

16  
2a



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

OBTENCION, CARACTERIZACION Y COMPARACION  
DE DIFERENTES HIDROXIAPATITAS  
(NATURAL Y SINTETICA)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

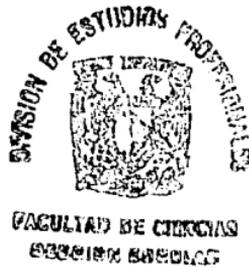
P R E S E N T A

MARIA LAURA GOMEZ DEL CAMPO TRIGUEROS

MEXICO, D. F.

1994

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN





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.

# ÍNDICE GENERAL

|   | Pág. |
|---|------|
| INTRODUCCIÓN  | 1    |
| CAPÍTULO 1. CERÁMICAS   | 7    |
| 1.1 Estructura atómica de las cerámicas                       | 7    |
| 1.2 Propiedades características de las cerámicas              | 9    |
| 1.3 Biocerámicas  | 16   |
| 1.4 Fabricación de cerámicas                                  | 19   |
| 1.4.1 Cerámicas densas  | 19   |
| 1.4.2 Cerámicas porosas                                       | 20   |
| 1.5 Proceso de densificación de las cerámicas                 | 21   |
| 1.6 Crecimiento de cristales                                  | 25   |
| CAPÍTULO 2. HIDROXIAPATITA                                    | 28   |
| 2.1 Estructura cristalina de la Hidroxiapatita                | 28   |
| 2.2 Composición química de la Hidroxiapatita                  | 29   |
| 2.3 Propiedades de la Hidroxiapatita                          | 30   |
| 2.4 Fabricación de Hidroxiapatita densa                       | 31   |
| 2.5 Aplicaciones clínicas                                     | 33   |
| CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICAS DE<br>HIDROXIAPATITA | 34   |
| 3.1 Difracción de rayos X                                     | 34   |
| 3.2 Densidad  | 38   |
| 3.3 Porosidad   | 38   |
| 3.4 Tamaño de cristales                                       | 39   |
| CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA                                       | 44   |
| 4.1 Síntesis del material                                     | 44   |
| 4.2 Preparación de las muestras                               | 45   |
| 4.3 Difracción de rayos X                                     | 45   |
| 4.4 Densidad  | 48   |
| 4.5 Tamaño de cristales                                       | 49   |
| CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN                            | 50   |
| CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES                                      | 65   |
| REFERENCIAS   | 67   |
| BIBLIOGRAFÍA  | 73   |
| AGRADECIMIENTOS   | 78   |

# INTRODUCCIÓN

## BIOMATERIALES.

Un biomaterial es una sustancia no farmacológica, de origen sintético o natural, apropiada para su inclusión en sistemas que mejoran o reemplazan las funciones de los órganos y tejidos del cuerpo humano que han sido alterados por traumas, malformaciones o enfermedades degenerativas.<sup>1</sup>

Cuando existe la necesidad de reemplazar una parte defectuosa del cuerpo, muchos médicos preferirían hacer un trasplante de tejido compatible de donante humano en vez de utilizar un sustituto artificial ya que, los tejidos y órganos naturales contienen la proporción justa de materiales necesarios para satisfacer las necesidades del organismo. Sin embargo, la realización de un trasplante no se cuenta siempre entre las opciones posibles.

Para atenuar la necesidad de injertos vivos, se han desarrollado órganos y tejidos artificiales. Estos dispositivos usados para implante, reemplazan tejidos vivos cuyas propiedades físicas son el resultado de una evolución de millones de años durante los que han adquirido la capacidad de crecer, regenerarse y repararse.

El propósito de un biomaterial es el de reemplazar una parte o función del cuerpo humano de manera segura, confiable, económica y fisiológicamente aceptable.

Para poder introducir un nuevo material biomédico es necesario que sus componentes no sean tóxicos, cancerígenos ni mutagénicos, en otras palabras, no deben dañar a las células ni deben provocar efectos secundarios en el sistema biológico.

Los requisitos que debe cumplir un biomaterial son:<sup>1</sup>

1. Debe ser funcional. El material debe tener las propiedades físicas y químicas adecuadas para poder ejecutar la función deseada. Como los tejidos biológicos tienen una gran variedad de funciones, éstos requisitos dependen de la aplicación que se le da al material.
2. Debe ser biocompatible. El dispositivo no debe provocar cambios que afecten a los tejidos biológicos y el organismo no debe dañar al material ni debe desarrollar sistemas de rechazo.
3. El material debe poderse esterilizar de manera segura y efectiva, sin que pierda sus propiedades.
4. Debe ser fácil de fabricar y procesar para su producción a gran escala.

Existen cuatro grupos de materiales usados como biomateriales: metales, cerámicos, poliméricos y compuestos.

El uso clínico de los metales data de hace muchos años. La plata y el oro se usaron en implantes para humanos hace más de tres mil años. Hoy en día, las prótesis metálicas son las más usadas en ortopedia y en odontología y se usan principalmente para dos fines: como prótesis que reemplazan una parte del cuerpo (placas craneanas, prótesis de cadera, implantes dentales, etc.) o bien, para fijación ortopédica (tornillos, clavos intramedulares, alambres, etc.)

Los polímeros se empezaron a usar hace aproximadamente cuatro mil años. En Egipto y en la India se usaban polímeros naturales como la seda y el lino para suturar heridas. Actualmente, los polímeros sintéticos se usan, entre otras muchas aplicaciones, para la fabricación de válvulas cardíacas y en la reconstrucción de tendones y ligamentos.

En 1892, B. Dressman <sup>2</sup> introdujo la primera cerámica para aplicaciones médicas: el sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ), comúnmente llamado "Yeso de París". Actualmente, las cerámicas se utilizan, entre otras aplicaciones, para la fabricación de prótesis ortopédicas, implantes dentales, en la reconstrucción maxilofacial, etc.

Los materiales compuestos están diseñados para tener una combinación de propiedades que no se obtienen usando un sólo material.

En 1980, L.L. Hench <sup>3</sup> publicó un artículo sobre biomateriales en el que documentó más de cuarenta materiales distintos usados en más de cincuenta dispositivos diferentes. Algunos de los dispositivos usados hoy en día y los biomateriales empleados para su fabricación son:

#### **MATERIAL**

#### **APLICACIONES**

##### **ALEACIONES METÁLICAS**

Acero inoxidable  
Aleaciones de Co-Cr  
Titanio y sus aleaciones

Prótesis auditivas y visuales, marcapasos, tornillos y clavos intramedulares, prótesis de rodilla, cadera, etc., alambre ortopédico, válvulas cardíacas, implantes dentales y prótesis para reconstrucción maxilofacial.

##### **POLÍMEROS**

Poliéster  
Poliformaldehído  
Silicón

Injertos vasculares, válvulas cardíacas, prótesis de córnea, lentes de contacto, catéteres, prótesis auditivas y visuales, prótesis mamarias, reconstrucción de tejido blando y tubulación nerviosa.

##### **CERÁMICOS**

Hidroxiapatita (HA)  
Oxidos de Al, Ca y P  
Alúmina

Prótesis de oído medio, reparación de fracturas óseas, recubrimiento de prótesis metálicas, reconstrucción mandibular, implantes dentales, relleno de cavidades óseas y reconstrucción maxilofacial.

##### **COMPUESTOS**

Poliéster y fibras de carbón  
Metales recubiertos con HA  
Polietileno - HA

Reconstrucción de ligamentos y tendones, reparación de hernias y cartilagos, prótesis ortopédicas, tornillos y clavos intramedulares.

Durante muchos años se ha estudiado la posibilidad de reemplazar tejidos óseos dañados del cuerpo con materiales extraños. En un principio, se pensó que el hueso esterilizado de animales podría ser un sustituto ideal de huesos humanos, pero su uso como implante ha sido rechazado debido a la dificultad que existe de remover completamente los residuos de materia orgánica que provocan reacciones inmunológicas de rechazo <sup>4</sup>.

En 1971, E.A. Monroe <sup>5</sup> propuso el uso de la hidroxiapatita como material cerámico para prótesis dentales y ortopédicas. La hidroxiapatita (HA) es el componente natural mineral más importante de los tejidos óseos, presente del 60 al 70% en el hueso y hasta el 98% en el esmalte dental. Monroe y sus colaboradores sintetizaron hidroxiapatita y encontraron que éstas cerámicas policristalinas de fosfato de calcio son similares al esmalte dental en cuanto a dureza se refiere. Al mezclar la cerámica con celulosa coloidal provocaron porosidad en las muestras y concluyeron que, al poder controlar el porcentaje de porosidad, se podría promover el crecimiento de tejido dentro de los poros y, en consecuencia, la adhesión del tejido al dispositivo implantado.

Unos años más tarde, Muller y Lynch implantaron hidroxiapatita en la cresta ilíaca (hueso de la pelvis) de conejos y observaron que no se producían reacciones inflamatorias adversas. El hueso creció dentro de los poros de la cerámica dos semanas después de haber realizado el implante.

En 1975, E.B. Nery <sup>6</sup> propuso el uso de materiales cerámicos como alternativa para injertos de hueso ya que el uso del hueso autógeno como injerto para reconstruir o restaurar los defectos en huesos, en ocasiones produce anquilosis (privación de movimiento en las articulaciones). Nery implantó hidroxiapatita en el tejido periodontal de perros y encontró que la cerámica no es tóxica y que el hueso creció dentro de los poros de la cerámica, quedando reparado el defecto periodontal existente.

La principal limitante de las cerámicas de hidroxiapatita porosa, como material de implante óseo, es su falta de dureza. En 1976, M. Jarcho <sup>7</sup> desarrolló una cerámica de hidroxiapatita densa cuyas propiedades mecánicas son adecuadas para aplicaciones ortopédicas y dentales. Jarcho <sup>8</sup>, en 1977 injertó hidroxiapatita densa en hueso cortical de perro y concluyó que el material es

aceptado por el organismo y que se presenta un enlace fuerte entre el hueso y la cerámica, a pesar de que los implantes densos no permiten el crecimiento de tejido en su interior. El enlace que se observa es de naturaleza química y no existe enlace mecánico.

En 1980, P. Ducheyne <sup>9</sup> sugirió combinar materiales porosos con materiales bioactivos para fijar implantes permanentes. Empleó cilindros metálicos recubiertos de fibras metálicas que, posteriormente se recubrieron con hidroxiapatita obteniendo un material poroso y bioactivo. El material se implantó en fémur de perro. Para comparar los efectos del recubrimiento cerámico, se implantó también un cilindro sin hidroxiapatita y se observó que el primer implante estimuló la infiltración de hueso en los poros.

Después de varios años de estudios, se ha llegado a la conclusión de que la hidroxiapatita densa es el mejor material para sustituir o reemplazar tejido óseo ya que no es tóxico, es fácil de fabricar, permite la formación de tejido para la estabilidad de la prótesis y es biocompatible por tener la misma relación calcio - fósforo que el hueso. <sup>10</sup>

En México se emplean una gran cantidad de prótesis ortopédicas así como de materiales para reconstrucción ósea y dental. El material que se emplea para la fabricación de estos dispositivos es la hidroxiapatita pues, como se mencionó anteriormente, es el mejor material, hasta hoy conocido, para reemplazar tejido óseo y dental. Sin embargo, la hidroxiapatita es un material de importación cuyo costo es sumamente elevado (500 Dólares por 100 gramos), lo cual lo hace inaccesible.

El objetivo de este trabajo es obtener hidroxiapatita sintética en el laboratorio a partir de sus componentes; someterla a diferentes tratamientos térmicos con el fin de obtener un material policristalino, denso y con un tamaño de grano pequeño; caracterizarla, es decir, determinar la composición química del material, la densidad y el tamaño de grano, utilizando métodos de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Finalmente se compara el material fabricado en el laboratorio con la hidroxiapatita natural, obtenida a partir de una

molienda de hueso calcinado, y con hidroxiapatita comercial. Lo anterior con el fin de asegurar que se obtiene un material con características similares a las de la hidroxiapatita natural y con un costo menor que el del material comercial.

## **CAPÍTULO 1**

### **CERÁMICAS**

Los materiales cerámicos son productos inorgánicos que se someten a altas temperaturas, esto es, a más de 450 °C, durante el proceso de fabricación, o bien, durante su uso.<sup>11</sup> Generalmente son óxidos (  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , etc.), carburos (  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ , etc.), nitruros (  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ , etc.), o boruros (  $\text{BN}$ ,  $\text{TiB}$ , etc.) o bien, combinaciones de estos.

#### **1.1. ESTRUCTURA ATÓMICA DE LAS CERÁMICAS**

Las propiedades que caracterizan a las cerámicas se derivan de su estructura. En éste tipo de material se encuentran dos clases de enlace químico: iónico y covalente. Los enlaces iónicos se producen cuando átomos que tienen baja energía de ionización y que pierden electrones con facilidad, entran en contacto con otros que tienen una tendencia marcada a tomar electrones, es decir, que tienen una alta electronegatividad. Los primeros ceden electrones a los otros, de modo que ellos se convierten en iones positivos y éstos en iones negativos. Los sólidos iónicos forman un arreglo tridimensional de iones positivos y negativos alternados. En las sustancias formadas por enlaces iónicos, la carga de los iones es omnidireccional, es decir, no tienen una dirección definida ya que los iones implicados poseen capas electrónicas cerradas esféricamente simétricas. Dado que no existen electrones libres que puedan portar energía o carga, éstos materiales son malos conductores del calor y la electricidad. Los sólidos iónicos, por lo general son duros, debido a que las fuerzas electrostáticas entre los iones son grandes. Así mismo, poseen puntos de fusión altos.

Generalmente también son quebradizos o frágiles ya que el deslizamiento de los átomos se evita por la ordenación de los iones positivos y negativos impuesta por la naturaleza de los enlaces.

En los enlaces covalentes, cada átomo que participa contribuye con un electrón al enlace y éstos electrones son compartidos por ambos átomos. A diferencia del enlace iónico, el enlace covalente es direccional, es decir, existen ciertas direcciones preferentes para formar enlaces covalentes, que determinan el arreglo geométrico de los átomos en la estructura del cristal. La rigidez de su estructura electrónica hace que los sólidos covalentes sean duros y difíciles de deformar y ocasiona también sus altos puntos de fusión. Dado que no existen electrones libres, los sólidos covalentes son malos conductores del calor y la electricidad.

Las cerámicas se distinguen de otros materiales a nivel atómico ya que éstas tienen enlaces iónico-covalentes fuertes, es decir, enlaces de carácter mixto en los que cierto porcentaje del enlace es covalente y otro porcentaje es iónico, dependiendo de la electronegatividad de los átomos que lo formen. Este enlace mixto que caracteriza a los materiales cerámicos limita la movilidad de los electrones, mientras que en los metales, los átomos forman estructuras en las que los electrones pueden moverse libremente. Las sustancias orgánicas, por otro lado, generalmente se agrupan formando cadenas largas o polímeros en vez de formar estructuras cristalinas tridimensionales.

Los cristales están formados por átomos o moléculas que repiten patrones regulares tridimensionales. En 1848, A. Bravais, demostró que sólo ciertas formas geométricas pueden repetirse periódicamente para llenar un espacio; éstas son las catorce redes de Bravais que comprenden la red cúbica simple, cúbica centrada en el interior, cúbica centrada en las caras, hexagonal, ortorrómbica simple, entre otras. La diversidad de estructuras cristalinas (catorce redes), y la posibilidad de sustituir un elemento por otro en la estructura, permite que existan una variedad enorme de cerámicas con una amplia gama de propiedades.

