



122
Res

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE
HIDROXIAPATITA CRECIDA SOBRE GELES
DE SILICE

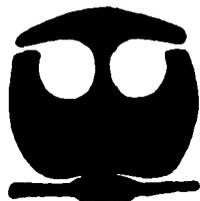
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A ,

LAURA ALEJANDRA REYNA GÁTICA



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**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 esta 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.



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
FACULTAD DE QUÍMICA

JURADO ASIGNADO.

Presidente.	Prof. Marfa Asunción Castellanos Román.
Vocal.	Prof. Patricia Quintana Owen.
Secretario.	Prof. Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses.
1er. Suplente.	Prof. Lauro Bucio Galindo.
2do. Suplente.	Prof. Irene Hiroko Arita Watanabe

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Laboratorio de materiales.
Departamento de Física Aplicada y Tecnología Avanzada.
Instituto de Física, UNAM.**

**Asesor del tema:
Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses.**

V. Castaño

**Supervisor Técnico:
Elena Beatriz Oliva Ramírez.**

Elena Beatriz Oliva R.

**Sustentante:
Laura Alejandra Reyna Gatica.**

L. Reyna

A Dios :

Por la oportunidad de la vida y todo lo que ello implica.

A Rodolfo :

*Por tu inmenso amor, esfuerzos y preocupación por
hacer de tus hijos mejores personas.*

!Te quiero papá!

A Irma :

*Mamá, por tu cariño y amistad, y porque haz sido un
apoyo constante y un ejemplo de trabajo y dedicación.*

A Juan Carlos y Rodolfo, mis hermanos :

Por estar conmigo y compartir su alegría y amistad.

A mi abuelita Bertha y a mi tío Héctor :

Simplemente por formar parte de mi hogar.

A David, por todo lo que juntos hemos vivido, sobre todo por ser un gran amigo!

A mis amigos, por compartir conmigo momentos únicos e inolvidables.

**A la UNAM y Facultad de Química, por todo lo que como instituciones representan en
la vida de nuestro país.**

AGRADECIMIENTOS.

De manera especial quiero hacer patente mi agradecimiento al Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses, asesor de este trabajo de tesis, por su confianza, interés y apoyo durante el mismo.

A los miembros del Jurado que tuvieron a bien revisar pacientemente este trabajo y hacer las correcciones y aportaciones que consideraron pertinentes.

A Elena Oliva Ramírez quien fuera supervisor técnico de la presente tesis. Por su ayuda y colaboración incondicional para la conclusión de este trabajo. Mil Gracias!

A la Dra. Margarita García Garduño, la M. en C. Alicia del Real y la M. en C. Rosa Ma. Lima, a todas ellas, gracias por su apoyo.

A la M. en C. Jacqueline Cañetas O. por su asistencia técnica en la parte de Microscopía Electrónica de Barrido. Además del aporte de conocimientos para la obtención de resultados.

Por su cooperación en la sección de Difracción de Rayos X, agradezco al Sr. Edilberto Hernández.

A la Dra. Ma. Antonieta Mondragón Sosa, por las facilidades prestadas y su ayuda para la obtención de resultados en Espectroscopía Infrarroja.

A los señores Pedro Mexia, por su asistencia técnica en Microscopía de Transmisión, y Alfredo Sánchez por su trabajo fotográfico.

Para concluir, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a dos personas que me demostraron en poco tiempo su gran calidad humana y profesional, ellos son los Físicos Salvador Viquez Cano y Ventura Lugo Rodríguez. Gracias por sus valiosas aportaciones y sugerencias para la conclusión de este trabajo.

CONTENIDO

	Página.
INTRODUCCION	1
I. BIOMATERIALES.	4
1.1. Metales.	5
1.2. Polímeros.	10
1.3. Materiales Cerámicos.	15
1.4. Materiales naturales y composites.	19
II. HIDROXIAPATITA. ESTRUCTURA, PROPIEDADES Y APLICACIONES.	21
2.1. Hidroxiapatita, (HA).	22
2.1.1. Estructura cristalina de la HA.	23
2.1.2. Comportamiento térmico.	26
2.1.3. Solubilidad.	27

CONTENIDO

	Página.
INTRODUCCION	1
I. BIOMATERIALES.	4
1.1. Metales.	5
1.2. Polímeros.	10
1.3. Materiales Cerámicos.	15
1.4. Materiales naturales y composites.	19
II. HIDROXIAPATITA. ESTRUCTURA, PROPIEDADES Y APLICACIONES.	21
2.1. Hidroxiapatita, (HA).	22
2.1.1. Estructura cristalina de la HA.	23
2.1.2. Comportamiento térmico.	26
2.1.3. Solubilidad.	27

	Página.
III. EL METODO SOL-GEL.	28
3.1. Método de los alcóxidos.	29
3.2. Método sal- alcóxido.	32
3.3. Otros métodos.	32
3.4. Propiedades de los vidrios sol-gel.	33
IV. TECNICAS DE CARACTERIZACION.	35
4.1. Microscopía electrónica.	35
4.1.1. Principio y estructura del microscopio electrónico.	35
4.1.2. Sistema de formación de imagen.	40
A) Microscopio electrónico de transmisión, (TEM).	42
B) Microscopio electrónico de barrido, (SEM).	44
4.2. Espectroscopía infrarroja.	47
4.2.1. Principios básicos.	47
4.3. Difracción de rayos X.	50
4.3.1. Principios del método de polvos.	50

	Página.
V. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	53
5.1. Microscopía electrónica de barrido.	56
5.2. Espectroscopía infrarroja.	57
5.3. Difracción de rayos X.	57
5.4. Microscopía electrónica de transmisión.	58
VI. RESULTADOS Y DISCUSION.	59
6.1. Microscopía electrónica de barrido.	59
6.2. Espectroscopía infrarroja.	68
6.3. Difracción de Rayos X.	70
6.4. Microscopía electrónica de transmisión.	72
VII. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.	76
BIBLIOGRAFIA.	79

INTRODUCCION.

El cuerpo humano normal es probablemente una de las piezas de maquinaria mejor construida en este mundo. Bajo condiciones normales de operación se espera una vida de servicio superior a los 70 años. El envejecimiento no es la única razón para reemplazar o reparar alguna de sus partes. Algunas otras causas incluyen, correcciones cosméticas, lesiones debidas a accidentes de tránsito o algún otro tipo, esto en combinación con el incremento en la esperanza de vida y estilos de vida más complejos, ha dado como resultado un aumento constante en la demanda de procedimientos quirúrgicos, dentales y ortopédicos , en los últimos tiempos.

Las pasadas dos décadas han presenciado un crecimiento en el interés y progresos muy significativos en la investigación y desarrollo de los biomateriales. Actualmente es posible obtener materiales que han sido diseñados , constituidos y manufacturados para aplicaciones clínicas y quirúrgicas específicas.

La ciencia y tecnología de los biomateriales es multidisciplinaria por naturaleza. Cualquier avance de impacto perdurable en este campo requiere de una cercana colaboración entre científicos especializados en materiales, mecánica, química, biología y patología, así como de profesionales en los campos de la medicina, cirugía e industria. Más aún los factores sociales , gubernamentales y legales juegan sin lugar a dudas papeles muy importantes en su desarrollo.⁽¹⁾

Un biomaterial de gran interés, debido a su naturaleza y propiedades como tal, es precisamente la hidroxiapatita.

Las estructuras óseas constan de una matriz orgánica, colágeno principalmente, combinada con una fase inorgánica que es esencialmente hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), que es estable en las condiciones del cuerpo humano (37 °C y $\text{pH} > 4.2$).

Los huesos contienen dos formas de hidroxiapatita. La forma cristalina menos soluble contribuye a la rigidez de la estructura. Los cristales son bastante estables pero, por su pequeño tamaño, proporcionan una gran área superficial disponible para un rápido intercambio de iones y moléculas con otros tejidos. También existe otra fracción intercrystalina más soluble. Además se encuentran pequeñas cantidades de magnesio, sodio, carbonatos, citratos, etc. De todos estos componentes la hidroxiapatita representa el 70 % del peso total de los huesos y dientes.¹²¹ También se encuentra en otros tejidos mineralizados como coral y estrellas de mar.

Las cerámicas de este biomaterial presentan excelente biocompatibilidad y por esta razón han sido ampliamente usadas y estudiadas en el reemplazo de huesos.

La hidroxiapatita encuentra aplicaciones directas en forma de partículas de tamaño variable, en los campos de la cirugía bucal y plástica como material de relleno de cavidades, perfectamente asimilable por los huesos. Además se emplea como agente de recubrimiento de implantes metálicos o cerámicos no fosfatados, para facilitar las interacciones con el tejido vivo.¹³¹

Las investigaciones en torno a este material conducen a nuevas aplicaciones, métodos de síntesis mejores o más económicos y que provean de materiales que combinados proporcionen todas las propiedades deseadas en un biomaterial.

Esta tesis tiene por objetivo la caracterización microestructural de muestras de hidroxiapatita sintetizada mediante el método *sol-gel*. Dichas muestras fueron sintetizadas previamente, siendo la síntesis el objetivo de un trabajo de tesis de licenciatura anterior a este. Para tal efecto se aplican técnicas de microscopía electrónica de barrido y transmisión, espectroscopía infrarroja, y difracción de rayos X.

Mediante dichas técnicas se espera conocer las características estructurales y morfológicas, así como la composición del compuesto sintetizado para corroborar que efectivamente se trata de hidroxiapatita.

Cabe aclarar que el estudio de la síntesis se menciona en forma breve, siendo el objetivo principal el antes mencionado.

CAPITULO I.

BIOMATERIALES.

Los biomateriales pueden definirse como cualquier sustancia (exceptuando medicamentos) usada sola o combinada para fabricar dispositivos que se colocarán en contacto íntimo con tejidos vivos o fluidos corporales , con el propósito de controlar funciones o tratar condiciones patológicas.⁽⁴⁾

Antes de que un biomaterial se adopte como tal , debe cumplir con ciertos requisitos como biocompatibilidad, biodegradabilidad; propiedades mecánicas, de corrosión, adhesión y cohesión, etc.

La biocompatibilidad es la aceptación, de un material, por el sistema inmunológico del cuerpo; esta propiedad es crítica en el uso exitoso de dicho material. Un biomaterial debe ser bioquímicamente compatible, no tóxico, no irritable, no alergénico y no carcinogénico. La biodegradabilidad o bioresorción es la capacidad del cuerpo para degradar un material.⁽⁶⁾

De acuerdo con sus aplicaciones un biomaterial puede cumplir con ciertas propiedades como fuerza mecánica, elasticidad, conductividad eléctrica, transparencia óptica , resistencia a la corrosión , etc., que pueden agruparse dentro de un solo término: biofuncionalidad. Este se define como la habilidad de un dispositivo o material de comportarse de una manera adecuada y con una función específica deseada.⁽⁹⁾

En general todas las propiedades de los materiales para biofuncionalidad pueden satisfacerse adecuadamente, la dificultad es mantener esos materiales de manera tal que sean capaces de efectuar un buen desempeño de su función dentro del cuerpo por el tiempo que sea necesario. De aquí que los requisitos de biocompatibilidad sean limitantes para la selección de un biomaterial.

Los biomateriales han sido clasificados en amplias categorías de la manera siguiente :^(4,7)

- Metales.
- Polímeros.
- Materiales Cerámicos.
- Composites.
- Materiales Naturales.

1.1 METALES.

Esta categoría incluye acero inoxidable, plata, aleaciones de cobalto y titanio entre otros.

Las aleaciones con base de cobalto fundido encuentran aplicaciones extensas para implantes quirúrgicos médicos y dentales. Las aleaciones forjadas han reemplazado a la mayoría de las fundidas en aplicaciones en las que pueden manufacturarse diseños repetidos.

Este tipo de aleaciones tiene un módulo de elasticidad relativamente alto (10-11 veces mayor al del hueso compacto). La capacidad de pulirse de esta aleación mientras conserva su elevada dureza y resistencia al uso ha sido muy importante en las prótesis de articulación total. En general las elongaciones relativas que pueden obtenerse en aleaciones de cobalto, especialmente las fundidas, son más bajas que las de otras.

En parte por su elevado punto de fusión, resistencia a la oxidación a elevadas

temperaturas y su inercia biológica, esta aleación ha sido utilizada como material poroso para la fijación biológica de tejido.

En aplicaciones selectas, este material, se ha recubierto con biomateriales de carbón, hidroxiapatita y bioglass para producir interfases de tejido modificado con hueso y tejido suave.

En la Tabla 1 podemos observar algunas propiedades y composiciones de aleaciones forjadas y fundidas con base de cobalto.

El acero inoxidable grado quirúrgico más usado es la aleación 316 L de fierro, cromo y níquel. A menudo esta aleación se dota de un poco de carbón de grano fino de tipo forjado. Las resistencias dependen marcadamente de las condiciones metalúrgicas con un amplio rango de propiedades disponible.

La experiencia y las buenas propiedades de trabajo que generalmente presenta este material han ocasionado su uso continuo en diversas aplicaciones quirúrgicas. Dichas propiedades pueden observarse en forma resumida en la Tabla 2.

TABLA 1. Análisis químico nominal y propiedades de aleaciones de cobalto.

ALEACIONES FUNDIDAS		
ELEMENTO	COMPOSICION (w/o)	
Co	bal. (@ 65)	
Cr	27-30	
Mo	5-7	
Ni	1 (Máx.)	
Fe,C,Si,Mn	< 3	
Módulo de elasticidad	235 GN/m ²	(34 * 10 ⁶ psi)
Esfuerzo de tensión	655 MN/m ²	(95,000 psi)
Elongación. (Min)	8 %	
ALEACIONES FORJADAS		
ELEMENTO	COMPOSICION	
Co	bal. (@ 65)	
Cr	26-30	
Mo	7	
Ni(Máx)	1	
Fe,C,Si,Mn	< 4	
Módulo de elasticidad	235 GN/m ²	(34 * 10 ⁶ psi)
Esfuerzo de tensión	1172 MN/m ²	(170,000 psi)
Elongación (Min)	12 %	

TABLA 2. Análisis químico y propiedades del acero inoxidable quirúrgico (316 L)

Elemento	Composición (w/o)	
Fe	bal. (@ 63)	
Cr	17-19	
Ni	12-14	
Mo	2-3	
Mn(Máx)	2	
Cu(Máx)	0.50	
Si(Máx)	0.75	
S,P,N	< 1	
Módulo de elasticidad	193 GN/m ²	(28 * 10 ⁶ psi)
Esfuerzo de tensión	480 - 1000 MN/m ²	(70,000-145,000 psi)
Elongación	40 - 10 %	

El titanio y su aleación titanio-6 aluminio-4 vanadio son biomateriales que han adquirido popularidad para implantes quirúrgicos. Una ventaja significativa de estos materiales es su inercia química y bioquímica.

