



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

“CEMENTOS ÓSEOS REFORZADOS CON FIBRAS DE
COLÁGENA”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO MECÁNICO

P R E S E N T A:

ISMAEL GONZÁLEZ HERNÁNDEZ

TUTORA: DRA. MA. CRISTINA PIÑA BARBA



México D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

A mis padres por ser pilares de mi educación en todo sentido, por saberme guiar por el camino moral y espiritual.

A mis hermanos por depositar en mi su confianza y apoyo en todos mis proyectos.

A la Dra. Cristina Piña, por ser guía y motivación de este proyecto, por su calidez y confianza para conmigo.

A mis compañeros del laboratorio de Biomateriales: Karla D., Ariana, Daniel R., Carolina, Karla G. Daniel M, Zulema, Nayeli, Eder y Ezequiel; gracias por su amistad y apoyo.

A quienes me brindaron el apoyo técnico: I.Q. Leticia Baños, M. en C. Adriana Tejeda, Dr. Ernesto Sánchez, Carlos Flores, Dr. Armando Ortiz y al Sr. Caballero.

A mis amigos de la Facultad de Ingeniería.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

A DGAPA-UNAM por el apoyo al proyecto IN-104008.

“El hombre que conoce lo exterior es un erudito.

“Aquel que se conoce a sí mismo es un sabio.

“El que conquista a los demás es un poderoso.

“Pero el que se conquista a sí mismo es invencible.

Lao-Tse

Vacía tu mente, libérate de formas, sé como el agua.

Si pones agua en una taza, el agua es una taza.

Si pones agua en una tetera, el agua es la tetera.

...y el agua fluye, hierve, gotea o estalla.

...sé agua, agua.

Lee Jun Fan

Índice

Resumen.	1
Introducción	2
Marco teórico	4
Fosfatos de calcio.	4
Propiedades mecánicas de las cerámicas basadas en fosfato de calcio.	6
Biocementos de fosfatos de calcio (BCFC)	7
Relación líquido – polvo (L/P).	10
Fractura frágil.	11
Propiedades mecánicas de los biocementos basados en fosfatos de calcio.	12
Materiales compuestos.	14
Materiales compuestos reforzados con fibras (MCRF)	15
Longitud crítica de fibra en un MCRF.	17
Influencia orientación de las fibras en el compuesto.	19
Refuerzos en biocementos.	21
Colágena.	21
Colágena tipo I.	24
Fibras de Colágena.	24
Propiedades mecánicas de las fibras de colágena.	27
Técnicas de caracterización.	29
Difracción de rayos X.	29
Microscopía electrónica de barrido.	31
Determinación de tiempos de fraguado.	32
Ensayo de tensión.	33
Ensayo <i>pull-out</i>	34
Ensayo de compresión.	35
Objetivo.	41
Método experimental.	42
Materias primas.	42
Síntesis α -TCP.	42
Síntesis HA.	44
Obtención de fibras de colágena.	44

Molienda de los componentes.	45
Formulación de los biocementos.	46
Preparación de las pastas.	48
Caracterización de los biocementos	49
Determinación tiempo de fraguado.	49
Ensayo de tensión.	50
Ensayo Pull-Out.	50
Ensayo de compresión.	52
Resultados y discusión.	53
Materias primas.	53
Alfa fosfato tricálcico ($\alpha - Ca_3(PO_4)_2$)	53
Hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)	54
Fibras de colágena.	55
Morfología de las fibras de colágena.	56
Tiempos de fraguado.	58
Resistencia a la tensión.	59
Resistencia a la cizalla pull-out.	60
Resistencia a la compresión.	60
Curvas de esfuerzo – deformación.	67
Fractura de las probetas.	72
Microestructura de los cementos.	74
Conclusiones.	78
Bibliografía.	80

Resumen

Un cemento de fosfato de calcio (BCFC) está compuesto por un polvo y una fase acuosa, que mezclados en una relación apropiada originan una pasta que fragua a temperatura ambiente o corporal. Estos materiales son usados como relleno óseo y en la fijación de implantes metálicos, donde el cemento se adhiere al metal de la prótesis y además se enlaza químicamente con el hueso de modo que trata de evitar cualquier movimiento entre la prótesis y el hueso. Los BCFC también se desempeñan como tutores en fracturas y/o defectos óseos permitiendo la restitución del tejido.

Debido a que los biocementos son cerámicas y su comportamiento bajo grandes cargas provoca la fractura catastrófica del material, Se propone el diseño de un biocompuesto añadiendo al cemento fibras poliméricas para aumentar la plasticidad del mismo.

En este trabajo se emplearon fibras de colágena, la cual es un polímero natural que se puede obtener de varias fuentes, entre las cuales se encuentran el hueso, el tendón y la piel de mamíferos entre otras.

La caracterización de los biocompuestos consistió en realizar pruebas físicas a diferentes formulaciones con el fin de comparar las propiedades resultantes de cada una, mediante las siguientes técnicas: tiempos de fraguado, ensayo *pull-out*, resistencia a la compresión y microscopía electrónica de barrido.

Como resultado se obtuvieron datos que permitieron evaluar la posible aplicación de los biocementos propuestos.

Introducción

Los biomateriales se pueden definir como materiales que al tener contacto directo con líquidos fisiológicos o células vivas en el cuerpo humano, muestran buena tolerancia biológica, por lo que no causan efectos perjudiciales en la aplicación; esta propiedad se conoce como biocompatibilidad [1].

Existen diferentes aplicaciones de los biomateriales ya sea actuando como tutores para la recuperación de algún órgano o tejido dañado o bien sustituyendo funciones de tejidos y/o estructuras del cuerpo. Los biomateriales han sido fabricados de diferentes materiales: metálicos, poliméricos, cerámicos y compuestos (también llamados *composites*).

La búsqueda de materiales que ayuden en la recuperación de pacientes con lesiones que afectan directamente al sistema óseo, como es el caso de fracturas, tumores o malformaciones, ha llevado a la incorporación de materiales cerámicos de composiciones similares a las que presenta el hueso, tal es el caso de la hidroxiapatita (HA) y de los cementos basados en fosfatos de calcio, que actúan como materiales biocompatibles dentro del organismo, ayudando a la restitución ósea.

El uso de los biocementos de fosfato de calcio (BCFC) ha revolucionado el área de los ortointerimplantes, al desempeñarse como tutores en fracturas y/o defectos óseos, y al precipitarse como hidroxiapatita [2] (fase mineral del hueso) *in situ* trabajando como sustituto óseo y permitiendo la vascularización.

Estos materiales poseen excelentes características como materiales biocompatibles, sin embargo, sus características mecánicas son deficientes bajo cargas considerables [3].

El empleo de estos cementos en la fijación de dispositivos biomédicos obliga a evaluar su capacidad de soportar las cargas mecánicas a las que va a estar sometido durante el

cumplimiento de su función específica, teniendo en cuenta que cualquier estado de carga complejo puede expresarse en función de los siguientes modos de sollicitación básicos: a) fuerzas axiales (tracción y compresión), b) fuerza de corte, c) momento de flexión, d) momento de torsión [4].

Los biocementos basados en fosfato de calcio que actualmente se usan para la regeneración ósea y fijación de prótesis, tienen propiedades características de las cerámicas, esto indica que su comportamiento bajo cargas o sollicitaciones provoca, en muchas ocasiones, la fractura catastrófica del material [4], pudiendo no cumplir con el objetivo principal para el cual fue diseñado.

Otro biomaterial importante dentro del área de los ortoiimplantes es la colágena, polímero natural que se puede obtener de varias fuentes, entre las cuales se encuentran el hueso y el tendón de bovino. Este material ha sido utilizado como andamio celular en la reconstrucción de tejidos, presenta además características mecánicas atractivas para la confección de nuevos biomateriales [5].

Por otro lado, los *compuestos* son materiales multifases que presentan una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes. Estos se diseñan de manera que exhiban la mejor combinación posible para la aplicación deseada [4].

Los materiales compuestos nacen de la necesidad de obtener propiedades adicionales de los cerámicos, los polímeros o los metales y que se obtienen por la combinación de éstos.

Dada la desventaja mecánica que tienen los BCFC se propone la inclusión de fibras de colágena con diferentes longitudes y en varias proporciones dentro de una matriz de BCFC para aumentar la plasticidad del material y mejorar su desempeño mecánico; al actuar como refuerzo y como amortiguador de posibles fracturas o grietas dentro del material [6].

Es importante notar que los agregados reforzantes deben ser biocompatibles, y en este caso, cumplir las demandas mecánicas requeridas.

Marco teórico

Fosfatos de calcio

Fosfatos de Calcio es el nombre de una familia de minerales que contienen iones de calcio (Ca^{2+}), en conjunto con ortofosfatos (PO_4^{3-}), metafosfatos o pirofosfatos ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) y ocasionalmente iones de hidrógeno e hidróxido [7].

Algunos fosfatos de calcio tienen la propiedad de estimular o potenciar la regeneración ósea. De hecho, las células osteoblásticas depositan fosfatos de calcio (HA y ortofosfatos) en la superficie de hueso vivo convirtiéndolo en hueso nuevo [8].

Otro factor a tener en cuenta, es el proceso de la reabsorción de ciertos fosfatos de calcio por el cuerpo humano. Cuando se construye un implante con fosfato de calcio, y este es implantado en el cuerpo, el implante será degradado por un proceso de disolución en el medio, el cual es una función de la concentración de iones y del pH del medio [9].

Los fosfatos de calcio se han sintetizado y utilizado para la fabricación de varios tipos de implantes cerámicos, así como para el revestimiento de prótesis metálicas, debido a las características de biocompatibilidad que presentan [2].

Cerámicas de fosfatos de calcio como la hidroxiapatita se han usado en medicina y odontología. Entre sus aplicaciones se incluyen implantes dentales, ortopédicos, tratamientos periodontales, aumento del reborde alveolar, ortopedia, cirugía maxilofacial, otorrinolaringología, entre otras [10].

Las fases estables de los fosfatos de calcio dependen de la temperatura y de la presencia de agua, ya sea durante el procesamiento o en la aplicación. Estos fosfatos pueden ser cristalinos como los minerales: hidroxiapatita y β -whitlockita dependiendo de la relación

Ca:P. [10] En un ambiente húmedo y a temperaturas bajas (<900 °C), es más probable que se forme hidroxilo-o hidroxiapatita, mientras que en una atmósfera seca y a temperaturas más altas, se forma β -whitlockita [Park and Lakes][11]. Ambas formas son compatibles con los tejidos biológicos y son utilizadas como sustitutos de hueso en forma de gránulos o bloques sólidos [11].

Los fosfatos de calcio de interés biológico son los ortofosfatos (sales de ácido ortofosfórico), que son empleados como sustitutos óseos. [2] En la Tabla 1 se muestran los tipos de fosfatos de calcio más usados. Los compuestos químicamente puros, están comprendidos en una razón Ca/P (calcio-fósforo) entre 0.5-2.0, intervalo en el cual estos compuestos demuestran ser biocompatibles [2].

A la temperatura corporal, sólo dos fosfatos de calcio son estables cuando entran en contacto con medios acuosos, tales como los fluidos fisiológicos, Si el $\text{pH} < 4.2$, la fase estable es $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fosfato dicálcico o brushita), mientras que a $\text{pH} \geq 4.2$ la fase estable es $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (hidroxiapatita) [10].

La reabsorción en el organismo o biodegradación de las cerámicas de fosfatos de calcio es causada por tres factores:

- 1.- Disolución fisicoquímica, que depende de la solubilidad del material y del pH local. Se pueden formar nuevas fases en las superficies del implante, tales como fosfato de calcio amorfo y fosfato octacálcico.
- 2.- Desintegración física en pequeñas partículas, resultado principalmente de ataques químicos en los límites de grano de las superficies del implante.
- 3.- La fagocitosis, que es un proceso biológico que provoca una disminución local de la concentración del pH, causando la degradación del material.

Todas las cerámicas de fosfato de calcio son biodegradables en diferentes grados, y se presentan en el orden siguiente:

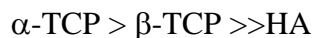


Tabla 1. Fosfatos de calcio. [2]

Razón Ca/P	Compuesto	Abreviatura	Fórmula
0.5	Fosfato cálcico monohidratado	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0.5	Fosfato cálcico anhidro	MCPA	$\text{Ca}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$
1	Fosfato dicálcico dihidratado (brushita)	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1	Fosfato dicálcico (monetita)	DCPA	CaHPO_4
1.33	Fosfato octacálcico	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1.5	Fosfato tricálcico (α , β)	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
1.2-2.2	Fosfato de calcio amorfo	ACP	$\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$
1.5-1.67	Hidroxiapatita deficiente en calcio	CDHA	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$)
1.67	Hidroxiapatita	HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
2	Fosfato tetracálcico	TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2^\circ$

Propiedades mecánicas de las cerámicas basadas en fosfato de calcio

El comportamiento mecánico de las cerámicas de fosfatos de calcio, puede influenciar en sus aplicaciones como implantes, ya que al ser implantados, estos se ven expuestos a cargas

o solicitaciones que pueden dañarlos estructuralmente, lo cual podría perjudicar la zona en la que se encuentra el implante o bien podría ser afectada la función del mismo material. El esfuerzo a la tensión y a la compresión así como su resistencia a la fatiga depende en gran medida del volumen total de la porosidad del material [10].

La porosidad que se presenta en fosfatos de calcio como la hidroxiapatita puede presentarse en forma de microporos ($<1 \mu\text{m}$ de diámetro, debido a un sinterizado incompleto) o macroporos ($> 100 \mu\text{m}$ de diámetro, creados para permitir el crecimiento óseo) [12]. La dependencia del esfuerzo de compresión (σ_c) y el volumen total de los poros (V_p) fue descrita por de Groot (1990) [13].

Biocementos de fosfatos de calcio (BCFC)

En la industria de los biomateriales existen diferentes tipos de adhesivos para fijación de prótesis en los huesos. Estos son empleados en casos en los que se presentan fracturas o defectos óseos, siendo los más conocidos los que están fabricados a base de polímeros, tales como el polimetil-metacrilato. Sin embargo la búsqueda de nuevos materiales que ayuden a la restitución ósea de manera más rápida, ha llevado al uso de biocementos producidos a partir de fosfatos de calcio, que forman compuestos minerales de composiciones similares a la de los huesos.

Los biocementos de fosfato de calcio son materiales de fijación que pueden ser preparados a temperatura ambiente. Éstos materiales reaccionan fácilmente con el agua transformándose principalmente en hidroxiapatita, que es fácilmente aceptada por los tejidos vivos al ser implantados [14]. El uso de estos biocementos en aplicaciones clínicas como materiales de relleno o reparación ósea posee las siguientes ventajas: moldeabilidad, inyectabilidad, adaptación exacta a la cavidad ósea, colocación directa “in vivo”, íntimo contacto entre el biomaterial y el hueso desde el inicio de la implantación [15].

El proceso de fabricación de un biocemento de fosfato de calcio consiste en formar una pasta plástica que al mezclarse con una solución acuosa, la cual pierde plasticidad al cabo de un período de tiempo, de varios minutos a algunas horas (tiempo de fraguado); su resistencia mecánica aumenta progresivamente (tiempo de endurecimiento), alcanzando su máximo valor después de transcurrido un tiempo que puede ir desde varias horas a días [15]. Este proceso se ilustra en la figura 1.

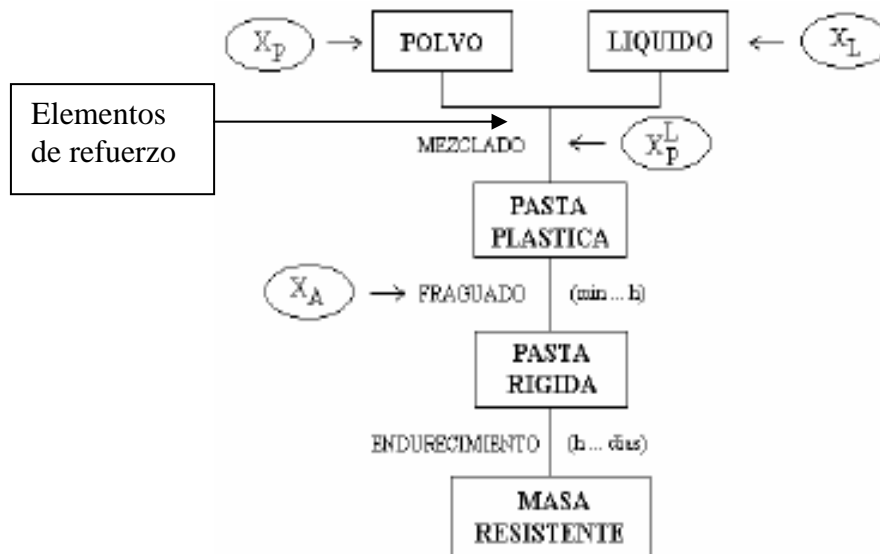


Figura 1. Representación esquemática del comportamiento de un material tipo cemento. [15]

Al igual que un cemento de tipo portland, un biocemento de fosfato de calcio está compuesto por un polvo y una fase acuosa que, mezclados en una relación apropiada, originan una pasta que fragua a temperatura ambiente o corporal, precipitando en un gel o un conglomerado cristalino. Por lo tanto, el mecanismo de fraguado puede ser una transición sol-gel o un entramado de cristales originados por precipitación. En la mezcla todos o al menos una parte de los compuestos contenidos en el polvo del cemento, se disuelven primero en el líquido acuoso empleado para hacer la pasta cementante. [16]

Los requerimientos de un BCFC ideal son generalmente:

- Porosidad con diámetro de poro de aproximadamente 100 [μm] (tamaño que permite el crecimiento de células óseas).
- Velocidad de degradación comparable a la formación del tejido óseo (de meses a cerca de dos años).
- Estabilidad mecánica, suficiente para soportar las cargas a las que se vea expuesto, sin que sea dañado estructuralmente. [10]

Las propiedades de un biocemento de fosfato de calcio, tales como plasticidad inicial, tiempo de fraguado y de endurecimiento y la resistencia final pueden controlarse a través de variables inherentes a los componentes polvo y líquido, a la mezcla de ambos y a las condiciones de maduración de la pasta, según se ejemplifica en la Tabla 2.