## 1.2 PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DE LAS CERÁMICAS

Las propiedades de las cerámicas están íntimamente ligadas a la naturaleza de los enlaces que las constituyen. Estos materiales presentan, en general, las siguientes características:

- a) Altos puntos de fusión.
- b) Dureza.
- c) Estabilidad química.
- d) Conductividad eléctrica pobre.
- e) Fragilidad.
- f) Alta resistencia a la compresión.

La mayoría de las cerámicas son duras y tienen una gran estabilidad química debido a la solidez de los enlaces entre los iones que las constituyen. Por esta razón, tienen también altos puntos de fusión. Es necesario someterlas a una temperatura muy elevada para lograr que los átomos se alejen de sus posiciones de equilibrio, de manera que se modifique la estructura del sólido. Por lo general, antes de llegar al punto de fusión, las cerámicas se descomponen.

Son además materiales frágiles pues la ordenación de los iones positivos y negativos -impuesta por la naturaleza de los enlaces - no permite que los planos atómicos se deslicen unos sobre otros para liberar los esfuerzos impuestos por una carga aplicada, esto implica que no presentan deformación plástica.

Los materiales cerámicos son muy sensibles a la presencia de imperfecciones tales como grietas o fisuras. Esto provoca que la resistencia a cargas de tensión sea, por lo regular, baja y difícil de producir. Sin embargo, exhiben resistencia elevada a cargas de compresión pues las grietas se comprimen y no se propagan.

Las propiedades mecánicas de los materiales no dependen únicamente de las características de los mismos, sino que también dependen del tamaño y forma de la muestra, así como de defectos que aparecen durante su fabricación.

La resistencia a fuerzas de compresión, tensión y flexión de una cerámica depende de manera muy importante de la densidad o porosidad del material: los poros disminuyen el área de la sección transversal sobre la que se aplica un esfuerzo o carga y actúan como concentradores de esfuerzos, es decir, hay un aumento del esfuerzo aplicado en la región que circunda un hueco, muesca o inclusión. La reducción en la resistencia puede ser hasta de dos órdenes de magnitud si la porosidad aumenta, digamos de 0 a 50%.

Experimentalmente se ha encontrado que la resistencia a esfuerzos de compresión y de flexión de las cerámicas decrece de manera aproximadamente exponencial al aumentar la porosidad del material.

Ryshkewitch <sup>12</sup> propuso la siguiente relación para el esfuerzo a compresión y a flexión:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-nP)$$

donde  $\sigma_0$  es la resistencia que presenta el material 100% denso, es decir, sin poros; n es una constante que depende de la muestra y P la porosidad relativa del material.

Una gran cantidad de materiales, no sólo cerámicos, se ajustan a dicha relación, como se puede apreciar en la figura 1 donde se muestra el efecto de la porosidad en la resistencia a compresión del hierro, del acero inoxidable y del yeso de París.

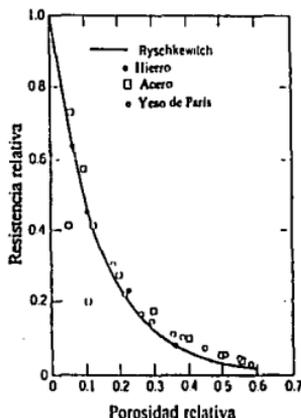


Figura 1. Efecto de la porosidad en la resistencia a compresión.

De Groot <sup>13</sup> encuentra que la resistencia a la compresión de la hidroxiapatita, al aumentar la porosidad, puede describirse con la siguiente relación:

$$\sigma_c = 700 \exp(-5P)$$

donde  $\sigma_c$  es la resistencia a compresión y P es el porcentaje de macroporos, es decir, de poros cuyos diámetros son mayores de 100  $\mu\text{m}$ . Cuando la porosidad es nula, es decir, cuando el material es 100% denso, la resistencia a compresión, según De Groot, es de 700 MPa. La figura 2 muestra la variación de  $\sigma_c$  con la porosidad P.

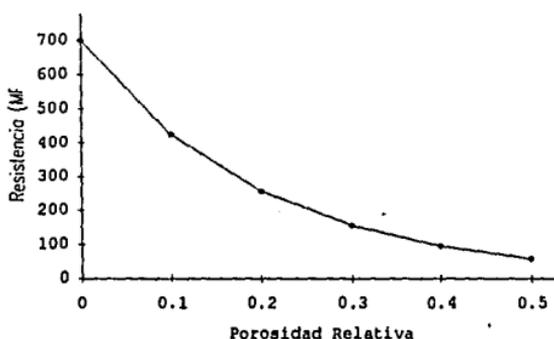


Figura 2. Efecto de la porosidad en la resistencia a compresión para cerámicas de hidroxiapatita porosa.

Raja Rao<sup>14</sup>, por su parte, analiza el efecto de la microporosidad, esto es, de poros cuyos diámetros son menores de 5  $\mu\text{m}$ ., en la resistencia a compresión para muestras de hidroxiapatita y, a partir de sus datos, llega a la siguiente ecuación:

$$\sigma_c = 138 \exp(-4.6P)$$

con  $\sigma_c$  la resistencia a compresión en MPa y P el porcentaje de microporos.

El módulo de Young, E, que se refiere a la rigidez de los materiales, también depende de la porosidad. Generalmente se puede hacer una aproximación con una función exponencial de la forma:

$$E = E_0 \exp (-bP)$$

donde  $E_0$  es el valor teórico del módulo de Young para un material denso y b es una constante empírica que depende del material y de la muestra.

El módulo de Young disminuye con la porosidad, es decir, la resistencia que opone el material a ser deformado decrece de manera aproximadamente exponencial al aumentar la porosidad del material.

Si la densidad,  $\rho$ , o la porosidad, P, varían muy poco, la función exponencial se puede aproximar a expresiones lineales.

G. De With<sup>15</sup> encuentra, para cerámicas de hidroxiapatita, que el módulo de Young tiene una dependencia lineal con la porosidad, y la ecuación que obtiene a partir de sus datos es:

$$E = 117 (1 - 2.01P)$$

donde E se expresa en GPa y P es la porosidad.

La figura 3 muestra la dependencia del módulo de Young con la densidad de cerámicas de hidroxiapatita que obtuvo De With en su trabajo.

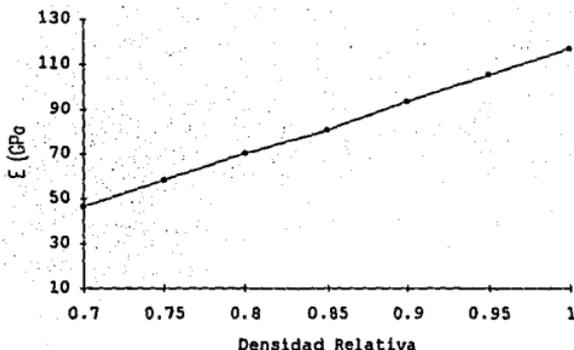


Figura 3. Efecto de la densidad sobre el módulo de Young para cerámicas de hidroxiapatita.

De la figura anterior se observa que la rigidez del material se reduce drásticamente al disminuir la densidad del 100 al 70 por ciento.

La resistencia de un material también depende del tamaño de los cristales que lo conforman. Para porosidad constante, la resistencia decrece al aumentar el tamaño de los cristales y, por lo general, se puede describir con la ecuación propuesta por Knusden <sup>16</sup>:

$$\sigma_g = \sigma_1 G^{-\alpha}$$

donde  $\sigma_g$  es la resistencia mecánica para materiales con un tamaño de cristal promedio  $G$ .  $\sigma_1$  y  $\alpha$  son constantes que dependen de la porosidad y de la temperatura. La figura 4 muestra como varía la resistencia del material al incrementarse el tamaño de los cristales que lo constituyen, según la expresión de Knusden.

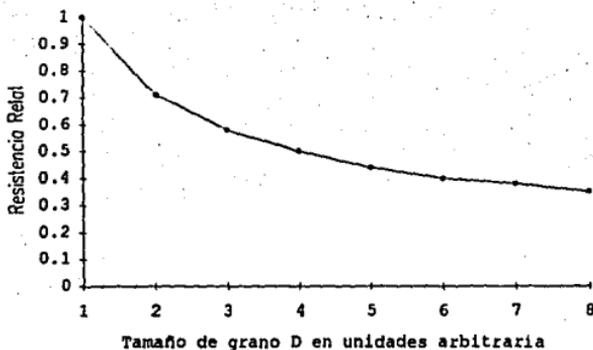


Figura 4. Efecto del tamaño de los cristales en la resistencia de los materiales.

La existencia de impurezas también afecta la resistencia del material <sup>17</sup>.

Otros factores que alteran las propiedades del material son el tamaño de la muestra y la preparación de su superficie para someterla a pruebas mecánicas. Una muestra de mayor tamaño presenta más defectos que una muestra pequeña y por lo tanto su resistencia a la tensión o compresión es menor. La resistencia mecánica del material declina si el pulido no es bueno ya que los defectos en la superficie tales como raspaduras y grietas actúan como concentradores de esfuerzos.

Puesto que muchas propiedades mecánicas son muy sensibles a la estructura y varían considerablemente con la historia del proceso del material, éste debe ser cuidadosamente descrito para considerar las aplicaciones de las cerámicas.

En los últimos 20 años, se han desarrollado una gran cantidad de cerámicas con propiedades y aplicaciones muy diversas. Se pueden clasificar, según sus propiedades en:<sup>11,18</sup>

- Eléctricas y electrónicas. Los compuestos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$  y  $\text{MgO}$  son aislantes y se emplean para fabricar circuitos integrados; el  $\text{BaTiO}_3$  y el  $\text{SrTiO}_3$  son cerámicas ferroeléctricas usadas como condensadores; el  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$  y  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  son semiconductoras y se usan para fabricar sensores de humedad, presión y gas y para la fabricación de termistores.

- Químicas. Los compuestos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  se emplean en sensores de temperatura, en catalizadores orgánicos y en convertidores catalíticos.

- Mecánicas. Los compuestos  $\text{TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se emplean para la fabricación de herramientas, partes de motores y licuefactores por ser materiales duros y de gran elasticidad.

- Biológicas. La alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y la hidroxiapatita [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] se emplean principalmente para implantes dentales y óseos pues son compatibles con el hueso y resistentes a la corrosión.

- Térmicas. Pueden ser conductores o aislantes térmicos, resistentes al calor. Se usan como materiales para la construcción de paredes contra el fuego, hornos y reactores nucleares.

- Magnéticas. Se usan como componentes en la memoria de las computadoras, para fabricar discos y cintas magnéticas.

### 1.3 BIOCERÁMICAS.

Las biocerámicas son materiales cerámicos especialmente diseñados para usarse como implantes, para reparar partes dañadas del organismo.

En un principio se buscaron materiales que no provocaran reacciones con el tejido circundante, sin embargo, es bien sabido ahora que ningún material implantado en tejido vivo, cumple con tal requisito. Según L.L. Hench <sup>19</sup> existen cuatro posibles tipos de respuesta:

- a) Si el material es tóxico, el tejido circundante muere.
- b) Si el material no es tóxico y se disuelve, el tejido circundante lo reemplaza.
- c) Si el material no es tóxico y es biológicamente inactivo, se forma una cápsula de tejido fibroso y de espesor variable entre el implante y el tejido.
- d) Si el material no es tóxico y es biológicamente activo, se forma un enlace interfacial.

La búsqueda de combinaciones adecuadas de propiedades físicas que igualaran a las del tejido reemplazado con una mínima respuesta tóxica, llevó al desarrollo de las cerámicas inertes, como la alúmina ( $Al_2O_3$ ) y el carbono. Más tarde surgió el concepto de bioactividad, característica de un material de implante que permite la formación de un enlace con tejido vivo. L.L. Hench propuso la hipótesis de que la biocompatibilidad de un material de implante sería óptima si promovía la formación de tejido normal sobre su superficie. Se crearon entonces los vidrios de superficie activa, las vitro-cerámicas y en 1971, se encontró que la hidroxiapatita podía actuar como un excelente sustrato para la regeneración de tejido óseo.

Las biocerámicas se clasifican en tres grupos de acuerdo con la reacción química que produzcan en un medio fisiológico <sup>20</sup>. Se considera, además, un cuarto grupo que lo constituyen los compuestos, éstos consisten en biocerámicas usadas en combinación con otros materiales tales como metales y polímeros.

### **CERÁMICAS INERTES.**

Experimentan pequeños o ningún cambio químico al ser expuestas a un medio fisiológico. La respuesta del tejido a las biocerámicas inertes involucra la formación de una membrana fibrosa muy delgada, del orden de algunos micrómetros, que rodean al material de implante.

Actualmente, las biocerámicas inertes incluyen : (a) Carbonos, que se emplean en la fabricación de válvulas cardíacas, para reemplazar tendones y ligamentos, para la construcción de implantes vasculares y para prótesis dentales. (b) Alúmina, que se usa para implantes dentales, para prótesis de rodilla, en la reconstrucción maxilofacial, en implantes de oído medio y en oftalmología. (c) Zirconio y óxido de cromo, usados principalmente para recubrir prótesis metálicas de cadera y fémur.

### **CERÁMICAS REABSORBIBLES**

La función de éste tipo de material es permitir la infiltración de tejido en el implante que, posteriormente, es removido por la acción de los osteoclastos - células que participan en la reabsorción de tejido óseo - y eventualmente es reemplazado por tejido nuevo.

En 1892, B. Dressman implantó por primera vez una sustancia reabsorbible, el sulfato de calcio llamado comúnmente " Yeso de París ", para reparar defectos óseos. En 1920 F.H. Albee y H.F. Morrison reportaron el uso del fosfato tricálcico como biomaterial. Posteriormente se comprobó que el material se degrada, que es tolerado por el tejido óseo y que actúa como puente o andamio para la formación ósea, es decir, es osteoconductor <sup>21,22</sup>.

En 1972, R.A. White <sup>4</sup> propuso el uso del coral como biomaterial reabsorbible. G. Guillemin <sup>23</sup> en 1987 usó cuatro géneros de corales: *Porites*, *Goniopora*, *Favites* y *Lobophilia* como implantes de hueso cortical y esponjoso, encontró que la degradación del material depende del porcentaje de porosidad y del lugar de implantación. El coral se utiliza para rellenar defectos óseos producidos por traumas, extracción de tumores óseos, como injertos de huesos largos, en reconstrucción maxilofacial y para fusión de vértebras.

### **CERÁMICAS DE SUPERFICIE ACTIVA. (BIOACTIVAS)**

La composición de estas cerámicas es tal que su superficie experimenta reacciones químicas selectas con el medio fisiológico, dando como resultado, un

enlace químico entre el implante y el tejido circundante. Este enlace en la interfase, protege al material de implante de posibles deterioros con el tiempo. La principal aplicación de este tipo de cerámicas es en prótesis usadas para reemplazar tejido óseo, recubrimiento de dispositivos ortopédicos e implantes dentales.

Las cerámicas de fosfato de calcio son un tipo de cerámicas bioactivas. Se ha comprobado que éste tipo de materiales cerámicos no producen rechazos por parte del organismo, se unen firmemente al tejido óseo y no dificultan la deposición natural de minerales en el hueso circundante.<sup>24</sup>

Las cerámicas a base de fosfato de calcio, comprenden la hidroxiapatita  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  y el fosfato tricálcico  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ . En 1920, F.H. Albee <sup>2</sup> encontró una influencia positiva del fosfato tricálcico en la reparación de fracturas óseas. En 1971, E.A. Monroe <sup>5</sup> sugirió el uso de la hidroxiapatita como material para implante de hueso y dientes y en 1974, W. Hubbard <sup>25</sup> sugirió su uso como implante ortopédico. P. Ducheyne<sup>9</sup> en 1980 propuso usar esta cerámica para recubrir prótesis de metales porosos y así estimular el crecimiento del hueso en el interior de dichos poros.