La aleación provee también una amplia gama de propiedades, que se indican en la tabla 3.

Estos sistemas metálicos muestran módulos de elasticidad de 5 a 7 veces el del hueso compacto y comparados con otras aleaciones, bajas gravedades específicas.

TABLA 3. Propiedades y análisis químico del titanio y aleaciones.

Elemento	Composición (w/o)	
Ti	bal.(@ 99)	
N,C,H,Fe,O	< 1	
Módulo de elasticidad	96 GN/m ²	(14 * 10 ⁶ psi)
Esfuerzo de tensión	240 - 550 MN/m ²	(35,000 - 80,000 psi)
Elongación	24 - 15 %	
Elemento	Composición (w/o)	
Ti	bal.(@ 90)	
Al	5.5 - 6.5	
V	3.5 - 4.5	
N,C,H,Fe,O	< 1	
Módulo de elasticidad	117 GN/m ²	(17 * 10 ⁶ psi)
Esfuerzo de tensión	860 - 896 MN/m ²	
Elongación	10 %	

El titanio y sus aleaciones se han usado como sustratos porosos para crecimientos biológicos, como sustratos para carbón y varios recubrimientos cerámicos.

Por su rigidez relativamente baja, buenas propiedades mecánicas y su inercia química, la aleación titanio-6 aluminio-4 vanadio ha mostrado un incremento en su uso para prótesis de articulaciones totales y especialmente para caderas completas.

También se han usado algunos otros metales y aleaciones para implantes quirúrgicos. Tales como el circonio, hafnio, tungsteno, tántalo, níquel-titanio, oro, platino, y plata. Sin embargo sus aplicaciones no han sido tan extensas.

1.2 POLIMEROS.

Dentro de los materiales de construcción de dispositivos biomédicos los polímeros son los principales.

La industria de los polímeros sintéticos se ha extendido mucho y los materiales poliméricos cuentan con una amplia gama de propiedades disponibles. Algunos polímeros tienen propiedades mecánicas que asemejan las de los tejidos naturales, haciéndolos apropiados como materiales biomédicos.

Actualmente los biopolímeros están siendo ampliamente usados en medicina y cirugía, incluyendo aplicaciones intracorpóreas, paracorpóreas, y extracorpóreas (dentro, interfaciales, o fuera del cuerpo, respectivamente). Algunas aplicaciones se listan a en la tabla 4.⁽⁸⁾

Los biomateriales poliméricos usados para implantes quirúrgicos proveen gran variedad de propiedades e interacción con los tejidos. Los más comúnmente usados son:^{17,9)}

- Polimetilmetacrilato (PMMA)
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PE-UAPM)
- Polipropileno (PP)
- Politetrafluoroetileno (PTFE, TEFLON)
- Polisulfona (PSO)
- Poliacrilonitrilo (ORLON)
- Poliacetato de vinilo (PVAc)
- Alcohol polivinílico (PVAI)
- Poli(etilen tereftalato) (Dacrón)
- Poli(hexametilendiaminadipato) (Nylon-6,-6)

Obviamente ningún material por sí solo es adecuado para todos los dispositivos biomédicos, ya que los requerimientos específicos varían grandemente. Para cada tipo de biomecanismo el intervalo de requerimientos es tan amplio que es necesario delinearlos específicamente y después encontrar o desarrollar el tipo de material o combinación de éstos que puedan satisfacerlos.

El polimetilmetacrilato (PMMA) es un material para articulaciones totales y encuentra algún uso como sustancia para reemplazo o aumento de hueso. Se ha empleado también en trasplantes de córnea.

Muestra elongaciones relativamente bajas y fuerzas de fatiga comparadas a otros biomateriales no poliméricos. Su módulo de elasticidad es considerablemente más bajo que el del hueso compacto (aproximadamente 6-10 veces menor) y depende en gran parte de la porosidad que conserva dentro de los ambientes in-vivo.

El polietileno a menudo suministrado como un polímero de ultra alto peso molecular, ya sea de forma moldeada o extruida ha encontrado amplias aplicaciones para superficies articuladas para el reemplazo de articulaciones totales, en implantes faciales, suturas y componentes acetabulares.

Este polímero tiene un módulo de elasticidad que es considerablemente menor que el de hueso compacto (< 10 veces) es relativamente inerte a la degradación en interfases estáticas y estable como una interfase articulada con superficies metálicas pulidas. Muestra buena elongación característica ($> 300\%$), sin embargo su baja fuerza de tensión ($< 7 \text{ MN/m}^2$ o 1000 psi) ha limitado sus aplicaciones para algunos dispositivos tales como componentes de tibia no soportados, y en reemplazos totales de rodilla o tobillo.

Algunas aplicaciones del polipropileno fibroso y el poliéster como biomateriales porosos para fijación biológica se han investigado. Estos estudios incluyen, suturas, tendones, ligamentos y superficies para articulaciones totales.

La estructura orientada de las fibras de polipropileno le dan un módulo de elasticidad y fuerza de fatiga relativamente altas comparadas con otros biopolímeros sintéticos, pero también menores que las del hueso compacto. El poliéster se ha investigado para aplicaciones similares y muestra un rango medio en módulo de elasticidad y propiedades de fuerza.

El silicón (dimetilpolisiloxano) se ha aplicado extensamente para la sustitución de articulaciones (especialmente en cirugía de manos, en implantes de dedos) y para aumentos de tejido suave, implantes faciales, testiculares y mamarios; así como para dispositivos vasculares.

Este polímero tiene un módulo de elasticidad bajo, alta elongación y fuerza relativamente baja si se compara con otros biomateriales poliméricos. En contacto con

componentes de tejido suave ha mostrado buena biocompatibilidad.

La polisulfonase ha investigado como biomaterial poroso para fijación biológica. Este material muestra un módulo de elasticidad, propiedades de elongación y fuerza de media escala, que pueden modificarse significativamente dependiendo de las variables de procesamiento.

El politetrafluoroetileno, PTFE, y sus compuestos con carbón y alumina han sido aplicados como sustancias para crecimiento de tejido desde principios de los setentas, sus propiedades incluyen un módulo de elasticidad alto, elongaciones e inercia química excelentes. Ha encontrado aplicaciones para injertos vasculares, parches en tejidos de corazón, ligamentos e implantes faciales.

En general las interacciones de los tejidos con dispositivos de politetrafluoroetileno sólido y poroso han mostrado excelente biocompatibilidad.

Dentro de los biopolímeros se ha encontrado una clase de materiales conocidos como hidrogeles (polímeros hidrofílicos de enlaces altamente entrecruzados y que contienen arriba del 95% en peso de agua), que parecen ser de los más biocompatibles. Ejemplos típicos de hidrogeles son los poli(2-hidroxietilmetacrilatos) y las poli(acrilamidas de enlaces entrecruzados).⁽¹⁰⁾

Desafortunadamente por su naturaleza, estos materiales son estructuralmente frágiles. Sin embargo se han usado con éxito como recubrimiento de otros polímeros.

Además los polímeros deben estar libres de plastificantes, estabilizadores, catalizadores, y otros aditivos que puedan causar reacciones en los tejidos.

1.3 MATERIALES CERAMICOS.

Las cerámicas que encuentran un gran número de aplicaciones en cirugía incluyen óxidos de aluminio, hidroxiapatita, fosfatos tricálcicos, aluminatos de calcio, vidrios (bioglass) y carbón. Estos biomateriales se resumen en la siguiente tabla.

TABLA 5. Biomateriales cerámicos sintéticos.

Oxido de Aluminio	Al_2O_3
Alumina	
Zafiro	
Hidroxiapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Fosfato tricálcico	$Ca_3(PO_4)_2$
Vidrio cal-sosa	(Bioglass)
Aluminatos de calcio	

Las formas estructurales del óxido de aluminio, de alumina policristalina o zafiro monocristalino poseen módulos de elasticidad (20 veces mayores al del hueso compacto), fuerza y dureza altas, pero bajas elongaciones, las cerámicas son materiales quebradizos.

Materiales cerámicos como TiO_2 y Al_2O_3 , usualmente muestran buena biocompatibilidad, aunque la mayoría se usan dentro de una cápsula fibrosa.^(11,4)

Los tipos densos de hidroxiapatita y fosfato tricálcico son relativamente inertes a la biodegradación mientras que los fosfatos tricálcicos porosos o estructuralmente modificados y los aluminatos de calcio pueden ser completamente biodegradables.

Generalmente los fosfatos de calcio son quebradizos, tienen baja resistencia al impacto, y fuerzas de tensión relativamente bajas. Por lo tanto como materiales en bloque tienen limitaciones en reemplazos de tejido duro. Sin embargo, como material interposicional, de aumento y de implantes císticos, donde las cargas mecánicas no son excesivas, sus usos potenciales como implantes de huesos son prácticamente ilimitados.

Los fosfatos porosos se han investigado como sustitutos óseos, con esperanza de que puedan servir como plataformas para reparar los huesos y después sean absorbidos.

En odontología se han empleado cerámicas de fosfato de calcio para reparar defectos periodontales, raíces, y aumentar crestas alveolares reducidas.

En la práctica quirúrgica utilizan bloques de hidroxiapatita porosa en cirugías de nariz y garganta. La forma densa de hidroxiapatita se ha usado para reemplazar los huesecillos del oído.⁽¹¹⁾

El principal interés en cerámicas para fijación biológica, no se ha ampliado a extensas pruebas clínicas, en parte por sus moderadas fuerzas de fatiga encontradas in-vivo.

Se han empleado formas selectas de estas cerámicas tales como el bioglass como capas superficiales en aleaciones y otras cerámicas como la alumina. Dichas superficies reactivas han sido diseñadas para establecer unión con las superficies de hueso. En cirugía ortopédica este tipo de compuestos no se han usado mucho. El

Bioglass es una cerámica que constituida por SiO_2 , Na_2O , CaO , P_2O_5 y algunas veces CaF_2 o B_2O_3 en varias proporciones.

El grafito, el carbón vítreo y los compuestos de carbón-silicio se han utilizado para varios tipos de dispositivos para implantes quirúrgicos. Las aplicaciones más amplias han sido las de compuestos carbón-silicio para válvulas de corazón.

En general los biomateriales de carbón poseen un módulo de elasticidad similar al del hueso compacto, y pueden tener fuerza y resistencia altas, pero son sustancias quebradizas. Se han experimentado fracturas mecánicas en este material al aplicar cargas axiales muy elevadas. Las características de biocompatibilidad de dichos materiales han sido excelentes, a menudo proporcionan un estándar para las comparaciones relativas con otras sustancias nuevas a prueba.⁽⁷⁾

En la siguiente tabla se muestran de forma resumida algunos usos de las cerámicas.

TABLA 6. APLICACIONES DE LAS BIOCERAMICAS.

Hidroxiapatita	Recubrimiento de implantes Injerto de hueso Cirugía oral Cirugía de nariz y garganta Implantes de oído
Bioglass	Implantes otológicos Dispositivos de fijación biológica
Carbón/Grafito	Válvulas de corazón Ligamentos Implantes quirúrgicos
Fosfatos de calcio	Implantes císticos Injertos óseos Cirugía oral

1.4 MATERIALES NATURALES Y COMPOSITOS.

Dentro de los biomateriales naturales se encuentran: válvulas de corazón, colágeno, e hialuronato de sodio. En la siguiente tabla se indican algunas aplicaciones de dichos materiales.⁽¹²⁾

TABLA 7. BIOMATERIALES NATURALES Y SUS APLICACIONES.

BIOMATERIAL	APLICACIONES
Colágeno	Reemplazo/aumento de tejido suave. Protectores de córneas
Tejido preservado	Válvulas de corazón Injertos vasculares Ligamentos y tendones
Acido hialurónico	Lubricante oftálmico protectorio Reemplazo de fluido sinovial

Por otra parte los materiales compuestos o composites se diseñan para combinar las propiedades deseables de cada componente con la esperanza de que se aproximen a las propiedades de un buen biomaterial; y puede decirse que los dispositivos hechos de estos materiales están empezando a ser implantados y estudiados clínicamente.⁽⁴⁾

De la comparación entre las propiedades de los distintos biomateriales se puede concluir que las cerámicas son las más duras (de mayor módulo de elasticidad) mientras que los polímeros y tejidos suaves muestran los valores más bajos. Los metales son los más fuertes mientras que los polímeros son los más dúctiles. Este amplio rango de propiedades de los biomateriales proporciona oportunidad para amplias consideraciones en el diseño de prótesis, como se evidencia por el número que se encuentra disponible comercialmente.

En general la historia de las aplicaciones de biomateriales y sus biocompatibilidades químicas y mecánicas ha sido muy buena. Los nuevos biomateriales necesitarán demostrar esencialmente propiedades características similares o aún mejores comparadas con las ya disponibles, si se propusieran futuras aplicaciones para implantes quirúrgicos.

CAPITULO II.

HIDROXIAPATITA. ESTRUCTURA, PROPIEDADES Y APLICACIONES.

Los biomateriales de fosfato de calcio se conocen como los más compatibles para el reemplazo de tejido duro. El mayor interés en estos materiales viene del hecho de que desde el punto de vista químico, son muy cercanos a la parte mineral de los tejidos calcificados (huesos y dientes). La estructura de esta parte mineral siempre se representa como una hidroxiapatita idealizada.⁽¹³⁾

Existe una verdadera analogía entre la composición química de los biomateriales de fosfato de calcio y los tejidos óseos que seguramente está en cercana conexión con su bien conocida biocompatibilidad. Más aún, dicha analogía induce otra propiedad que incrementa su superioridad respecto a otras biocerámicas, también son bioactivas:

- a pesar de su disolución nunca causan reacciones no favorables con el tejido circundante,
- el biomaterial permanece en el sitio de implantación y está dispuesto para unirse al tejido óseo.

La biocompatibilidad, bioactividad y osteogenicidad (capacidad de inducir la formación de tejido óseo) explican el gran interés actual en estos materiales.

Varias aplicaciones vigentes y algunas que pueden preverse son:

- Reparación de pérdidas periodontales.
- Substitución de raíces dentales.
- Cirugía de oído.
- Cirugía de espina dorsal.
- Cirugía maxilofacial.

Además de estos usos el relleno de defectos periodontales con cerámica en polvo de hidroxiapatita está muy desarrollado. Los recubrimientos de hidroxiapatita en implantes metálicos adicionan su bioactividad a las propiedades mecánicas del metal.