Tabla 2. Factores que afectan las propiedades de las pastas de cemento.[15]

Factores del polvo (X_P)	<ul style="list-style-type: none"> • Naturaleza y pureza de los principales constituyentes sólidos. • Proporción de mezcla de los principales constituyentes sólidos. • Aditivos (semillas, aceleradores, retardadores). • Tamaño de partícula y humectabilidad de los constituyentes sólidos.
Factores del líquido (X_L)	<ul style="list-style-type: none"> • Aditivos (aceleradores, retardadores). • pH
Factores de la mezcla (X^L_P)	<ul style="list-style-type: none"> • Relación líquido/sólido (L/P).
Factores de maduración (X_M)	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura. • Humedad. • pH del medio.

Monma y Kanazawa [14] encontraron que el alfa fosfato tricálcico (α -TCP) fragua para formar hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHA). El mecanismo de reacción por el cual fragua este tipo de cementos es llamado “disolución-precipitación”. Este consiste en la disolución de la fase sólida del cemento (polvo) al mezclarse con la fase líquida, generando una solución de iones de calcio y fosfato que a temperatura del cuerpo humano (≈ 37 °C y pH ≈ 7.4) precipitan para formar CDHA [17]

Es importante notar que cuando el tamaño de partícula del polvo es pequeño (entre 20 a 30 μm) se presentan reacciones de fraguado aceleradas en comparación con aquellas donde el tamaño de partícula es mayor, debido a que el área superficial es muy grande y permite una mayor rapidez en la disolución. Aunado a esto, la cohesión de los biocementos se incrementa debido a las fuerzas electrostáticas de unión que se producen entre partículas finas. Además, la resistencia del biocemento se ve ligeramente incrementada con la disminución del tamaño de partícula de los reactivos. [18]

Relación líquido – polvo (L/P)

La relación L/P determina las propiedades de la pasta cementante como: el tiempo de cohesión, el tiempo de fraguado, la inyectabilidad y maleabilidad de la pasta. La cantidad de líquido presente en la elaboración de la pasta participa en la cinética de fraguado ya que una mayor cantidad de líquido facilitará la etapa de disolución de los componentes pero disminuirá la cohesión de la pasta e incrementará el tiempo de precipitación del producto.

Por otro lado, una cantidad deficiente de líquido provoca una mala maleabilidad de la pasta y se dificulta la disolución de los componentes. La selección correcta de la relación L/P es determinante para obtener las mejores propiedades de la pasta cementante. La relación L/P se determina experimentalmente variando la cantidad de la fase líquida agregada al polvo del cemento y comparando los resultados obtenidos en las propiedades de los cementos originados.

Es recomendable que al mezclar las fases líquida y sólida del cemento se coloquen primero la fase líquida y posteriormente se adicione el polvo para evitar atrapar burbujas de aire que puedan ocasionar porosidad en el interior del cemento. [3]

Fractura frágil

Tanto las cerámicas cristalinas como las no cristalinas casi siempre se rompen antes de que ocurra alguna deformación plástica en respuesta a cualquier carga de tracción o compresión, este comportamiento es comúnmente llamado fractura frágil. [4]

La fractura frágil se produce por la formación y propagación de fisuras en el material cerámico, en dirección perpendicular a la carga aplicada en el caso de tensión y paralela a la carga bajo compresión. El crecimiento de grietas normalmente ocurre a través de los granos y a lo largo de planos cristalinos con alta densidad atómica. [4]

La resistencia a la fractura medida en los materiales cerámicos es mucho menor que la predicha por la teoría basada en las fuerzas de enlace entre átomos. Esto puede explicarse por la presencia de pequeños defectos en el material, los cuales actúan como concentradores de tensión, es decir, lugares en los cuales la magnitud de la tensión aplicada es amplificada. [4] Estos concentradores de tensión pueden ser fisuras muy pequeñas superficiales o internas (microfisuras), poros internos y puntos triples entre varios granos, los cuales son virtualmente imposibles de eliminar o controlar.

En este trabajo se usaron cerámicos en los que la porosidad necesaria es desfavorable en cierto sentido, ya que disminuye la resistencia a la fractura. Esto sucede por dos razones: (1) los poros reducen el área de la sección a través de la cual se aplica la carga, y (2) los poros actúan como concentradores de tensiones.

La influencia de la porosidad en la resistencia del material puede ser determinante en los cerámicos. Un 10% de porosidad en un material cerámico puede disminuir el módulo de rotura en un 50% del valor medido para el material no poroso. Un ejemplo del grado de influencia del volumen de poros sobre la resistencia a la rotura en un cerámico, se muestra en la Figura 2.

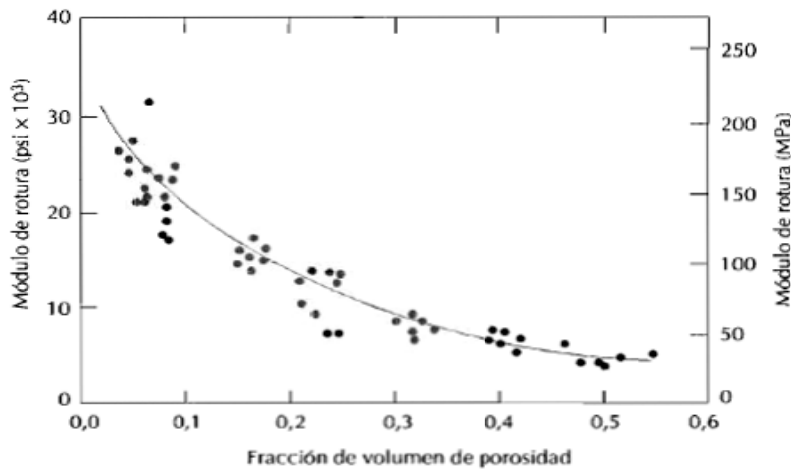


Figura 2. Influencia de la porosidad en el módulo de rotura del óxido de aluminio a temperatura ambiente [23]

Propiedades mecánicas de los biocementos basados en fosfatos de calcio

Los biocementos de fosfatos de calcio tienden a ser porosos, siendo ésta una característica deseable como biomaterial, pues como se mencionó anteriormente, para que se pueda llevar a cabo la vascularización se necesitan sitios por los que puedan pasar los fluidos fisiológicos que ayudarán a la restitución ósea. Esta característica vuelve al material susceptible de fracturas debido a la concentración de esfuerzos presentes por los poros.

La mayoría de los cementos de fosfato de calcio tiene una resistencia a la tracción entre 1 y 10 MPa, mientras que su resistencia a la compresión oscila entre 10 y 100 MPa. [19]

La calidad mecánica de éstos materiales normalmente se determina mediante pruebas de resistencia a la compresión o tensión diametral. La resistencia a la compresión y las propiedades mecánicas del material, están en función de los factores tecnológicos involucrados en el diseño o desarrollo de un cemento. Se espera entonces, que la composición química del cemento, el tamaño de partícula, y la proporción relativa de los reactivos en la mezcla, el polvo y /o los aditivos líquidos actúen como aceleradores o retardadores. La razón líquido-polvo, las condiciones de envejecimiento y los agregados reforzantes afectarán la resistencia a la compresión [20].

Es importante señalar que, en la mayoría de las aplicaciones clínicas un BCFC tiene contacto directo con el hueso trabecular (esponjoso), por lo que su resistencia mínima debe ser similar a la de este tipo de hueso, 30 MPa (esfuerzo a la compresión), ya que el implante de BCFC se verá expuesto a cargas similares en estos casos. [2].

En la Tabla 3 se muestran algunas propiedades de cementos basados en fosfatos de calcio, reportadas por varios autores para diferentes sistemas cementantes.

Tabla 3. Cementos basados en fosfatos de calcio [21, 22].

Sistema cementante	Aditivos	Tiempo de reacción y temperatura	Producto de reacción	Propiedades	Autores
CaO+H ₃ PO ₄	--	--	--	--	Ostermann, 1832.
α-TCP+agua	Sol. NaCl	24 h T= 37°	OCP+DCPD	^a σ _c = 14-19 MPa ^b σ _r = 3 MPa *alta v _r ^c	Monma, Makishima, Mitomo e Ikegami, 1988.
α-TCP+DCPD+agua	Sol. NaCl	24 h T= 37°	OCP	^a σ _c = 14-19MPa ^b σ _r = 3 MPa ^d t _f ~9-30 min	Monma, Makishima, Mitomo e Ikegami, 1988.
DCPD+TTCP+agua o sol. H ₃ PO ₄	25 wt% Semillas (HA)	24 h	HA	^a σ _c = 24-36 MPa ^d t _f ~ 8 min *alta v _r	Brown y Chown, 1986.
β-TCP+DCPD+CaCO ₃ +agua	Semillas (HA)			* aceleración en el endurecimiento	Mirtchi, Lemaitre y Munting, 1990
MCPM+β-TCP+agua			DCPD	^b σ _r = 0.1-1 MPa ^d t _f ~ 0.5-2 min	Lemaitre, Mirtchi y Mortier, 1987 .
MCPM+β-TCP+CPP ^e +CSH ^f +agua				^b σ _r = 3 MPa ^d t _f ~ 10 min	Lemaitre, Mirtchi y Mortier, 1987 .
β-TCP+DCPD+CaCO ₃ +agua	Semillas (HA)	24 h T= 25-37°		^b σ _r = 0.5-2 MPa ^d t _f ~ 20 min	Mirtchi, Lemaitre, y Munting, 1990 .
MCPM+TTCP+agua			HA	^a σ _c = 12-90 MPa ^d t _f ~ 6-19 min	Constantz, Barr, McVicker, 1991.
α-TCP+β-TCP+DCP+agua			-	^a σ _c = 20-28 MPa ^d t _f ~ 12-60 min	Hirano y Takeuchi, 1992.
α-TCP+DCP+agua	9.1 wt% Semillas(HA)	32 h T= 37°	CDHA	^a σ _c = 31 MPa	Fernández, Ginebra, et. al, 1999.

Materiales compuestos

Los materiales compuestos se obtienen al unir dos o más materiales para conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales. Estos materiales engloban características específicas como las siguientes [5]:

- Están formados de 2 o más componentes distinguibles físicamente y separables mecánicamente.
- Presentan varias fases químicamente distintas, completa o escasamente insolubles entre sí y separadas por una interfase.
- Sus propiedades mecánicas son superiores a la simple suma de las propiedades de sus componentes (sinergia).

Se puede lograr que estos materiales den lugar a estructuras con propiedades necesarias para aplicaciones específicas, con un consiguiente ahorro de peso y reducción de las necesidades de energía. [24]

El constituyente continuo del compuesto, que por lo general, aunque no siempre es el más abundante, se denomina matriz. Los compuestos se pueden clasificar en matriz cerámica, metálica o polimérica. El segundo constituyente, pero no necesariamente el último, se denomina fase de refuerzo o simplemente refuerzo y actúa mejorando las propiedades mecánicas de la matriz. Por lo general el refuerzo es más resistente, duro o rígido que la matriz, aunque puede haber excepciones. Los refuerzos son de pequeñas dimensiones respecto a la matriz, al menos en una dirección, [5] aunque en algunos casos, los refuerzos pueden tener longitudes iguales a los de la matriz.

Los refuerzos pueden ser fibras o partículas dependiendo de aplicación destinada, también se pueden utilizar como refuerzo arreglos estructurales o laminares que están constituidos de materiales poliméricos, cerámicos o metálicos.

En general los refuerzos en forma de partículas tienen aproximadamente el mismo tamaño en todas direcciones y pueden ser esféricas, en forma de placas o irregulares. Su disposición puede ser aleatoria u orientada, aunque se considera que los compuestos con refuerzo de partículas son isotrópicos.

Los materiales compuestos no necesariamente mejoran las propiedades mecánicas, en el caso de biomateriales se busca además mejorar otro tipo de propiedades tales como: biocompatibilidad, biodegradabilidad, osteointegración, etc. Se debe hacer una buena elección de los materiales del biocompuesto en el diseño de un biomaterial, en el caso de los compuestos usados para este fin, mejorando propiedades mecánicas y si se encuentra dentro de las posibilidades, mejorar su desempeño biológico como implante.

Materiales compuestos reforzados con fibras (MCRF)

Tecnológicamente, los materiales compuestos con fases dispersas en forma de fibras son los más importantes, por su nivel de aplicación en diferentes ramas de la industria, esto es porque a través de los MCRF se puede conseguir elevada resistencia y rigidez con una baja densidad, si así se requiere. [25] Sectores como la aeronáutica, automovilismo y construcción se pueden considerar los campos más importantes para la aplicación de dichos compuestos. [24]

La fabricación y las propiedades de los materiales compuestos se ven fuertemente influenciadas por las proporciones y propiedades de la matriz y de los elementos reforzantes.

La proporción puede ser expresada de dos maneras: como fracción en peso w , el cual es usado comúnmente para aspectos de fabricación; o bien como fracción de volumen v , que es normalmente usada para el cálculo de las propiedades. [6] Al variar proporciones cambiarán gradualmente las propiedades del material compuesto, por lo que este se comportará en forma más parecida al componente que se encuentre en mayor cantidad.

Las relaciones de peso y volumen pueden ser expresadas como:

$$\text{Fracciones en volumen} \quad v_f = V_f / V_c \quad \text{y} \quad v_m = V_m / V_c \quad (1)$$

$$\text{Fracciones en Peso} \quad w_f = W_f / W_c \quad \text{y} \quad w_m = W_m / W_c \quad (2)$$

Donde los subíndices m , f y c se refieren a matriz, fibra (o en un caso más general, refuerzo) y compuesto respectivamente.

Para las ecuaciones (1) y (2) se cumplen las siguientes relaciones:

$$v_f + v_m = 1 \quad \text{y} \quad w_f + w_m = 1 \quad (3)$$

Además podemos relacionar las fracciones en peso y en volumen en términos de la densidad.

$$w_f = \frac{W_f}{W_c} = \frac{(\rho_f V_f)}{(\rho_c V_c)} = \frac{\rho_f}{\rho_c} v_f \quad (4)$$

de manera similar:

$$w_m = \frac{W_m}{W_c} = \frac{(\rho_m V_m)}{(\rho_c V_c)} = \frac{\rho_m}{\rho_c} v_m \quad (5)$$

La ecuación que representa una propiedad X del compuesto, resultante de la suma de las propiedades de matriz y fibra por sus respectivas proporciones, es:

$$X_c = X_m v_m + X_f v_f \quad (6)$$

Donde X puede representar el módulo elástico (E), el esfuerzo (σ) o cualquier otra propiedad [6]

Las características mecánicas de los compuestos reforzados con fibras dependen no sólo de las propiedades de la fibra, sino también del grado en que una carga aplicada se transmite a la fibra por medio de la matriz. Al ser aplicada una carga a un material compuesto reforzado con fibras ésta se ve transmitida a las fibras por medio de la matriz, por lo que la unión entre ellas y la matriz juega un papel importante, ya que si ésta es muy débil las fibras se separan de la matriz (Figura 3b), mientras que, si la unión es muy fuerte la matriz respondería a la carga como si no hubiera fibras (Figura 3c). Si el caso es intermedio, al aplicar un esfuerzo de tracción, la unión matriz-fibra sería como la mostrada en la Figura 3a, la cual cambia en los extremos de la fibra y en la matriz se genera un patrón de deformación.

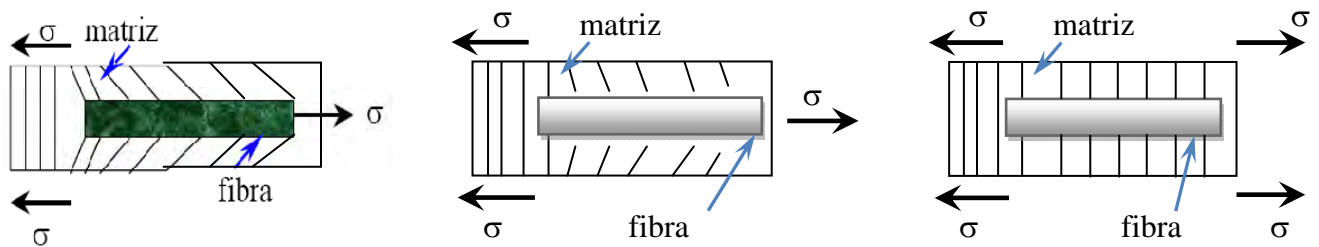


Figura. 3 Patrón de deformación en una matriz que rodea a una fibra sometida a un esfuerzo de tracción. a) caso ideal, b) unión débil matriz-fibra, c) unión fuerte entre matriz y fibra.