Las cerámicas a base de fosfato de calcio son biocompatibles con el tejido óseo ya que éste está constituido por proteínas, polímeros biológicos, fluidos fisiológicos y cristales de fosfato de calcio.

### COMPUESTOS.

Los materiales compuestos son combinaciones de dos o más materiales que difieren en composición o en forma, en donde los constituyentes diferentes retienen sus identidades separadas pero obran en concierto para producir propiedades en los compuestos que no se pueden obtener con los constituyentes individuales.

Los biomateriales compuestos que utilizan biocerámicas en su fabricación incluyen recubrimientos de biocerámicas sobre metales, recubrimientos de carbono sobre metales y polímeros y combinaciones de:

- Hidroxiapatita y ácido poliláctico
- Hidroxiapatita y hueso autógeno
- Hidroxiapatita y colágeno

entre otros.

## 1.4 FABRICACIÓN DE CERÁMICAS CRISTALINAS.

### 1.4.1 CERÁMICAS DENSAS.

La microporosidad se refiere a poros que se producen debido a los espacios que quedan entre las partículas del material al no quedar completamente unidas después de someterlo a tratamientos térmicos. El orden de magnitud de esos poros es de 1 a 2 micrómetros. Se consideran densas a las cerámicas con menos del 5% en volumen de microporos.

Para fabricar cerámicas densas es necesario contar con un polvo muy fino y con un alto grado de pureza. Se han desarrollado varios métodos de sintetización que se pueden dividir en tres categorías: <sup>28</sup>

(1) Síntesis en fase sólida. Cuando se parte de un material en estado sólido, la síntesis se lleva a cabo, ya sea por medio de una reacción química (descomposición térmica del sólido, oxidación-reducción) o bien, moliendo el material

(2) Síntesis en fase gaseosa. Cuando el material se encuentra en estado gaseoso, la síntesis se puede llevar a cabo ya sea por precipitación y deposición del vapor o bien, por deposición química. El primer método consiste en vaporizar el material a altas temperaturas y posteriormente condensarlo para obtener un polvo fino. El segundo método consiste en llevar a cabo una reacción química con el vapor del compuesto.

(3) Síntesis en fase líquida. Cuando se parte de un material en estado líquido, se usa principalmente el método de precipitado, en el cual el soluto se separa de la solución por precipitación. Otro método muy usado es dejar reposar una solución coloidal con partículas en suspensión hasta obtener un gel. Posteriormente, el solvente se elimina o bien, el soluto se precipita.

Cuando se tiene una cerámica en polvo, se emplean principalmente tres métodos para moldearla:

(1) Compresión.

Se mezcla la cerámica en polvo con un aglomerante orgánico, se introduce en un molde, por lo regular cilíndrico, y se presiona para obtener un producto duro y compacto.

(2) Compresión con moldes de goma.

El material en polvo se introduce en un molde de goma o caucho, éste se introduce a una cámara hidrostática y posteriormente se presiona.

(3) Extrusión.

Se mezcla la cerámica en polvo con una sustancia aglomerante y se introduce en un molde que posee un orificio en la parte inferior. Al aplicar presión, se obtiene una cerámica larga y delgada.

El método más usado para moldear un material en estado líquido es por barbotina (Slip Casting). El polvo de cerámica en una solución de agua se vacía en un molde poroso de yeso. El agua se filtra por los poros y el material se seca obteniendo la forma de la superficie interior del molde.

Una vez obtenida la forma deseada de la cerámica, se somete a tratamientos térmicos.

#### 1.4.2 CERÁMICAS POROSAS

En casos especiales, como en algunos materiales para implante, es necesario contar con materiales porosos para permitir que crezca tejido óseo dentro de ellas. Este comportamiento se obtiene con poros mayores de 100 micras, denominados macroporos, que pueden introducirse voluntariamente.

Existen varios métodos para introducir macroporos en las cerámicas:

(1) Se mezcla la cerámica en polvo con un polvo orgánico cuyas partículas sean del tamaño adecuado, como celulosa o naftalina. Estos materiales orgánicos tienen puntos de fusión bajos, por lo que al someter a la cerámica a tratamiento térmico, el material orgánico se evapora dejando en su lugar macroporos.

(2) Se introduce peróxido de hidrógeno en la solución que contiene a la cerámica en suspensión. Al calentar a 80 °C ó más, se producen burbujas de oxígeno debido a la disociación del peróxido y éstas dejan microporos.

(3) Se puede duplicar la microestructura del coral natural de tipo poroso inyectándole cera; posteriormente se remueve el mineral ( $\text{CaCO}_3$ ) con ácido clorhídrico y el molde de cera se rellena con la cerámica. Al quemar la cera, a aproximadamente 400 °C, se obtiene una cerámica porosa.<sup>4</sup>

(4) Se puede duplicar la microestructura del coral marino de tipo poroso por medio de un intercambio hidrotérmico del  $\text{CaCO}_3$  del coral en hidroxiapatita ( se intercambia  $\text{CO}_3^{2-}$  por  $\text{PO}_4^{3-}$  ) y se obtiene una réplica de la estructura porosa en hidroxiapatita. Este método fue propuesto por D.M. Roy <sup>27</sup> y generalmente se usan corales del género *Ponites* cuyo tamaño de poro varía entre 140 y 160 micras y tiene todos los poros interconectados a través del esqueleto. Otros corales usados para duplicar su microestructura son del género *Goniopora* y *Acropora*.

## 1.5 PROCESO DE DENSIFICACIÓN DE LAS CERÁMICAS

Durante el proceso de fabricación de materiales cerámicos, es necesario someterlos a tratamientos térmicos para lograr productos densos y homogéneos con el fin de obtener las propiedades mecánicas adecuadas para su uso en diversos dispositivos.

El fenómeno físico que tiene lugar cuando se aplica calor a las cerámicas es conocido como «sinterizado». En este proceso las partículas que están en contacto se aglomeran al ser calentadas a una temperatura apropiada, con una disminución en la superficie y en la porosidad. La fuerza conductora de este proceso es la reducción resultante en la energía superficial.

La densificación de un material se produce por medio de un nuevo ordenamiento de partículas, así como procesos de difusión. La difusión es el

proceso por el cual los átomos ( o iones ) emigran o se mueven a través de las redes de las estructuras cristalinas.

Un material en polvo está compuesto por cristales individuales separados por entre 25 y 60 % en volumen de porosidad. Para maximizar propiedades tales como la resistencia a compresión y flexión, es necesario eliminar, hasta donde sea posible, la porosidad. Esto se logra durante el horneado: la energía térmica provoca la migración de átomos y, por tanto, la transferencia de materia de una a otra parte de la estructura. Los cambios que ocurren durante este proceso se muestran en la figura 5.

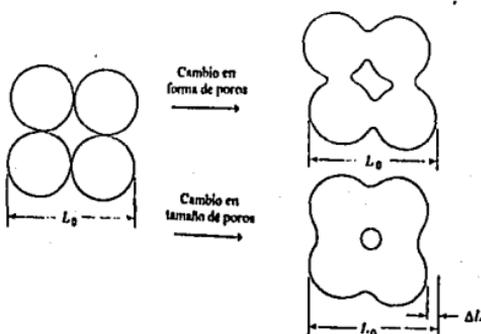


Figura 5. Cambios estructurales que ocurren durante la densificación.

La densificación de un material cerámico se lleva a cabo en tres etapas:<sup>28</sup>

- (1) Incremento del área de contacto entre partículas.
- (2) Cambio en la forma de los poros.
- (3) Reducción del tamaño de los poros y crecimiento de cristales.

En la primera etapa, el área de la región de contacto entre partículas crece debido al transporte de materia desde la superficie hacia el área de contacto, fenómeno conocido como difusión superficial. Esta transferencia de materia se debe a la curvatura de la superficie que debe establecer una diferencia de presión para mantenerse en equilibrio.

Si la diferencia de presión en una superficie de radio  $r$  es  $\Delta P$ , y la energía de superficie es  $\gamma$ , tenemos que:

$$\Delta P = 2\gamma / r$$

El transporte de materia de una superficie convexa a una cóncava reducirá el área y la energía de las superficies, por lo tanto, es favorable, energéticamente hablando, transferir materia de superficies convexas a superficies cóncavas.

Al comenzar el tratamiento térmico, la superficie de las partículas tiene un radio de curvatura positivo  $r$  (figura 6). En el punto de unión de las partículas existe un cuello con un pequeño radio de curvatura negativo  $\rho$ . La presión en el área de contacto es por tanto, menor a la presión en la partícula. Esta diferencia de presiones entre el cuello y la superficie de la partícula tiende a atraer materia hacia la región de contacto.

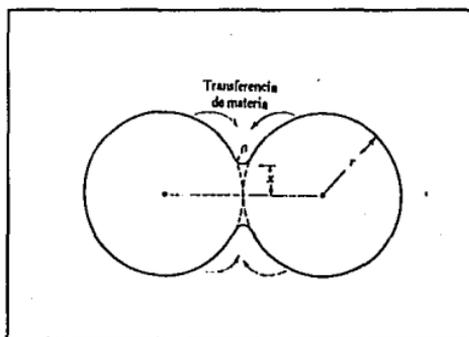


Figura 6. Transporte de materia por difusión superficial.

Durante esta etapa el volumen del sólido no disminuye, por lo que no hay aumento en la densidad.

En la segunda etapa de la densificación hay transporte de materia desde el interior de las partículas hacia los poros, es decir, hay difusión volumétrica. Esto ocurre cuando los átomos adquieren la suficiente energía para abandonar su

posición de equilibrio en la red cristalina y saltan a un sitio vacante. Como cada vez que un átomo realiza un salto, un lugar vacante se mueve en dirección opuesta, hay un flujo de vacantes que son atraídas hacia las fronteras de grano, es decir, hacia las regiones que forman los límites entre cristales, y son eliminadas. Se dice, entonces, que las fronteras de grano son sumideros de vacantes.

Durante esta etapa desaparece la estructura multiparticular original. Eventualmente, toda la porosidad interconectada es eliminada y sólo permanecen cierto número de poros cerrados.

En la tercera etapa, se presenta un aumento en el tamaño de los cristales que produce un aumento en los límites o fronteras de grano, proceso que va acompañado de una reducción en el tamaño y número de poros. Los poros restantes pueden quedar atrapados dentro de los granos o bien, en las fronteras que los delimitan.

Una curva típica que muestra el incremento de la densidad con la temperatura se presenta en la figura 7. La densificación es rápida en un principio, pero disminuye progresivamente y eventualmente cesa.

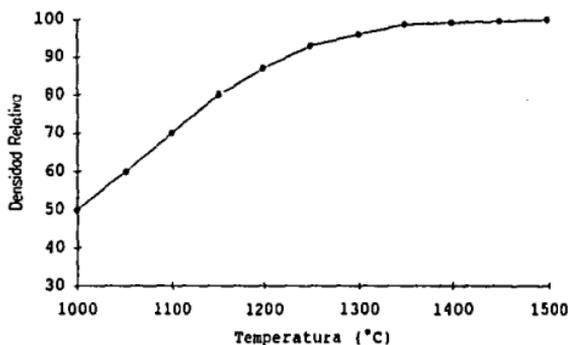


Figura 7. Curva típica de densidad relativa contra temperatura.

## 1.6 CRECIMIENTO DE CRISTALES.

Cuando un material cerámico se somete a tratamientos térmicos ocurre un aumento en el tamaño de los cristales que lo conforman.

Los cuerpos policristalinos, es decir, formados por muchos miles de cristalitos o granos, se encuentran en un estado con exceso de energía. Esto se debe a que en las fronteras de grano los átomos se aglutinan con menos eficiencia y exhiben energías más altas que los átomos situados dentro de los granos. Entre más fronteras existan, más energético será el sistema.

Para liberarse de tal exceso de energía, el material debe eliminar fronteras de grano y dividir el espacio de la manera más económica posible. La reducción del número de granos se logra aumentando el tamaño de algunos de ellos a expensas de la eliminación de otros.

La curvatura de los límites de grano varía de cristal a cristal y existe, entonces una diferencia de energía  $\Delta G$  que depende del radio de curvatura  $r$  como sigue:

$$\Delta G = \gamma V / r$$

donde  $\gamma$  es la energía de superficie y  $V$  el volumen.

La diferencia de energía es mayor en un grano o cristal convexo. Esto se debe a que los átomos que se encuentran en la frontera de un cristal sobre el lado cóncavo están unidos con más fuerza que los átomos de la frontera sobre un lado convexo, pues los átomos que lo rodean se encuentran más próximos. Este enlace más fuerte de los átomos sobre el lado cóncavo del límite provoca que haya difusión desde los cristales convexos hacia los cóncavos.

Al elevar la temperatura, los átomos de un grano convexo adquieren la suficiente energía para brincar hacia el grano con lado cóncavo como se ilustra en la figura 8, donde un átomo A brinca hacia una posición B del otro lado de la frontera de grano.

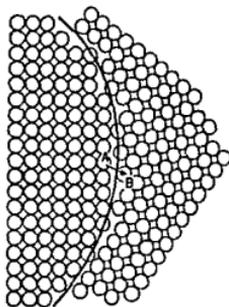


Figura 8. Estructura de una frontera

La difusión de átomos de una a otra estructura provoca que algunos cristales crezcan y otros se compriman y, eventualmente desaparezcan. Se ha observado que, al aumentar la temperatura, los granos con 5 o menos lados serán convexos y tenderán a desaparecer, mientras que los granos con más de 6 lados serán cóncavos y crecerán. Este comportamiento se muestra en la figura 9. El número que aparece dentro de los granos es el número de lados que los delimitan y las flechas indican la dirección en la que habrá difusión o transferencia de materia.

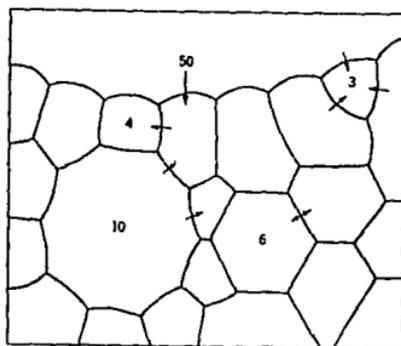


Figura 9. Esquema de un material policristalino.

Para determinar la relación entre el tamaño de grano  $D$  y el tiempo se ha propuesto una ley ideal de crecimiento de grano:

$$D = K t^{1/2}$$

donde se considera que el tamaño de grano promedio en el comienzo de la observación ( $t=0$ ) es muy pequeño comparado con  $D$  y  $K$  es una constante de proporcionalidad. La figura 10 muestra un croquis de esta relación; conforme progresa el tiempo de horneado a una temperatura constante, disminuye la velocidad de crecimiento de los cristales.

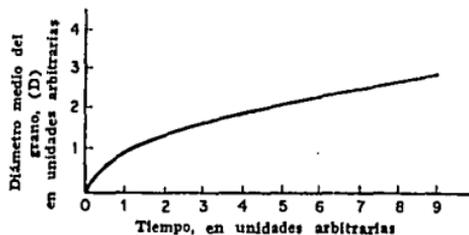


Figura 10. Representación de la ley de crecimiento de grano.