Las propiedades mecánicas de las cerámicas de fosfatos de calcio son actualmente los factores limitantes en su utilización, pues son extremadamente quebradizos y su resistencia a la fatiga es baja, por lo que su uso en funciones de soporte de carga sólo es posible como componente de materiales compuestos.

Existen seis principales fosfatos de calcio de interés biológico, sin embargo solo dos de ellos son realmente usados, estos son:

- Hidroxiapatita, (HA).
- β -Fosfato tricalcico, (β -TCP).

2.1 HIDROXIAPATITA (HA).

El nombre "apatitas" se da a una familia de sólidos caracterizados por la fórmula general $M^{2+}_{10}(XO_4)_6Z_2$. Los iones M^{2+} son cationes de doble carga como Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} . Los iones XO_4^{3-} son aniones tales como AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{3-} , MnO_4^{3-} ; mientras que los aniones monovalentes Z pueden ser F^- , OH^- , Br^- y C_2^{14} .

Las apatitas son frecuentemente no estequiométricas y la presente estructura no siempre se realiza. Pueden ocurrir estructuras más complejas. En vez de aniones monovalentes, aniones bivalentes como O^{2-} , O_2^{2-} y CO_3^{2-} pueden ocupar las posiciones Z.

Entre las apatitas la hidroxiapatita (HA), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, es una substancia científicamente importante con aplicaciones tecnológicas considerables. Dicho compuesto se usa ampliamente en la separación cromatográfica de proteínas. Un mayor interés de esta apatita surge del hecho de que cristales de hidroxiapatita son constituyentes orgánicos de tejidos óseos y dentales, y que las hidroxiapatitas

sintéticas son biomateriales interesantes debido a sus propiedades de biocompatibilidad.

2.1.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA HA.

La hidroxiapatita cristaliza en el sistema hexagonal (excepcionalmente en el monoclinico). En las figuras 2.1 y 2.2 se muestra la estructura de esta apatita. Esta es hexagonal, con un grupo espacial $P6_3/m$ y con dimensiones de celda $a = b = 9.42 \text{ \AA}$ y $c = 6.88 \text{ \AA}$.⁽¹⁴⁾

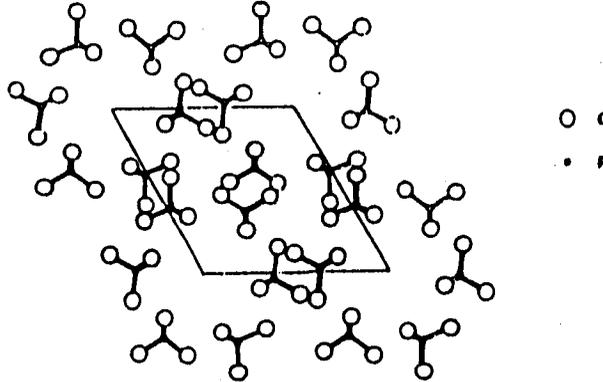


FIGURA 2.1. Proyección de los grupos PO_4^{3-} de HA en el plano (001).

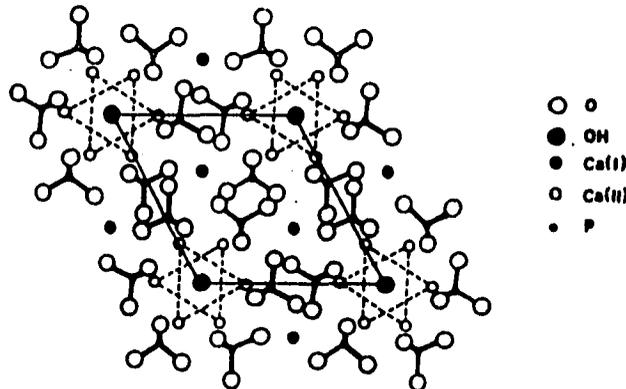


FIGURA 2.2. Proyección de los iones constituyentes de HA en el plano (001).

La hidroxiapatita consiste de una estructura de PO_4^{3-} tetraédricos, dos átomos de oxígeno están en un plano horizontal; los otros dos en un eje paralelo al eje c . En una celda unidad los tetraedros de PO_4^{3-} se dividen en dos capas, respectivamente, a una altura de $z = 1/4$ y $3/4$ en la dirección del eje c . Estos tetraedros se distribuyen de tal manera que existen dos tipos de canales, perpendiculares al plano basal, ab , en la dirección del eje c .

1. El primer canal coincide con un eje ternario y está ocupado por iones calcio, llamados iones Ca(I) . En cada celda unidad se encuentran dos canales, cada uno de ellos ocupados por dos iones Ca , estos iones se sitúan a una altura de $z = 0$ y $1/2$ a lo largo del eje c .

2. El segundo canal tiene un eje de simetría helicoidal séxtuple. Las paredes de este canal consisten de átomos de oxígeno y otros iones calcio, también llamados iones Ca(II) que se localizan a alturas $z = 1/4$ y $3/4$ y forman dos triángulos equiláteros rotados 60 grados en el plano perpendicular al eje c . La localización de los iones Ca(I) y Ca(II) se muestra en la figura 2.2. Este segundo tipo de canal juega un papel muy importante en el comportamiento físico químico de las apatitas.

Se conocen varios iones que se acomodan en estos canales incluyendo F^- , OH^- , O^{2-} , CO_3 , y varias combinaciones de los mismos. Es a través de estos canales que se origina la distinción entre las formas hexagonal y monoclinica. La principal diferencia entre estas dos estructuras de la hidroxiapatita es el ordenamiento de los iones OH^- ; tales estructuras pueden observarse en la figura 2.3.

En la forma hexagonal los iones OH^- están en desorden alrededor del plano especular, y cada posición OH^- está ocupada solo en un 50%. Así en alguna región local particular dichos iones tienen que estar similarmente orientados, de otra manera se requeriría que los iones H^+ estuvieran imposiblemente cercanos.

La hidroxiapatita consiste de una estructura de PO_4^{3-} tetraédricos, dos átomos de oxígeno están en un plano horizontal; los otros dos en un eje paralelo al eje c . En una celda unidad los tetraedros de PO_4^{3-} se dividen en dos capas, respectivamente, a una altura de $z = 1/4$ y $3/4$ en la dirección del eje c . Estos tetraedros se distribuyen de tal manera que existen dos tipos de canales, perpendiculares al plano basal, ab , en la dirección del eje c .

1. El primer canal coincide con un eje ternario y está ocupado por iones calcio, llamados iones Ca(I) . En cada celda unidad se encuentran dos canales, cada uno de ellos ocupados por dos iones Ca , estos iones se sitúan a una altura de $z = 0$ y $1/2$ a lo largo del eje c .

2. El segundo canal tiene un eje de simetría helicoidal séxtuple. Las paredes de este canal consisten de átomos de oxígeno y otros iones calcio, también llamados iones Ca(II) que se localizan a alturas $z = 1/4$ y $3/4$ y forman dos triángulos equiláteros rotados 60 grados en el plano perpendicular al eje c . La localización de los iones Ca(I) y Ca(II) se muestra en la figura 2.2. Este segundo tipo de canal juega un papel muy importante en el comportamiento físico químico de las apatitas.

Se conocen varios iones que se acomodan en estos canales incluyendo F^- , OH^- , O^{2-} , CO_3 , y varias combinaciones de los mismos. Es a través de estos canales que se origina la distinción entre las formas hexagonal y monoclinica. La principal diferencia entre estas dos estructuras de la hidroxiapatita es el ordenamiento de los iones OH^- ; tales estructuras pueden observarse en la figura 2.3.

En la forma hexagonal los iones OH^- están en desorden alrededor del plano especular, y cada posición OH^- está ocupada solo en un 50%. Así en alguna región local particular dichos iones tienen que estar similarmente orientados, de otra manera se requeriría que los iones H^+ estuvieran imposiblemente cercanos.

La hidroxiapatita monoclnica tiene un arreglo ordenado de columnas de iones hidroxilo y el eje c se duplica.

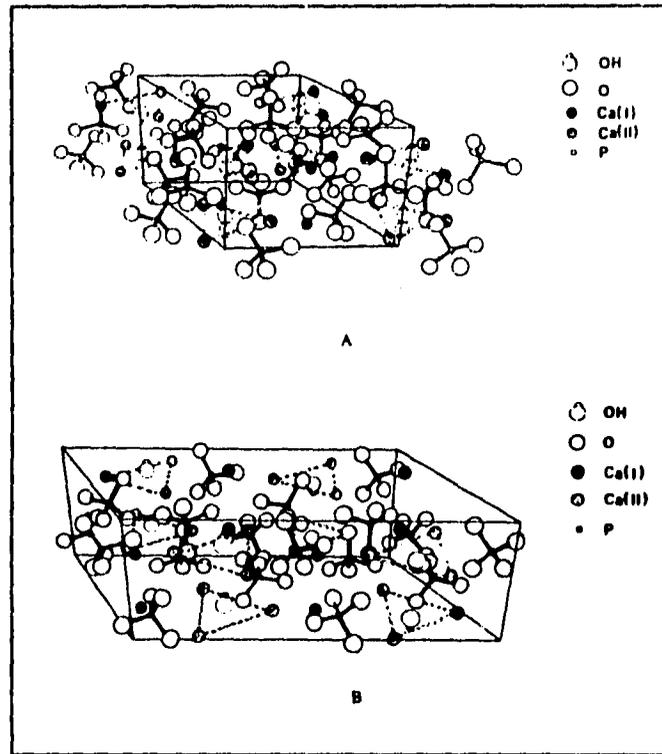


FIGURA 2.3. Estructura de HA. A) Hexagonal B) Monoclnica.

Basados en la descripción anterior es posible la localización de los iones sustituyentes. Las sustituciones catiónicas o vacancias ocupan las posiciones del Ca. Los aniones monovalentes y algunos bivalentes se sustituyen en el eje séxtuple de simetría y dependiendo de su diámetro atómico toman lugar en el centro de los triángulos de Ca(I) (como F⁻ y OH⁻) o en el centro de los triángulos de oxígeno (iones más grandes como Cl⁻ o Br⁻).

Las posibilidades de sustitución iónica en la red cristalina se esquematizan en la tabla 8. De acuerdo a los iones que se sustituyan se obtendrán distintos tipos de compuestos apatíticos o fosfatos tricálcicos.

TABLA 8. IONES SUSTITUYENTES.

Ca_{10}		$(\text{PO}_4)_6$		$(\text{OH})_2$		
Sr^{2+}	Na^+	AsO_4^{3-}	SO_4^{2-}	F^-	CO_3^{2-}	
Pb^{2+}	Ln^{3+}	VO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	Cl^-	S^{2-}	O^{2-}
Cd^{2+}		SiO_4^{4-}	CO_3^{2-}	Br^-	O^{2-}	H_2O
Mn^{2+}			CO_3F^{3-}	I^-		
Mg^{2+}						

2.1.2 COMPORTAMIENTO TERMICO.

La manufactura de fosfatos de calcio para aplicaciones biomédicas, puede incluir tratamientos térmicos. Como tal, el conocimiento acerca del comportamiento térmico es importante. A altas temperaturas, la estructura de la hidroxiapatita puede modificarse dependiendo de su estequiometría, la temperatura, la atmósfera combustible y el método de síntesis. El radio atómico es el factor más importante de la evolución térmica de los fosfatos de calcio. El comportamiento térmico de la hidroxiapatita puede resumirse en la Tabla 9, donde Ca/P representa la relación estequiométrica entre calcio y fósforo.⁽¹³⁾

TABLA 9. COMPORTAMIENTO TERMICO DE HA.

MATERIAL INICIAL	RESULTADO
<p>T = 850 °C: Ca/P = 3/2</p> <p>1.5 < Ca/P < 10/6</p> <p>Ca/P = 10/6</p> <p>Ca/P > 10/6</p>	<p>β-TCP $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$</p> <p>Mezcla de β-TCP y HA</p> <p>HA estequiométrica</p> <p>HA + CaO</p>
<p>T > 850 °C: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$</p>	<p>$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}(\text{O})_x + \text{H}_2\text{O}$</p>
<p>T > 1050 °C: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$</p>	<p>$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_6$ (α o β-TCP)</p>

2.1.3 SOLUBILIDAD.

De los diferentes fosfatos de calcio que existen la hidroxiapatita es la fase más estable, excepto en solución suficientemente ácida ($\text{pH} < 4$ y 37°C).

La solubilidad depende de los defectos cristalinos como impurezas o vacancias, y de la sustitución en la red cristalina. Por ejemplo, en las apatitas una pequeña cantidad de iones fluoruro, F^- , sustituidos por hidroxilos, OH^- , aumentan grandemente la solubilidad; esto explica por qué la fluorinación del esmalte dental refuerza la resistencia a las caries.⁽¹³⁾

CAPITULO III.

EL METODO SOL-GEL.

El proceso sol-gel no es nuevo, sin embargo algunos éxitos comerciales recientes han reavivado el interés en él. Las estructuras, microestructuras y composiciones únicas que pueden obtenerse por este método abren muchas posibilidades de aplicación. Estos logros comerciales son extensos y sin duda de gran importancia en el área de películas finas o capas. Estas se han desarrollado para aplicaciones ópticas, mecánicas y eléctricas.

Una segunda área donde ha tenido éxito este proceso es en la de las fibras. Las fibras ya sea hiladas o estiradas pueden ser continuas o tejidas. Las aplicaciones realizadas y proyectadas son como aislantes térmicos y como refuerzos de composites refractarios.⁽¹⁵⁾

El tercer campo comprende aplicaciones especiales como premoldeo, microesferas y electrónicos.

En el campo de los materiales cerámicos proporciona una forma de preparación de polvos homogéneos, vidrios multicomponentes y cerámicas fibrosas, ladrillos y ventanas a bajas temperaturas y con considerables ahorros de energía además de productos bastante homogéneos.⁽¹⁶⁾

Se han preparado microesferas de ciertos tipos de catalizadores para reactores nucleares, obteniéndose como resultado una gran homogeneidad en tamaño y forma.

Los coloides pueden usarse para generar polímeros, vidrios o partículas de los cuales pueden hacerse materiales cerámicos.