Longitud crítica de fibra en un MCRF

Existe una longitud de fibra crítica para aumentar la resistencia y la rigidez del material compuesto. Esta longitud crítica l_c depende del diámetro d de la fibra, de la resistencia a la tracción σ_f y de la resistencia de la unión matriz-fibra (o resistencia a la cizalladura de la matriz) τ_c de acuerdo con:

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{\tau_c} \quad (7)$$

Cuando se aplica un esfuerzo de σ_f a una fibra que tiene una longitud igual a la de la crítica, la carga máxima se consigue en el centro del eje de la fibra (Figura 4a). Si la longitud l de la fibra se incrementa, el reforzamiento de la fibra se hace más efectivo (Figura 4b). Las fibras con $l \gg l_c$ se denominan *continuas*; y las fibras de menor longitud se denominan *discontinuas* o *fibras cortas*. [4]

Es importante señalar que, en las *fibras cortas* de longitud significativamente menor que l_c la matriz se deforma alrededor de la fibra de modo que existe una baja transferencia del esfuerzo y el efecto reforzante de la fibra es muy bajo (Figura 4c).

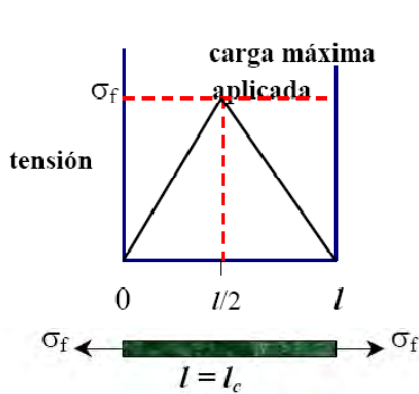


Figura 4a. A una $l = l_c$: la carga máxima se consigue en el centro de la fibra.

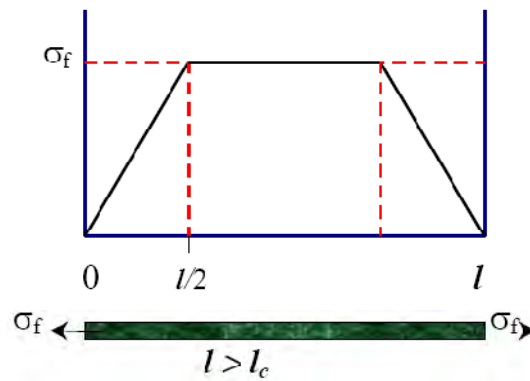


Figura 4b. Con $l > l_c$: el reforzamiento es más efectivo

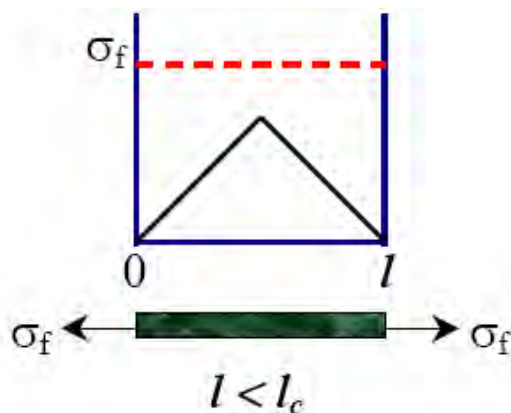


Figura 4c. Si $l < l_c$: el reforzamiento es bajo (la matriz se deforma alrededor de la fibra, casi no existe transferencia del

Influencia de la orientación de las fibras en el compuesto

Existen diversas formas de orientación de las fibras dentro de un material compuesto, la orientación dependerá del tipo de sollicitaciones o cargas a las que se verá expuesto. Cuando un material recibe cargas longitudinales a tensión, la mejor opción será orientar las fibras paralelamente a las cargas o bien construir un arreglo de tal manera que se transmita eficientemente la carga de la matriz a la fibra. Se debe tener en cuenta que cuando las fibras son orientadas paralelamente a las cargas en el caso de tensión, las propiedades del compuesto aumentarán significativamente. De igual manera ocurre al emplear fibras de diferentes longitudes.

Las diferentes posibilidades de orientación y longitud de las fibras en la matriz se pueden apreciar en las Figuras 5 a), b), c) y d).

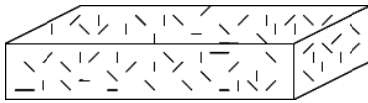


Figura 5a. Arreglo tridimensional aleatorio de fibras cortas.

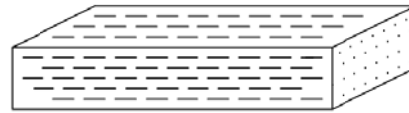


Figura 5b. Arreglo unidireccional de fibras cortas.



Figura 5c. Arreglo unidireccional de fibras continuas.

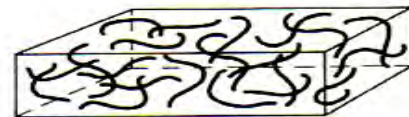


Figura 5d. Arreglo tridimensional aleatorio de fibras largas.

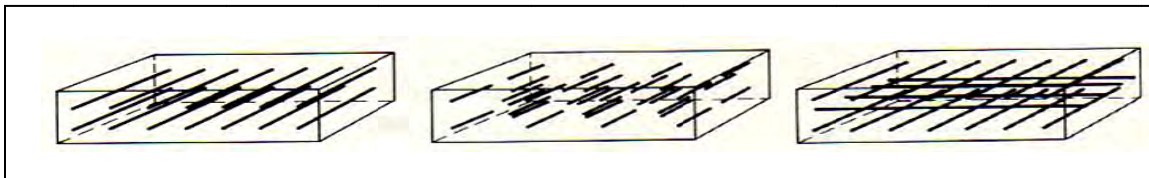


Figura 5e. Arreglos unidireccionales transversales de fibras cortas.

Cuando se usan fibras continuas, paralelas a la carga, se pueden predecir las propiedades finales del compuesto en términos de deformación y rigidez con mayor precisión, ya que en esta condición el compuesto y las dos fases se ven expuestas al mismo esfuerzo σ . Se debe notar que el desempeño de estos materiales tiene un carácter anisotrópico, sus propiedades dependerán de la dirección del esfuerzo respecto a las fibras, por el contrario, cuando las fibras se orientan de manera dispersa, las predicciones de comportamiento se ven menos precisas, aunque el comportamiento tenga un mayor carácter isotrópico. No obstante los experimentos que se han realizado con este tipo de compuestos arrojan resultados que se encuentran en un rango bien definido, concordando con las ecuaciones que describen su comportamiento. [6]

La ecuación propuesta para predecir el Módulo de elasticidad para compuestos con fibras cortas orientadas al azar es la que se describe a continuación.

$$E_c = kE_f v_f + E_m v_m \quad (8)$$

Donde el parámetro k se refiere a la eficiencia de la fibra en el compuesto.

Los valores de k se encuentran en el rango de 0 a 1, tomando arbitrariamente la unidad para fibras alineadas paralelas a la carga considerando una máxima eficiencia; y cero en el caso de alineaciones perpendiculares a la carga. Los valores de eficiencia de las fibras orientadas al azar en dos y tres dimensiones se muestran en la tabla 4. [6]

Tabla 4. Eficiencia del reforzamiento de compuestos reforzados con fibras orientadas en varias direcciones y expuestas a diferentes esfuerzos aplicados.[6]

<i>Orientación de la fibra</i>	<i>Dirección del esfuerzo</i>	<i>Eficiencia del reforzamiento</i>
Fibras paralelas	Paralelo a las fibras	1
	Perpendicular a las fibras	0
Fibras orientadas al azar y uniformemente distribuidas en un plano	Cualquier dirección en el plano de las fibras	0.375
Fibras orientadas al azar y uniformemente distribuidas en el espacio de tres dimensiones	Cualquier dirección	0.20

Refuerzos en biocementos

Los biocementos de fosfato de calcio (BCFC) son materiales que fallan de manera frágil a las cargas a las que se ven expuestas, es por esto que su aplicación nos lleva a la búsqueda de combinaciones con otros materiales para mejorar así, sus propiedades mecánicas.

Las combinaciones de materiales biocompatibles con los BCFC se encuentran dentro de los materiales llamados Biocompuestos [5].

La inclusión de partículas de refuerzo es una alternativa que se ha usado para mejorar la resistencia de los BCFC, utilizando principalmente Al_2O_3 y ZrO_2 como refuerzos. Estos materiales han presentado una mínima reacción en tejidos vivos.

La zirconia, ZrO_2 , por su alta resistencia mecánica (esfuerzo de fluencia = 1200 Mpa) y su módulo de elasticidad relativamente bajo ($E = 210 \text{ GPa}$) es una biocerámica inerte de gran potencial. [3]

La fibra de henequén es otra alternativa usada para reforzar estos materiales. Las fibras tratadas han sido utilizadas de un diámetro medio de 0,26 mm ($s=0,08$), una resistencia a la tracción en húmedo de $138 \pm 16 \text{ MPa}$ y de $193 \pm 24 \text{ MPa}$ en seco, con una deformación hasta la ruptura de 3,5 % tanto en húmedo como en seco. [27]

Colágena

La colágena es una proteína con forma de fibras que mantiene la fuerza y flexibilidad de los tejidos biológicos. Estas fibras se denominan fibras colágenas y se encuentran en todos los organismos pluricelulares. Son secretadas por las células del tejido conjuntivo como los fibroblastos, así como por otros tipos celulares (Figura 6). Es el componente más

abundante de la piel y de los huesos, cubriendo casi un 30% de la masa total de las proteínas en los mamíferos[28]. Es el principal componente del tejido conectivo y está considerado como uno de los mejores materiales para la fabricación de biomateriales. [5]

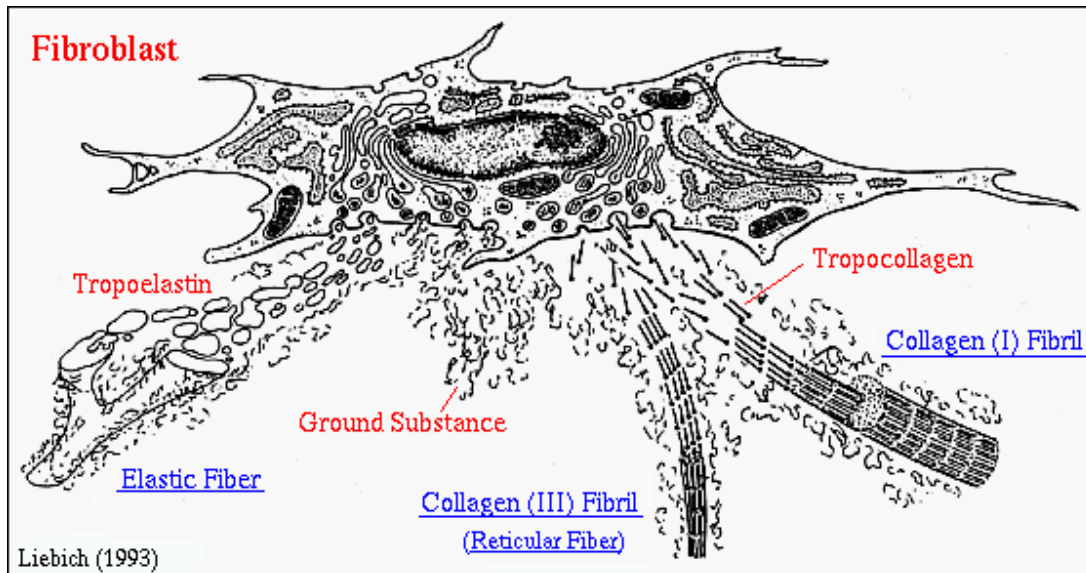


Figura 6. Secreción de moléculas de colágeno por un fibroblasto. [29]

Las características, propiedades y funciones del tejido dependen de la forma en la que la colágena esté presente. Por ejemplo, la colágena dispuesta en forma de fibrillas casi puras y paralelas, se encuentra en el tendón donde su alineación permite una notable resistencia a la tensión. Este material actúa incluso como soporte para el crecimiento celular y es capaz de activar el sistema de coagulación sanguínea. [30]

La principal característica de las moléculas de colágena es su triple hélice, formada por cadenas polipeptídicas levógiras que generan una superestructura dextrógira. La estabilidad de estas cadenas se debe principalmente a interacciones de tipo puente de hidrógeno y en menor medida a interacciones iónicas e hidrofóbicas. Este arreglo de cadenas es un monómero llamado tropocolágeno que mide alrededor de 300 nanómetros de largo y 1,4 nm de diámetro [30]. El tropocolágeno está formado por tres cadenas polipeptídicas llamadas cadenas alfa, dos de ellas son absolutamente idénticas y una tercera bastante parecida.

Cada cadena α está constituida por un polipéptido, formado por una repetición en tándem de tres aminoácidos, prolina, hidroxiprolina y glicina, siguiendo un patrón: Gly-X-Y-Gly-X-Y etc. Donde X e Y son cualquier aminoácido, aunque existen preferencias por la prolina e hidroxiprolina (Figuras 7a, b y c).

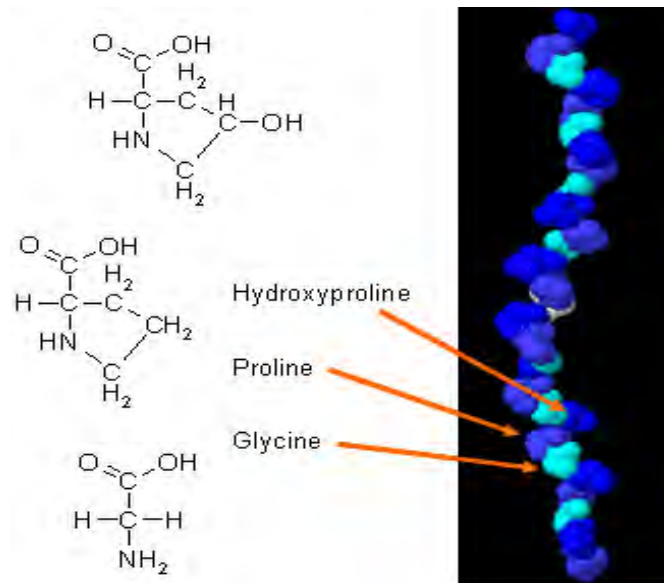


Figura 7a. Conformación de una cadena α componente de la triple hélice de la colágena. La secuencia que se representa es Gly-x-y-Gly-x-y, donde X y Y pueden ser prolina e hidroxiprolina respectivamente. [31]

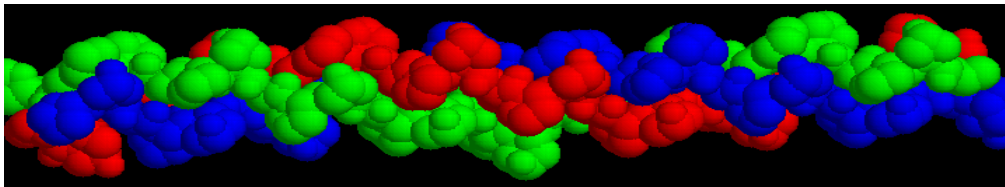


Figura 7b. Estructuración del tropocolágeno (cada color representa una cadena alfa) [32]

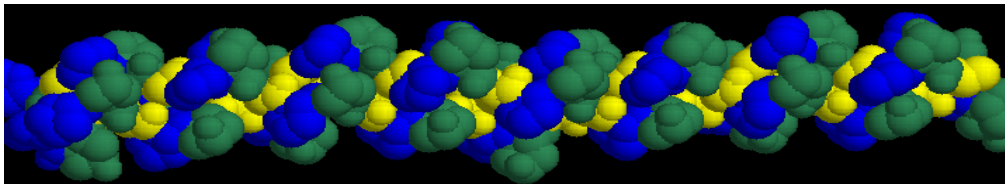


Figura 7c. Representación del tropocolágeno mostrando en cada cadena alfa el arreglo de proteínas que la conforman.[32]

Se han descrito unos veinticinco tipos de moléculas de colágena, pero todos tienen en común una elevada proporción de estructura en triple hélice y son biosintetizadas como moléculas precursoras o tropocolágenos. Los más abundantes en el tejido conectivo intersticial son los tipos I, II y III. Los tres forman triple hélices que a su vez originan agregados supramoleculares. En las zonas inicio y final de las cadenas existen regiones no helicoidales llamadas telopéptidos que producen una serie de entrecruzamientos imprescindibles para la estabilización de las moléculas de colágena y para la formación de fibras. Las correlaciones entre la cantidad de cada tipo de colágena presente en cada tejido determinan la arquitectura tisular.

