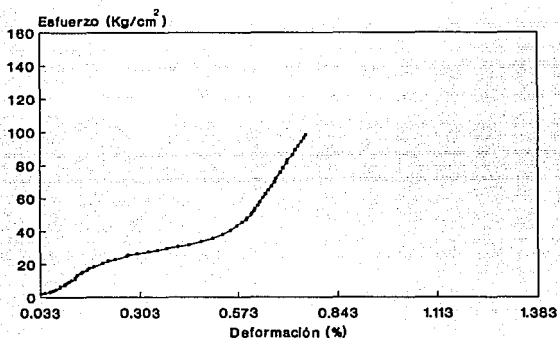


Figura 5.23 Gráfica de Esfuerzo vs. Deformación (Real) del composite HA + ZnO_{rec} + APA.

La composición de éste composite es: 0.6 g. de ZnO_{rec} + 0.6 g. de HA + 1.5 ml. de APA, con un tiempo de curado de 4 días.

Un caso intermedio y más complicado donde no se ve claramente el efecto de los dos componentes aislados (HA, ZnO_{rec}) se presenta en la figura 5.23, ya que en este caso se superponen de manera complicada y difícil de cuantificar los efectos de los dos componentes y el efecto de la reacción del ZnO_{rec} + APA.

CAPITULO VI CONCLUSIONES

La Hidroxiapatita ha tenido diversas aplicaciones en Odontología y Ortopedia debido a su alta biocompatibilidad, ya que es la principal fase mineral de huesos y dientes.

En nuestro grupo se ha estudiado con anterioridad el sistema ZnO_{rec} + APA para aplicarlo como cemento dental, y es por esto que se ha pensado en la posibilidad de fabricar un composite biocompatible con la adición de hidroxiapatita, con el objeto de mejorar tanto la biocompatibilidad con el tejido vivo como hacer un material más parecido al hueso humano.

El trabajo experimental se dividió en dos partes principales: caracterización estructural y pruebas mecánicas.

El estudio de caracterización estructural se realizó a 3 compuestos:

a) Hidroxiapatita.

Se realizó la molienda y el tamizado de la hidroxiapatita de origen natural, obteniéndose diferentes tamaños de partículas: 80, 100, 200 y 325 Mesh.

Al caracterizar la hidroxiapatita con microscopía óptica nos permitió obtener la morfología de las partículas siendo éstas de tamaño irregular lo que nos da una idea de la anisotropía y la fragilidad, encontrándose además algunos cristales transparentes mostrando morfología bidimensional.

En las gráficas de distribución de tamaño de partícula de 80 y 100 Mesh se tiene tendencia bimodal, debido quizá a una fuerte tensión superficial a diferencia de 200 y 325 donde se presenta una tendencia monomodal.

Además de estas gráficas podemos obtener que la moda para cada uno de los tamaños es:

80 Mesh-----2 a 4 μm .

100 Mesh-----2 a 3 μm .

200 Mesh-----1 a 2 μm .

325 Mesh-----1 a 2 μm .

Se corroboró que la hidroxapatita es la única fase cristalina presente por medio de la técnica de difracción de rayos X por polvos.

En microscopía electrónica de barrido pudimos observar la formación de aglomerados de partículas provocando que el tamaño aparente fuera mayor.

En microscopía electrónica de transmisión se observa que los cristales tienen facetamientos polihédricos.

b) Hidroxapatita + Acido Poliacrílico.

De las muestras preparadas la mejor fue la composición 4 (1.5 g de hidroxapatita + 0.5 ml. de ácido poliacrílico) presentando una mayor dureza y consistencia.

Al caracterizar esta muestra con microscopía óptica se observó un material homogéneo, pero con algunos residuos de reacción.

Se analizaron las superficies de fractura, de las cuatro muestras, por microscopía electrónica de barrido observando una estructura porosa.