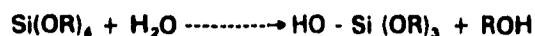
Se ha demostrado en algunas investigaciones que existe un grupo de vidrios y vidrios cerámicos de composición específica que pueden unirse al tejido óseo. Al parecer dicha unión ocurre por la formación de una capa apatítica, sobre la superficie de los mismos, dentro del cuerpo.⁽¹⁷⁾

En el proceso *sol-gel* el precursor para la preparación de un coloide consiste de un metal o elemento metaloide rodeado por varios ligandos. El mecanismo del proceso se analiza a continuación.⁽¹⁸⁾

3.1 METODO DE LOS ALCOXIDOS.

Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de compuestos metalorgánicos y conforman la clase de precursores más ampliamente usados en las investigaciones sol-gel. Su fórmula general es $M(OR)_x$ donde M es el metal o metaloide, OR el grupo alcoxi, y x el grado de valencia del metal. De este tipo de compuestos el tetraóxido de silicio (tetraetoxisilano, o tetraorto silicato, TEOS), $Si(OC_2H_5)_4$ ha sido el más minuciosamente estudiado.

Estos alcóxidos son precursores populares porque reaccionan fácilmente con agua, siendo excepciones los alcóxidos de silicio y fósforo. Dicha reacción se conoce como hidrólisis, porque un ion hidroxilo, OH^- , se une al átomo metálico de acuerdo con la siguiente ecuación que se ilustra para un alcóxido de silicio.



La variación de las velocidades de reacción especialmente en la hidrólisis puede dar lugar a un producto final no homogéneo, como sucede con los vidrios de silicato y materiales que contienen silicio en general.

Una manera de evitar este problema es acelerar la hidrólisis de los alcóxidos; en el caso de los alcóxidos de silicio se requiere de un catalizador ácido o básico para

hacerlo y aún así la reacción ocurre lentamente.

El método de hidrólisis puede variarse y muchas veces depende del uso final del producto. En general el método más simple de preparación de sistemas multicomponentes involucra preparar una solución de todos los componentes como precursores alcóxidos, en un solvente orgánico adecuado y luego hacer reaccionar la solución con agua.¹¹⁶⁾

De acuerdo con la cantidad de agua y catalizador presentes, la hidrólisis puede concluirse, reemplazándose los grupos OR' por grupos OH',



o detenerse mientras el metal está solo parcialmente hidrolizado, $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$.

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación de la siguiente forma



o bien,



Por definición durante la condensación se libera una pequeña molécula, como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar para construir moléculas más grandes cada vez, con enlaces metal-oxígeno-metal, por el proceso de polimerización.

Mientras mayor número de alcóxidos se hallen en la mezcla original, la polimerización puede llegar a ser más compleja. Los productos pueden contener uno o más átomos metálicos en la misma molécula dependiendo de las velocidades relativas de las reacciones de hidrólisis y de condensación de los alcóxidos metálicos presentes.

Un polímero es una macromolécula formada por cadenas de cientos o miles de unidades llamadas monómeros, las cuales son capaces de formar al menos dos enlaces.

Si un monómero puede hacer más de dos enlaces, entonces no hay límite en el tamaño de la molécula que pueda formar. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas de manera que se extiende por toda la solución, la sustancia se dice que es un *gel*. De tal forma que un gel es una sustancia que contiene una estructura sólida continua rodeando una fase líquida continua, ambas de dimensiones coloidales (1-1000 nm). Continuidad significa que se puede viajar a través de la fase sólida de un lado de la muestra a otro, sin tener que entrar al líquido, y a análogamente se puede hacer el mismo viaje completamente dentro de la fase líquida.

También pueden formarse geles de soles particulados cuando las fuerzas atractivas de dispersión causan que éstos se peguen de tal manera que formen una red.

La gelación puede ocurrir después de que el sol se vacía en un molde, caso en el cual, es posible hacer objetos de una forma deseada.

Al proceso de cambiar la estructura y propiedades luego de la gelación se le denomina envejecimiento y puede involucrar condensación posterior, disolución de la fase sólida o líquida y tratamientos térmicos.⁽¹⁹⁾

3.2 METODO SAL-ALCOXIDO

Para algunos metales es inconveniente usar alcóxidos porque presentan problemas en su preparación y por lo tanto no son disponibles. Este es el caso particular de los elementos del grupo I y grupo II cuyos alcóxidos son sólidos, no volátiles, y en muchos casos de baja solubilidad; consecuentemente a veces es difícil obtenerlos puros.

Las sales metálicas proveen la alternativa viable de que son fácilmente convertidas a óxidos por descomposición oxidativa o térmica y son preferentemente solubles en solventes orgánicos; además pueden obtenerse como reactivos analíticos de alta pureza. Las más usadas son sales de ácidos orgánicos como acetatos, formatos, citratos, etc.

El método normal de preparación sol-gel usando sales es primero formar una solución de todos los componentes que se agregarán como alcóxidos y después añadir una o más sales como solución en alcohol, o si no es posible, en agua que se usará posteriormente para promover la hidrólisis. Todos los componentes presentes se dispersan uniformemente y la gelación subsecuente los mantendrá en una red.

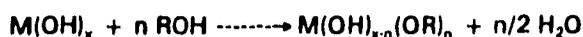
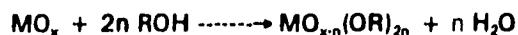
Las preparaciones sol-gel que involucran sales son usualmente más complejas que aquellas solo con alcóxidos, porque la hidrólisis de estos últimos se realiza más fácilmente que la degradación oxidativa o la térmica.

3.3 OTROS METODOS.

Como una alternativa a los alcóxidos hay otros materiales que pueden usarse para ciertos elementos específicos. Algunos óxidos e hidróxidos metálicos son solubles en alcoholes por su reacción para formar alcóxidos parciales, estas soluciones

pueden usarse en preparaciones sol-gel de la misma manera que los alcóxidos.

Las reacciones con alcoholes son reversibles y la solubilidad puede incrementarse algunas veces si se elimina el agua.



Finalmente el alcóxido completamente sustituido se forma al quitar toda el agua.

Algunos ejemplos de compuestos que pueden usarse en esta manera son óxidos e hidróxidos metálicos de todo el grupo 1, ácido y óxido bórico, ácido y óxido fosfórico, monóxido de plomo y pentóxido de vanadio.¹¹⁶⁾

3.4 PROPIEDADES DE LOS VIDRIOS SOL-GEL.

Las primeras preparaciones de este tipo se realizaron con el único objetivo de obtener productos homogéneos y los resultados fueron muy positivos.

Asumiendo que una solución típica sol-gel antes de la conversión contiene todos los componentes mezclados en un nivel molecular o cercano a él, y que éste puede mantenerse durante la conversión subsecuente, puede explicarse la homogeneidad del producto final.

La pureza de las composiciones sol-gel depende obviamente de la pureza de las materias primas y del grado de cuidados tomados en la conversión a óxido. Los alcóxidos son reactivos particularmente buenos para obtener productos de alta pureza porque muchos de ellos son volátiles y por ello fácilmente purificados por destilación.

No existen diferencias básicas entre las propiedades físicas de los productos sol-gel y los mismos productos preparados convencionalmente. Aunque se ha observado que se presentan ligeras diferencias en propiedades tales como la viscosidad, la temperatura líquida, comportamiento cristalino y separación de fases, que se atribuyen al alto contenido de hidroxilo, debido a su preparación, y marcadas diferencias en factores estructurales.

Un factor adicional y de gran importancia es el ahorro en el consumo energético que se logra mediante este método de preparación, ya que puede llevarse a cabo a bajas temperaturas y sin requerimientos de agitación.

Sin embargo, a pesar de todo, el método aún resulta costoso por las materias primas que involucra y además requiere de un tiempo de procesamiento bastante considerable.⁽¹⁶⁾

CAPITULO IV.
TECNICAS DE CARACTERIZACION.

4.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA.

Con el rápido crecimiento tecnológico se ha requerido observar, analizar y explicar los fenómenos que ocurren a escala micrométrica o submicrométrica

El microscopio electrónico es una herramienta muy útil en la caracterización de materiales, pues ofrece la oportunidad de observar diversas características de éstos, mediante la amplificación de su imagen.

En la microscopía electrónica se usa un haz electrónico para la iluminación y campos magnéticos y eléctricos para el enfoque. Los electrones que entran en dichos campos experimentan cambios de dirección; la desviación es un proceso continuo y rápido. En el caso de microscopía electrónica de transmisión la imagen final se observa en una pantalla recubierta con un material que emite luz bajo el impacto electrónico. Mientras que en la microscopía electrónica de barrido la observación se realiza en una pantalla similar a la de TV.

Existen varios tipos de diseño para un microscopio electrónico, que dependen de la información que se quiera extraer de la muestra observada.

A continuación se describe el principio del funcionamiento de este aparato y los fenómenos de interacción que se dan entre la materia y los electrones para la formación de la imagen en cada caso.

4.1.1. PRINCIPIO Y ESTRUCTURA DEL MICROSCOPIO ELECTRONICO.

Esencialmente un microscopio electrónico consiste de tres partes separadas pero interactuantes.

La primera de ellas consta de un sistema de bombas de vacío que extraen el aire de la columna del microscopio. Es necesario un buen vacío para permitir que los electrones viajen sin dificultad a través de la columna y minimizar la contaminación de la muestra resultante de las interacciones entre el haz electrónico y las moléculas de gas residual.

La segunda parte es el suministro de energía. Las lentes en un microscopio electrónico son electromagnéticas; consisten de una bobina de alambre, a través de la cual fluye la corriente, produciendo un campo magnético. De tal forma, funciones como brillo, foco y amplificación se controlan alterando los niveles de corriente eléctrica en las lentes.⁽¹⁰⁾

Además de controlar estas funciones el suministrador energético proporciona el alto voltaje necesario para acelerar los electrones hacia la muestra. El voltaje determina la longitud de onda de los electrones en el haz y debe mantenerse constante.

La tercera parte del microscopio es la columna misma. En la parte superior a ésta se encuentra una cámara en la que se resguarda la fuente de electrones. (cañón electrónico). Los electrones se obtienen por emisión termoiónica, ya que poseen velocidades muy semejantes y por lo tanto existe mayor homogeneidad en la distribución de velocidades del haz formado con ellos.

El principio del cañón electrónico es el de una lente electrostática. Un filamento de tungsteno sirve como uno de los electrodos de la lente, mientras el otro (al que se llama selector) es un capuchón metálico con una abertura central y elevado a un potencial 10^2 o 10^3 veces más negativo que el filamento, del que se extrae una corriente de electrones debido a esta diferencia de voltaje, produciéndose además un efecto de enfoque como se muestra en la figura 4.1.⁽¹⁹⁾

Ya propiamente en la columna se encuentran las lentes electromagnéticas colocadas una sobre otra a lo largo de ella. Cada lente está formada de una bobina de alambre rodeada por una coraza de hierro con una pieza polar para concentrar el campo magnético. En la práctica estas lentes se enfrían circulando agua en una chaqueta externa que las rodea.

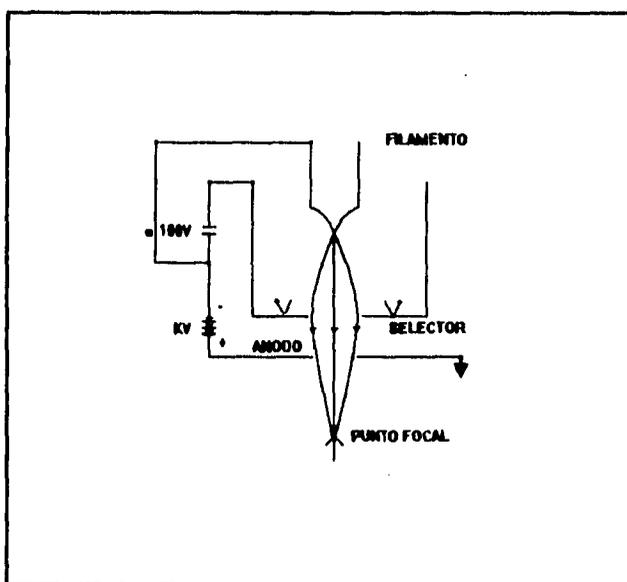


FIGURA 4.1. CAÑÓN ELECTRONICO.

Conforme los electrones pasan a través de las lentes electromagnéticas, no encuentran inhomogeneidades físicas correspondientes a interfases distintas como aire-vidrio. Estos viajan por el vacío y encuentran, sin embargo, campos magnéticos provenientes de las lentes mismos y son influenciados por ellos.

En la figura 4.2 se esquematiza una lente electromagnética.^[19]

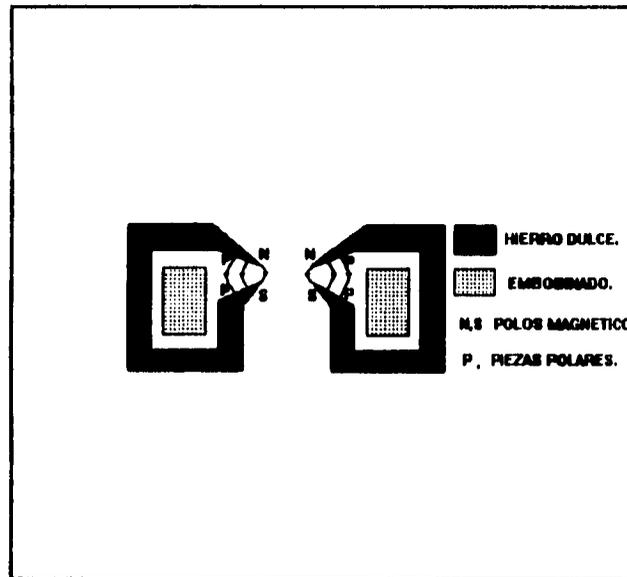


Figura 4.2. LENTE ELECTROMAGNETICA.

Las trayectorias de los electrones en campos electromagnéticos son idénticas a los caminos ópticos asociados a la luz, donde los medios refractarios son lentes de vidrio.

Como resultado del uso de campos electromagnéticos para refractar el rayo electrónico se tienen varias características de diseño importantes. Como que la

longitud focal del lente se relaciona con la fuerza de los campos y por lo tanto con la magnitud de la corriente que fluye en la bobina. Esto significa que funciones tales como enfoque y amplificación se controlan simplemente alterando las corrientes eléctricas; sin requerir de movimientos físicos o intercambio de objetivos como en microscopía óptica.

Para la mayoría de los microscopios electrónicos el sistema de formación del haz electrónico consta del cañón electrónico y una o dos (más comunmente) lentes condensadoras, como se ilustra en la figura 4.3, donde los diafragmas impiden el exceso de electrones en la columna y determinan el cono de electrones que formará el haz definitivo respectivamente.