Colágena tipo I

Se caracteriza porque la molécula de tropocolágeno, en este caso, está constituida por dos cadenas que se denominan α_1 , o sea, dos cadenas α_1 idénticas y una segunda cadena que se denomina α_2 , que tiene una secuencia de aminoácidos distinta. Esta estructura está fabricada fundamentalmente por los fibroblastos (Figura 6). Predomina en el hueso, en los cartílagos, la dermis y en el tendón. Son las fibras más gruesas de todas, fuertemente birrefringentes al microscopio de polarización. Estas fibras tienen un bandeo transversal, con la característica periodicidad transversal bien desarrollada y constituye el tipo de colágena más importante desde el punto de vista estructural.

Fibras de colágena

Las fibras de Colágena son estructuras bien definidas construidas a partir de subfibrillas que a su vez se encuentran constituidas por las llamadas fibrillas de colágena. Estas estructuras están basadas en arreglos longitudinales helicoidales semejantes a un cable de uso eléctrico formado por diferentes alambres conductores, como se muestra en la estructura del tendón (Figura 8).

La conformación de las fibrillas de colágeno se debe a la asociación de 5 moléculas de tropocolágeno (una triple hélice cada una) para formar una fibrilla como se muestra en las Figuras 9 A), B), C), D) y E).

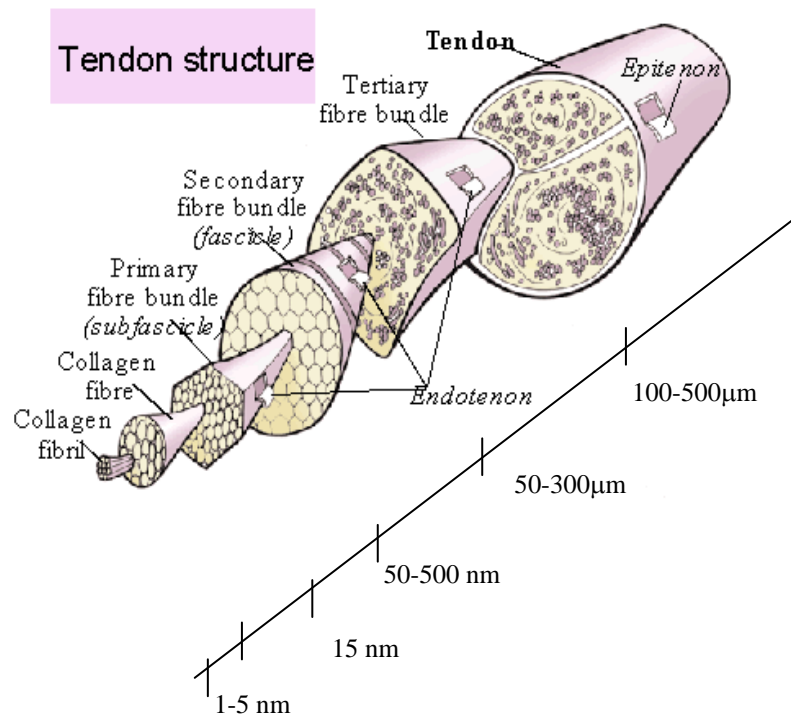


Figura 8. Estructura del tendón mostrando una organización jerárquica, de las fibrillas de colágena a la totalidad del tendón. (Reproducido por Jozsa & Kannus, [33] con permisos). [34]

Figura 9A

Jmol

Modelo de tropocolágeno

Recargar modelo

3 cadenas polipeptídicas todas con secuencia [Gly-Pro-Hyp]₁₂
(Utiliza el menú de Jmol para explorar esta molécula)

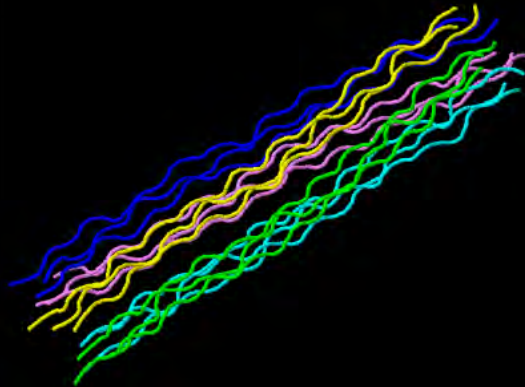
Colorear cada cadena polipeptídica.

←
→

Indice

Créditos

Figura 9B



Modelo de Smith de fibrilla de colágeno

Recargar modelo

Interacción de 5 moléculas de tropocolágeno, 15 cadenas polipeptídicas todas con secuencia [Gly-Pro-Hyp]₁₂

- Colorear cada molécula de tropocolágeno.
- Colorear cada cadena polipeptídica.

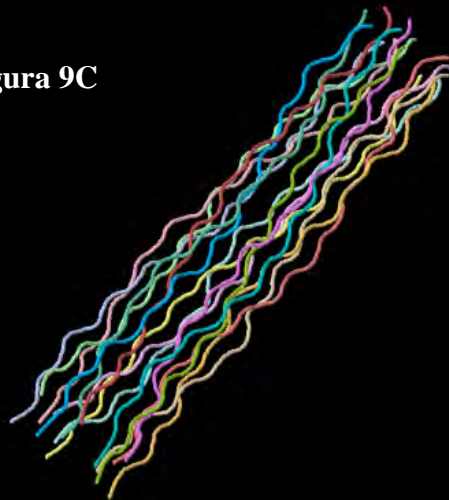
El estrecho empaquetamiento de las cinco moléculas se aprecia al representar en modelo espacial compacto ■



Índice

[Créditos](#)

Figura 9C



Modelo de Smith de fibrilla de colágeno

Recargar modelo

Interacción de 5 moléculas de tropocolágeno, 15 cadenas polipeptídicas todas con secuencia [Gly-Pro-Hyp]₁₂

- Colorear cada molécula de tropocolágeno.
- Colorear cada cadena polipeptídica.

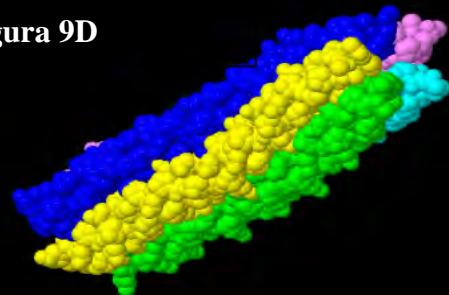
El estrecho empaquetamiento de las cinco moléculas se aprecia al representar en modelo espacial compacto ■



Índice

[Créditos](#)

Figura 9D



Modelo de Smith de fibrilla de colágeno

Recargar modelo

Interacción de 5 moléculas de tropocolágeno, 15 cadenas polipeptídicas todas con secuencia [Gly-Pro-Hyp]₁₂

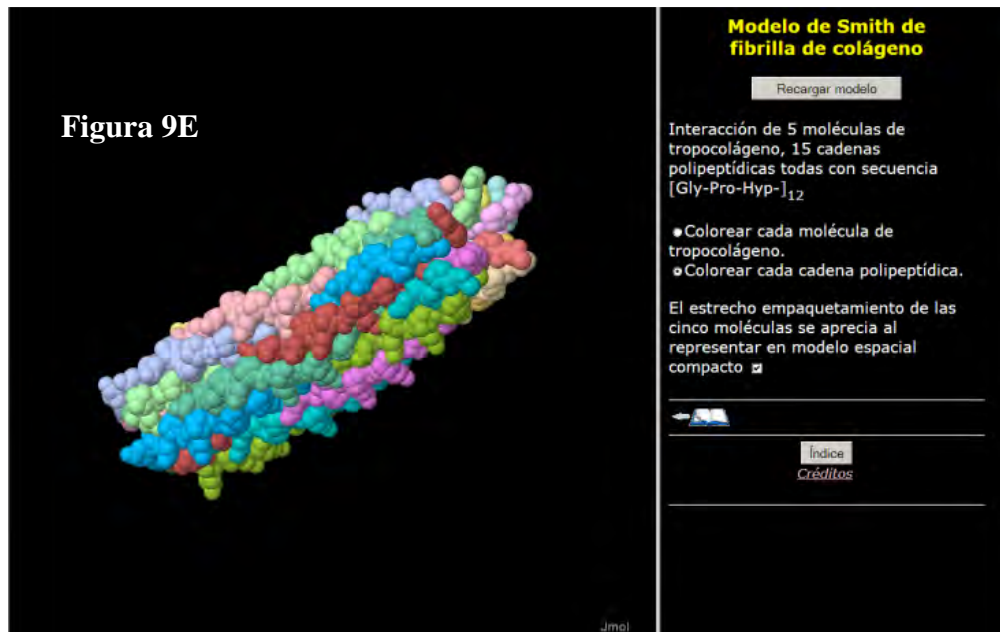
- Colorear cada molécula de tropocolágeno.
- Colorear cada cadena polipeptídica.

El estrecho empaquetamiento de las cinco moléculas se aprecia al representar en modelo espacial compacto ■



Índice

[Créditos](#)



Figuras. 9 (A, B, C, D, E) En éstas figuras se muestra la estructuración de una fibrilla de colágena desde las cadenas polipeptídicas. [32]

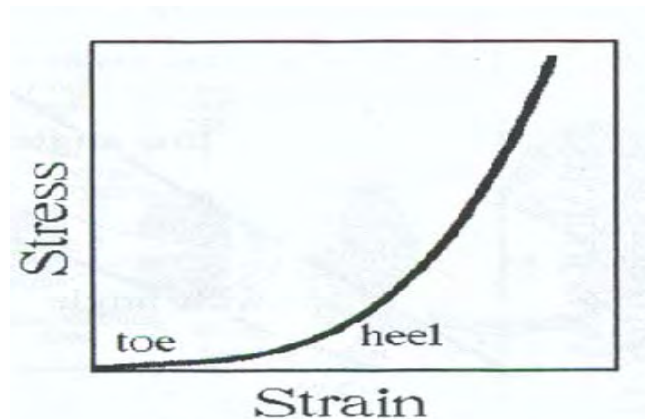


Figura 10. Típica curva de Esfuerzo-Deformación para las fibras de colágena de tendón [35]

Propiedades mecánicas de las fibras de colágena

Un punto a tener en consideración antes de observar las características mecánicas de las fibras de colágena obtenidas a partir de tendón de bovino, es el efecto provocado por el agua sobre la colágena. Las fibras de colágena secas estructuradas en tendón son rígidas y pueden alcanzar un módulo de Young cercano a los 6 GPa [35].

La adición de agua suaviza progresivamente la colágena. Se ha demostrado que esta interacción con el agua se produce de una manera bien definida [35]. La fuerte interacción con el agua es probablemente porque ésta se integra como una parte de la estructura de la triple hélice. Cuando el agua excede dos moléculas por tríptido la molécula de colágena comienza a hincharse lateralmente. A este nivel de hidratación el agua comienza a tener un marcado efecto de plastificación en la fibra [35].

La curva de esfuerzo deformación de los materiales que contienen colágena, tales como el tendón, es típica. Existe una región inicial en la que el módulo es bajo y mantiene una tasa pequeña que se acerca a una zona de la curva donde la tasa se incrementa hacia módulos mayores [35]. Los cambios en la deformación del tendón se pueden observar en la Figura 10.

La parte inicial se atribuye normalmente a las estructuras entrecruzadas sometidas a bajas cargas, mientras que en el talón de la curva se representa el inicio de la máxima resistencia de estas estructuras sometidas a tensión [36]. Esta interpretación ha sido confirmada tanto con luz polarizada así como análisis matemáticos [35]. El módulo de elasticidad del tendón húmedo dentro de la región inicial es típicamente de 1.5 GPa [37].

Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización son ensayos o pruebas que se realizan para conocer algunas características de materiales a los que se les dará algún uso específico. A través de éstas podemos conocer propiedades mecánicas, características de superficies, fases presentes en el material, características químicas, etc.

Las técnicas de caracterización que se describen a continuación son: Difracción de rayos X, Microscopía electrónica de barrido, ensayo *pull-out*, ensayo de tensión y ensayo de compresión, las cuales serán empleadas más adelante para analizar los materiales usados en este trabajo.

Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X es una técnica que proporciona información sobre la estructura química y cristalina de materiales sólidos. Con éste análisis podemos conocer, además, las fases y pureza de un compuesto [5].

Ésta técnica se basa en hacer incidir un haz de radiación electromagnética (rayos X) sobre un material sólido, a diferentes ángulos. Cuando este haz choca con el material se dispersa en varias direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto (Figura 11). Estas radiaciones son captadas por un detector cuya función es ampliar las radiaciones que sobre él inciden. Las señales amplificadas son registradas por un ordenador, obteniendo un difractograma, que es una “huella” de la estructura atómica y molecular del material, con el cual se identifican los componentes de la muestra como compuestos específicos [3].

Todos los sólidos cristalinos dispersan rayos X con un propio patrón de difracción, produciendo un diagrama único para cada compuesto. [2]

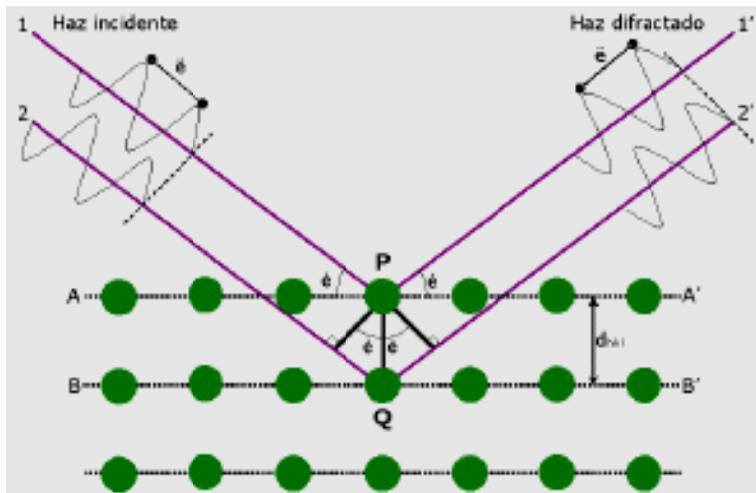


Figura 11 Haz incidente en la estructura atómica de un material provocando la difracción de rayos X . [38]

Existen difractogramas realizados para una gran cantidad de compuestos, de manera que al obtener un diagrama por el análisis de DRX, éste se compara con uno existente para corroborar la composición del material. Un ejemplo de un difractograma para un sólido cristalino se muestra en la Figura 12.

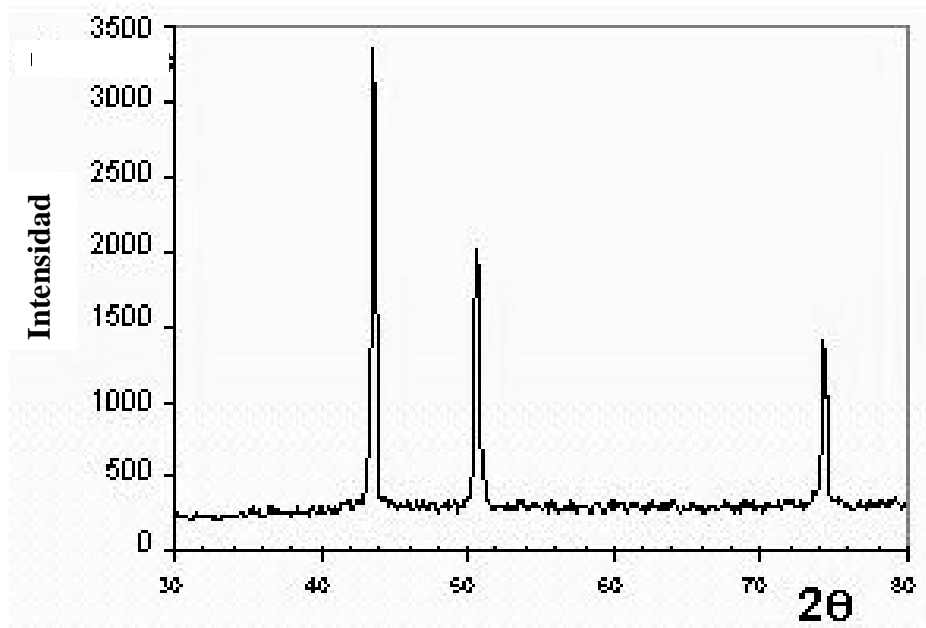


Figura 12. Difractograma obtenido para el Cu. [39]

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido se utiliza para la observación y análisis de superficies. Con esta técnica se logran imágenes ampliadas y de gran resolución de diferentes tipos materiales. Se puede obtener información de relieve, textura, tamaño y forma de grano y composición química de muestras minerales o biológicas.

Ésta técnica consiste en generar un haz puntual de electrones sobre un material. La interacción del haz con la muestra analizada produce varios tipos de señales, tales como: electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones Auger, rayos X continuos, rayos X característicos, entre otros (Figura 13).

Las señales utilizadas para la obtención de imágenes son los electrones retrodispersados y los electrones secundarios.