Se caracterizó por microscopía electrónica de transmisión una muestra con alto contenido de ácido poliacrílico y poca hidroxapatita obteniendo los mismos resultados a los observados por microscopía óptica.

c) Hidroxiapatita + Oxido de Zinc recocido + Acido Poliácrico.

Se prepararon tres composiciones diferentes:

1. 1.2 g. de ZnO_{rec} + 0.5 g. de HA + 2 ml. de APA
2. 0.6 g. de ZnO_{rec} + 0.6 g. de HA + 1.5 ml. de APA
3. 0.6 g. de ZnO_{rec} + 1.2 g. de HA + 2.2 ml. de APA

Se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido para observar las superficies de fractura y porosidad del material, encontrándose una relación clara entre la composición y la microestructura del composite.

Por último se caracterizó el ZnO_{rec} con microscopía electrónica de barrido, encontrándose que el tamaño de partícula es de aproximadamente 10 a 20 μm .

Pruebas mecánicas.

Se realizaron pruebas mecánicas de tensión al composite hidroxiapatita + ácido poliácrico + óxido de zinc_{rec} (en sus tres composiciones) y a los sistemas hidroxiapatita + ácido poliácrico y óxido de zinc_{rec} + ácido poliácrico. Todas las muestras tuvieron un tratamiento de curado por un tiempo de cuatro días.

El comportamiento que se observa en las propiedades mecánicas es complicado debido a que tanto en el composite como en los sistemas actúan diversos factores como son: tamaño y forma de partículas no homogéneo y superposiciones de comportamientos.

Las superposiciones de comportamientos pueden ser: compresión de partículas sin deslizamiento, compresión de partículas con deslizamiento, comportamiento elástico y reacción.

Se encontró cierta dependencia entre la composición y las propiedades mecánicas, lo cual debe ser estudiado mejor ya que el comportamiento mecánico es complicado y se requerirían de modelos teóricos.

Una aclaración que cabe mencionar, es que en el composite se consideró que, únicamente reaccionan el ácido poliacrílico + óxido de zinc_{rec} y que el ácido poliacrílico + hidroxiapatita no reacciona o su reacción es muy lenta, lo que nos permitió considerar a la hidroxiapatita como una carga inerte.

El material en cuanto a propiedades mecánicas, es difícil de comparar con otros semejantes debido a que su comportamiento es muy complejo y necesita un estudio más profundo. Ahora bien, en cuanto a biocompatibilidad, comparado con el composite sintetizado por Hailin Hu(20) (Alúmina + ácido poliacrílico + óxido de zinc), tenemos la seguridad que la hidroxiapatita es totalmente biocompatible, a diferencia de la biocompatibilidad de la alúmina que es todavía incierta.

El material (hidroxiapatita + ácido poliacrílico + óxido de zinc_{rec}) tiene grandes posibilidades de ser utilizado como un material biomédico, por lo cual se le están practicando pruebas de biocompatibilidad. Este material es semejante al material a base de ZnO_{rec} + APA el cual es usado por su biocompatibilidad y buenas propiedades.

CAPITULO VII
BIBLIOGRAFIA

- (1) Hench, L.L., "Biomaterials", *Science*, 208, 826-831 (1980).
- (2) Williams, D.F., "Advanced applications for materials implanted within the human body", *Materials Science and Technology*, 3, 797-805 (1987).
- (3) Arita, I.H., "Development of Materials for bone implant applications", *Summer Report*, unpublished, Mc Master University, (1992).
- (4) Boskey, A.L., Posner, A.S., "Structure and Formation of Bone Mineral"; *Natural and Living Biomaterials*. CRC Press, Boca Raton, 1984.
- (5) De Groot, K., Klein, C.P.A.T., Wolke, J.G.C., Blicck-Hogervost, J.M.A., "Chemistry of Calcium Phosphate Ceramics"; *Handbook of Bioactive Ceramics Volume II*. CRC Press, Boca Raton, 1990.
- (6) Lavernia, C., Shoenony, J.M., "Calcium Phosphate Ceramics as Bone Substitutes", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70, 95 (1991).
- (7) Oonishi, H., "Orthopaedic Applications of Hydroxyapatite", *Biomaterials*, 12, 171 (1991).
- (8) Marquis, P.M., Wilson, H.S., "A Tooth for a Tooth Ceramics in Modern Dentistry", *Chemistry and Industry*, (1986).