## CAPÍTULO 2

### HIDROXIAPATITA

#### 2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA HIDROXIAPATITA

La hidroxiapatita tiene una estructura hexagonal de empaquetamiento compacto cuyas dimensiones de celda unitaria son  $a = b = 9.42 \text{ \AA}$  y  $c = 6.88 \text{ \AA}$ . La hidroxiapatita consiste en un esqueleto tetraédrico de  $\text{PO}_4$ : dos átomos de oxígeno están en el plano horizontal y los otros dos en un plano paralelo al eje  $c$ . En una celda unitaria del cristal, el tetraedro se divide en dos capas con alturas de  $1/4$  y  $3/4$  respectivamente, como se muestra en la figura 11.

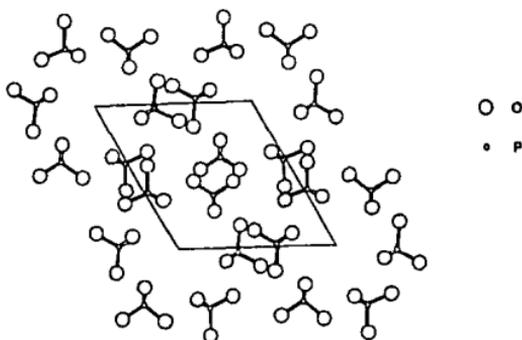


Figura 11. Proyección del grupo  $\text{PO}_4$  en el plano basal (001)

Los tetraedros de  $\text{PO}_4$  están distribuidos de tal forma que existen dos canales perpendiculares al plano basal: el primer canal, con diámetro de  $2 \text{ \AA}$ , coincide con el eje de la tercia y está ocupado por iones de calcio, llamados  $\text{Ca(I)}$ .

El segundo canal, con un diámetro de 3 a 3.5Å, tiene un eje de simetría helicoidal. Las paredes de éste canal consisten en átomos de oxígeno y otros iones de calcio [Ca(II)]<sup>20</sup>, como se aprecia en la figura 12.

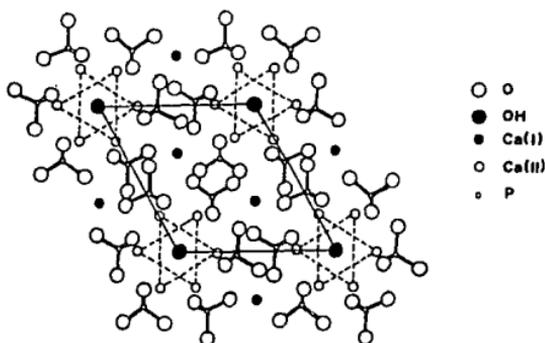


Figura 12. Proyección de los iones que conforman la hidroxiapatita en el plano basal (001)

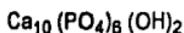
## 2.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA HIDROXIAPATITA

Al grupo de sólidos caracterizados por la fórmula química:



se les llama "apatitas". Al variar las sustituciones iónicas forman una gran gama de soluciones sólidas. Los iones  $M^{2+}$  son cationes tales como  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ . Los iones  $XO_4^{3-}$  son aniones tales como  $AsO_4$ ,  $VO_4$ ,  $MnO_4$  o  $PO_4$  y los iones monovalentes  $Z^-$  son F, Br y OH.

Si el ion  $M^{2+}$  es Ca, el ion  $XO_4$  es  $PO_4$  y el ion Z es OH, se tiene un compuesto denominado hidroxiapatita cuya fórmula química es:



Este compuesto se encuentra en la naturaleza y puede también ser sintetizado. Los cristales de hidroxiapatita son el constituyente inorgánico de los tejidos óseos y dentales.

Existen diferencias en la composición química de la hidroxiapatita natural y la producida en laboratorio. La hidroxiapatita sintética estequiométrica contiene 39.9% de Ca, 18.5% de P y 3.38% de OH y mantiene una relación calcio fósforo: Ca/P = 1.667. La hidroxiapatita natural no sólo contiene iones de P, Ca y OH sino que contiene también pequeñas cantidades de CO<sub>3</sub>, Mg, Na y trazas de elementos como F, Cl y K y la relación calcio fósforo difiere del valor estequiométrico. En el hueso, por ejemplo, se tiene un 26.7% de Ca, 12.47% de PO<sub>4</sub>, 3.88% de CO<sub>3</sub>, 0.436% de Mg, 0.731% de Na, 0.055% de K, 0.08% de Cl y 0.07% de F.<sup>29</sup>

Actualmente el término hidroxiapatita cubre una amplia gama de estequiometrías. El valor teórico de la relación molar calcio / fósforo es de 1.667, sin embargo, se reportan valores desde 1.62<sup>15</sup> hasta 1.69<sup>30</sup>. La composición es un parámetro de suma importancia ya que la biodegradación y el comportamiento mecánico del material, por ejemplo, dependen de ella. Cuando la relación Ca / P > 1.667, la cerámica horneada a T > 1000 °C está compuesta generalmente de otras fases tales como HA + CaO (óxido de calcio). Si, por el contrario, Ca / P < 1.667 se tiene HA + [Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (fosfato tricálcico)<sup>31</sup>.

### 2.3 PROPIEDADES DE LA HIDROXIAPATITA

Las propiedades mecánicas de las cerámicas de hidroxiapatita dependen de su composición química. Royer<sup>31</sup> llevó a cabo un análisis sobre la influencia de la estequiometría de la hidroxiapatita en la resistencia a la flexión y llegó a los siguientes resultados:

- (1) Cuando existe una gran cantidad de fosfato tricálcico, o éste es el componente mayoritario de la muestra, la resistencia a la flexión es baja (≈ 29 MPa).
- (2) Cuando el componente mayoritario es hidroxiapatita pura la resistencia a la flexión es máxima (150 MPa).

Debido a que el término hidroxiapatita comprende un rango amplio de estequiometrías, se tiene una amplia gama de propiedades mecánicas. Por ejemplo, la hidroxiapatita preparada por M. Jarcho presenta una resistencia a la compresión de 917 MPa; M. Akao <sup>30</sup> reporta, para una hidroxiapatita con Ca/P = 1.69, una resistencia de 400 MPa; G. De With <sup>15</sup> obtuvo una resistencia de 800 MPa para una hidroxiapatita con Ca/P = 1.62; Rootare <sup>32</sup> reporta una resistencia de 400 MPa para un material con Ca/P = 1.5; Raja Rao <sup>14</sup> obtuvo una resistencia de 200 MPa y Dennisen <sup>32</sup> reporta 500 MPa. Los resultados anteriores se obtuvieron empleando muestras de muy diversas dimensiones y métodos de prueba diferentes.

Los valores reportados para la resistencia a la tensión, resistencia a la flexión y dureza difieren de un experimento a otro debido a la diferencia en composición, geometría de la muestra y método de prueba.

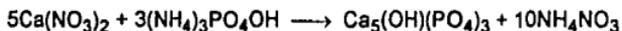
El tamaño de grano de las muestras también depende de la composición del material inicial y de su preparación. Jarcho <sup>7</sup> reporta, para una hidroxiapatita con Ca/P = 1.57 horneada a 1100 °C, un tamaño de grano de 0.601  $\mu\text{m}$  y para un Ca/P = 1.68 un tamaño de grano de 0.472  $\mu\text{m}$ . M Akao <sup>30</sup> obtuvo un tamaño de grano de 1.04  $\mu\text{m}$  para una hidroxiapatita con Ca/P = 1.69 horneada a 1150°C.

## 2.4 FABRICACIÓN DE HIDROXIAPATITA DENSA

En la actualidad existen muy diversos métodos para preparar hidroxiapatita sintética densa. A continuación se describen sólo algunos de ellos:

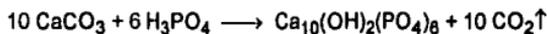
1. M. Jarcho <sup>7</sup> parte de una solución 1.00 M de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y una solución 0.60 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . La solución ácida se precipita sobre la solución básica manteniendo un pH  $\approx$  12 con  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado. La mezcla se agita durante distintos períodos de tiempo que varían de 45 minutos a 48 horas, posteriormente se filtra, se seca a 90°C por 15 horas y finalmente se le dan tratamiento térmicos de 1000 a 1200 °C por 1 hora. Con éste método se obtienen diferentes composiciones químicas, dependiendo del tiempo que se agite la mezcla. Las relaciones molares de Ca y P van de Ca/P = 1.55 a Ca/P = 1.72. El material llega a tener una densidad de casi el 100%.

2. M. Akao <sup>30</sup> parte de una solución 0.50 M de  $\text{Ca(OH)}_2$  y otra solución 0.30 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La solución ácida se precipita sobre la solución básica y se mantiene un  $\text{pH} > 7$ . La mezcla se agita por algunas horas, se filtra, se seca a  $80^\circ\text{C}$  y posteriormente se le dan tratamientos térmicos de  $1150$  a  $1300^\circ\text{C}$  por tres horas. Con éste método se obtuvo una relación calcio/fósforo de 1.69 y muestras con una densidad hasta del 99.2 %.
3. J.M Wu <sup>33</sup> obtiene hidroxiapatita a partir de una solución 0.3 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  que se precipita sobre una solución 0.3 M de  $\text{Ca(OH)}_2$  que se mantiene a  $70^\circ\text{C}$ . La mezcla se agita por 24 horas a  $70^\circ\text{C}$  posteriormente se filtra, se seca y se calcina a  $800^\circ\text{C}$  por tres horas. La relación molar calcio/fósforo que se obtiene con éste método es de 1.66 y el material tiene una densidad que varía del 97 al 99.5%.
4. K. Kamiya <sup>34</sup> prepara hidroxiapatita en un sistema de gel. Una solución 0.1 a 2.0 M de  $\text{Ca(NO}_3)_2$  se disuelve en agar y posteriormente se agrega una solución 0.1 a 2.0 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . La mezcla se lava y se seca a temperatura ambiente obteniéndose un material cuya relación molar Ca/P varía de 1.3 a 1.4.
5. El método propuesto por J. Zhou <sup>35</sup> para la preparación de hidroxiapatita consiste en llevar a cabo la reacción:



La relación molar que se obtiene es  $\text{Ca/P} = 1.67$ .

6. Raja Rao y Bohem <sup>14</sup> obtienen hidroxiapatita a partir de la siguiente reacción química:



y obtienen un material con una densidad del 95%.

## 2.5 APLICACIONES CLÍNICAS

Los estudios realizados por Jarcho y otros muchos investigadores han puesto en evidencia que la hidroxiapatita densa presenta una perfecta adhesión en la interfase encía - implante y hueso - implante y es considerada la sustancia sintética más compatible hasta hoy conocida. Aunque no se le puede atribuir actividad osteogénica, ya que no genera tejido óseo, presenta una importante tendencia a guiar el crecimiento del tejido óseo hacia las zonas en las que no lo hay.

Algunas de las aplicaciones que tiene actualmente el material son:

- (1) **Preservación del reborde alveolar.** La reducción del reborde alveolar, hueso en el que se insertan las raíces dentales, es un proceso continuo e irreversible iniciado por la pérdida o extracción de dientes. Para prevenir la reabsorción de dicho hueso se pueden utilizar conos fabricados con 35% de colágeno y 65% de partículas de hidroxiapatita densa colocados en los alveolos de los dientes extraídos <sup>36</sup>; tubos de colágeno que contienen partículas de hidroxiapatita injertados en el maxilar <sup>37</sup> e hidroxiapatita inyectada directamente en el hueso maxilar <sup>10</sup>.
- (2) **Fracturas mandibulares.** Se utilizan mallas de titanio rellenas con una mezcla de hidroxiapatita y hueso autógeno <sup>38</sup>.
- (3) **Reconstrucción de huesos faciales** <sup>39</sup>.
- (4) **Prótesis ortopédicas.** Cuando se ha extraído un tumor óseo o existe una fractura en un hueso, el defecto se rellena con hidroxiapatita densa <sup>40</sup>. Con objeto de obtener una prótesis fija sin necesidad de usar cementos, se reviste titanio con un estrato de hidroxiapatita. El método más usado para recubrir metales es atomizar su superficie con plasma de hidroxiapatita.

## CAPÍTULO 3

# CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICAS DE HIDROXIAPATITA

### 3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X son radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida en el intervalo de 0.1 a 100 Å ( $10^{-10}$  a  $10^{-8}$  metros). Se producen cuando un haz de electrones de alta energía, acelerados a través de una diferencia de potencial, se frenan al chocar con un blanco.

Un tubo de rayos X consiste de dos electrodos: un ánodo, generalmente conectado a tierra y un cátodo que se mantiene a un potencial negativo del orden de 30 a 50,000 volts. Los electrones se producen en el cátodo ya sea por emisión termoiónica o bien, por ionización de un gas.

Un haz de rayos X que incida sobre un cristal se dispersará en todas las direcciones dentro del él, pero, debido a la distribución regular de los átomos, en ciertas direcciones las ondas dispersadas interferirán constructivamente, mientras que en otras lo harán de manera destructiva.

Para que haya interferencia constructiva y existan rayos difractados se deben cumplir las siguientes condiciones:

- 1.- El ángulo de incidencia del haz debe ser igual al ángulo de reflexión.
- 2.- Los rayos dispersados deben ser paralelos y sus recorridos deben diferir exactamente en un número entero de longitudes de onda  $\lambda$ .

La figura 13 muestra dos rayos paralelos que inciden sobre planos cristalinos separados una distancia  $d$ , haciendo un ángulo  $\theta$  y son dispersados por los átomos.

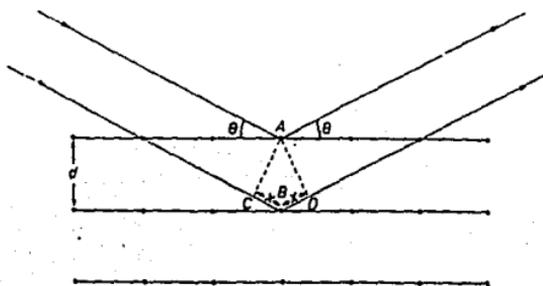


Figura 13. Ley de Bragg

La diferencia entre los caminos recorridos por los rayos es igual a  $CB+BD$  y, como  $CB = BD = x$ ,  $n$  debe ser igual a  $2x$  para que exista interferencia constructiva. Como  $x = d \text{ sen}\theta$ , la condición que deben cumplir es la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \text{ sen}\theta$$

donde  $n = 1, 2, 3, \dots$

$\lambda$  = longitud de onda en  $\text{\AA}$

$d$  = distancia interplanar en  $\text{\AA}$

$\theta$  = ángulo de incidencia o reflexión del haz

Cuando la diferencia de recorridos  $CBD$  es igual a una longitud de onda,  $n$  toma el valor de 1.

Los ángulos a los cuales ocurre la interferencia constructiva cuando un haz de rayos X golpea un cristal, son muy precisos ya que las reflexiones se originan

sobre muchos miles de planos paralelos. Entonces, una pequeña desviación del ángulo  $\theta$  ocasiona interferencia destructiva de los rayos reflejados.

3.- Es posible que los átomos entre planos de difracción estén en una posición tal que destruyan el haz difractado. Entonces, para cualquier estructura cristalina, algunos planos no difractarán el haz aún cumpliéndose las primeras dos condiciones.

El ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido es siempre igual a  $2\theta$ . El ángulo  $2\theta$  se conoce como ángulo de difracción y es éste ángulo el que se mide experimentalmente y no el ángulo  $\theta$ . Por otro lado, los rayos difractados que están en fase se unen para formar un haz difractado de amplitud máxima, es decir, de máxima intensidad, pues la intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud.