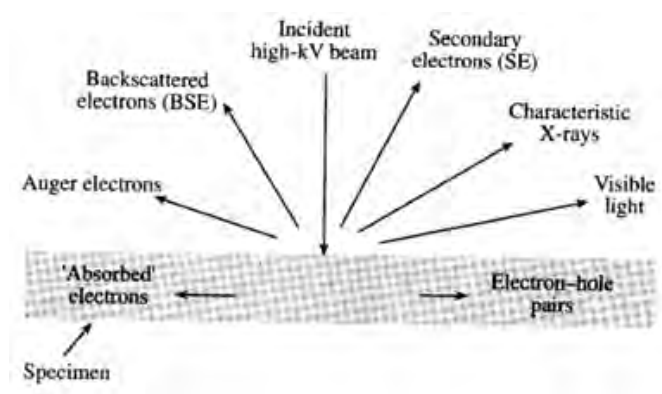


Figura 13. Interacción del haz de electrones con la muestra. [3]

Los electrones secundarios son sensibles a cambios en la morfología superficial del material, esta señal proviene principalmente del área que se encuentra debajo del haz, por lo que forma una imagen de gran resolución de la topografía de la muestra. [3]

Por otro lado, los electrones retrodispersados son capturados por un detector más sensible, con esta señal se puede generar una imagen que provee contrastes entre número atómico.

De esta manera las áreas del material con mayor número atómico serán más brillantes, esto sirve para diferenciar fases o granos en un material. [5]

El sistema de operación del microscopio electrónico de barrido se puede observar en la Figura 14.

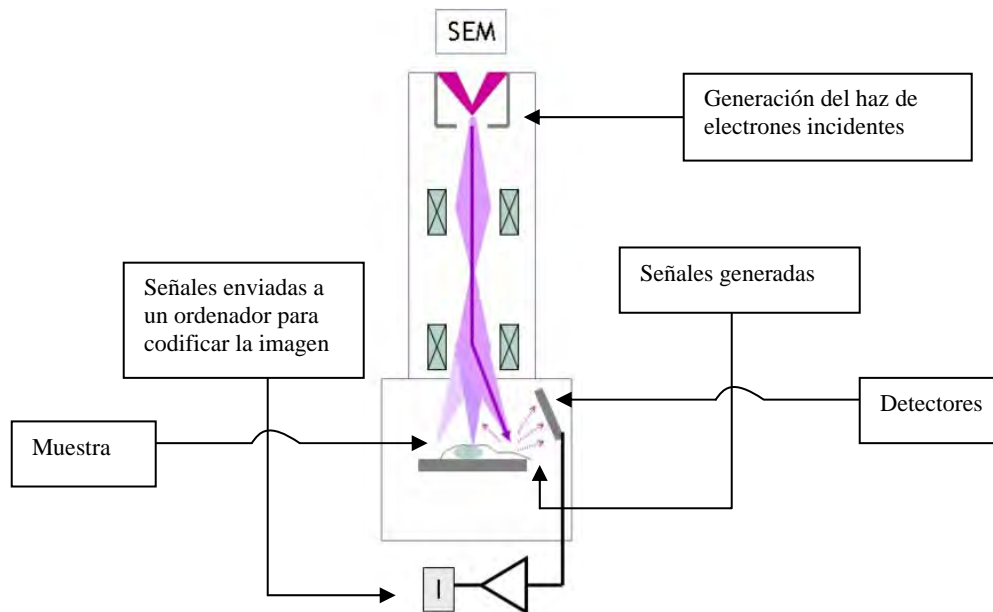


Figura 14. Sistema de operación en un microscopio electrónico de barrido. [40]

Determinación de tiempos de fraguado

El tiempo de fraguado se define como el tiempo que transcurre desde el contacto de la fase sólida con la fase líquida hasta que la pasta cementante adquiere cierta dureza. Esta magnitud permite comparar las características del fraguado con respecto a otros cementos [3]. El tiempo de fraguado es afectado por factores como la relación líquido-polvo (L/P), la temperatura y la humedad del ambiente entre otros; por estas razones es necesario que todos los ensayos se lleven a cabo bajo las mismas condiciones. Para determinar estos tiempos, uno de los métodos más usados es el ensayo de Gillmore, el cual se basa en la inserción de dos indentadores de peso normalizado sobre la superficie del cemento. De este ensayo se obtienen dos tiempos: el tiempo de fraguado inicial TFI, que indica el término de

maleabilidad de la pasta sin provocar daños estructurales; y el tiempo de fraguado final TFF que indica el tiempo en el que el cemento puede ser manipulado sin ser deformado. [2]

Ensayo de tensión

El ensayo de tensión mide la resistencia de un material a la aplicación de una carga estática o gradualmente aplicada [25]. Este ensayo consiste en colocar una probeta de dimensiones estandarizadas en una máquina universal Instron, la cual aplica una carga determinada en sentidos opuestos, deformando la probeta. De este ensayo se obtiene una curva que relaciona el esfuerzo aplicado y la deformación del material (Figura 15-A).

Generalmente al aplicar la carga existe una reducción en el área transversal de la probeta, que trae como consecuencia la disminución del esfuerzo aplicado, en este punto se encuentra el límite elástico y esfuerzo de cedencia superiores, (Figura 15-A). Debido a que el esfuerzo se calcula tomando como base el área original, al disminuir la carga disminuye el esfuerzo, como se aprecia en el tramo en que la curva obtiene una pendiente negativa. Después de esta zona se encuentra el límite elástico y esfuerzo de cedencia inferiores, (Figura 15-A). La deformación continúa hasta llegar a su punto de fractura. Este punto demarca el esfuerzo nominal que se aplicó para la falla del material.

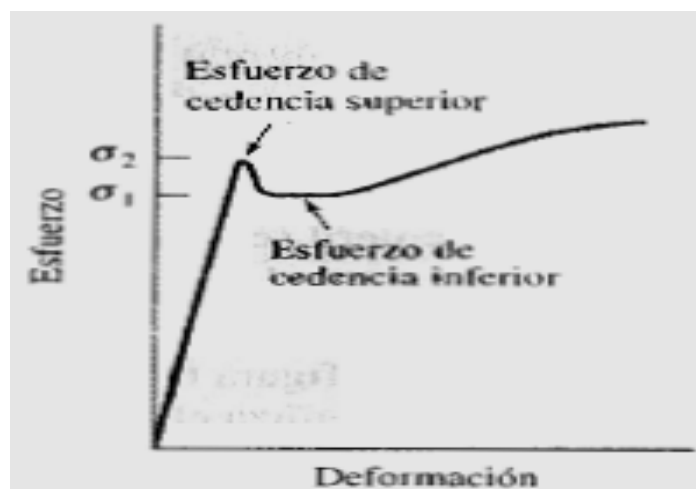


Figura 15-A. Diagrama esfuerzo deformación clásico para ensayos de tensión de materiales elásticos.

Ensayo *pull - out*

Esta prueba proporciona información útil acerca de la fuerza de adherencia en la interfase de materiales compuestos reforzados con fibras. [41]

En la Figura 15 se puede observar la configuración experimental para realizar esta prueba. Una porción de la fibra de longitud l es embebida en la matriz del compuesto, una vez que la fibra se encuentra fija, es jalada con la aplicación de una fuerza de tensión. Esta prueba permite obtener la carga necesaria para sacar la fibra de la probeta como una función de la longitud embebida en la matriz obteniendo una gráfica típica como de la Figura 16.

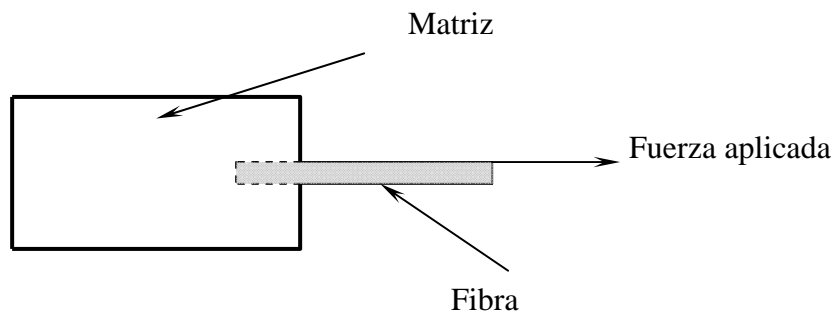


Figura 15. Configuración experimental de la prueba *Pull-out* [41]

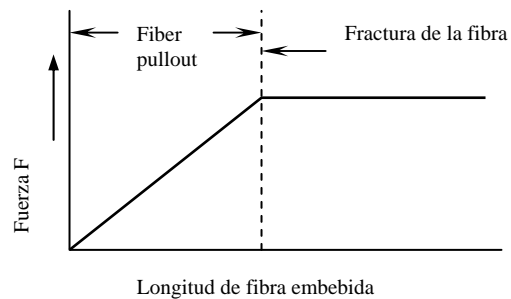


Figura 16. Esfuerzo requerido para jalar la fibra embebida fuera de la matriz en función de la longitud de la fibra. [41]

El esfuerzo requerido para jalar la fibra sin provocar la fractura se incrementa linealmente respecto a la longitud de la fibra embebida en la matriz hasta llegar a una longitud crítica l_c . Para una longitud de fibra embebida, de longitud mayor a la longitud crítica $l > l_c$, la fibra se fracturará bajo la acción de un esfuerzo de tensión σ . Este esfuerzo tiene como resultado un esfuerzo de cizalla en la interfase matriz-fibra. [42]

El pico de la carga en la Figura 16 corresponde a la rotura del enlace entre la matriz y la fibra. Esto es provocado por la fricción de deslizamiento en la interfase y finalmente sobreviene la escisión de la fibra en la matriz, durante el cual se observa un decrecimiento constante en la carga. Esta disminución constante se atribuye a la disminución del área en la interfase conforme la fibra es extraída.

Ensayo de compresión

El ensayo de compresión se emplea para determinar algunas propiedades mecánicas de materiales. Esto se logra al obtener una curva esfuerzo-deformación de la que se deduce el comportamiento del material al ser sometido a determinados esfuerzos.



Figura 17. Máquina Universal [43]

Para realizar esta prueba se utiliza una máquina de ensayos de aplicación de cargas longitudinales o Máquina Universal (Figura 17).

Esta técnica se basa en aplicar una carga gradual a una probeta generalmente cilíndrica con una relación entre diámetro y longitud de 1:2. Se coloca el espécimen entre dos platos paralelos a su superficie y se aplica una carga con velocidad constante [5]. Los sensores de la máquina miden la carga aplicada de manera continua y simultánea a la medición de la deformación. Estos datos se normalizan a los parámetros esfuerzo (Ecuación 9) y deformación (Ecuación 10) respectivamente [4].

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (10)$$

Donde σ es el esfuerzo, F la carga aplicada, A_0 es el área transversal inicial de la probeta, ε es la deformación, l_0 es la longitud inicial de la probeta y Δl es el cambio en la longitud de la probeta.

La curva esfuerzo-deformación puede variar dependiendo del material que se ensaye. Los materiales dúctiles presentan una mayor deformación frente a la aplicación de una carga, de manera contraria los materiales frágiles exhiben deformaciones mínimas antes de fallar.

Un diagrama esfuerzo-deformación típico está conformado por diferentes zonas, las cuales indican cierto comportamiento del material a diferentes cargas y deformaciones. En la figura 18 se observa que, desde el origen O , hasta el punto llamado límite de proporcionalidad, el diagrama es un segmento rectilíneo, de donde se deduce la relación de proporcionalidad entre esfuerzo y deformación E o módulo de elasticidad. Después de esta zona, el esfuerzo deja de ser proporcional a la deformación. [44]

Otras zonas y puntos importantes dentro del diagrama esfuerzo-deformación (Figura 18) son los siguientes:

1. Límite Elástico, es el esfuerzo más allá del cual el material no recupera totalmente su forma original al ser descargado, sino que conserva una deformación residual llamada *deformación permanente*.
2. Punto de Fluencia, es aquel en el que aparece un considerable alargamiento o fluencia del material sin el correspondiente aumento de carga.
3. Límite de proporcionalidad. Hasta este punto la relación entre el esfuerzo y la deformación es lineal. Consiste en trazar una paralela a la tangente en el origen a la curva, tomando como origen el 0.2% de deformación de la probeta. la intersección de esta recta con la curva esfuerzo-deformación define el punto considerado (Figura 19).
4. Esfuerzo último, es la máxima ordenada de la curva esfuerzo-deformación.
5. Punto de ruptura, es el punto en el cual el material cesa su deformación plástica al fracturarse. [44]

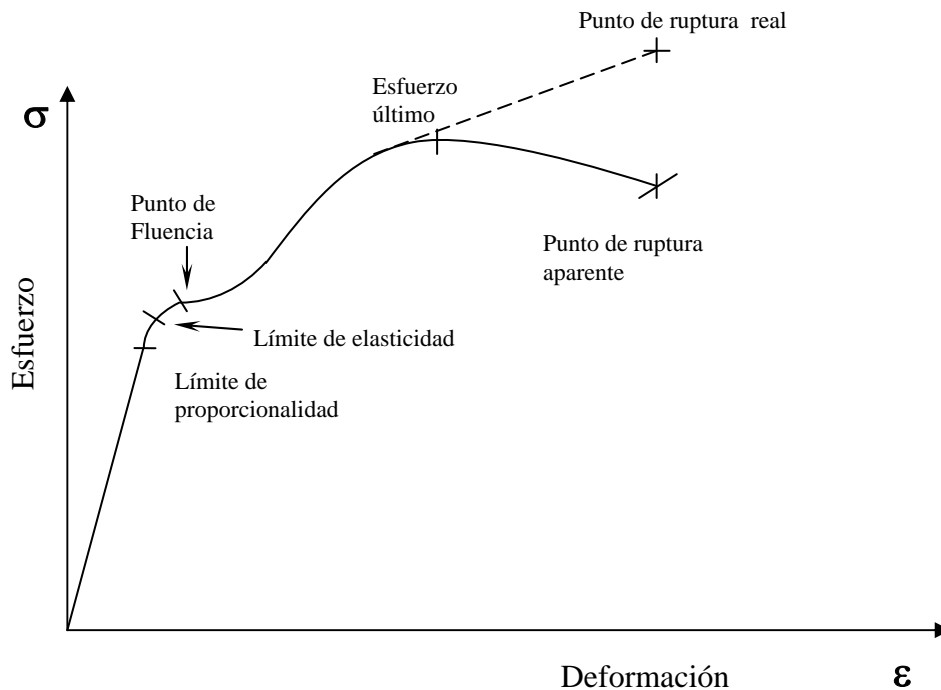


Figura 18. Diagrama esfuerzo-deformación con zonas de mayor importancia.

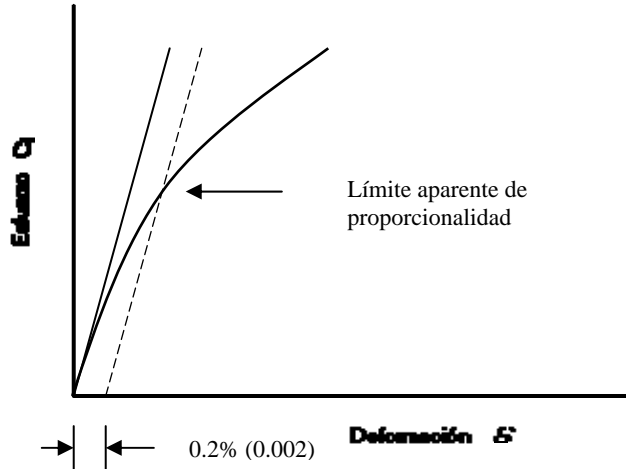


Figura 19. Determinación del límite de proporcionalidad al 0.2% [45]

Otra información que se puede obtener de estos ensayos es el módulo de elasticidad E , que es una medida de rigidez del material. El módulo de elasticidad o módulo de Young relaciona en una proporción directa la deformación y el esfuerzo que se observa en la zona elástica de la curva, y se define como:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (11)$$

En el caso de los materiales cerámicos existen diferentes comportamientos, que varían de acuerdo a su fabricación. Existen 3 casos típicos que se muestran en las siguientes gráficas (Figura 20):

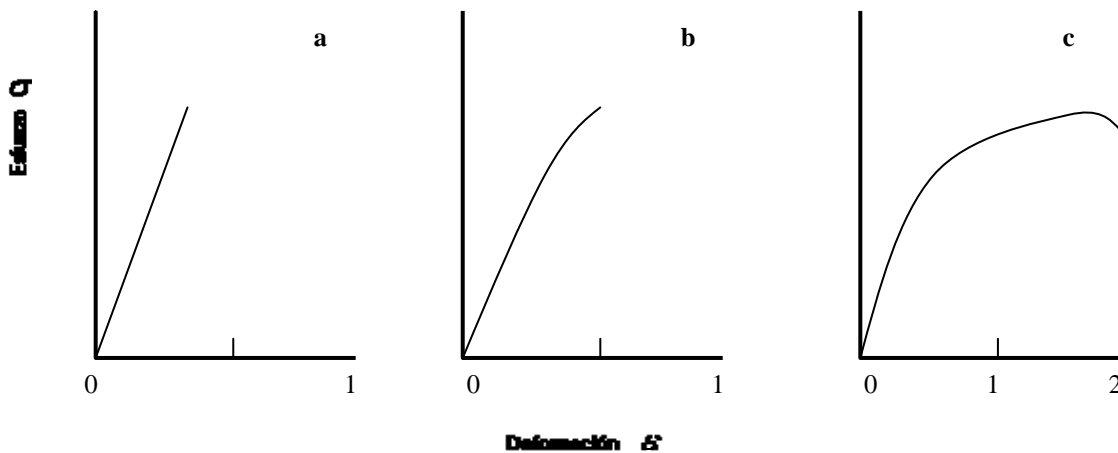


Figura 20. Casos típicos para gráficas esfuerzo-deformación para materiales cerámicos [45]

Los casos se describen a continuación:

- a) *Fractura frágil en la zona elástica* causada por propagación rápida e incontrolada de una grieta.
- b) *Fractura frágil precedida por el crecimiento de alguna grieta* de tamaño subcrítico. El cambio de pendiente lo revela.
- c) *Fractura “no frágil”* observada generalmente en compuestos reforzados con fibras en donde existe con una cohesión matriz/refuerzo débil.