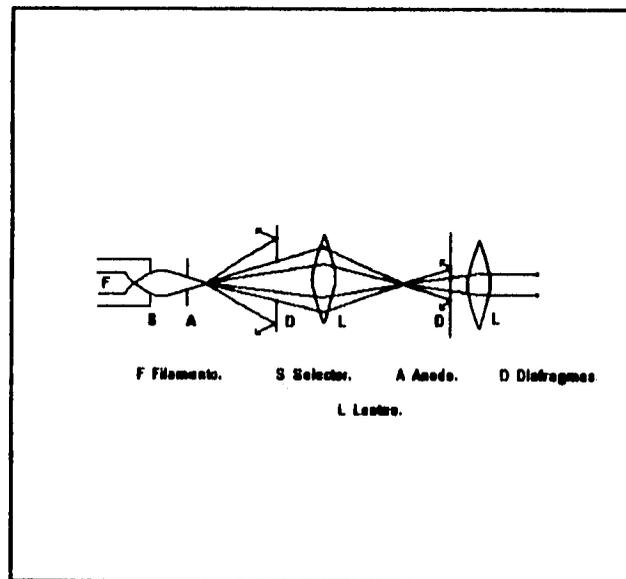


Figura 4.3. Sistema de iluminación.

Lo que varía y determina el tipo de microscopio es el sistema de formación de imagen.

4.1.2 SISTEMA DE FORMACION DE IMAGEN.

Al incidir un haz electrónico sobre un material pueden ocurrir varios procesos, los cuales nos proporcionan información distinta acerca del material analizado. Las señales obtenidas deben detectarse y amplificarse mediante dispositivos adecuados.

Para conocer los fenómenos y saber qué tipo de información nos proporcionan, serán descritos brevemente.

De tal forma podemos tener:

a) **Electrones retrodispersados.** Son los que se desvían del haz hacia atrás debido a dispersión elástica por los átomos de la red; su energía, por consiguiente, es muy cercana a la del haz incidente. Al llevarse a cabo muy cerca de la superficie de incidencia, el número de electrones dispersados a un ángulo dado dependerá de la posición del área donde incide el haz, de tal forma que si barremos distintas zonas de la muestra tendremos variaciones en la intensidad de electrones retrodispersados a un ángulo dado y como resultado obtenemos una fotografía de la topografía superficial de la muestra. La intensidad del haz retrodispersado está determinada principalmente por la probabilidad de que un electrón sea absorbido, por lo que se puede esperar que la intensidad del haz retrodispersado aumente al elevarse el número atómico de los elementos que constituyen el sólido. También la orientación cristalina influye en la probabilidad de retrodispersión.

b) **Electrones secundarios.** Se emiten como resultado de excitación atómica por el haz primero en la muestra. Poseen un espectro de energías bajo (50eV) en comparación con el haz inicial.

Existen también otros electrones de baja energía originados por colisiones inelásticas, pero no existe manera de distinguirlos por lo que a todos los electrones de baja energía son clasificados como secundarios.

La emisión de este tipo de electrones depende tanto de la densidad como de la topografía del sólido. Por tanto es posible formar con ellos imágenes similares a las de electrones retrodispersados.

c) **Electrones absorbidos.** Son los que pierden tanta energía que no les es posible salir del sólido. Se detectan mediante electrodos en la muestra que conducen a tierra cualquier exceso de carga. Al barrer la superficie de una muestra cualquier incremento local en el número de electrones dispersados o emitidos causa un decremento correspondiente en la corriente de absorbidos, por lo que la detección de estos electrones produce un contraste complementario al obtenido por los anteriores.

d) **Rayos X y electrones Auger.** Debido a las transiciones de electrones excitados por el haz incidente se emiten rayos X característicos a partir de los cuales y mediante instrumentos adecuados puede construirse un perfil de intensidades y conocer tanto los elementos de la muestra como su concentración y/o estequiometría.

Alternativamente el átomo excitado podría regresar a un estado de menor energía emitiendo uno de sus electrones en vez de rayos X característicos, estos son conocidos como electrones Auger y se caracterizan por tener valores discretos bien definidos de energía y por lo tanto se usan para análisis químico.

e) **Electrones transmitidos y difractados.** Son aquellos que logran atravesar la muestra y llevan información sobre la estructura interna de la misma.

La intensidad del haz transmitido aumenta cuando se incrementa la energía del haz incidente y disminuye al aumentar el grosor de la muestra observada.

A partir de los fenómenos descritos anteriormente existen varias maneras posibles de formar una imagen.

De acuerdo al sistema de formación de imagen se tienen dos tipos básicos de microscopio electrónico. Estos son "Microscopio electrónico de transmisión, TEM; y Microscopio electrónico de barrido, SEM. (Las siglas se conocen internacionalmente y provienen de "Transmission Electron Microscope" y "Scanning Electron Microscope").

A) Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

En un TEM, los electrones que salen del disparador electrónico se dirigen hacia los lentes condensadores donde se concentran y conducen a un punto focal por arriba del plano de la muestra.

Al salir de las lentes condensadoras el haz electrónico se hace incidir sobre la muestra, de manera que se den los procesos de interacción.

La cámara de la muestra se localiza a la mitad de la columna y se introduce a través de un seguro de aire que previene la pérdida de vacío en la misma.

En el TEM la formación de imagen se realiza a partir de los electrones transmitidos y difractados. El microscopio puede operarse de modo que se produzca un patrón de difracción o una imagen de área, iluminada por los electrones. Es en la lente objetiva donde se llevan a cabo los fenómenos esenciales que permiten realizar estas funciones.

Al haz transmitido y los haces difractados por la muestra se reunirán en distintos puntos sobre el plano focal, por detrás de la lente, formándose un patrón de difracción. Después se reunirán todos los haces provenientes de un punto creándose

una imagen real. Para el modo de imagen de área.

Después de la lente objetiva puede ponerse un diafragma en el plano focal del objetivo para que sólo se permita pasar uno de los haces enfocados allí. Si el haz transmitido es el que se deja pasar para la formación de imagen se llama microscopía de campo claro; en tanto que si es un haz difractado se denomina microscopía de campo oscuro.

La imagen real formada (primera imagen intermedia) se amplifica mediante otras dos lentes que son la intermedia y proyectora respectivamente.

Finalmente los electrones que salen de la lente proyectora golpean una pantalla recubierta con material fluorescente, de manera que si existen diferencias en el número de electrones que llegan a cada punto, se registran diferencias correspondientes de la luz emitida por la pantalla.

La imagen se observa a través de una ventana de inspección; variaciones en la amplificación, brillo y enfoque, se llevan a cabo cambiando la corriente de las lentes. En la mayoría de estos aparatos pueden obtenerse amplificaciones dentro de un rango de $\times 1,000$ a $\times 1,000,000$.⁽¹⁸⁾

En el modo de patrón de difracción se enfoca la lente intermedia en el plano focal del objetivo se quita la abertura del objetivo, para obtener una imagen del patrón formado allí. El área del que se obtiene tal patrón es la misma que se observe en el modo de imagen.

El arreglo de las partes en un TEM se ilustra en la figura 4.4.

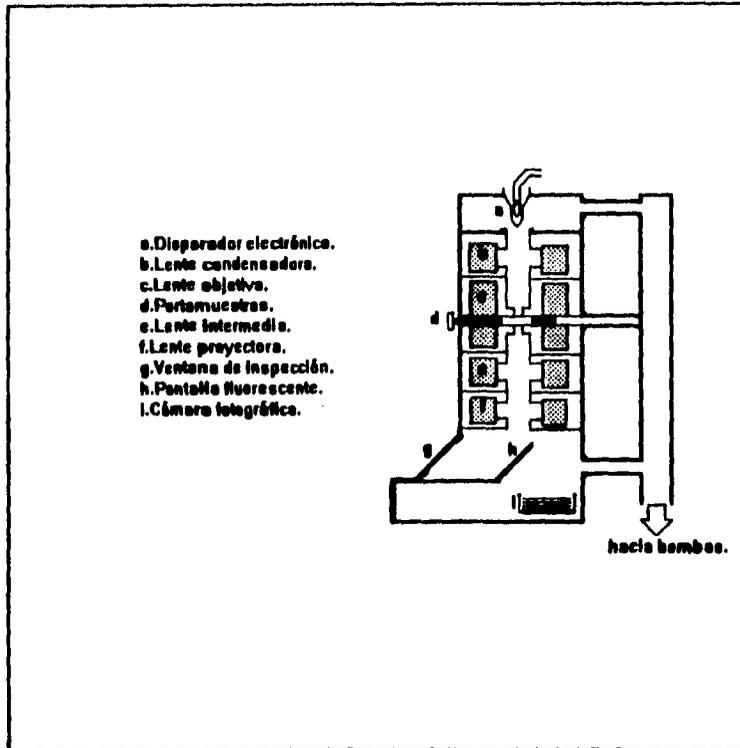


Figura 4.4 Esquema del Microscopio Electrónico de Transmisión, TEM.

B) Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

En el (SEM) las lentes condensadoras se operan en tal forma que se produce un haz electrónico muy fino, que se enfoca en un área muy reducida de la muestra (100 Å).

El haz se barre sobre la muestra en una serie de líneas y marcos, como el haz electrónico (más débil) en una televisión ordinaria.

Los movimientos de barrido se ejecutan por medio de pequeñas bobinas de alambre que transportan la corriente controlada llamadas bobinas de barrido.

El sistema de barrido puede usarse para formar una imagen en distintos modos de operación de acuerdo con el tipo de electrones que se detecten tras la Interacción del haz con la muestra.

Lo más común es la formación de la imagen por medio de los electrones secundarios ya que puede usarse casi con cualquier muestra. Estos electrones son atraídos selectivamente a una rejilla sujeta a un potencial positivo bajo (50V) respecto a la muestra. Detrás de la rejilla está un disco que consiste en una lámina de centelleo recubierta con una delgada capa de aluminio. Los electrones pasan a través y golpean el disco, causando emisión de luz de la lámina de centelleo.

La luz se conduce mediante un conducto hacia un tubo fotomultiplicador que convierte los fotones luminosos en voltaje. La fuerza de este voltaje depende del número de electrones secundarios que golpean el disco. De tal forma que los electrones producidos por una pequeña área del material producen una señal de voltaje de fuerza particular, que se conduce hacia un tablero electrónico (fuera de la columna del microscopio), donde se procesa y amplifica para generar un punto de brillo en la pantalla de un tubo de rayos catódicos (o de televisión).^(18,19)

El SEM no contiene lentes objetiva, intermedia ni proyectora para amplificación de la imagen. La amplificación viene dada como la razón entre el área barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente en la muestra. Por lo tanto el incremento en la magnificación en el SEM se ejecuta barriendo el haz electrónico sobre un área más pequeña de la muestra. Comparada con la microscopía óptica se presenta mayor resolución espacial y gran profundidad de campo.

En la figura 4.5 se muestra un SEM.

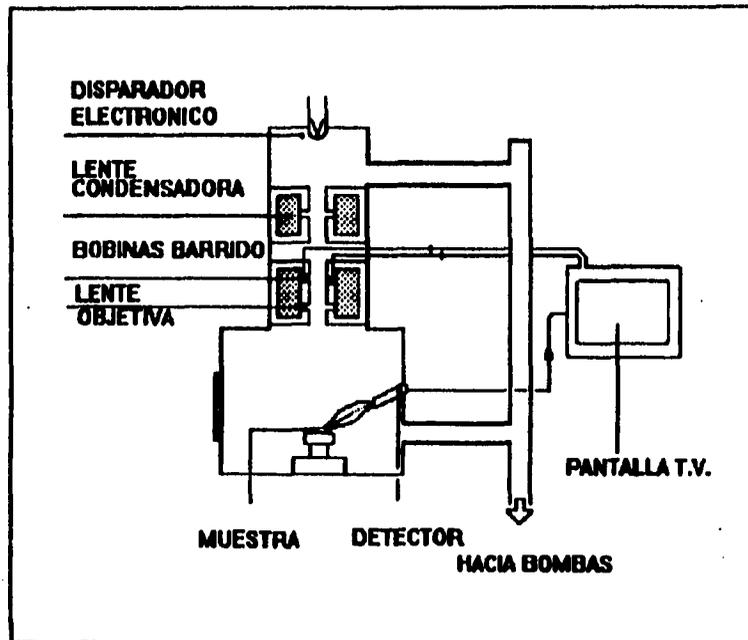


Figura 4.5. Esquema del Microscopio Electrónico de barrido, SEM.

4.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

La espectroscopía infrarroja trata primordialmente de la absorción de energía por una molécula, ion, o radical de un todo o con el estudio de la emisión de radiación infrarroja por especies en estados excitados.^[20]

Mediante esta técnica pueden estudiarse gases, líquidos y sólidos y provee de información estructural y analítica.

4.2.1 PRINCIPIOS BASICOS.

Una molécula está constituida por átomos que ejecutan constantemente oscilaciones y vibraciones alrededor de sus posiciones de equilibrio. Estas vibraciones poseen frecuencias del mismo orden de magnitud que las de la radiación infrarroja por lo que puede esperarse que ocurran interacciones entre ambas.

Al recibir radiación infrarroja, una molécula puede originar vibraciones que absorban (por resonancia) toda o parte de la radiación incidente, cuya frecuencia sea igual a la de dicha vibración.

Cuando una molécula vibra lo hace como un todo unitario; sin embargo algunos grupos atómicos y enlaces mantienen cierta individualidad dentro de ella, en el sentido de que poseen vibraciones características que, fundamentalmente afectan al enlace o grupo considerado y que varían muy poco al pasar de unos compuestos a otros. La existencia de vibraciones características se debe a que las constantes de fuerza de ciertos enlaces se mantienen casi iguales al pasar de unas moléculas a otras.

Además de algunas vibraciones características, también existen, en mayor número, vibraciones de conjunto. Las frecuencias de estas vibraciones dependen especialmente de la configuración geométrica espacial de la molécula, de la masa de

los átomos que la componen y de todas las fuerzas de enlace existentes entre ellos. Esto determina que cada molécula posea un espectro infrarrojo único, diferente al de cualquier otra.⁽²¹⁾

Se han efectuado estudios donde se han establecido correlaciones entre bandas particulares y grupos moleculares. La observación de una banda particular, es una fuerte evidencia para la presencia de un grupo particular, la ausencia de la banda también implica ausencia de esa agrupación; sin embargo estas observaciones deben realizarse cuidadosamente porque la banda puede ser débil y de aquí que sea difícil observarla o puede encontrarse enmascarada por una banda vecina más fuerte.⁽²²⁾ Por todo esto, la espectroscopía infrarroja, tiene una aplicación práctica muy extensa e importante para la identificación de compuestos, determinación de pureza, análisis cualitativo y cuantitativo de mezclas, además del diagnóstico estructural.

Los componentes básicos de un espectrofotómetro infrarrojo se muestran en el diagrama de la figura 4.6.