- (9) De With, G., Van Dijk, H.J.A., Hattu, N., Priis, K., "Preparation, Microstructure and Mechanical Properties of Dense Polycrystalline Hydroxyapatite", *J. Mater. Sc.*, **16**, 1592-1598 (1981).
- (10) Costantino, P.D., Friedman, C.D., Jones, K., Chow, L.C., Sisson, G.A., "Experimental Hydroxyapatite Cement Cranioplasty", *Plastic and Reconstructive Surgery*, **90**, 2, 174-191 (1992).
- (11) Brendel, T., Engel, A., Russel, C., "Hydroxyapatite Coatings by a Polymeric Route", *J. Mater. Sci., Materials in Medicine*, **3**, 175 (1992).
- (12) Arango, L.M., "Estudios Cinéticos del Entrecruzamiento en Cementos No Hidráulicos"; Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, (1991).
- (13) Guzman, H.J.; *Biomateriales Odontológicos de Uso Clínico*. Editores CAT, Colombia, 1990.
- (14) Smith, D.C., "A New Dental Cement", *Brit. Dent. J.*, **125**, (1968).
- (15) Wilson, A.D., "The Development of Glass Ionomer Cements", *Dental Updates*, (1977).
- (16) Wall, F.T., Drenan, J.W., *J. Polym. Sci.*, **7**, 83 (1951).
- (17) Prosser, H.J., Wilson, A.D.; *Development in Ionic polymers I*. Edited by Wilson Alan and prosser Havand, Applied Science Publishers.
- (18) Smith, D.C., *Br. Dent. J.*, **125**, 381 (1968).

- (19) Wilson, A.D., Kent, B.E., *J. Appl. Chem.*, 21, 313 (1971).
- (20) Hailin, H., "Estructura y Comportamiento Mecánico de los Compuestos del Acido Poliácrico con Oxidos Metálicos"; Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias UNAM, 1992.
- (21) Vázquez, A., "Comportamiento Mecánico de Cementos Poliácricos ZnO/APA", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, 1990.
- (22) Potter, W.D., Barclay, A.C., Dunning, R., Parry, P.J., *British Patent 1554553; 1554555* (1979); *US Patent 4043327* (1977).
- (23) Potter, W.D., Drake, C.F., *Ger. Offen 2753663* (1978).
- (24) Hornsby, P.R., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 30, 595 (1980).
- (25) Hodd, K.A., Hornsby, P.R., *British Patent 1504520* (1978).
- (26) Crisp, S., Wilson, A.D., private communication.
- (27) Practicas de Laboratorio de Momentum y Calor, Facultad de Química UNAM, 1986.
- (28) Gonzales-Santander, R.; *Técnicas de Microscopia Electrónica en Biología*. Editorial Aguilar, Madrid, España, 1968.
- (29) Reyes, J.; *Manual para los Usuarios del Laboratorio de Microscopia Electrónica*. Instituto de Física UNAM, 1987.
- (30) Green, M., Nokes, L.D.M.; *Engineering Theory in Orthopaedics*. Ellis Horwood Limited, England, 1988.

- (31) Ashby, M.F., Jones, D.R.H.; *Engineering Material I: An Introduction to their Properties*, Pergamon Press, England, 1988.
- (32) Barrio, R.A.; *Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico*, Cuadernos del Instituto de Investigaciones en Materiales 3, UNAM, 1982.
- (33) Bowen, D.K., Hall, C.R.; *Microscopy of Materials: Modern Imaging Methods using Electron, X-Ray and Ion Beams*. John Wiley and Sons, New York, 1975.
- (34) Hetcht-Zajac; *Optica*. Fondo Educativo Interamericano, S.A., México, 1977.