El comportamiento de la curva en el caso “fractura no frágil” se puede analizar separando la misma en tres zonas, I, II y III (Figura 21) en las cuales representan diferentes fenómenos presentes a lo largo del ensayo. [45]

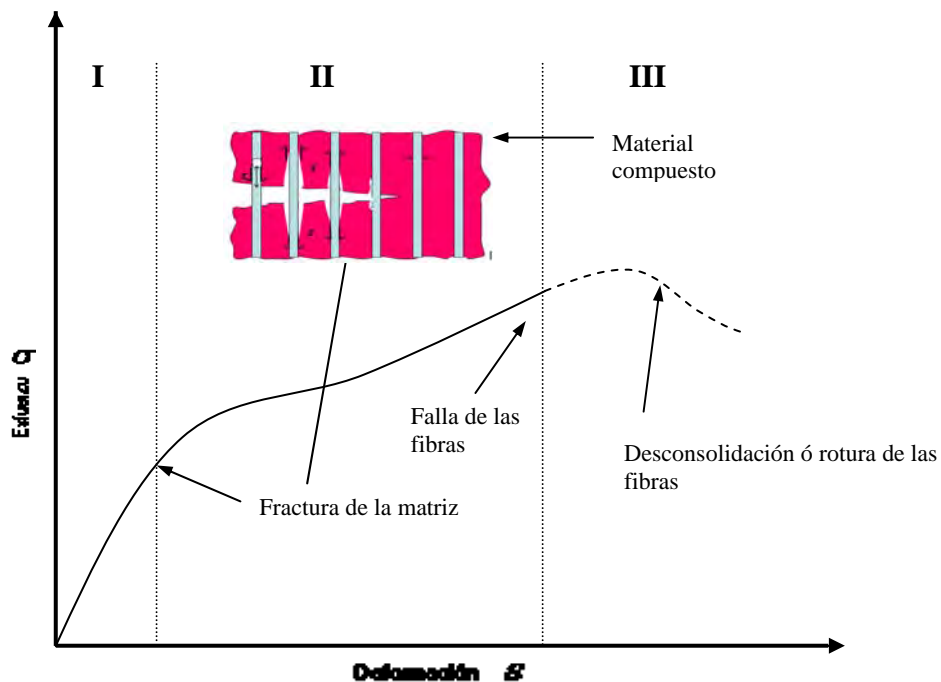


Figura 21. Comportamiento típico de un material compuesto de matriz cerámica reforzado con fibras bajo cargas longitudinales.

El material presenta un comportamiento lineal (región I) hasta la aparición de grietas en la matriz, consecutivamente en la región II inicia el trabajo conjunto del material compuesto, se presentan deformaciones y tensión en las interfaces matriz-fibra.

En la región III existen dos posibilidades a ocurrir: si existe una unión matriz-fibra suficientemente resistente para que no se separen, puede ocurrir la falla de las fibras por tensión; en caso contrario si no hay una buena adherencia entre las fases ocurre el fenómeno *Pull-out* de las fibras en la región III; cualquiera de las dos posibilidades conducen a la fractura final del material.

Objetivo

Con el objeto de obtener un BCFC con mejores propiedades mecánicas, en este trabajo se proponen formulaciones para un compuesto que tiene como componentes: fibras de colágena obtenidas a partir de tendón de bovino y un biocemento de fosfato de calcio de fórmula química: $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

La caracterización de los compuestos se llevará a cabo empleando las técnicas de difracción de rayos x DRX, microscopia electrónica de barrido MEB, determinación de tiempos de fraguado, ensayo de tensión, ensayo *pull-out* y ensayo de compresión.

Método experimental

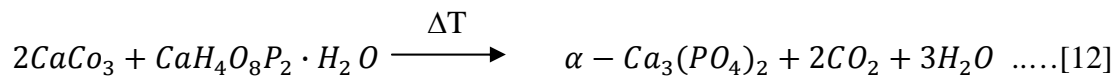
Materias primas

Los componentes necesarios para preparar los biocementos, fueron obtenidos en el laboratorio de biomateriales del IIM-UNAM.

Para la fase sólida se requirió alfa fosfato tricálcico ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$); para la fase líquida: fosfato monobásico ($\text{Na H}_2\text{PO}_4$) y cloruro de calcio (CaCl_2). Los agregados de colágena se obtuvieron de tendón de bovino.

Síntesis de α -TCP

Para la síntesis del α -TCP se mezclaron cantidades estequiométricas de carbonato de calcio (CaCO_3) y dihidrógeno fosfato de calcio monohidratado ($\text{CaH}_4\text{O}_8\text{P}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), y se llevó a cabo la siguiente reacción [46]:



Los reactivos se vertieron en un mortero de ágata agregando acetona y mezclando durante 20 minutos hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, la mezcla se sometió a un tratamiento térmico que consiste de cuatro etapas:

1. Se utilizó una primera rampa de calentamiento a una velocidad aproximada de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente (T_{amb}), hasta alcanzar a una temperatura de 700°C .
2. Se mantuvo la temperatura en una meseta de 700°C durante 3 horas.
3. Se continuó con otra rampa de calentamiento a una velocidad aproximada de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de 1250°C .
4. Posteriormente se mantuvo la temperatura anterior durante un lapso de 12 horas [2].

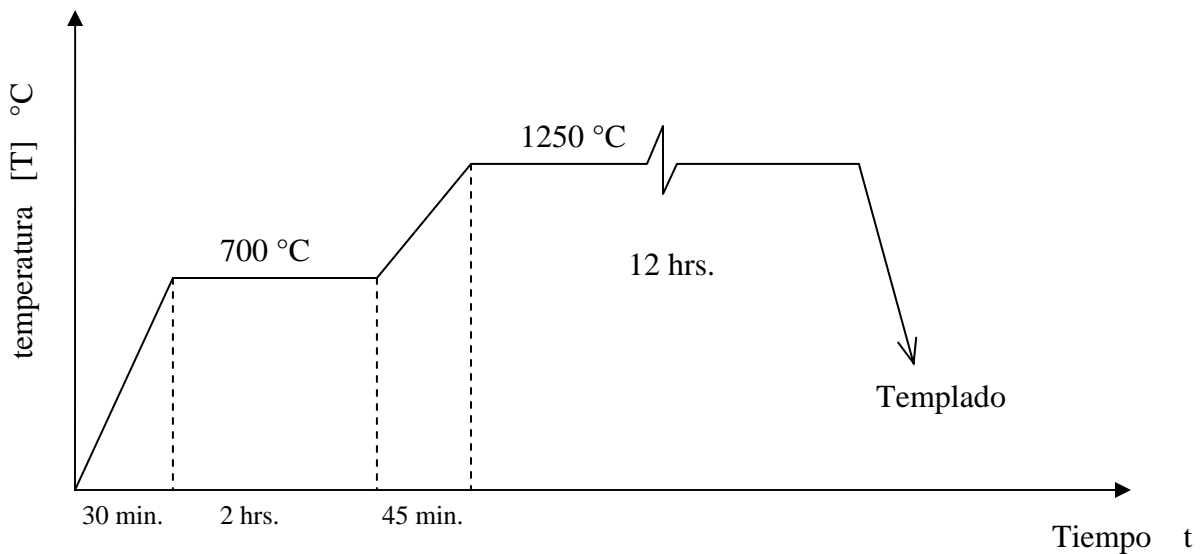


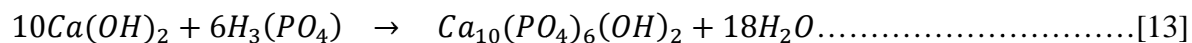
Figura 22. Proceso térmico para la obtención de α -TCP

Al terminar estas cuatro etapas se realizó un templado sobre una placa de cobre para retener la fase α requerida. Este proceso está representado en la Figura 22.

Una vez enfriado el material, se analizó por difracción de rayos X con el fin de garantizar la pureza de la fase pretendida.

Síntesis de HA

La hidroxiapatita (HA) se obtuvo a partir de hidróxido de calcio y ácido fosfórico por la técnica de vía húmeda de acuerdo a la siguiente relación:



La solución de ácido fosfórico se añadió lentamente a la solución de hidróxido de calcio manteniendo una condición de homogenización llevando a la mezcla a un pH de aproximadamente 8.7. Una vez que se llegó a dicho pH se dejó reposar la solución durante 15 días para posteriormente separar la fase sólida (HA) de la fase líquida por medio de un filtro. La Hidroxiapatita se calcinó a 850°C durante tres horas [3]. Después de este proceso se analizó el producto por difracción de rayos X para corroborar su pureza.

Obtención de fibras de colágena

La obtención de las fibras de colágena se realizó a partir de tendón de bovino de acuerdo con el proceso descrito por Wolfgang Friess [47]. Se preparó una solución de ácido acético al 0.5 M, que es necesario para romper los enlaces covalentes que mantienen unidas las moléculas de colágena [48].

Para disolver el tendón se hicieron cortes obteniendo secciones de aproximadamente 5 [mm] de diámetro y 10 [cm] de largo (Figura 8). Los cordones de tendón se colocaron en un vaso de precipitados en el que se agregó ácido acético. (Figura 23).

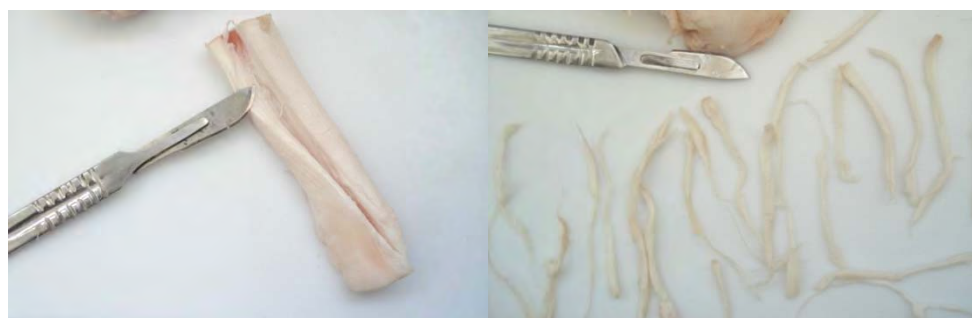


Figura 23. Cortes de Tendón para la separación de fibras

El tendón se dejó en ácido alrededor de una hora, en este tiempo se formó un gel semi traslúcido que posteriormente se lavó con agua destilada con la finalidad de disminuir la concentración de ácido. Del producto obtenido se separaron fibras de aproximadamente 0.25 mm de diámetro (figura 24), estas se dejaron secar en cajas petri. Una vez secas, se cortaron en fibras de 5[mm], 4[mm], 3[mm], 2[mm] y 1[mm] (Figuras 24 c, d y f). Las fibras obtenidas se utilizaron como refuerzo de las pastas cementantes.

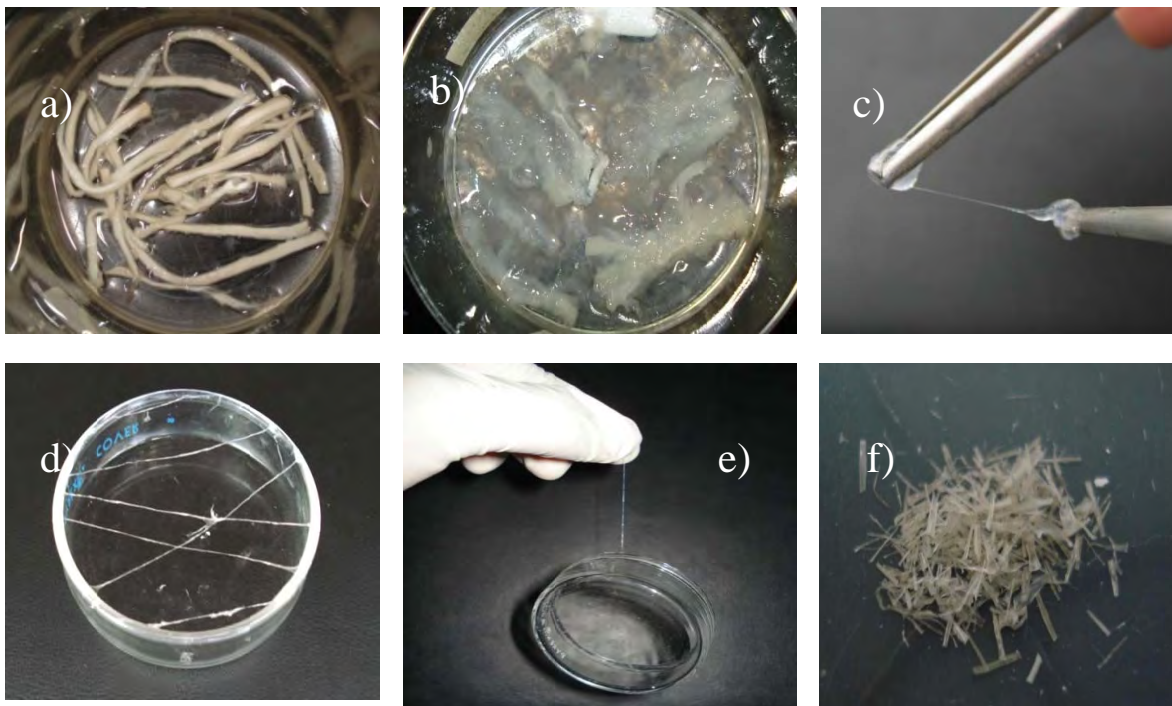


Figura 24. Proceso de separación de fibras de colágena. a) cortes de tendón en ácido acético, b) disociación de fibras por acción del ácido, c) separación de fibras de dimensiones aproximadas, d) secado de fibras, e) selección de fibras, f) corte de fibras a diferentes longitudes.

Molienda de los componentes

Los componentes de la fase sólida se molieron por separado en un molino de bolas Restsch bajo las siguientes condiciones:

Diámetro de las bolas de molienda: 3 mm

Relaciones material-bolas: 1:10 [g/g]

Velocidad de giro: 400 rpm

Tiempo de molienda: 40 min

Este proceso se realizó para lograr distribuciones de partícula en un rango de 20 [µm] para cada componente, comprobado al hacer pasar los polvos por tamices de 20[µm] [49,50]

Formulación de los biocementos

En este trabajo se compararon cinco biocementos con formulaciones distintas entre sí, buscando mejorar sus propiedades mecánicas.

Para la elección de las formulaciones que a continuación se describen, se realizaron pruebas previas, variando la longitud de las fibras de colágena y los porcentajes de las soluciones acuosas, eligiendo las formulaciones que mostraron un claro cambio de sus propiedades.

La primer formulación de las pastas (biocemento A) se tomo como referencia de propiedades. Se preparó con una fase sólida y una fase líquida, sin agregados, con los siguientes porcentajes:

Se utilizó α -TCP al 99% wt e hidroxipatita HA al 1% wt, mientras que la fase líquida se preparó con una solución al 0.6 M de fosfato de sodio monobásica (NaH_2PO_4) y una solución al 0.1 M de cloruro de calcio (CaCl_2). La relación entre las soluciones acuosas de la fase líquida fue de 1:1. La relación líquido-polvo fue de 0.55 [ml/g] [3].

Por las sales inorgánicas disueltas que contienen estas soluciones, la fase líquida actúa como un catalizador acelerando la reacción de fraguado.

Los biocementos con agregados consistieron en mezclar las fases sólida y líquida, incluyendo además fibras de colágena, con distribución aleatoria dentro de la matriz. Para cada formulación se utilizaron fibras de cinco longitudes diferentes (1 [mm], 2[mm],

3[mm], 4 [mm] y 5[mm]) con porcentajes en peso de .10%wt, 2%wt, 5 %wt y 10 %wt para cada una. La relación entre la fase sólida y la fase líquida L/P fue de 0.65 [ml/g]

Estas formulaciones se describen en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5. Formulación del biocemento A

Cemento	Relación α -TCP/ HA % Wt	Longitud de las Fibras [mm]	Fibras % wt	Relación soluciones	Relación Líquido Polvo [mm/g]
Cemento A	99%	0	0	1:1	0.55

Tabla 6. Formulaciones de los biocementos con agregados.