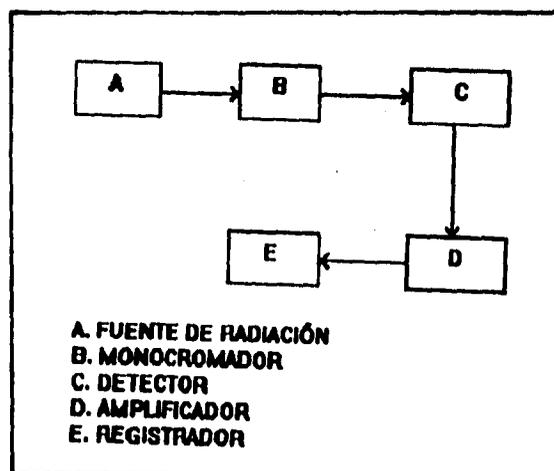


Figura 4.6. Diagrama de bloques de un espectrofotómetro IR.

La fuente debe proveer radiación sobre todo el rango del espectro infrarrojo, que puede citarse como un intervalo de 4000 a 200 cm^{-1} .

Una fuente ideal debe emitir un espectro continuo de radiación y la salida de energía debe mantenerse constante. No obstante, todas las fuentes prácticas distan un poco de la ideal y no hay emisores adecuados para cubrir la escala necesaria de 4000 a 200 cm^{-1} .

El monocromador ejecuta 3 funciones básicas para la operación del instrumento:

- a) Dispersa la radiación en sus números de onda componentes.
- b) Limita la radiación que llega al detector a una banda de número de onda pequeño.
- c) Mantiene la energía incidente en el detector a una nivel aproximadamente constante, al no haber muestra presente, por toda la escala de número de onda del instrumento.

El detector produce una señal eléctrica proporcional a la intensidad de la radiación incidente.

Tras amplificarse enormemente esta señal pasa a ser registrada en un graficador.

En el espectro producido, se registra la intensidad de absorción como función del número de onda o de la longitud de onda.^[22]

4.3 DIFRACCION DE RAYOS X.

Esta técnica tuvo su principio con el descubrimiento de Max Von Laue en 1912 de que los cristales difractan los rayos X.¹²³⁾

Inicialmente la difracción de rayos X solo se usó para la determinación de la estructura cristalina. Después se desarrollaron otros usos y hoy el método también se aplica a diversos problemas como análisis químico; mediciones de esfuerzo, y tamaño de partícula; estudio de equilibrio de fases; determinación de la orientación de un cristal o el conjunto de orientaciones en un agregado policristalino.¹²⁴⁾

De manera general existen los métodos experimentales de difracción de rayos X puede realizarse en muestras monocristalinas, en el método de cristal rotatorio; y en muestras de polvo cristalino, en cámaras de polvo y difractómetros.

De éstas la del difractómetro constituye la técnica más utilizada. Sus posibilidades son limitadas para el análisis estructural, pero de gran utilidad en identificación de materiales sólidos cristalinos. Además de que proporciona la posibilidad de estudiar materiales que no pueden obtenerse como monocristales, ofrece mayor rapidez de obtención del difractograma.¹²⁵⁾

4.3.1 PRINCIPIOS DEL METODO.

El método utiliza un material policristalino formado por diminutos cristales que se consideran distribuidos en todas las orientaciones posibles. Este polvo cristalino se irradia con radiación monocromática y que siempre encuentra cristales en la posición adecuada que reflejen los rayos X al satisfacer las condiciones necesarias (Ley de Bragg).

La figura 4.7 esquematiza las partes de un difractómetro que básicamente consta de un sistema de portamuestras plano que gira en torno a su eje O (perpendicular al plano de papel) con una velocidad angular constante. El haz de rayos X incidente es colimado mediante una rendija (D).

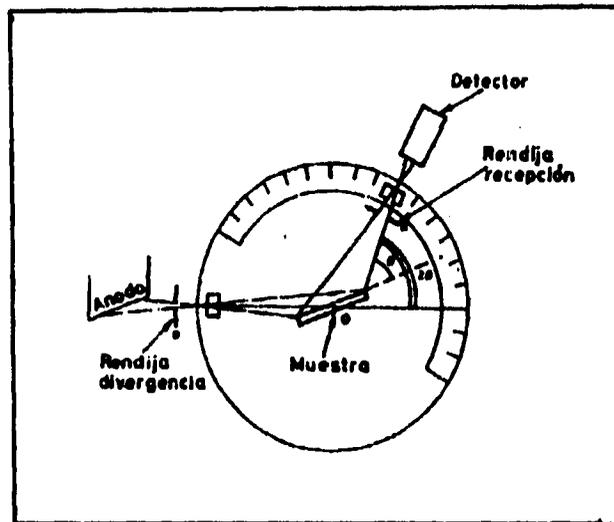


FIGURA 4.7. PARTES ESENCIALES DEL DIFRACTOMETRO.

El haz difractado por la muestra en polvo converge sobre otra rendija (R) e incide en la ventana de un contador de radiaciones; estos últimos elementos forman una unidad móvil que se desplaza en torno al eje del difractómetro a una distancia dada. Para que esta unidad móvil esté en condiciones de recoger los haces difractados por la muestra debe desplazarse a una velocidad angular constante igual a dos veces la del portamuestra.

El detector se localiza a un ángulo 2θ . El sistema de medida y registro de la radiación se conecta en función del ángulo del sistema de registro gráfico. El contador y portamuestras se conectan al motor síncrono que garantiza el desplazamiento de ambos, manteniendo la relación 2:1 de velocidades angulares y con velocidad constante de barrido. El resultado que se obtiene es un diagrama (difractograma) en el que se recogen, en función del ángulo 2θ , las variaciones en la intensidad de los rayos X detectados (expresada en número de cuentas por segundo, proporcional a la intensidad de los haces difractados).⁽²⁶⁾

CAPITULO V.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

La síntesis consiste básicamente en preparar geles de sílice y sumergirlos en una solución cuya concentración iónica sea semejante a la del plasma humano.

Los geles de sílice se preparan por hidrólisis y policondensación de tetraetoxisilano (TEOS), empleando ácido nítrico concentrado (HNO_3) como catalizador.

Para esto se disuelven en 26 ml de agua destilada 1.6 g de polietilenglicol, PEG, (de peso molecular 8000) y 2.8 ml de HNO_3 concentrado (65% V/V). Posteriormente se agrega 56 ml de TEOS agitando vigorosa y constantemente durante 5 minutos. La hidrólisis ocurre en el momento mismo en que se añade el TEOS.⁽²⁶⁾

La solución así obtenida se vierte en un recipiente de aluminio cubriéndose con una película de parafilm con perforaciones que permitan controlar la velocidad de evaporación del alcohol (etanol), que se obtiene como subproducto, lo más posible. Con esto se evita en cierta medida que el gel se fracture.

El recipiente se coloca en un lugar en el que pueda permanecer fijo, para que ocurra la gelación completa y que termine de evaporarse el alcohol.

Después de cuatro días el proceso de gelación y la evaporación del alcohol concluye. Entonces se seleccionan varios trozos del vidrio obtenido para sumergirlos en una solución preparada de plasma humano simulado, PHS.

El PHS tiene una concentración iónica similar a la del plasma humano (Tabla 9), y se prepara por la simple disolución en 1 litro de agua destilada de las sales siguientes (reactivos de grado analítico) en las cantidades que se especifican para cada una : CaHPO_4 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl , NaCl , NaHCO_3 y Na_2SO_4 .

TABLA 9. CONCENTRACION IONICA DE PLASMA Y PHS.		
Concentración iónica (Mm)	Plasma humano	PHS
Ca^{2+}	2.5	2.5
Na^+	142.0	142.0
K^+	5.0	5.0
Mg^{2+}	1.5	1.5
Cl^-	103.0	147.8
HCO_3^-	27.0	4.2
SO_4^{2-}	0.5	0.5
HPO_4^{2-}	1.0	1.0

La tabla 10 señala las cantidades de las sales pesadas y disueltas en un litro de agua destilada para simular las concentraciones iónicas del líquido extracelular.^(17,20)

TABLA 10.	
REACTIVO	PESO (gr)
CaHPO₄	0.136
CaCl₂·2H₂O	0.220
MgCl₂·6H₂O	0.304
KCl	0.372
NaCl	8.005
Na₂SO₄	0.071
NaHCO₃	0.352

Las muestras analizadas fueron obtenidas mediante dos experiencias que se explican a continuación.

1) Se tienen cinco matraces de 50 ml. en cada uno de ellos se colocan 6 vidrios en 30 ml de PHS manteniéndose en un baño de temperatura constante a 37 °C. Para su posterior análisis se extraen muestras correspondientes a distintos períodos de tiempo que son 7, 14, 21 y 50 días a partir del primer día de inmersión, dejándose secar a temperatura ambiente.

ii) En esta ocasión se tienen los vidrios inmersos en la solución de PHS pero ésta se cambia cada tres días con el propósito de mantener la concentración relativamente constante. La temperatura se mantiene constante a 37 °C. También se prepararon cinco frascos con 40 ml. de solución y 10 vidrios cada uno.

Las muestras para este caso se obtienen de la misma manera y para iguales períodos de tiempo.

5.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM).

En cada caso se tomaron vidrios representativos de cada período de tiempo y se observaron en el microscopio electrónico de barrido.

Cada espécimen se monta en un portamuestras cilíndrico de latón, para fijar la muestra se usa una fina capa de pintura de plata. Posteriormente se cubre con una fina capa de oro para evitar la acumulación de carga en alguna zona, debida al bombardeo electrónico, y proporcionar a la muestra de una buena fuente de electrones secundarios asegurando así una buena formación de imagen ya que éste es el modo de operar del microscopio.

El microscopio utilizado es un JEOL-5200, con máxima resolución de 5.5 nm. a 25 KV. Trabaja con voltajes variables de 1, 2, 5, 10, 20, 25 KV.

La caracterización mediante SEM consiste en la descripción de la morfología de las muestras analizadas.

5.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

El aparato empleado para esta técnica es marca Nicolet FT Raman 910, de excitación en 1064 nm. y con láser de vanadato de neodimio e itrio.

En este caso se emplean las mismas muestras de análisis por difracción de rayos X , aprovechando el hecho de que también se requiere de polvo triturado y de que la anterior prueba no es destructiva. Además se requiere de una cantidad muy pequeña. Siendo posible detectar muestras hasta con un 1% de concentración como mínimo.

5.3. DIFRACCION DE RAYOS X.

Una vez que se observó en las micrografías de barrido la presencia de diminutos cristales en la superficie de los vidrios, se procedió a la identificación de los mismos por un análisis de difracción de rayos X.

Para esto fue necesario raspar con una navaja la superficie de las muestras, ya que de esta forma lo que se analice será en su mayoría el compuesto que se produce sobre ella, con una mínima interferencia del vidrio.

El polvo se tritura en un pequeño mortero de ónix para garantizar que el tamaño de los cristales sea el necesario y se coloca en un portamuestras adecuado a la cantidad obtenida.

El análisis se realizó por el método de polvos en un difractómetro Siemens D5000, condición de operación 30 KV-20 mA, ángulo de 2 a 110 grados, contador de centelleo y tubo de ánodo de cobre.

5.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM).

Para llevar a cabo esta prueba se requiere de montar la muestra en polvo sobre una rejilla circular de cobre (3 mm de diámetro) que ha sido previamente recubierta con carbón, el cual funciona como soporte y evita que al recibir el haz electrónico la muestra no se destruya o se mueva.

El montaje de la muestra es sencillo y hay varias formas de realizarlo. En este caso se utilizaron dos portaobjetos de vidrio; sobre uno de los cuales se coloca una pequeñísima cantidad de polvo, inmediatamente después se sobrepone la rejilla, del lado del que ha sido recubierta. El cubre objetos restante se pone cuidadosamente sobre el anterior, presionándolo firme pero suavemente para no romper la rejilla o la capa carbonosa.

Es importante señalar que el espesor de la muestra es básico para la operación del microscopio. Se obtienen mejores resultados cuando se trabaja con especímenes delgados.

El microscopio electrónico de transmisión empleado fue un JEOL-100 Cx con poder de resolución de 4 Å y voltaje de aceleración de 100 KV.

CAPITULO VI.
RESULTADOS Y DISCUSION.

6.1. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO, (SEM).

Esta fue la primera técnica aplicada, y se realizó en todas las muestras para ambas experiencias, es decir, a concentración constante y a concentración variable de PHS para cada periodo de tiempo indicado (7, 14, 21 y 50 días).

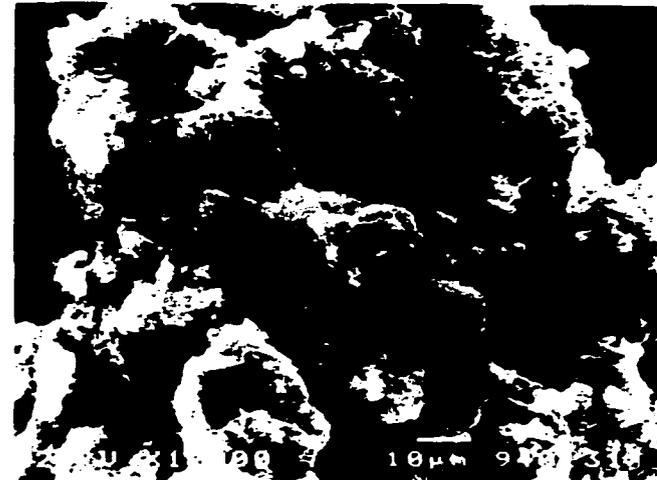
Las micrografías que se muestran a continuación fueron seleccionadas por ser las más representativas de cada caso. Identificando con el inciso :

A) las correspondientes al experimento a concentración variable de PHS y

B) las que corresponden al experimento a concentración constante de PHS.

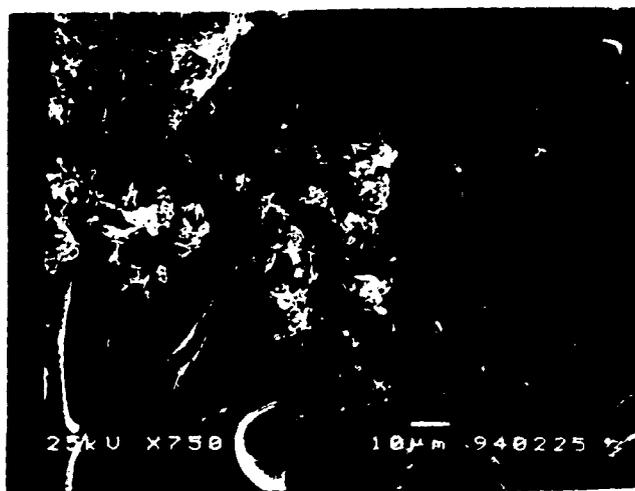


i) Obsérvese al fondo la superficie del vidrio. Sobre ésta crecen pequeñas hojuelas que son el sitio de nucleación de la HA, la cual se aprecia como diminutas partículas blancas.



ii) Acercamiento de un conglomerado de cristales de HA. Pueden distinguirse que está formado por diminutas fibras.