Existen varios métodos para obtener patrones de difracción de una muestra:

(1) Método de Laue. Se utiliza un monocristal único inmóvil y un haz de rayos X cuya longitud de onda  $\lambda$  ocupa un intervalo continuo. El cristal selecciona y difracta los valores discretos de  $\lambda$  para los cuales existen espaciados  $d$  y ángulos de incidencia  $\theta$  que satisfacen la ley de Bragg. Este método es conveniente para la determinación de la orientación y simetría del cristal.

(2) Método del cristal giratorio. Un monocristal sometido a un haz monoenergético de rayos X, gira alrededor de un eje fijo. La variación del ángulo  $\theta$  sitúa a varios planos atómicos en posición de reflexión. El haz se difracta en el cristal cada vez que, en el curso de la rotación, el valor de  $\theta$  satisface la ecuación de Bragg.

(3) Método del polvo. La radiación monocromática incidente cae sobre una muestra policristalina en forma de polvo muy fino. Cada cristal difracta los rayos X cuando su orientación es tal que contiene planos que forman con el plano incidente un ángulo  $\theta$  que satisface la ley de Bragg.

Existen varias técnicas usadas para el análisis de difracción por el método del polvo, una de ellas es el difractómetro. Este es un instrumento que mide la

intensidad de las reflexiones de rayos X desde un cristal, con un dispositivo electrónico tal como un contador Geiger o una cámara de ionización. La figura 14 muestra las partes elementales de un difractómetro.

La radiación que emana del tubo de rayos X, S, pasa por un filtro que elimina la radiación  $\beta$  y por una rejilla A que dispersa los rayos que inciden sobre la muestra C misma que se encuentra sobre un soporte H. Los rayos difractados llegan a un colimador B y pasan por una rejilla F antes de llegar al contador G. El difractómetro usado para este trabajo cuenta además con un monocromador secundario de grafito colocado entre la muestra y el contador. Las rejillas B y F, así como el contador, se encuentran sobre un soporte E. Tanto el soporte H que contiene a la muestra como el soporte E giran en torno al eje O y están mecánicamente acoplados, de manera que si el contador gira un ángulo de  $2\theta$ , la muestra gira un ángulo  $\theta$ . Este acoplamiento asegura que el ángulo de incidencia sobre, y el de reflexión a partir de la muestra, sean iguales y la suma de ambos sea igual al ángulo de difracción.

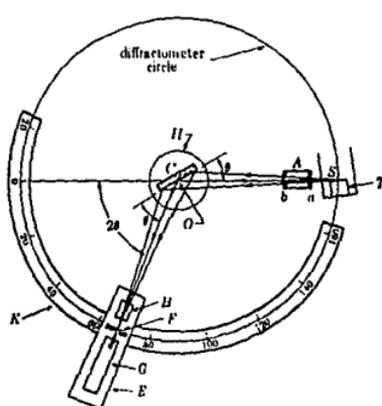


Figura 14. Geometría de un difractómetro.

El contador se conecta a una graficadora a través de un sistema amplificador adecuado, donde se registra la intensidad de la reflexión de manera que se obtiene una gráfica de la intensidad contra el ángulo de difracción  $2\theta$ .

### 3.2 DENSIDAD

Se determina la densidad  $\rho$  del material por el método del desplazamiento de un líquido. Se deben conocer la masa (M) y el volumen (V) de una muestra.

$$\rho = M / V$$

Para obtener una medición más precisa de la densidad se utiliza un picnómetro de helio donde el volumen de la muestra en polvo es igual al volumen del gas que desplaza.

La densidad teórica de la hidroxiapatita se asume igual a  $3.156 \text{ g/cm}^3$ .

Algunos de los valores reportados son los siguientes:

- $2.54 \text{ g/cm}^3$  —  $3.06 \text{ g/cm}^3$  (referencia 30)
- $2.86 \text{ g/cm}^3$  —  $3.14 \text{ g/cm}^3$  (referencia 7)
- $2.36 \text{ g/cm}^3$  —  $2.99 \text{ g/cm}^3$  (referencia 15)

### 3.3 POROSIDAD

La porosidad expresa, a manera de porcentaje, la relación entre el volumen de los poros,  $V_p$ , y el volumen exterior del espécimen, V. Esta definición determina la porosidad real, P, que incluye todos los poros, tanto abiertos como cerrados y se calcula como:

$$P = 1 - \rho / \rho_0$$

donde  $\rho_0$  es la densidad teórica del material.

Algunos de los valores reportados para las cerámicas densas de hidroxipalita son:

- 0.1 — 3.0% (referencia 7)
- 2.8 — 19.4% (referencia 30)
- 2.5 — 26.5% (referencia 30)
- 2.8 — 19.4% (referencia 15)

### 3.4 TAMAÑO DE CRISTALES

El tamaño de los cristales se calcula usando microfotografías y el método de intersección lineal <sup>41</sup>. Este método consiste en sobreponer un círculo de 4 o 5 centímetros de diámetro a la microfotografía y usar la ecuación siguiente para determinar el diámetro promedio D de los granos que conforman el material:

$$D = C/NM$$

donde C es el diámetro del círculo, N el número de intersecciones con fronteras de grano y M la amplificación de la microfotografía. Las microfotografías se obtienen de un microscopio electrónico de barrido.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) utiliza un haz de electrones finamente enfocado por medio de varias lentes electrónicas. Los electrones originados en una fuente, tal como un filamento caliente de tungsteno, parten de ella con la misma velocidad pero siguiendo trayectorias distintas. Al entrar a un campo magnético uniforme formado por un solenoide, siguen cursos o trayectorias helicoidales para, posteriormente, converger en un punto de la muestra en observación.

El haz de electrones que emerge de la fuente con un diámetro menor de 10 nanómetros, bombardea un área reducida del espécimen. La interacción de estos electrones, denominados primarios, con la superficie de la muestra, producen electrones con diferentes propiedades:

(1) Algunos de los electrones primarios, dependiendo del voltaje que los acelere, penetran unas 10 micras en el sólido. Sus trayectorias cambian y van perdiendo su energía al entrar en la muestra. Si ésta es lo suficientemente delgada, algunos electrones logran atravesar el material.

(2) Algunos electrones primarios interaccionan con los átomos de la superficie, por lo que hay una variación en el momento más no en la energía, de manera que son dispersados haciendo un ángulo grande con la superficie. Estos electrones son reflejados por la superficie y se denominan electrones retrodispersados.

(3) Algunos electrones primarios interaccionan con los átomos de la muestra, de manera que se produce una cascada de electrones secundarios a medida que van penetrando el material.

Los electrones emitidos por la muestra son recolectados con detectores apropiados. Para coleccionar los electrones secundarios, un electrodo adecuado se mantiene a un potencial positivo que los atrae y produce una corriente de emisión. La intensidad de la señal es proporcional al número de electrones que inciden en el colector. Esta señal es amplificada y se usa para controlar la intensidad del haz en un tubo de rayos catódicos, de manera que haya correspondencia de uno a uno entre la cantidad de electrones detectados y la intensidad de puntos en la pantalla del tubo. Los dos haces, el primario y el del tubo de rayos catódicos, están sincronizados de manera que, un punto en la superficie de la muestra corresponde a un punto en la pantalla del tubo. La amplificación es la razón entre el tamaño del área barrida en la pantalla y el área de la muestra barrida por el haz.

Para mejorar la observación, las muestras pueden ser atacadas químicamente en una solución 0.1 M de ácido acético por 5 minutos<sup>30</sup>, o bien en una solución 0.15 M de ácido láctico por 10 minutos<sup>7</sup>.

Otro método usado para determinar el tamaño de los cristales de una muestra, es a partir de los patrones de difracción.

Las líneas de difracción de un patrón se ensanchan dependiendo del tamaño promedio de los cristales,  $D$ , que conforman la muestra, del ángulo de

difracción,  $\theta$  y de la longitud de onda de la radiación,  $\lambda$ . Los patrones que se obtienen experimentalmente son como el que se muestra en la figura 15(a).

Si la difracción ocurriera sólo cuando se satisface la ley de Bragg para un ángulo específico  $\theta_B$ , la curva de la intensidad contra el ángulo de difracción  $2\theta$  sería como se ilustra en la figura 15(b). Sin embargo, este comportamiento ocurre cuando se tiene un caso hipotético de cristales perfectos (infinitos), un haz incidente de rayos perfectamente paralelos y radiación estrictamente monocromática.

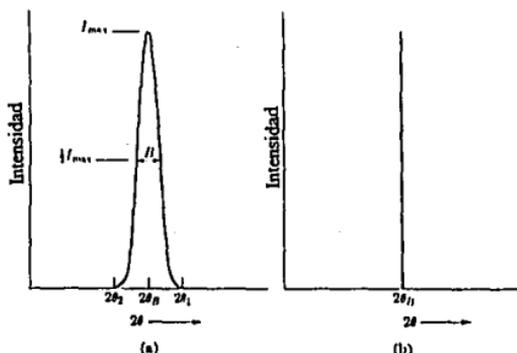


Figura 15. Efecto del tamaño de partícula sobre las curvas de difracción.

Si el cristal tiene un tamaño finito y la radiación incidente no está formada por rayos paralelos, como ocurre en la realidad, las condiciones para tener interferencia constructiva y destructiva no son tan estrictas como se planteó en la sección 3.1.

Consideremos, por ejemplo, que la diferencia entre los caminos recorridos por dos rayos dispersados por los primeros planos atómicos del cristal, no es exactamente igual a un número entero de longitudes de onda y que los haces dispersados difieren un poco del ángulo de difracción de Bragg,  $\theta_B$ . Como el cristal es finito, no va a existir un plano atómico que disperse a un rayo tal que cancele a uno de aquellos que están fuera de fase, por lo que la intensidad de ese rayo dispersado no será nula. La intensidad de dos haces dispersados a

ángulos mayores o menores que  $2\theta_B$ , llamados, por decir,  $2\theta_1$  y  $2\theta_2$ , respectivamente, tampoco es nula, sino que toma un valor entre cero y la intensidad máxima dada por el haz dispersado a un ángulo exactamente igual al ángulo de Bragg. El patrón de difracción que se obtiene es como el que se muestra en la figura 15(a).

El ancho de la curva, B, aumentará a medida que el espesor del cristal disminuya. El ancho de la curva, como se menciona anteriormente, se incrementa también pues la radiación no es estrictamente monocromática y esto depende del tubo de rayos X que tenga el difractómetro en el que se realicen los análisis de difracción. El ancho propio del equipo se designa por b.

Scherrer propuso la siguiente relación para determinar el tamaño de cristales que conforman a la muestra:

$$D = K\lambda / [\beta \cos\theta]$$

donde  $\beta$  es el ancho de la línea de difracción y está dado por:

$$\beta = (B - b)$$

B es el ancho de la línea de difracción a una intensidad igual a la mitad del máximo de intensidad. K es el llamado factor de estructura que depende de la posición de los átomos, de la amplitud de las ondas dispersadas por los átomos misma que depende del número y distribución de electrones en los átomos y del ángulo de dispersión  $\theta$ . K toma, generalmente, un valor de 0.9.

Para encontrar el tamaño de grano aproximado de una muestra, se mide el ancho B de algunas líneas de difracción en las que sea perceptible. Posteriormente se toma un valor promedio de los valores obtenidos. Este método es bueno si los granos de la muestra son menores de 10,000 Å ( 1  $\mu\text{m}$  ).

Algunos de los tamaños de grano que se reportan para cerámicas densas de hidroxiapatita tratadas a diferentes temperaturas se presentan en la tabla 1.

| TEMPERATURA (°C) | TIEMPO (HORAS) | TAMAÑO DE GRANO (µm) | REFERENCIA |
|------------------|----------------|----------------------|------------|
| 1100             | 1              | 0.248 - 0.601        | 7          |
| 1150             | 1              | 0.536 - 0.628        | 7          |
| 1150             | 3              | 1.04 ± 0.46          | 30         |
| 1200             | 1              | 0.363                | 7          |
| 1200             | 3              | 1.32 ± 0.61          | 30         |
| 1250             | 3              | 2.03 ± 0.91          | 30         |
| 1300             | 3              | 3.40 ± 1.01          | 30         |

Tabla 1. Tamaños de grano reportados para muestras de hidroxiapatita

## CAPÍTULO 4

### METODOLOGÍA

#### 4.1 SÍNTESIS DEL MATERIAL

La hidroxiapatita sintética se prepara partiendo de una solución 0.5 M de hidróxido de calcio  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  y una solución 0.3 M de ácido fosfórico  $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ .

Una vez preparadas las soluciones, se coloca el ácido fosfórico en una bureta y el hidróxido de calcio en un vaso de precipitado con agitación constante. Se introduce un medidor de pH en la solución básica y se agrega el ácido gota a gota hasta obtener un pH de  $12.2 \pm 0.1$ . Al alcanzar dicho valor, la mezcla se agita por dos horas y se deja reposar una semana para obtener el precipitado y asegurar que la reacción sea completa. El producto se lava, se filtra, se seca a  $80^\circ\text{C}$  por 24 horas y, por último, se calcina a  $800^\circ\text{C}$  por 2 horas en un crisol de alúmina con el fin de eliminar impurezas.

La hidroxiapatita natural se obtiene de hueso calcinado a  $800^\circ\text{C}$  para eliminar la materia orgánica.

Con el fin de comparar las características de la hidroxiapatita obtenida en el laboratorio se usó una hidroxiapatita comercial llamada Osprovit™.

## 4.2 PREPARACIÓN DEL MATERIAL

Una vez obtenido el material, se muele en un molino de bolas para homogeneizar el tamaño de partícula. Así mismo se muelen la hidroxiapatita natural y la comercial.

Las muestras de hidroxiapatita sintética se colocan en un crisol de alúmina y se introducen en una muffa cuya rapidez de calentamiento es de 12 °C/ min., para dar los tratamientos térmicos siguientes:

- (1) 800 °C por 2 horas
- (2) 900 °C por 2 horas
- (3) 1000°C por 2 horas
- (4) 1100°C por 2 horas
- (5) 1200°C por 2 horas
- (6) 1300°C por 2 horas

En este trabajo se identifican las muestras de hidroxiapatita sometidas a los tratamientos térmicos anteriores como sigue:

**HA<sub>0</sub>**: muestra horneada a 80°C; **HA<sub>1</sub>** y **HA<sub>2</sub>**: muestras horneadas a 800°C; **HA<sub>3</sub>**: muestra horneada a 900°C; **HA<sub>4</sub>**: muestra horneada a 1000°C; **HA<sub>5</sub>**: muestra horneada a 1100°C; **HA<sub>6</sub>**: muestra horneada a 1200°C; **HA<sub>7</sub>**: muestra horneada a 1300°C.

## 4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Con el fin de determinar la composición del material, el grado de cristalización, el grado de pureza y la posible existencia de fosfato tricálcico [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ], fosfato tetracálcico ( $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ) o de óxido de calcio (CaO), se realizó un análisis de difracción de rayos X de las muestras. Se comparó el patrón de difracción del material con los datos del ASTM para hidroxiapatita sintética así como con un patrón de difracción de hidroxiapatita natural.

Para poder determinar la composición de una sustancia desconocida se utiliza el *Método Hanawalt* que consiste en comparar los valores experimentales de las distancias interplanares,  $d$ , para las líneas de primer, segundo y tercer máximo de intensidad, con los valores publicados en los índices numéricos de los manuales Hanawalt. En estos manuales están registrados los patrones de difracción de una gran cantidad de sustancias, que comprenden compuestos orgánicos e inorgánicos.