FIG. 6.1.1. A) Micrografías de los vidrios 7 días después de la inmersión. Concentración de PHS variable.



i) Nótese que la cantidad de sitios de nucleación es mayor que a concentración variable para el mismo período.



ii) Un acercamiento a X20,000 revela que los cúmulos están constituidos por fibras de $.1 \mu\text{m}$ de diámetro y placas sin forma definida.

FIG. 6.1.1. B) Micrografías de barrido. A los 7 días de la inmersión, concentración de PHS constante.



i) Puede identificarse la orilla del vidrio analizado. La nucleación HA aumenta con el tiempo de inmersión.

ii) La morfología que se presenta es de fibras y placas de entre 2 y 3 μm .

FIG. 6.1.2. A) Micrografías de barrido: Experimento a concentración variable, 14 luego de la inmersión.



i) Obsérvese claramente la superficie del vidrio con hojuelas sobre ella. A la derecha una capa continua de HA.



ii) La amplificación X20,000 nos muestra la estructura de fibras de un cúmulo de HA.

FIG. 6.1.2. B) Micrografías del vidrio a los 14 días de inmersión. La concentración de PHS es constante.

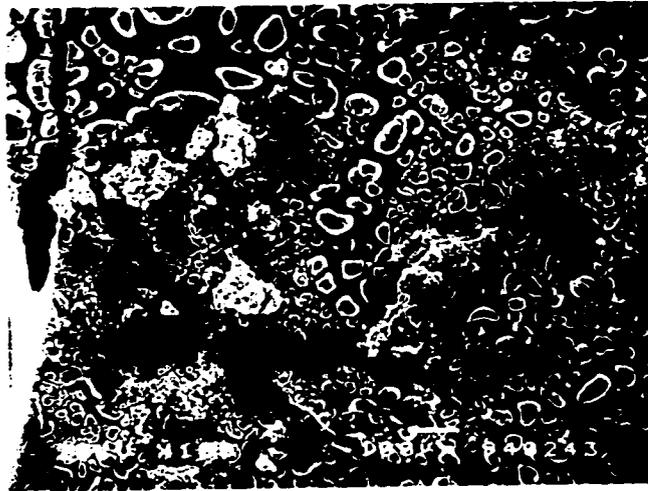


i) Nótese en el lado izquierdo la unión de aglomerados de HA, formando una capa no uniforme de 350 μm con poros entre 10 y 25 μm .



ii) Obsérvese un cúmulo completo de HA (18 μm aprox.) constituido por fibras y placas. En la parte inferior pueden distinguirse 3 placas de forma casi hexagonal.

FIG 6.1.3. A) Micrografías de barrido, 21 días después de inmersos en la solución de PHS a concentración variable.

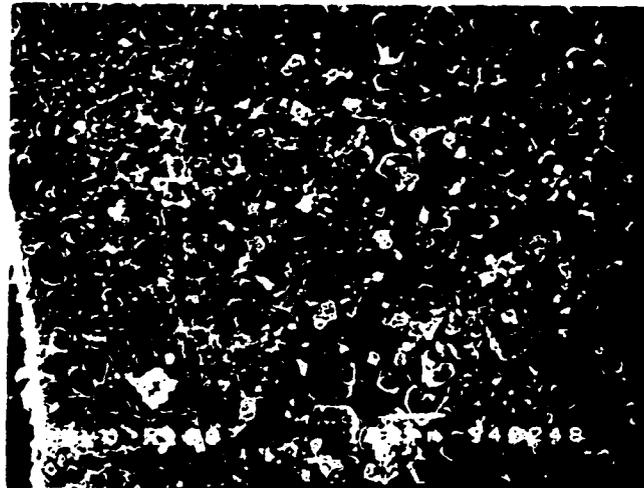


i) Vista general de la superficie del vidrio. Se observan sitios de nucleación y un conjunto de aglomerados de mayor tamaño, como el que puede apreciarse casi al centro de la foto de aprox. 300 μm .

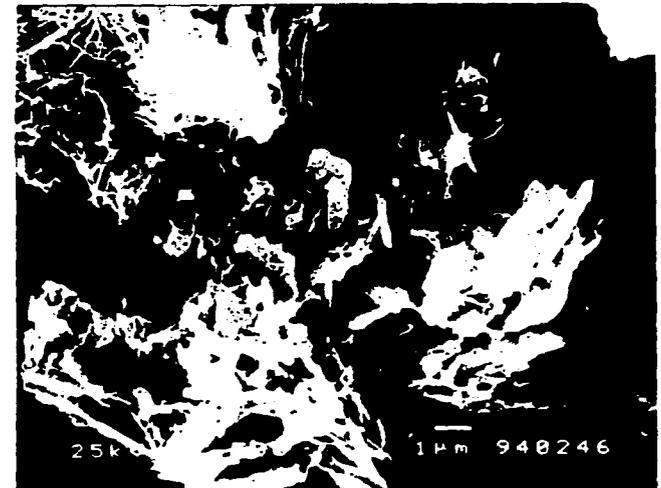


ii) La morfología de este cúmulo sigue siendo de placas y agujas.

FIG. 6.1.3. B) Micrografías de barrido de las muestras a concentración constante, 21 días luego de la inmersión.

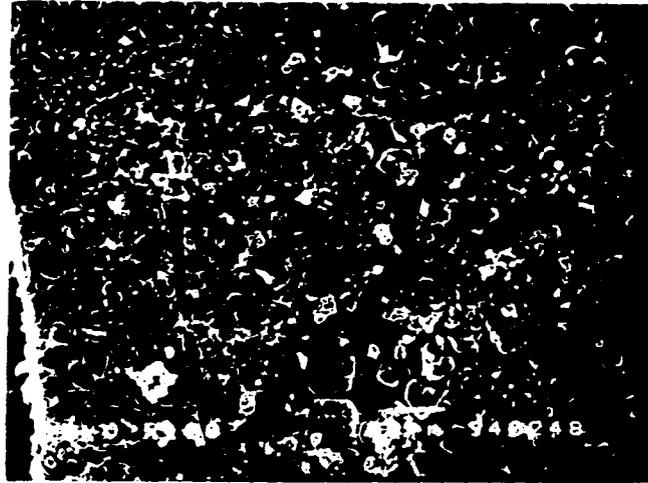


i) La superficie parece estar más poblada de HA, y aunque no se logra uniformidad, la nucleación aumentó de manera considerable con el tiempo de inmersión.



ii) Las placas y agujas que se observan van aumentando su espesor aunque no su tamaño (2-3 μm).

FIG. 6.1.4 A) Micrografías de barrido. PHS de concentración variable. Muestras con 50 días de inmersión.

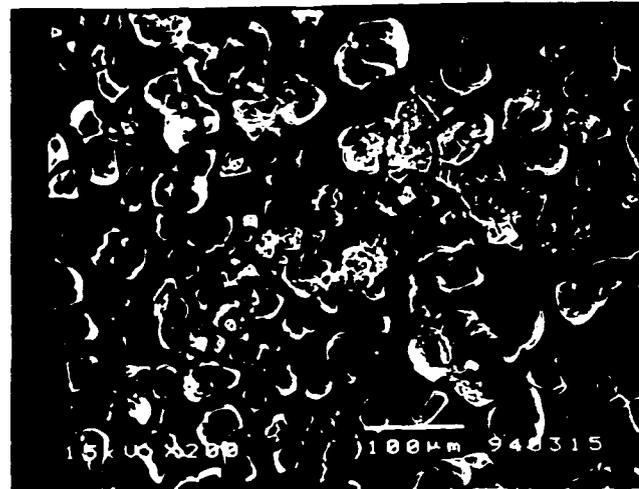


i) La superficie parece estar más poblada de HA, y aunque no se logra uniformidad, la nucleación aumentó de manera considerable con el tiempo de inmersión.



ii) Las placas y agujas que se observan van aumentando su espesor aunque no su tamaño (2-3 μm).

FIG. 6.1.4 A) Micrografías de barrido. PHS de concentración variable. Muestras con 50 días de inmersión.



i) Se puede advertir que cada hojuela funciona ya como sitio de nucleación, aunque no se consigue homogeneidad en la superficie de hojuelas.



ii) Los cristales de la HA sintetizada siempre mostraron una morfología de fibras y placas. En esta foto puede distinguirse una placa de forma casi hexagonal.

**FIG. 6.1.4 B) Micrográficas de barrido, 50 días después de la inmersión.
Concentración de PHS constante.**

6.2. Espectroscopía Infrarroja.

El espectro que se muestra corresponde al análisis de la superficie de los geles de sílice utilizados para el caso de concentración constante, ya que sólo éstos proporcionaron la cantidad suficiente de polvos para efectuar el análisis.

Esta prueba nos indica los grupos funcionales presentes en el compuesto sintetizado, representados por bandas o picos localizados cada uno en una región característica de número de onda en el espectro. Se trata de una gráfica de intensidad transmitida vs. números de onda. De tal manera tenemos en nuestro espectro un pico característico del ion PO_4^{3-} en la zona entre los 400 y los 500 cm^{-1} , el correspondiente al ion CO_3^{2-} en los 875 cm^{-1} , el de $\text{P}=\text{O}$ en la región localizada entre los 1000 y 1100 cm^{-1} y por último la banda más representativa de nuestro compuesto, y que confirma nuestras expectativas, la del ion OH^- en los 3680 cm^{-1} .^[27]

La presencia del grupo funcional CO_3^{2-} se explica por el hecho de que para obtener la muestra fue necesario raspar la superficie de los vidrios, pudiendo ser posible tener impurezas además de hidroxiapatita.

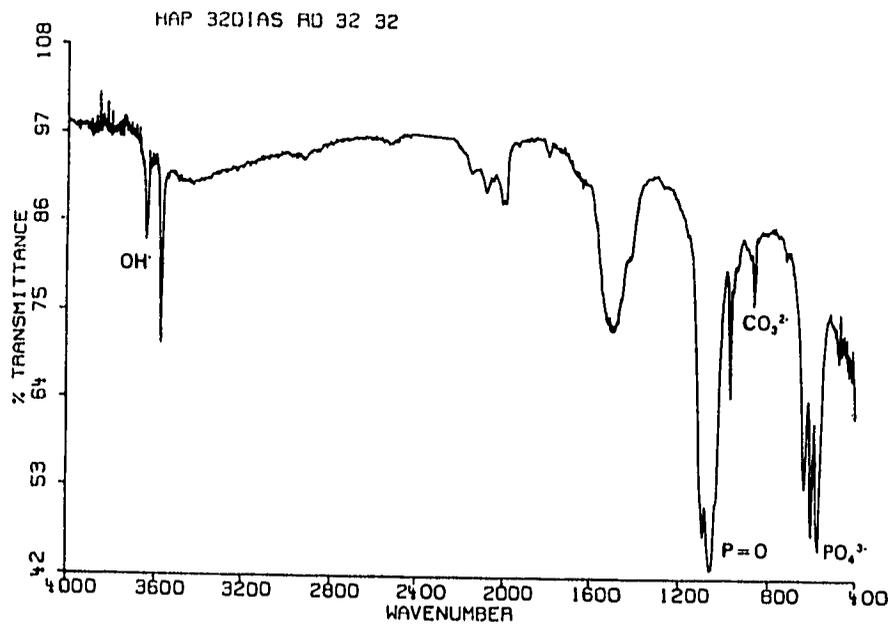


FIG. 6.2.1. Espectro de infrarrojo de hidroxiapatita sintética.

6.3. DIFRACCION DE RAYOS X.

Esta prueba desafortunadamente sólo pudo realizarse con los geles trabajados a concentración constante de PHS por la misma razón expuesta en la anterior.

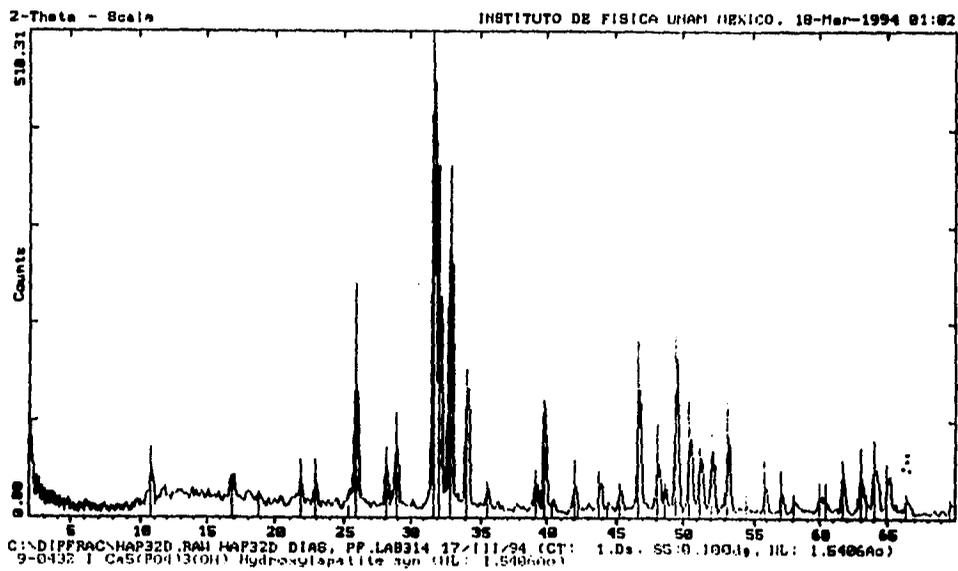
El difractómetro empleado cuenta con un banco de datos que permite comparar el difractograma que se obtiene de la muestra con el estándar de otras sustancias conocidas. Teniendo así un marco de referencia para la identificación de la sustancia problema.

Se llevó a cabo la comparación del difractograma obtenido con los de hidroxifluoroapatita e hidroxiapatita, resultando prácticamente igual al de este último compuesto.

Es importante hacer notar la naturaleza cristalina del compuesto sintetizado, que se observa por la simple difracción de los rayos X, ya que si se tratara de una muestra amorfa sencillamente ésta no se presentaría. La alta definición de los picos indica lo mismo.

En el difractograma que se muestra a continuación, las líneas que salen perpendiculares al eje de las abscisas indican los picos del estándar con el que se hace la comparación. En el eje x se tiene una escala 2θ y en el eje y se localizan las Intensidades.