Una vez obtenido el patrón de difracción de la sustancia a analizar, se localizan los valores experimentales de  $d$  e  $I / I_0$ , es decir, los valores de las distancias interplanares y las intensidades relativas de los máximos de difracción. En seguida se busca en el índice numérico un valor de  $d_1$  que coincida con el valor experimental de  $d$  para la línea de máxima intensidad del patrón. Posteriormente se busca un valor de  $d_2$  en el manual que coincida con el valor experimental de  $d$  para el segundo máximo de intensidad y lo mismo se hace para el valor  $d_3$  del tercer máximo. Si los datos dados para las siguientes seis líneas coinciden con las líneas del patrón obtenido, la identificación puede ser correcta. Para asegurar que así sea, se verifica que todos los datos del patrón de difracción del manual o archivo, coincidan con el patrón de la muestra examinada.

Para obtener los patrones de difracción, se utilizó un difractómetro Siemens D500, radiación  $\text{Cu K}\alpha$  con una longitud de onda,  $\lambda$ , de 1.5406 Å. La velocidad de barrido fue de  $2^\circ/\text{min.}$ , y el rango barrido de  $10$  a  $70^\circ$  para todas las muestras. El ancho propio del equipo utilizado es  $b = 0.15^\circ$ .

En la figura 16 se presentan los datos del ASTM para hidroxiapatita sintética pura con los que se comparó el material obtenido en el laboratorio. Se proporciona la distancia interplanar,  $d$ , en angstroms ( $10^{-10}\text{m}$ ) y la intensidad relativa para cada máximo de difracción.



#### 4.4 DENSIDAD

Con el fin de determinar la densidad del material, se utilizó un picnómetro de helio. La técnica que utiliza este aparato está diseñada para medir el volumen de una muestra sólida, basándose en el principio de Arquímedes del desplazamiento de líquidos: el volumen del polvo es igual al volumen del fluido desplazado.

El picnómetro determina el volumen midiendo la diferencia de presiones cuando una cantidad conocida de helio bajo presión se deja fluir de un volumen conocido de referencia ( $V_R$ ) a una celda de volumen  $V_C$  que contiene el material en polvo.

El sistema se purga con helio para lograr que la muestra y la celda que la contiene se encuentren a presión ambiente. El estado de la muestra se define como:

$$P_a (V_C - V_p) = n_a RT_a \quad (1)$$

donde  $n_a$  es el número de moles de gas que ocupan el volumen de la celda ( $V_C$ ) incluyendo el volumen del polvo ( $V_p$ );  $R$  es la constante de los gases y  $T_a$  la temperatura ambiente.

Cuando el volumen de referencia se presuriza a aproximadamente 17 lb/in<sup>2</sup> arriba de la presión ambiente, el estado del volumen de referencia ( $V_R$ ) es:

$$P_1 V_R = n_1 RT_a \quad (2)$$

donde  $P_1$  es la presión arriba de la ambiente y  $n_1$  es el número de moles en el volumen de referencia.

Posteriormente se conecta ese volumen de referencia con la celda que contiene a la muestra y la presión cae a una presión menor  $P_2$ , dada por:

$$P_2 (V_C - V_p + V_R) = n_a RT_a + n_1 RT_a \quad (3)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1) y (2) en la ecuación (3), se obtiene:

$$V_C - V_p = (P_1 - P_2) / (P_2 - P_a) \quad (4)$$

Como todas las medidas de presión son relativas a  $P_a$  y el aparato se ha programado de manera que el "cero" corresponda a la presión ambiente, entonces el volumen de la muestra está dado por:

$$V_p = V_c - V_R [(P_1/P_2) - 1] \quad (5)$$

donde  $V_p$  = volumen del sólido

$V_c$  = volumen de la celda = 12.83 cm<sup>3</sup>

$V_R$  = volumen de referencia = 6.46 cm<sup>3</sup>

$P_1$  = presión mayor

$P_2$  = presión menor

La muestra se pesa en una balanza analítica y el valor obtenido se divide entre el valor de  $V_p$  dado por la ecuación (5), obteniéndose así la densidad de la muestra.

#### 4.5 TAMAÑO DE CRISTALES

El tamaño promedio de los cristales que constituyen a las muestras se puede determinar a partir de fotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido y usando el método de intercepción lineal, descrito en la sección 3.5, o bien, usando los patrones de difracción de rayos X y la ecuación dada en la sección 3.5.

Las muestras para el microscopio electrónico se preparan de la siguiente manera: en un porta muestras de cobre se pega el material en polvo usando pintura de plata y, posteriormente, se bombardea con oro con el fin de tener una fina capa de material conductor que permita la observación.

Para determinar el tamaño de grano usando difracción de rayos X, el patrón se amplifica en la computadora para obtener el ancho del máximo de difracción y el ángulo de difracción  $2\theta$ . La amplificación del patrón es necesaria para realizar una medición precisa pues los máximos que se observan son sumamente delgados.

## CAPÍTULO 5

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 5.1 SÍNTESIS DEL MATERIAL

En las primeras síntesis que se llevaron a cabo, se encontró que es indispensable partir de soluciones bien preparadas, es decir con la molaridad precisa, para la obtención del material. Si las soluciones no tienen la molaridad indicada (sección 4.1), se obtiene fosfato tricálcico  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$  con trazas de pirofosfato de calcio  $[\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7]$  y no hidroxiapatita, tal como se muestra en el patrón de difracción de la figura 17.

También se encontró que el pH de la reacción de  $\text{CaO}$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  es determinante en la obtención del material. Experimentalmente se observó que al añadir  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a la solución básica hasta lograr un valor de pH menor que 12, no se obtiene el material deseado. En algunos artículos que presentan métodos para obtención de hidroxiapatita, se menciona que el pH debe ser controlado de manera que su valor siempre sea mayor que 7 y proponen, para lograrlo, añadir hidróxido de amonio mientras se agrega el ácido fosfórico. Sin embargo, esto conduce a la obtención de fosfato tricálcico, nuevamente. Por lo tanto se concluye que los márgenes de tolerancia para la obtención del material son muy reducidos, en cuanto a concentraciones y a pH se refiere.

Para asegurar que, con el método descrito en la sección 4.1 se obtenía el material deseado, se realizó un análisis por difracción de rayos X y se encontró que el material así fabricado era de gran pureza, es decir, presenta una sola fase.

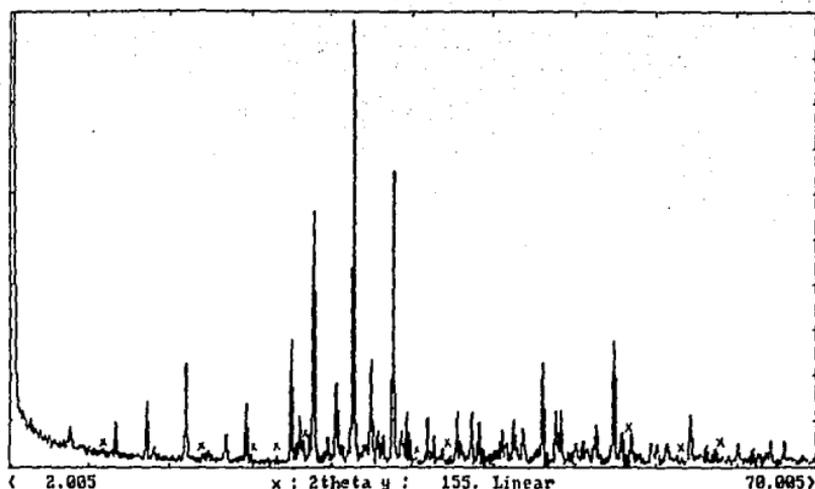


Figura 17. Patrón de difracción de rayos X de fosfato tricálcico que resulta de una preparación de soluciones con concentraciones equivocadas. El símbolo (x) representa  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; los demás máximos son de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

## 6.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Una vez sometidas las muestras de hidroxiapatita sintética, a los tratamientos térmicos citados en la sección 4.2, se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X correspondientes. Usando el método Hanawalt descrito en la sección 4.3, se observa que los máximos de difracción de la hidroxiapatita preparada en el laboratorio coinciden con los datos de la ASTM, por lo que se comprueba que el material fabricado es, efectivamente hidroxiapatita.

La figura 18a muestra el patrón de rayos X de la hidroxiapatita sintética horneada a  $80^\circ$ ,  $800^\circ$ ,  $1000^\circ$ ,  $1200^\circ$  y  $1300^\circ \text{C}$ . De esta gráfica podemos observar que a  $80^\circ \text{C}$ , los máximos de intensidad son anchos y la intensidad es baja, lo que significa que la cristalización del material es pobre. Esto implica que los iones no han podido ordenarse de manera regular y repetitiva para lograr una

estructura cristalina. A partir de los 800 °C, la cristalización mejora conforme aumenta la temperatura de horneado. Sin embargo, a 1300 °C la estructura de la hidroxiapatita se colapsa pues pierde iones OH y se obtiene otro producto, a saber, fosfato tricálcico  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ . En la figura 18b se presenta una amplificación del patrón de difracción de la hidroxiapatita sintética horneada a diferentes temperaturas.

La figura 19, muestra el patrón de difracción de tres hidroxiapatitas diferentes: sintética, natural y comercial. La primera fue obtenida en nuestro laboratorio, y se horneó a 1100°C, la segunda es de hueso calcinado y la tercera es la que se encuentra en el mercado (Osprovit™).

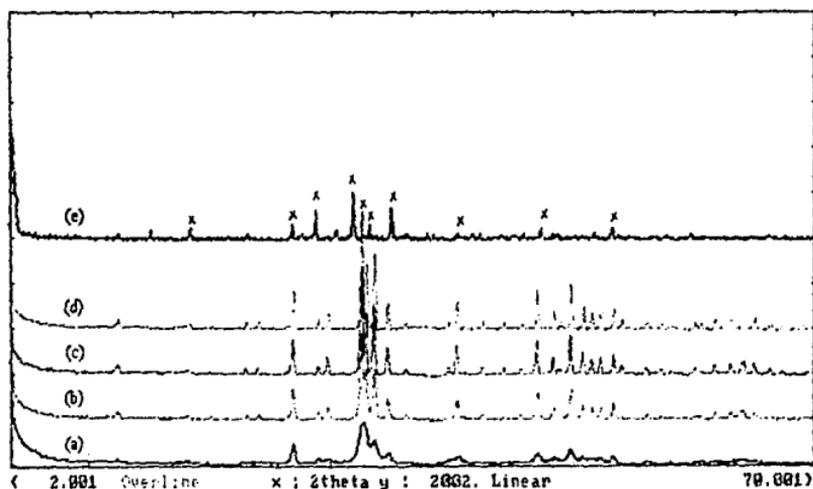


Figura 18. Patrón de rayos X para HA sintética horneada de 80 a 1300°C. (a) 80°C, (b) 800°C, (c) 1000°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C. El símbolo (x) representa al fosfato tricálcico  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ .

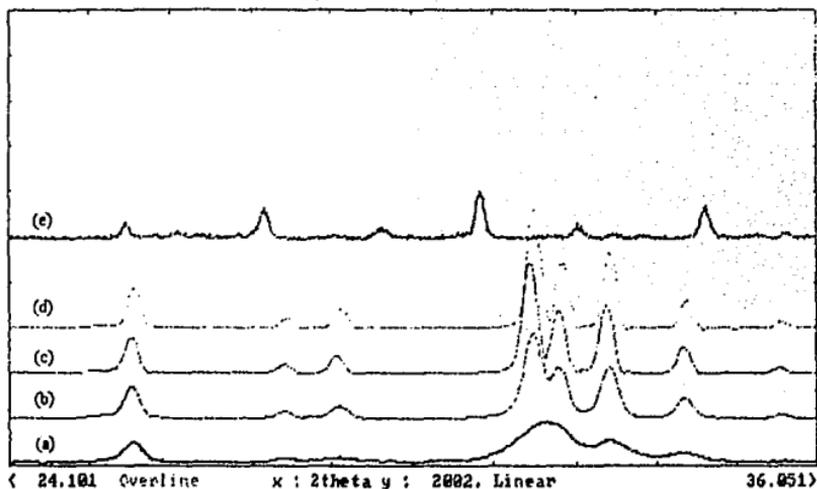


Figura 18b. Amplificación del patrón de difracción de la hidroxiapatita sintética. (a) 80 °C, (b) 800 °C, (c) 1000 °C, (d) 1200 °C, (e) 1300 °C

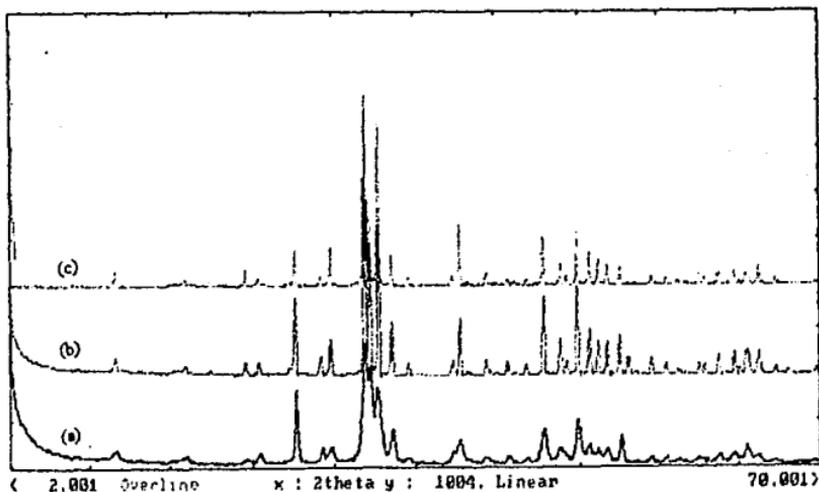


Figura 19. Patrones de difracción de rayos X para diferentes hidroxiapatitas. (a) HA comercial, (b) HA sintética a 1100 °C y (c) HA natural a 800 °C.

De la figura anterior observamos que las tres hidroxiapatitas son igualmente puras ya que no contienen otras fases tales como fosfato tricálcico ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) o fosfato tetracálcico ( $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ). Se observa también que la hidroxiapatita natural y la sintética están formadas por granos de mayor tamaño que los de la hidroxiapatita comercial, esto se puede afirmar por el ancho de los máximos de difracción, que como se mencionó con anterioridad, aumentan su grosor al disminuir el tamaño de partícula. Se encuentra que la hidroxiapatita fabricada en el laboratorio es muy similar a la natural, en cuanto a grado de cristalización se refiere.

### 5.3 DENSIDAD.

La densidad del material se midió utilizando el picnómetro de helio descrito en la sección 4.6. Mediante la ecuación:

$$V_D = V_C - V_R[(P_1/P_2) - 1]$$

se obtuvieron los volúmenes de las muestras previamente pesadas en una balanza analítica. Los resultados se muestran en las tablas 2 y 3.

La tabla 2 muestra la variación de la densidad de la hidroxiapatita sintética sometida a diferentes tratamientos térmicos. Se observa que la densidad aumenta conforme aumenta la temperatura de horneado. El aumento de la densidad resulta de un nuevo ordenamiento de partículas, así como de procesos de difusión, es decir, los átomos emigran o se mueven a través de la red de las estructuras cristalinas dando como resultado la consolidación de polvos para producir un material denso.

La tabla 3, muestra la diferencia entre la densidad de tres hidroxiapatitas diferentes: sintética, comercial y natural, así como el valor de la densidad teórica.

Observamos que, tanto la hidroxiapatita natural como la hidroxiapatita sintética horneada a  $1100^\circ\text{C}$  tienen una densidad comparable o muy similar al

valor teórico. Esto implica que el material fabricado en nuestro laboratorio tendrá, probablemente, mejores propiedades mecánicas que la hidroxiapatita comercial y propiedades similares a las de la hidroxiapatita natural, ya que la resistencia a compresión y a flexión aumentan conforme aumenta la densidad y disminuye la porosidad del material, como se mencionó en la sección 1.2. Por otro lado, la densidad de la hidroxiapatita sintética es similar a la reportada por varios autores que han probado con anterioridad las propiedades mecánicas de la hidroxiapatita.7, 14, 15, 29, 30, 42

| MUESTRA | TEMPERATURA (°C) | MASA (g) | VOLUMEN V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> ) | DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> ) |
|---------|------------------|----------|---|-------------------------------|
| HA1     | 800              | 1.0049   | 0.3409                                    | 2.9478                        |
| HA1     | 800              | 1.0049   | 0.3416                                    | 2.9414                        |
| HA2     | 800              | 0.9991   | 0.3393                                    | 2.9443                        |
| HA2     | 800              | 0.9991   | 0.3359                                    | 2.9445                        |
| HA3     | 900              | 1.0010   | 0.3321                                    | 3.0142                        |
| HA3     | 900              | 1.0010   | 0.3324                                    | 3.0114                        |
| HA3     | 900              | 1.0010   | 0.3328                                    | 3.0096                        |
| HA3     | 900              | 1.0010   | 0.3317                                    | 3.0178                        |
| HA4     | 1000             | 1.0016   | 0.3249                                    | 3.0828                        |
| HA4     | 1000             | 1.0016   | 0.3300                                    | 3.0352                        |
| HA4     | 1000             | 1.0016   | 0.3282                                    | 3.0518                        |
| HA4     | 1000             | 1.0016   | 0.3284                                    | 3.0499                        |
| HA5     | 1100             | 1.0012   | 0.3247                                    | 3.0835                        |
| HA5     | 1100             | 1.0012   | 0.3267                                    | 3.0648                        |
| HA5     | 1100             | 1.0012   | 0.3251                                    | 3.0797                        |
| HA5     | 1100             | 1.0012   | 0.3249                                    | 3.0816                        |
| HA6     | 1200             | 1.0110   | 0.3259                                    | 3.1022                        |
| HA6     | 1200             | 1.0110   | 0.3267                                    | 3.0946                        |
| HA6     | 1200             | 1.0110   | 0.3262                                    | 3.0993                        |
| HA6     | 1200             | 1.0110   | 0.3260                                    | 3.1012                        |

Tabla 2. Variación de la densidad con la temperatura para la hidroxiapatita sintética.

| MUESTRA       | DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> ) |
|---------------|-------------------------------|
| VALOR TEORICO | 3.156                         |
| HA NATURAL    | 2.956                         |
| HA COMERCIAL  | 2.785                         |
| HA1-2         | 2.944                         |
| HA3           | 3.013                         |
| HA4           | 3.055                         |
| HA5           | 3.077                         |
| HA6           | 3.099                         |

Tabla 3. Valores de densidad para diferentes hidroxiapatitas.

La figura 20 muestra una gráfica de densidad contra temperatura de horneado para muestras de hidroxiapatita sintética.

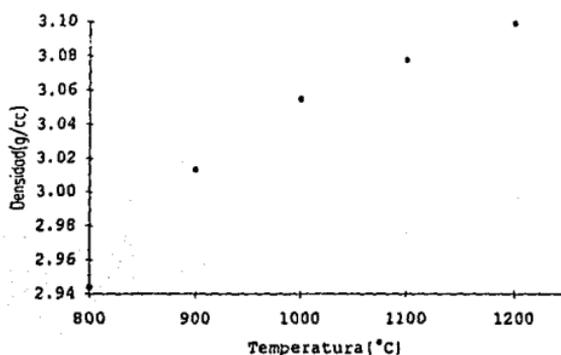


Figura 20. Curva de densidad contra temperatura para muestras de hidroxiapatita sintética

#### 5.4 POROSIDAD

Usando la ecuación para obtener la porosidad dada en la sección 3.4:

$$P = 1 - \rho / \rho_0$$

y los datos de la tabla 3, obtenemos el porcentaje de porosidad para las hidroxiapatitas sintética, natural y comercial. En la ecuación anterior  $\rho_0$  es la densidad teórica para la hidroxiapatita y tiene un valor de  $3.156 \text{ g/cm}^3$ . Los resultados se presentan en la tabla 4 que se muestra a continuación:

| MUESTRA      | POROSIDAD (%) |
|--------------|---------------|
| HA NATURAL   | 6.051         |
| HA COMERCIAL | 11.755        |
| HA1-2        | 6.702         |
| HA3          | 4.522         |
| HA4          | 3.203         |
| HA5          | 2.491         |
| HA6          | 1.796         |

Tabla 4. Porcentaje de porosidad de las diferentes hidroxiapatitas.

Observamos de la tabla anterior que la porosidad de la hidroxiapatita sintética, como era de esperarse, se reduce al aumentar la temperatura de horneado. Esto se debe a que, como en el caso del aumento de densidad, hay difusión, es decir hay transporte de materia hacia los espacios vacantes o poros. La muestra de hidroxiapatita sintética horneada a 1200 °C presenta una porosidad de sólo el 1.79%, mientras que la hidroxiapatita comercial muestra una porosidad de 11.76%.

La figura 21 muestra una gráfica de la porosidad contra la temperatura, obtenida a partir de los datos de la tabla 4.

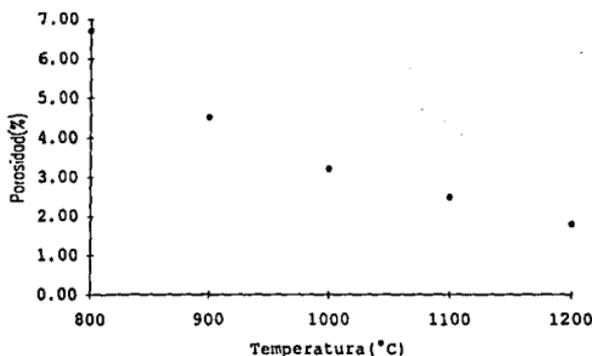


Figura 21. Variación de la porosidad con la temperatura para muestras de hidroxiapatita sintética

En la figura 22 se grafica el logaritmo natural de la porosidad contra el inverso de la temperatura. Se observa que los puntos caen sobre una recta. Por el método de mínimos cuadrados se obtiene que la variación de la porosidad con la temperatura sigue la relación:

$$P = 0.129 \exp (3.190 \cdot 10^3 T^{-1})$$

donde P es el porcentaje de porosidad y T la temperatura de horneado.

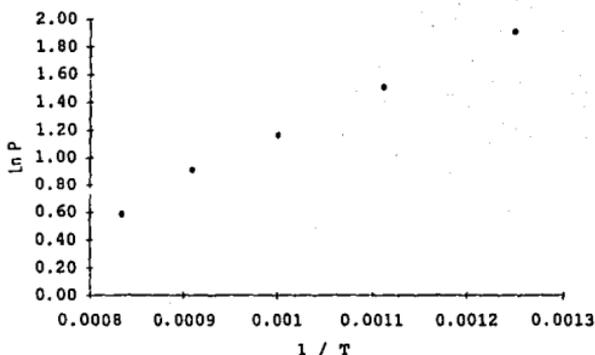


Figura 22. Relación entre la porosidad y la temperatura de horneado

## 5.5 TAMAÑO DE GRANO

Se probaron dos métodos para la obtención del tamaño de grano de las muestras de hidroxiapatita sintética:

1.- Por Microscopía electrónica de barrido. Las microfotografías del polvo de hidroxiapatita sintética, natural y comercial (ver figuras 23, 24, 25 y 26), muestran que el polvo consiste de cúmulos de partículas. No fue posible, por este método, observar los granos que constituyen el material, debido a que, al tratar de aumentar la amplificación arriba de los 3000 X, la imagen se distorsionaba. Sin embargo, puede observarse que los cúmulos que presentan tanto la hidroxiapatita sintética como la comercial son menores de 10  $\mu\text{m}$ .



Figura 23. Microfotografía de la hidroxiapatita sintética homeada a 1100°C (1000 X)

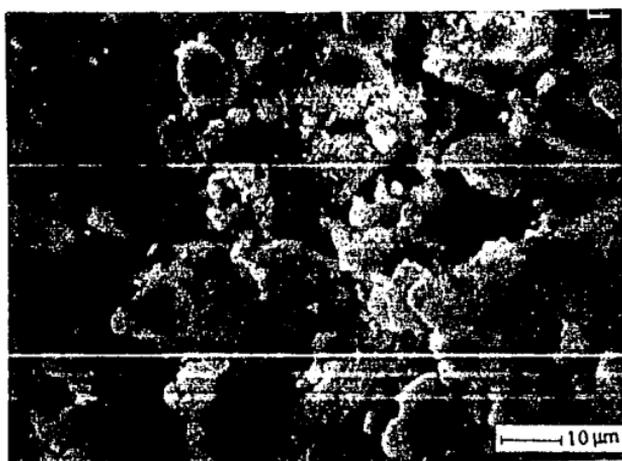


Figura 24. Microfotografía de la hidroxiapatita sintética homeada a 800 °C (750 X)

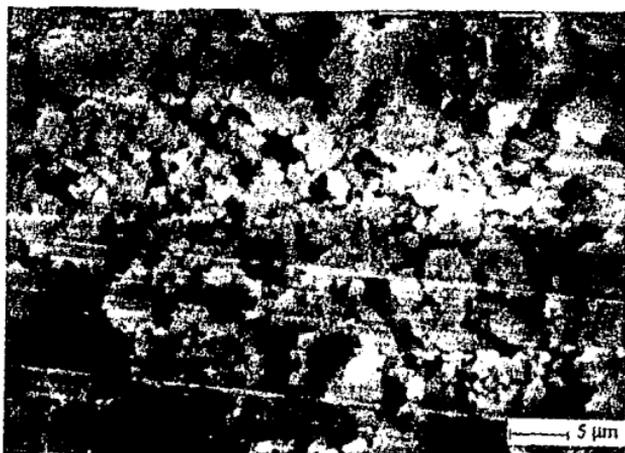


Figura 25. Microfotografía de la hidroxiapatita natural (2000 X)

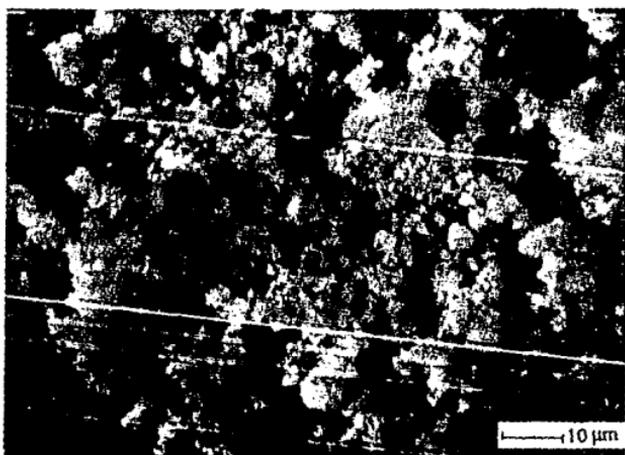


Figura 26. Microfotografía de la hidroxiapatita comercial (1000 X)

## 2.- Por difracción de rayos X.

Para determinar el tamaño promedio de los cristales, se eligieron los planos cristalinos (002) y (222) de todas las muestras, debido a que los máximos de difracción que corresponden a dichos planos son los que mejor se observan.

Una vez obtenido el valor de B, es decir, el ancho del máximo de difracción a la mitad de la intensidad máxima, y conociendo la longitud de onda así como el ancho propio del equipo y el ángulo de difracción que corresponde a los planos (002) y (222) (ver figura 16 de la sección 4.3), se determinó el tamaño de los cristales usando la ecuación dada en la sección 3.4, a saber:

$$D = K\lambda / [\beta \cos\theta]$$

En la tabla 5 se presentan los resultados obtenidos.

| MUESTRA      | TAMAÑO DE CRISTAL (Å) PLANO (002) | TAMAÑO DE CRISTAL (Å) PLANO (222) | TAMAÑO DE CRISTAL PROMEDIO (Å) |
|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| HA 0         | 429.01                            | 200.87                            | 314.94                         |
| HA 1         | 627.02                            | 616.35                            | 621.68                         |
| HA 3         | 741.02                            | 718.90                            | 729.96                         |
| HA 4         | 741.02                            | 862.38                            | 801.70                         |
| HA 5         | 815.13                            | 1077.42                           | 946.28                         |
| HA 6         | 1027.45                           | 1204.11                           | 1115.78                        |
| HA COMERCIAL | 741.02                            | 332.10                            | 536.56                         |
| HA NATURAL   | 1130.25                           | 1360.90                           | 1245.75                        |

Tabla 5. Tamaño de cristales para las muestras de hidroxiapatita.

De la tabla se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de horneado de la hidroxiapatita sintética, aumenta el tamaño del cristal.

En la figura 27 se presenta una gráfica de tamaño de cristal contra temperatura, en donde se observa con más claridad, el aumento de los cristales en la hidroxiapatita sintética.

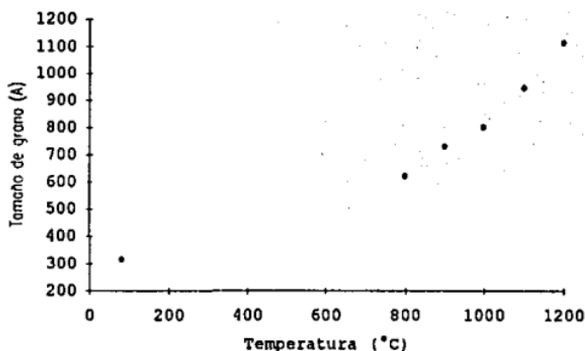


Figura 27. Curva de tamaño de grano contra temperatura para muestras de hidroxiapatita sintética.

Si se hace una gráfica del logaritmo natural ( $\ln$ ) del tamaño de grano contra la temperatura (figura 28), se observa que el comportamiento es aproximadamente lineal. La variación del tamaño de grano con la temperatura se puede expresar con la siguiente relación:

$$\ln D = 5.625 + (1.098 \cdot 10^{-3}) T$$

donde  $D$  es el tamaño de grano en angstroms y  $T$  la temperatura. La ecuación anterior se puede escribir como:

$$D = D_0 \exp (aT)$$

donde  $D_0 = 277 \text{ \AA}$ , es el tamaño de grano inicial y  $a = 1.098 \cdot 10^{-3}$ . Se observa entonces que el tamaño de grano aumenta de manera aproximadamente exponencial con la temperatura.

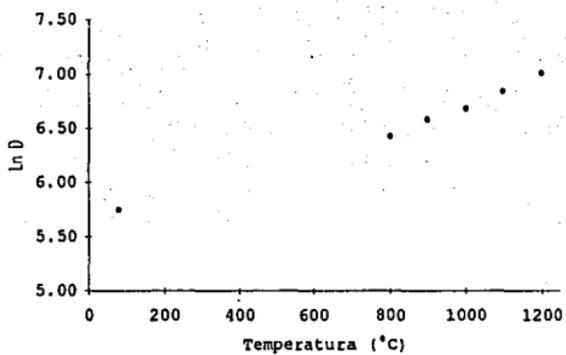


Figura 28. Gráfica de Ln D contra la temperatura para muestras de hidroxipalita sintética.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSIONES

1.- Partiendo de soluciones con las concentraciones indicadas y con un pH adecuado, se garantiza la obtención de hidroxiapatita pura, es decir, libre de fosfato tricálcico y tetracálcico. Lo anterior se concluye en base a los patrones de difracción de rayos X (ver figuras 18 y 19) en los que los máximos de difracción experimentales coinciden con los datos del patrón de difracción de la ASTM para hidroxiapatita sintética pura.