La comparación de la muestra con el estándar de HA se tienen intensidades mucho mayores, además de que las líneas parecen coincidir mejor con los picos del difractograma.



**FIG. 6.3.1. Difractograma de los cristales de hidroxiapatita sintética.
 Comparación con hidroxiapatita.**

6.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION, (TEM).

Las pruebas de TEM se realizaron para las muestras obtenidas a concentración constante y corroboraron que la hidroxiapatita sintetizada es cristalina, ya que se obtuvo su patrón de difracción.

De este último se realizó la indexación (asignación de índices de Miller), observándose un patrón correspondiente a un sistema hexagonal.^(28,29)

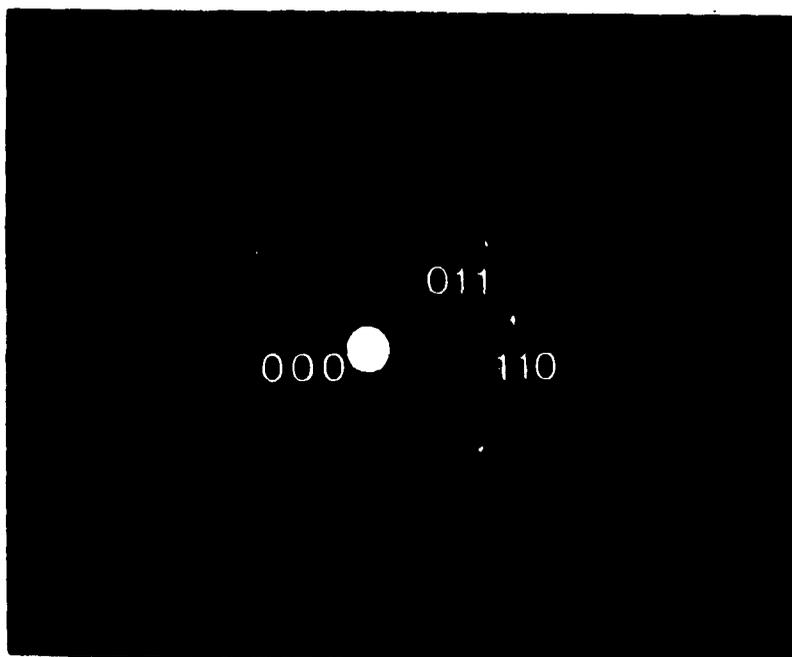


FIG. 6.4.1 Patrón de difracción de HA sintética indexado.

Eje de zona $[1 \bar{1} 1]$.

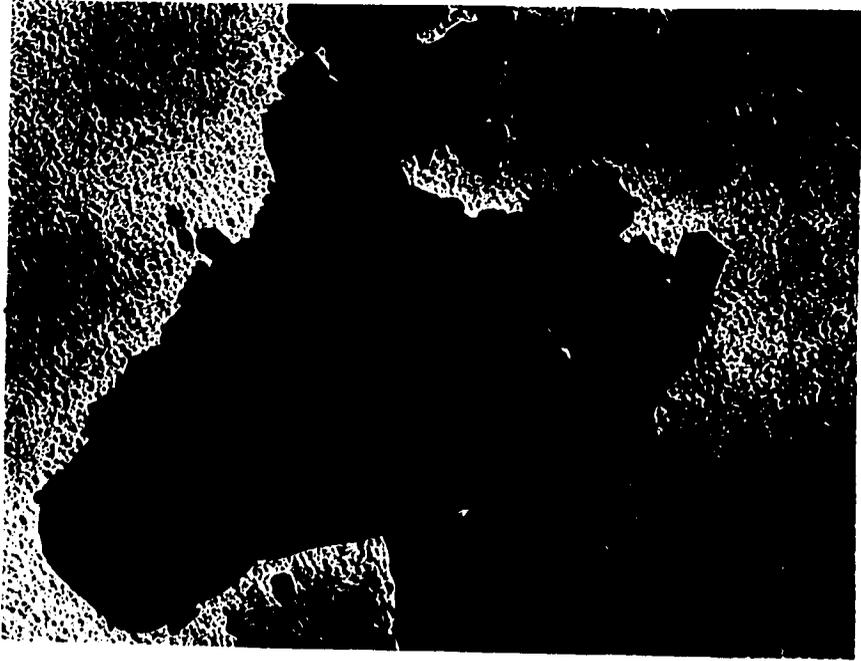


FIG. 6.4.2. Imagen de campo claro de la zona en que se tomó el patrón.

**ASIGNACION DE INDICES DE MILLER
AL PATRON DE DIFRACCION DE
HA SINTETICA.**

La HA cristaliza en sistema hexagonal, para el que debe cumplirse la siguiente ecuación :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2+k^2+hk) + \frac{l^2}{c^2} \dots (1)$$

Las dimensiones de la celda de HA se conocen y son:

SISTEMA HEXAGONAL : $a=b=9.418 \text{ \AA}$ $c=6.884 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$

Se escogió un patrón de difracción, el que mostraba mayor simetría. Al observar el patrón algunos de los puntos presentes definen líneas sobre éstas se midieron las distancias entre dos puntos, uno a cada lado del centro, y dividiéndolas entre el número de intervalos existentes se obtienen las distancias entre cada punto y el central.

Es posible, a partir de estas distancias medidas directamente del patrón, conocer las distancias interplanares, mediante la siguiente relación:

$$d = \frac{L\lambda}{R} \dots (2)$$

d =distancia interplanar hkl L =longitud de cámara

λ =longitud de onda para el voltaje de aceleración

Para el microscopio utilizado los valores correspondientes de L y λ son :

$L = 760\text{mm}$; $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$ (voltaje de aceleración de 100 KV)

De tal manera se tienen las siguientes distancias R y sus correspondientes distancias interplanares d .

NUMERO	DISTANCIAS R (mm)	DISTANCIAS d (Å)
1	5	5.62
2	5.5	5.11
3	10	2.81
4	11	2.55

Una vez que se conocen las distancias interplanares, se procede a la búsqueda de sus correspondientes índices $(h k l)$ que cumplan con la ecuación (1).

De tal forma se encontró para cada distancia sus respectivos índices.

Número	Distancia interplanar d (Å)	Índices de Miller $(h k l)$
1	5.62	(0 1 1)
2	5.11	(1 1 0)
3	2.81	(0 2 2)
4	2.55	(2 2 0)

CAPITULO VII.
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

La hidroxiapatita es uno de los fosfatos de calcio más ampliamente utilizados en el área de los biomateriales ya que dada su composición química y estructura es análoga a los tejidos óseos. Esto brinda a dicho compuesto su excelente biocompatibilidad, propiedad de suma importancia para este tipo de materiales. Sin embargo, a pesar de contar con las principales propiedades para su aceptación en sistemas vivos, sus propiedades mecánicas limitan un poco su uso. De manera que en general se emplea en materiales compuestos, como recubrimiento de implantes metálicos y en los campos de la odontología.

La síntesis de HA mediante la inmersión de geles de sílice dio el resultado esperado, es decir, que efectivamente se produjo hidroxiapatita. Esto se confirmó por la realización de Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión, Difracción de Rayos X y Espectroscopía Infrarroja.

Dentro de los métodos de síntesis, el que rindió mejores resultados fue el que se llevó a cabo a concentración constante de PHS, ya que sólo en él se obtuvo la cantidad suficiente de muestra para aplicar todas las pruebas. La principal razón de esto podría ser que se satisfacen mejor las condiciones que se encontrarían en un ser vivo, o sea, una concentración iónica constante del líquido extracelular y temperatura constante (37 °C).

La Microscopía Electrónica de barrido nos permitió conocer la morfología de la HA obtenida. Es a partir del séptimo día de inmersión cuando comienza a observarse

el crecimiento de cristales sobre la superficie del gel. Al principio crecen hojuelas de carbonato sobre las cuales se van nucleando pequeños cristales de HA en forma de agujas de tamaño variable, entre 1 y 3 μm , y conforme el tiempo transcurre, estos núcleos van creciendo, alcanzando tamaños de hasta de 300 μm . Aunque es importante reconocer y recalcar el hecho de que no se logra homogeneidad en esta superficie apatítica.

Los vidrios poseen porosidad submicrónica ya que a pesar de las amplificaciones utilizadas no fue posible distinguir poros en ellos.

En el espectro de infrarrojo se confirma la presencia de las bandas correspondientes a los grupos característicos de la HA, OH^- y PO_4^{3-} ; también se presenta un pico perteneciente a CO_3^{2-} que se desprende junto con la HA de la superficie de los vidrios.

En cuanto a las técnicas de difracción de rayos X, éstas corroboraron la cristalinidad de la muestra. El difractómetro nos indica que sólo se halló la HA como fase cristalina ya que el difractograma obtenido coincide perfectamente con el estándar de HA. Por otro lado el patrón de difracción obtenido en el microscopio de transmisión revela una geometría hexagonal que se asegura por la indexación del mismo.

Por lo anteriormente expuesto puede decirse que el método de síntesis es viable ya que se obtiene el producto deseado únicamente y de alta cristalinidad. Aunque habrán de hacerse algunas modificaciones para optimizar la producción superficial de la HA, para lograr hacerla más uniforme, manejando variables como el pH de la solución plasmática. Más aún la producción de los geles por el mismo proceso y empleando otro catalizador podría cambiar la porosidad de dicho sustrato y quizá por consiguiente el crecimiento de los cristales se daría en forma diferente y con otras características morfológicas.

Logrando mejorar el proceso, éste sería un mecanismo útil y sencillo para realizar recubrimientos de HA en piezas de implantes ortopédicos o dentales, proporcionándoles de esta forma una interfase completamente biocompatible entre el material del implante y el medio circundante (ser vivo), de manera prácticamente natural; sin dejar de cumplir con las características de biofuncionalidad.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Lin O.C.C., Chao E.Y.S., "PERSPECTIVES IN BIOMATERIALS"
Materials Science Monographs, 33.
Elsevier Netherlands, 1986.
- (2) Kirk, Othmer., "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY"
3rd. Edition. Vol. 15.
John Wiley & Sons.
- (3) Oonishy H., "ORTHOPEDIC APLICATIONS OF HIDROXIAPATITE"
Blomaterials , No. 12. 1991
- (4) Mattox K., "THE GLOBAL MARKET WHERE HARD TISSUE BIOMATERIALS
FIT IN".
Biomaterials. Hard Tissue Repair and Replacement.
Elsevier Science Publishers B. V. 1992.
- (5) Lavernia C., Schoenung J.M. "CALCIUM PHOSPHATE CERAMICS AS BONE
SUBSTITUTES".
Ceramic Bulletin Vol. 70 No. 1. 1991.
- (6) Vélez C. D., "SINTESIS Y CARACTERIZACION DE UN CONCRETO
BIOCOMPATIBLE".
Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. 1993.
- (7) Lemons J.E., "GENERAL CHARACTERISTICS AND CLASSIFICATION OF
IMPLANT MATERIAL".
Materials Science Monographs, 33.
Elsevier Netherlands, 1986.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

- (8) Kroschwitz J.I., "POLYMERS: BIOMATERIALS AND MEDICAL APLICATIONS"
Encyclopedia Reprint Series.
John Wiley & Sons. USA, 1989.
- (9) Kirk, Othmer., "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY"
3rd. Edition. Vol. 19 pp. 275-279.
John Wiley & Sons. USA, 1989
- (10) Kirk, Othmer., "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY"
3rd. Edition. Vol. 3 pp. 907,908.
John Wiley & Sons. USA, 1989.
- (11) Boretos J.W., Murray E., "CONTEMPORARY BIOMATERIALS: MATERIAL AND
HOST RESPONSE, CLINICAL APLICATIONS, NEW TECHNOLOGY AND LEGAL
ASPECTS"
Noyes Publications. USA.1989.
- (12) Le Geros R.Z., "MATERIALS FOR BONE REPAIR, AUGMENTATION AN
IMPLANT COATINGS".
Biomaterials. 1991.
- (13) Lacount J.L., "CALCIUM PHOSPHATE AS BIOCERAMICS".
Biomaterials. Hard Tissue Repair and Replacement.
Elsevier Science Publishers B. V. 1992.
- (14) Ducheyne P., Hastings G. "METAL AND CERAMIC BIOMATERIALS".
VOL. II: Strength and Surface.
C.R.C. Press. 1984.

- (15) Klein L. C., "SOL-GEL TECHNOLOGY FOR THIN FILMS, PREFORMS, ELECTRONICS AND ESPECIALITY SHAPES".
Noyes Publications. USA. 1987.
- (16) Brinker C. J., Sherer G.W. "SOL-GEL SCIENCE. THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOL-GEL PROCESSING".
Academic Press. USA, 1992.
- (17) Kokubo T., "APATITE FORMATION INDUCED BY SILICA GEL IN A SIMULATED BODY FLUID".
J.Am. Ceram. Soc., 75 (8) 1992.
- (18) Burgess J., "UNDER THE MICROSCOPE".
Cambridge University Press. USA,1987.
- (19) Barrio P.R.A., "FORMACION DE IMAGENES EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO".
UNAM. México, 1982.
- (20) Straughan B. P., Walker S., "SPECTROSCOPY" VOL. 2.
Science Paperbacks. London,1976.
- (21) Murcillo J., Madroñero R., "ÁPLICACIONES PRACTICAS DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA".
Ed. Labor S.A. España, 1962.
- (22) Brand J.C. "APLICACIONES OF SPECTROSCOPY".
Oldburne Chemistry Series. London, 1965.

- (23) Sands D.E., "INTRODUCCION A LA CRISTALOGRAFIA".
Reverté . España 1989.
- (24) Cullity B. D., "ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION".
Addison Wesley. 2nd. Ed., USA, 1987.
- (25) Rodríguez G.M., "LA DIFRACCION DE LOS RAYOS X"
Alhambra Universidad. España, 1982.
- (26) Suárez S. D., "ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE HIDROXIAPATITA SINTETICA
EN GELES DE SILICE"
Tesis de licenciatura. Facultad de Química.UNAM. 1994.
- (27) Fowler B. O., "INFRARED SPECTRA OF HYDROXYAPATITE, OCTACALCIUM
PHOSPHATE AND PYROLYSED OCTACALCIUM PHOSPHATE".
Arch. Oral Biol. 1966 (11).
- (28) Yacamán M. J.,Gómez A. "NOTAS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA".
Instituto de Física. UNAM. México, 1981.
- (29) "POWDER DIFFRACTION FILE"
Inorganic Volume No. PDIS 10;RB
Published by The Joint Committee on Powder
Diffraction Standards. 1980.