2.- El material obtenido en este trabajo presenta una alta densidad ( $3.099 \text{ g/cm}^3$ ) que corresponde al 98.2% del valor teórico. La hidroxiapatita comercial (Osprovit<sup>TM</sup>) utilizada para comparar las propiedades de la hidroxiapatita sintética, presenta una densidad menor ( $2.78 \text{ g/cm}^3$ ) que corresponde al 88% del valor teórico.

3.- El tamaño de grano que se observa en las muestras de hidroxiapatita sintética horneadas a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  es de  $1115 \text{ \AA}$ . Este valor es similar al que se encuentra para muestras de hidroxiapatita natural. La hidroxiapatita comercial tiene un tamaño de grano de  $536 \text{ \AA}$ .

4.- La pureza de la hidroxiapatita sintética, aunada a la alta densidad y al tamaño de grano que presenta, garantizarán propiedades mecánicas adecuadas para aplicaciones médicas que serán, probablemente, mejores que las que ofrece el material comercial Osprovit<sup>TM</sup>. Se afirma lo anterior en base a artículos que publican resultados sobre las pruebas mecánicas realizadas a materiales sintetizados por diversos métodos. 7, 8, 13, 14, 15, 29, 30, 43

5.- Es de suma importancia señalar el costo de la hidroxiapatita obtenida en este trabajo. Comercialmente, la hidroxiapatita tiene un valor de 50 Dólares el gramo, mientras que la hidroxiapatita sintetizada en nuestro laboratorio tiene un costo menor de N\$ 0.5 por gramo. Esto permitirá en un futuro, fabricar en el país biomateriales de alta calidad y de bajo costo.

Cabe mencionar que actualmente el grupo de Biomateriales del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM está llevando a cabo pruebas *in vitro* e *in vivo* del material fabricado durante este trabajo para que, en un futuro, se recubra Zinalco con una capa de hidroxiapatita a fin de obtener en México un biomaterial barato para implantes ortopédicos.

## REFERENCIAS

1. Hayashi, K.  
Mechanical properties of biomaterials:  
relationship to clinical applications.  
En "Contemporary Biomaterials"  
Ed. por J.W. Boretos, M. Eden.  
Noyes Press, N.J., 1984, pág. 46
2. De Groot, K.  
Calcium phosphate ceramics:  
their current status.  
En "Contemporary Biomaterials"  
Noyes Pub. N.J., 1984, pág 477
3. Hench, L.L.  
Biomaterials  
Science **208** (1980) 826
4. White, R.A., et al  
Replamineform: a new process  
for preparing porous ceramic, metal  
and polymer prosthetic materials.  
Science **178** (1972) 922
5. Monroe, E.A., et al.  
New calcium phosphate ceramic  
for bone and tooth implants.  
J. Dent. Res. **50** (1971) 860
6. Nery, E.B., et al.  
Bioceramic implants in surgically  
produced infrabony defects.  
J. Periodont. **46** [6] (1975) 328

7. Jarcho, M., et al.  
Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form.  
J. Mater. Sci. **11** (1976) 2027
8. Jarcho, M., et al.  
Tissue, cellular and subcellular events at a bone - ceramic interface.  
J. Bioeng. **1** (1977) 79
9. Ducheyne, P., et al.  
Effect of hydroxylapatite impregnation on skeletal bonding of porous coated implants.  
J. Biomed. Mater. Res. **14** (1980) 225
10. Molina, J.L., et al  
Implante de hidroxiapatita para el aumento de los rebordes alveolares atróficos.  
Revista ADM **45** [3] (1988) 145
11. Somiya, S.  
"Advanced technical ceramics"  
Ed. by Somiya, S.  
Academic Press, Inc.  
USA, 1984, pág. 11
12. Ryshkewitch, E.  
Compression strenght of porous sintered alumina and zirconia.  
J. Am. Ceram. Soc. **36** (1953) 65
13. De Groot, K.  
Effect of porosity and physicochemical properties on the stability, resorption and strenght of calcium phosphate ceramics.  
En " Biomaterials: mechanical characteristics versus in vivo behavior "  
Ed. por Ducheyne, P., Lemons, J.  
Ann. N.Y. Acad. Sci. Vol 523  
USA, 1988. Pág. 231
14. Rao, W.R, et al.  
A study of sintered apalites  
J. Dent. Res. **53** (1974) 1351

15. De With, G., et al.  
Preparation, microstructure and mechanical properties of dense polycrystalline hydroxyapatite.  
J. Mater. Sci. **16** (1981) 1592
16. Knusden, F.P.C.  
Dependence of mechanical strenght of brittle policrystalline specimens on porosity and grain size.  
J. Am. Ceram. Soc. **42** (1959) 376
17. Claussen, N., et al  
Effect on induced microcracking on the fracture toughness of ceramics.  
Ceram. Bull. **56** [6] (1977) 559
18. Kingery, W.D., et al  
"Introduction to ceramics"  
Wiley Interscience  
USA, 1960
19. Hench, L.L.  
Surface active biomaterials  
Science **226** (1984) 630
20. Williams, D.F.  
Toxicology of ceramics  
En "Fundamental aspects of biocompatibility" Vol. II  
Ed, por Williams, D.F.  
CRC Press  
USA, 1981. Pág 3.
21. Bhaskar, S.N., et al.  
Biodegradable ceramic implants in bone  
Oral Surg. **32** (1971) 336
22. Rejda, B.V., et al  
Tricalcium phosphate as a bone substitute  
J. Bioeng. **1** (1977) 93
23. Guillemin, G., et al  
The use of coral as a bone graft substiute  
J. Biom. Mater. Res. **21** (1987) 557
24. Fuller, R.A., Rosen, J.J.  
Materiales para la medicina  
Investigación y Ciencia. Dic.1987 pág. 78

25. Hulbert, S.F., et al.  
Ceramics in clinical applications, past,  
present and future.  
En "Ceramics in clinical applications"  
Ed. P. Vincenzini  
Elsevier Science Publishers B.V., 1987 pág. 3
26. Ichinose, N.  
"Introduction to Fine Ceramics"  
John Wiley and Sons, LTD.  
Great Britain, 1987
27. Roy, D.M., et al  
Hydroxylapatite formed from coral skeletal  
carbonate by hydrothermal exchange.  
Nature **247** (1974) 220
28. Valenzuela, R.  
"Magnetic Ceramics"  
Cambridge University Press  
Cambridge, UK, 1994. Pág. 62
29. Van Raemdonk, W., et al.  
Calcium phosphate ceramics  
En "Metal and ceramic biomaterials" Vol. II  
Ed. por P. Ducheyne, G.W. Hastings  
CRC Press  
USA, 1984. Pág. 143
30. Akao, M., et al.  
Mechanical properties of sintered  
hydroxyapatite for prosthetic applications.  
J. Mater. Sci. **16** (1981) 809
31. Royer, A., et al.  
Stoichiometry of hydroxyapatite: influence  
on the flexural strength.  
J. Mater. Sci. Materials in Medicine. **4** (1993) 76
32. De Groot, K.  
Ceramics of calcium phosphates: preparation  
and properties.  
En "Bioceramics of Calciumphosphate"  
Ed. por De Groot, K.  
CRC Press  
USA, 1983. Pág. 99

33. Wu, J.M., et al.  
Sintering of hydroxylapatite-zirconia composite materials.  
J. Mater. Sci. 23 (1988) 3771
34. Kamiya, K., et al.  
Growth of fibrous hydroxyapatite in the gel system.  
J. Mater. Sci. 24 (1989) 827
35. Zhou, J., et al.  
High temperature characteristics of synthetic hydroxyapatite.  
J. Mater. Sci. Materials in medicine. 4 (1993) 83
36. Hahn, E., et al.  
Preservación del reborde alveolar con implantes de hidroxapatita-colágeno en ratas.  
Compendio de educación continua en odontología. 5 [2] (1989) 58
37. Gogloff, R.K.  
Uso de un tubo de colágeno conteniendo implantes de partículas de hidroxapatita para aumento del reborde.  
Compendio de educación continua en odontología. 4 [10] (1988) 98
38. Cranin, A.N., et al.  
Aplicaciones de la hidroxapatita en cirugía oral y maxilo facial, parte II: aumento del reborde y reparación de defectos orales mayores.  
Compendio de educación continua en odontología. 4 [5] (1988) 98
39. Rossa, R.  
Hydroxylapatite: reconstruction of facial bones.  
J. Oral. Impl. 17 [1] (1990) 184
40. Oonishi, H.  
Orthopaedic applications of hydroxyapatite.  
Biomaterials 12 (1991) 171
41. Hilliard, J.E.  
Estimating grain size by the intercept method  
Metal Prog. May (1964) 99

42. Shareef, M.Y., et al  
Fabrication, characterization and fracture study  
of machinable hydroxyapatite ceramic  
Biomaterials 14 {1} (1993) 69
  
43. Feenstra, L., De Groot, K.  
Medical use of calcium phosphate ceramics  
En "Bioceramics of Calciumphosphate"  
Ed. por De Groot, K.  
CRC Press  
USA, 1983. Pág. 131

## BIBLIOGRAFIA

### GENERAL

Wachtman, J.B.

" Characterization of Materials "

Butterworth - Heinemann

USA, 1993

Cullity, B.D.

" Elements of X -Ray Diffraction "

2nd. Edition

Addison - Wesley Pub.

USA, 1978

Wischnitzer, S.

" Introduction to Electron Microscopy "

3th. Edition

Pergamon Press

Great Britain, 1988

Arkens, O., Ducheyne, P.

Structural characteristics of metal and ceramics

En "Metal and Ceramic Biomaterials" Vol I.

Ed. por Ducheyne, P., Hastings, G.W.

CRC Press

USA, 1984. Pág 63

Heimke, G.

Structural Characteristics of metals and ceramics

En " Metal and Ceramic Biomaterials" Vol. I

Ed. por Ducheyne, P., Hastings, G.W.

CRC Press

USA, 1984. Pág 7

De Groot, K., et al  
Chemistry of calcium phosphate ceramics  
En " Handbook of Bioactive Ceramics " Vol. II  
Ed. por Yamamuro, T., Hench, L.L., Wilson, J.  
CRC Press  
USA, 1990. Pág 3

Budworth, D.W.  
" An introduction to ceramic science "  
Pergamon Press Inc.  
USA, 1970

Reed-Hill, R.E.  
" Principios de Metalurgia Física "  
2a. Edición  
Compañía Editorial Continental  
México, 1979

### **BIOCERAMICAS**

Bernache-Assolant, B.  
Bioceramics: Processing - properties  
En " Biomaterials Degradation "  
Ed. por Barbosa, M. A.  
Elsevier Science Pub.  
USA, 1991. Pág. 111

Hench, L.L.  
Bioactive Ceramics  
En " Bioceramics: material characteristics  
versus in vivo behavior "  
Ed. por Ducheyne, P., Lemons, J.E.  
Annals of the New York Academy of Sciences. Vol. 523  
USA, 1988. Pág 54

De Groot, K.  
Degradable Ceramics  
En " Biocompatibility of Clinical Implant Materials " Vol 1.  
Ed. por Williams, D.F.  
CRC Press  
USA, 1981. Pág. 200

De Groot, K., Klein, C.P.  
Calciumphosphate Bioceramics: Their future in  
clinical practice.  
En " Biomaterials Degradation "  
Ed. por Barbosa, M.A.  
Elsevier Science Pub.  
Netherlands, 1991. Pág. 169

Uchida, A., et al.  
The use of ceramics for bone replacement  
J. Bone Joint Surg. 66-B, [2] (1984) 269

Jarcho, M., et al  
Synthesis and fabrication of  $\beta$  - tricalcium phosphate  
(whitlockite) ceramics for potential prosthetic applications  
J. Mater. Sci. 14 (1979) 142

Akao, M., et al  
Dense polycrystalline  $\beta$  - tricalcium phosphate  
for prosthetic applications  
J. Mater. Sci. 17 (1982) 346

#### *ESTRUCTURA CRISTALINA DE HIDROXIAPATITA*

Kay, M.I., Young, R.A., Posner, A.S.  
Crystal structure of Hydroxyapatite  
Nature 204 (1964) 1050

Okasaki, M., Sato, M.  
Computer graphics of hydroxyapatite and  
 $\beta$ - tricalcium phosphate  
Biomaterials 11 (1990) 573

#### *OBTENCION DE HIDROXIAPATITA*

Uematsu, K., et al  
Transparent Hydroxyapatite prepared by hot isostatic  
pressing on filter cake  
J. Am. Ceram. Soc. 72 [8] (1989) 1476

Amjad, Z., et al  
The growth of hydroxyapatite from solution.  
A new constant composition method  
J. Dent. Res. 57 [9-10] (1978) 909

Bochlogyros, P.N., et al  
A modified hydroxylapatite implant material  
J. Max. Fac. Surg. 13 (1985) 213

#### *PROPIEDADES DE HIDROXIAPATITA*

Soltész, U., Richter, H.  
Mechanical behavior of selected ceramics  
En "Metal and ceramic biomaterials" Vol II.  
Ed. por Ducheyne, P., Hastings, G.W.  
CRC Press  
USA, 1984, pág. 23

Thomas, M.B., et al  
Dense hydroxylapatite: fatigue and fracture strenght after  
various treatments from diametral tests  
J. Mater. Sci. 15 (1980) 891

#### *APLICACIONES DE LA HIDROXIAPATITA*

Talamante, E., Valencia, J.  
Uso de hidroxiapatita poroso (interpore 200)  
para implantes en defectos óseos periodontales  
Revista ADM 47 [1] (1990) 12

Bucci, V., et al  
El empleo de la hidroxiapatita en la resorción ósea alveolar  
Compendio de educación continua  
en odontología 7 [4] (1991) 22

Oonishi, H., et al  
The effect of hydroxyapatite coating on bone growth  
into porous titanium alloy implants  
J. Bone Joint Surg. 71-B [2] (1989) 213

Palatella, G., Bellavia, C.  
Los implantes a tornillo sumergidos y revestidos  
con hidroxiapatita ceramizada al plasma  
Compendio de educación continua  
en odontología 7 [4] (1991) 34

Holmes, R., et al  
A coralline hydroxyapatite bone graft substitute  
Clin. Orthop. 188 (1984) 252

Sartoris, D.J., et al  
Coralline hydroxyapatite bone graft substitutes:  
preliminary report of radiographic evaluation  
Radiology 159 [1] (1986) 133

Lacefield, W.R.  
Hydroxyapatite coatings  
En " Bioceramics: Material characteristics  
versus in vivo behaviour "  
Ann. N.Y. Acad. Sci. Vol.523  
USA, 1988. Pág. 72

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Doctora Cristina Piña por el tiempo que le dedicó a este trabajo.

A Leticia Baños por su ayuda incondicional, sus consejos, su paciencia y por todo el tiempo que me dedicó.

Al Doctor José Luz González Chávez porque sin su ayuda la síntesis del material no se habría logrado.

A Toño y a Roberto por las sesiones de microscopía y a José Guzmán por su ayuda.

A Raúl Valenzuela, Hailin Ho, Nadia Murguía y a José Saniger, por el tiempo que me dedicaron.

A la D.G.A.P.A., UNAM, (proyecto IN - 300292) por ayudar a financiar este trabajo.