Tipo	Longitud de las Fibras [mm]	Formulación I		Formulación II		Formulación III		Formulación IV		Formulación V	
		Fibras % wt	Relación Líquido Polvo [mm/g]	Fibras % wt	Relación Líquido Polvo [mm/g]	Fibras % wt	Relación Líquido Polvo [mm/g]	Fibras % wt	Relación Líquido Polvo [mm/g]	Fibras % wt	Relación Líquido Polvo [mm/g]
A	1	0.10%	0.55	0.10%	0.65	2.0%	0.65	5%	0.65	10%	0.65
B	2	0.10%	0.55	0.10%	0.65	2.0%	0.65	5%	0.65	10%	0.65
C	3	0.10%	0.55	0.10%	0.65	2.0%	0.60	5%	0.65	10%	0.60
D	4	0.10%	0.55	0.10%	0.65	2.0%	0.65	5%	0.65	10%	0.65
E	5	0.10%	0.55	0.10%	0.65	2.0%	0.60	5%	0.65	10%	0.65

Preparación de las pastas

Para preparar los cementos se mezclaron homogéneamente α -TCP e Hidroxiapatita con la ayuda de un agitador ultrasónico (Brason 1510). Posteriormente, se añadieron los agregados de colágena en diferente proporción y longitud dependiendo de cada formulación. Esta mezcla se depositó en un mortero de ágata, se le agregó a la fase líquida y se mezcló durante un minuto.

La variación de la relación L/P dependió del porcentaje en peso de los agregados de colágena, esto fue para garantizar una completa humectación de la fase sólida con la menor cantidad de líquido posible [51].

Posteriormente, las probetas necesarias para cada prueba se moldearon en moldes de teflón con las dimensiones requeridas para cada experimento.

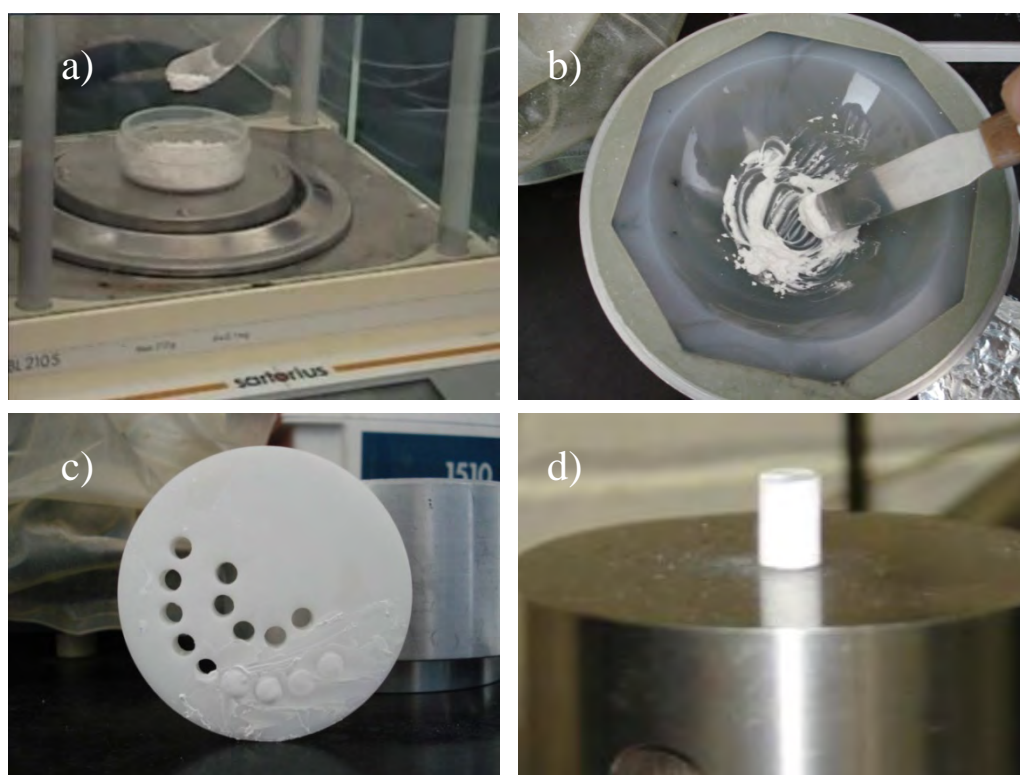


Figura 25. Preparación de probetas para ensayo. a) pesado de precursores, b) mezcla con la fase líquida, c) moldeo de probetas d) espécimen final.

Caracterización de los biocementos

La caracterización de los biocementos obtenidos consistió en determinar los tiempos de fraguado que presentan las pastas con y sin refuerzos. Se hicieron ensayos mecánicos a compresión, *pull out*, y tensión en fibras. Al final se realizaron observaciones de la microestructura de los materiales.

Determinación de tiempos de fraguado

Los tiempos de fraguado se midieron por el método de Gillmore [52] descrito anteriormente.

Una vez preparadas las pastas se vaciaron en moldes de 10 [mm] de diámetro por 13 [mm] de alto. Se tomaron los tiempos de fraguado inicial y final para cada formulación observando que para cada tiempo no se mostrara marca en la pasta al colocar cada aguja (Figuras 25 y 26).



Figura 25. Agujas de Gillmore (norma ASTM C266-89)



Figura 25. Determinación de los tiempos de fraguado indentación.

Ensayo de tensión

Para realizar este ensayo se obtuvieron fibras de 8 [cm] de largo y aproximadamente 0.3 [mm] de diámetro. Por la complejidad de obtención de las fibras no fue posible obtener probetas normalizadas, no obstante, de las pruebas realizadas se obtuvieron datos que se pudieron interpretar.

Se utilizó una máquina universal Instron 5500R en la que se programó una velocidad de cruceta de 1[mm/min] para cada fibra. Los pasos del ensayo se muestran en las siguientes Figuras 28 a), b) y c).

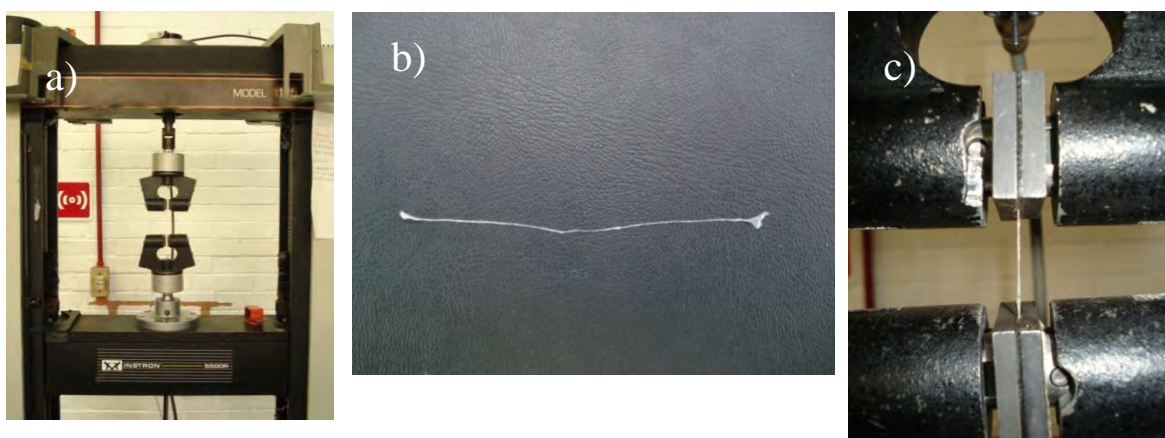


Figura 28. Ensayo de tensión. a) Calibración de mordazas para el ensayo, b) fibras utilizadas para el ensayo, c) aplicación de tensión.

Ensayo *pull - out*

Para realizar este ensayo se fabricaron cuatro probetas de biocemento, con la formulación del cemento de $R/L = 0.65$, y se embebieron fibras a diferentes longitudes en cada probeta (Figura 29 a y b). Estas fueron colocadas en un dispositivo que sujetara tanto la probeta como la fibra sin dañarlos estructuralmente [53], como se muestra en la Figura 29 d.

Este dispositivo fue colocado en un máquina de ensayos de tensión (máquina Instron 5500R) para extraer la fibra y analizar la fuerza de adherencia (Figura 29 d), para garantizar el desempeño de los agregados reforzantes en los biocementos.

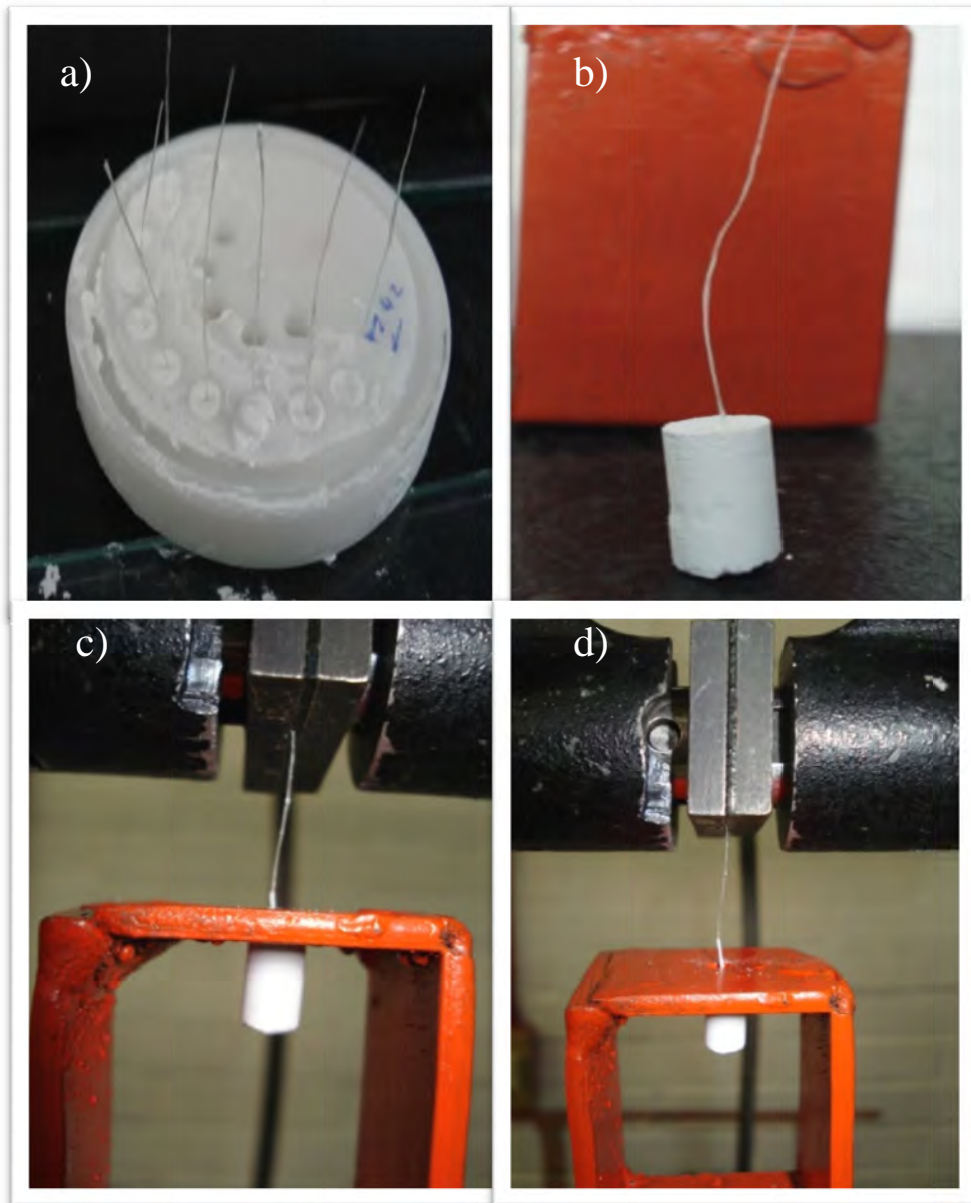


Figura 29. Proceso del ensayo Pull-Out. a) Desmolde de probetas, b) probeta a ensayar, c) colocación sobre el dispositivo y la mordaza de la máquina, d) aplicación de carga.

Ensayos de compresión.

Las pastas cementantes se vaciaron en moldes cilíndricos de teflón de 5 [mm] de diámetro y 10 [mm] de largo, para obtener probetas con dimensiones de acuerdo a la norma ASTM C1292-00 [54] que establece una relación entre diámetro y longitud de 1:2 en probetas cilíndricas para ensayos a compresión. Una vez colocadas las pastas en los moldes se esperó aproximadamente 30 [min] antes de desmoldar las probetas y prepararlas para su caracterización.

Los ensayos de compresión se realizaron 30 días después de cada preparación. Este es el tiempo en que estos cementos alcanzan su máxima resistencia.

Para realizar los ensayos se utilizó una máquina universal Instron 5500R.

Se programó una velocidad de cruceta de 1 [mm/min] [54]

Se realizaron 15 ensayos para cada formulación, con el fin de obtener datos más cercanos y poder tener una media confiable.

Para cada formulación se obtuvieron diagramas esfuerzo-deformación que serán analizados en el siguiente capítulo.

El proceso de los ensayos se muestra en las siguientes figuras.



Figura 27. Probetas para ensayos de compresión. a) desmolde de probetas, b) probeta sobre la máquina instron, c) aplicación de carga.

Resultados y discusión

Materias primas

Para la caracterización de las materias primas se usaron las técnicas de difracción de rayos X para los polvos y cuantificación de colágena para las fibras, Estos procedimientos se realizaron para garantizar la composición y pureza de los materiales.

Alfa fosfato tricálcico ($\alpha - Ca_3(PO_4)_2$)

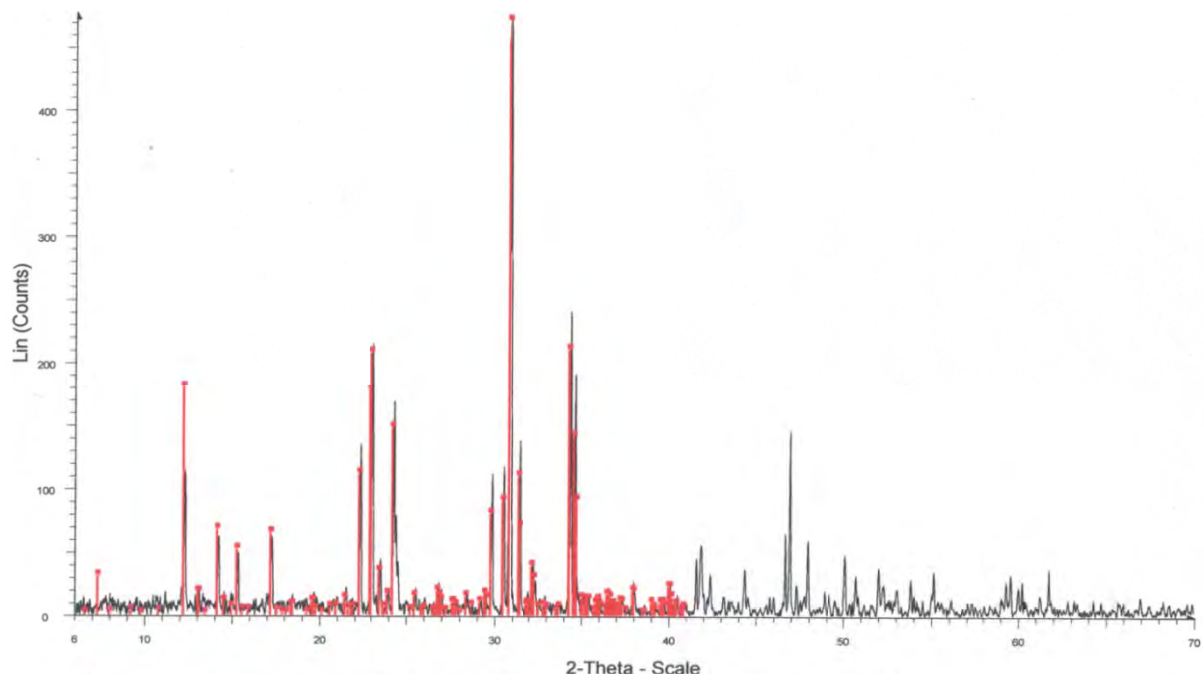


Figura 30. Patrón de difracción de rayos X correspondiente a alfa fosfato Tricálcico ($\alpha - Ca_3(PO_4)_2$)

En la Figura 30 se muestra el patrón de difracción de α -TCP obtenido en el laboratorio. Este se comparó con la carta 01-070-0364 (c) calcium phosphate- α ($\alpha - Ca_3(PO_4)_2$). Se puede observar una clara correspondencia entre el patrón obtenido (en negro) y el

existente en archivo (en rojo). Se puede inferir que el proceso que se siguió para la síntesis fue efectivo ya que el difractograma corresponde a la fase pura de α -TCP y no hay muestras de impurezas, entre las cuales se pudieran encontrar HA y/o β -TCP [3].

Hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)

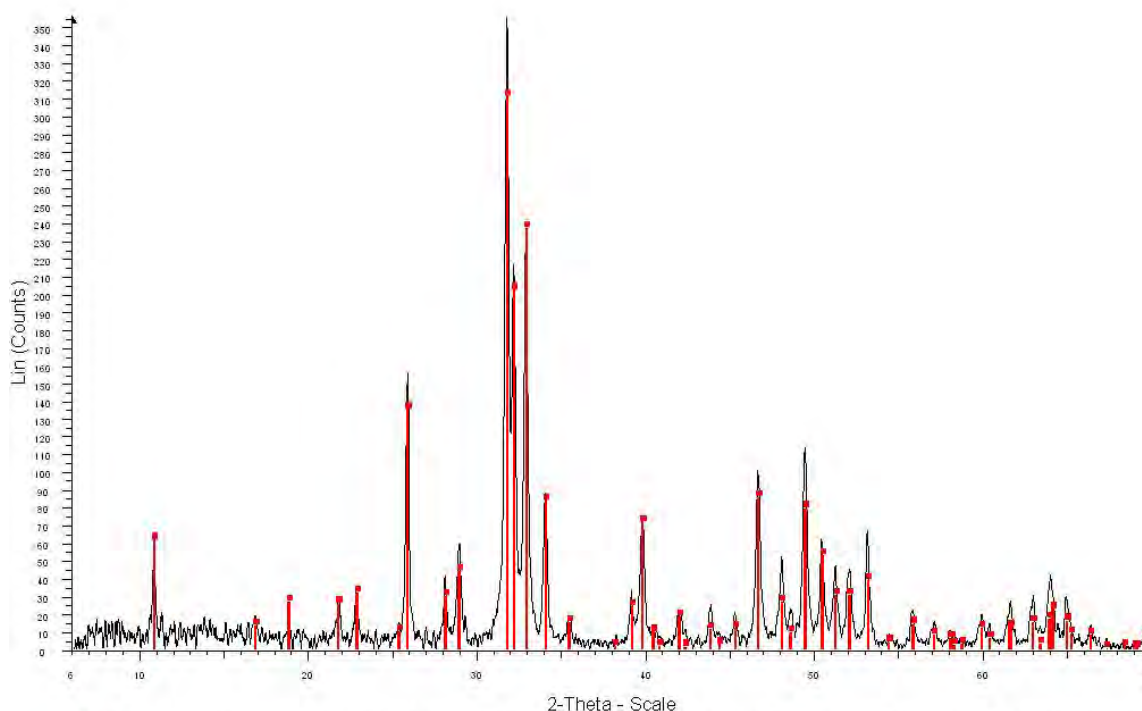


Figura 31. Patrón de difracción de rayos X para hidroxiapatita

En la Figura 31 se presenta el patrón de difracción para HA, en este se puede observar una clara correspondencia entre la carta 01-086-1199 (c)-Hidroxiapatite (en rojo) y el patrón del producto obtenido (en negro). Se puede asegurar entonces que el método de obtención de hidroxiapatita por vía húmeda es efectivo ya que las impurezas que pudiesen existir no alcanzan el umbral de error, y por lo tanto no son observables.

Fibras de colágena

Para cuantificar la cantidad de colágena por masa de fibras, se utilizó la técnica “cuantificación de colágena por determinación de hidroxiprolina” basado en el método de Reddy G. K. [55]

Éste método consiste en tomar muestras de colágena a las que les somete a una serie de procesos que concluyen en la determinación de concentración de colágena de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% \text{ CLG} = \frac{(\mu\text{g Hidroxiprolina}) (7.46) (1000)}{(\mu\text{g mta}) (\mu\text{l mta})} [55] \quad (14)$$

Donde

$\mu\text{g Hidroxiprolina}$ = μg de hidroxiprolina en la muestra de colágena.

$\mu\text{g mta}$ = peso de la muestra de colágena

$\mu\text{l mta}$ = el volumen de la muestra.

Este proceso fue realizado por colaboradores del laboratorio de biomateriales en el IIM-UNAM.

Los resultados obtenidos revelan aproximadamente 3g de colágena t1 por cada 10 g de fibras. Esto revela que se tiene una gran cantidad de proteínas, relativa por cada fibra, lo que indica que las propiedades de las fibras se deben en gran parte a la colágena T1, el resto se puede atribuir a materiales que son remanentes de tendón.

El porcentaje de proteína estructural que se encuentra en las fibras obtenidas, se puede comparar con el contenido de colágena comercial [56], que contiene aproximadamente 10mg de colágena T1 por cada 10 g de piel seca de bovino. Esto nos da una idea de la gran cantidad de colágena que se obtuvo por fibra.

Morfología de las fibras de colágena

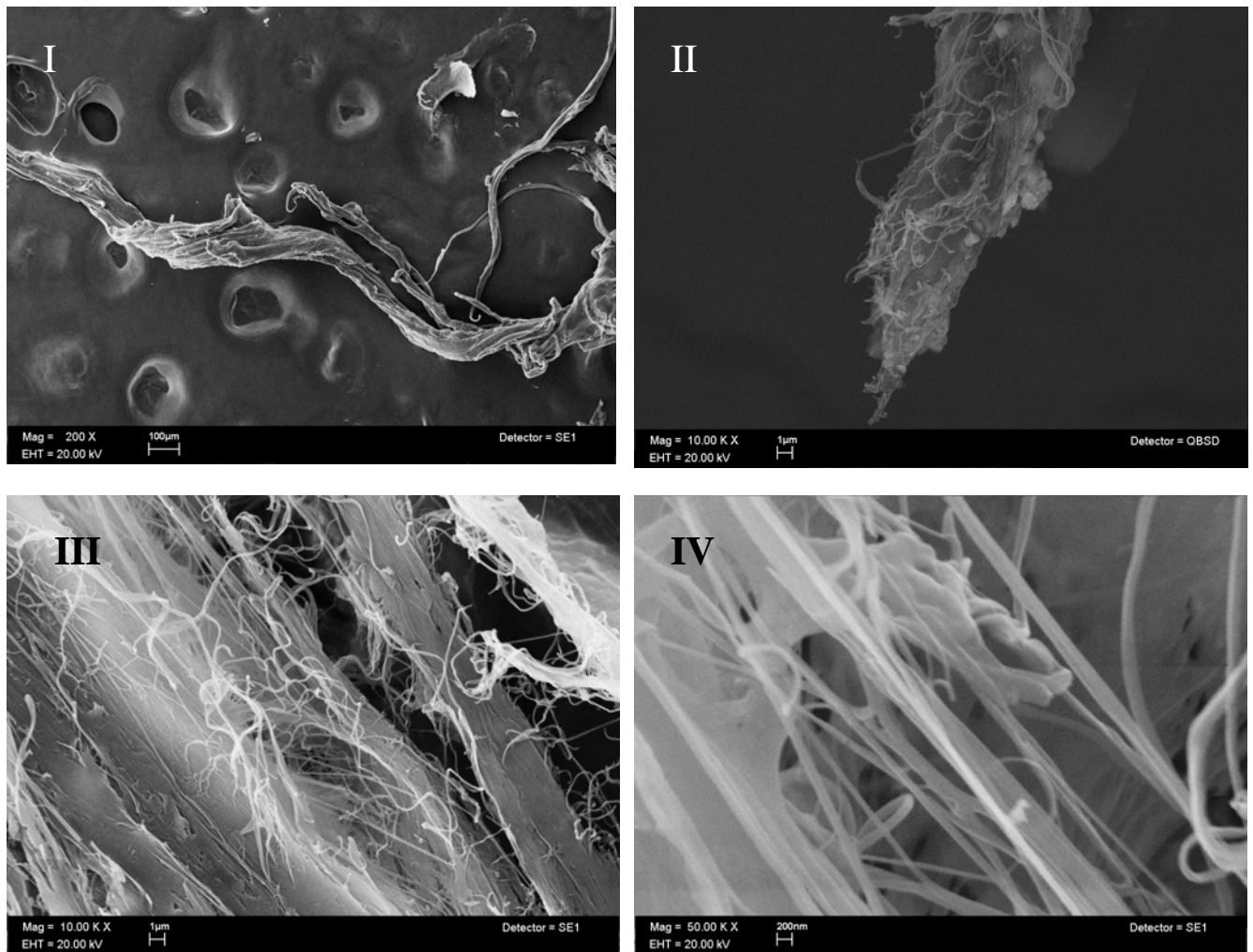


Figura 32. Estructura de las fibras de colágena. I. 200 aumentos, II. 10000 aumentos, III. detalle de fibras sin alinear, III. aproximación de diámetro de la fibras.

En las Figura 32. I y II se muestra un fragmento de fibra sin alinear, en éstas se observa un baja tendencia direccional de la estructura. Al hacer un acercamiento de 10,000 aumentos se observan elementos constituyentes de la fibra (Figura 32 III), estos elementos son microfibras de aproximadamente 100 [nm] de espesor (Figura 32 IV). Las microfibras son las unidades que forman las fibras utilizadas como refuerzos.

Al alinear las fibras se puede observar con más detalle la orientación de las microfibras y su distribución, al formar una fibra de aproximadamente 0.05 [mm] de diámetro.

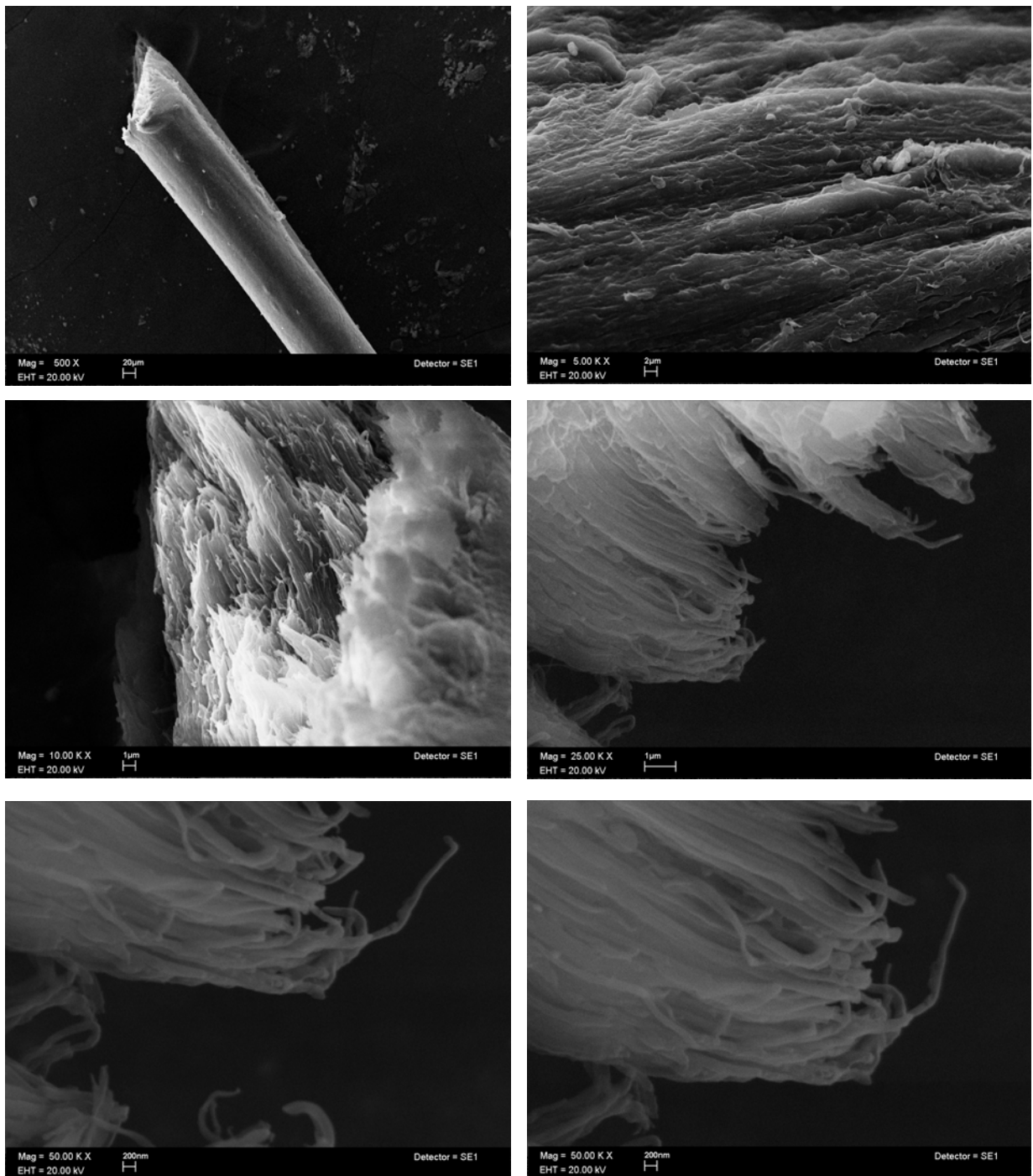


Figura 33. Imágenes VIII – X diferentes aumentos de fibras alineadas.

Se observa en las imágenes VIII a X la concentración de elementos en una sola dirección. Esta orientación es la que produce la alta resistencia de una fibra completa.

Tiempos de fraguado

Tabla 7. Tiempos de fraguado para cementos óseos con y sin refuerzos

Formulación \ Tiempo fraguado	BA	I-C	II-C	III-C	IV-B	VB
T.F. I [min]	7	5	10	18	22	13
T.F. F [min]	18	25	25	30	35	25

En la tabla 7, se indican los tiempos de fraguado del biocemento A y de las formulaciones que presentaron cambios más significativos en sus propiedades mecánicas. Los cementos II-E, III-E, IV-E y V-E tuvieron tiempos de fraguado inicial superiores a los 30 min, y tiempos de fraguado final mayores a 60 min. Estos cementos no fueron estables ya que al desmoldarlos se desintegraron.

Los cambios evidentes en los tiempos de fraguado se pueden atribuir a que conforme se aumenta el contenido de fibras en el cemento, se necesita una mayor cantidad de fase acuosa, ya que la colágena, por ser hidrofílica, absorbió una gran cantidad de líquido.

La relación líquido-polvo se aumentó solo hasta 0.65 [mm/g], ya que, a relaciones superiores, las pastas pierden viscosidad y se hacen menos manejables, provocando que los tiempos de fraguado inicial y final sean muy grandes.

Los cementos que tuvieron el menor incremento en los tiempos de fraguado fueron los correspondientes a las formulaciones I-C, II-C y VB. El poco incremento en los dos primeros se atribuye a que al tener fibras más cortas, estas se distribuyeron de manera homogénea en la probeta provocando un fraguado uniforme. En el cemento VB el

porcentaje de fibras sumado a la longitud de las mismas provoca una mayor adsorción de fase líquida en comparación con las demás formulaciones. Esto generó que disminuyeran sus tiempos de fraguado.

Resistencia a la tensión

Tabla 8. Resultados del ensayo de tensión en fibras con la misma longitud.

Ensayo Tensión						
Ensayo	Longitud de Fibra [mm]	Carga Máx. [KN]	Desplazamiento en Carga Máx. [mm]	Carga punto de ruptura [kN]	Diámetro de la Fibra [mm]	Tensión Máxima [Mpa]
Fibra 1	5	0.010	-1.626	0.010	0.3	14.147
Fibra 2	5	0.015	-1.727	0.015	0.3	21.22066
Fibra 3	5	0.007	-1.772	0.007	0.3	9.9029
Fibra 4	5	0.010	-1.776	0.01	0.3	14.147

En la Tabla 8 se puede observar el rango de deformación que tuvieron las fibras al aplicarles una carga. Este ensayo no se normalizó respecto a un estándar debido a la naturaleza de las fibras, ya que el método que se utilizó para separarlas no permite fabricar probetas con medidas exactas y del tamaño adecuado para seguir una norma. No obstante, se pudieron obtener fibras con dimensiones muy similares y por consiguiente algunos resultados en rangos cercanos.

Los resultados que se muestran en la Tabla 8 indican un desplazamiento en la carga máxima de aproximadamente de -1.72525 [mm] por lo que tuvieron una deformación cercana a -0.34505 .

En la tensión registrada para cada fibra se observa una diferencia mayor, esto puede deberse a que las fibras tuvieron pequeñas variaciones en su diámetro y aunque tuvieron una deformación cercana, la fuerza necesaria para romperlas fue un tanto diferente. Estas variaciones pueden indicar que a lo largo de la fibra sus propiedades pueden cambiar.

Ensayo pull - out

Tabla 9. Resultados del ensayo pull-out

Ensayo Pull-Out				
Ensayo	Relación Líquido Polvo [mm/g]	Longitud de Fibra embebida [mm]	Carga Máx. [KN]	Desplazamiento en Carga Máx. [mm]
Cemento 1	0.65	5	0.003	0.055
Cemento 2	0.65	4	0.002	0.044
Cemento 3	0.65	3	0.0021	0.047
Cemento 4	0.65	2	0.001	0.032

En la Tabla 9 se muestra la carga que fue necesaria para romper el enlace entre la matriz de cemento y la fibra. Es evidente que la carga aumenta al tener una longitud mayor de la fibra embebida en el cemento.

El desplazamiento que se muestra corresponde a una deformación de las fibras antes de ceder en la unión. Esto concuerda con la carga necesaria para romper el enlace y la longitud embebida, ya que mientras mayor es la longitud dentro de la probeta, mayor es el área de contacto y por lo tanto una mayor fuerza de adhesión.

Se debe notar que en el ensayo no ocurrió un rompimiento de las fibras, sino una escisión entre fases. Esto indica que la fuerza de adhesión se considera baja si se compara con la carga máxima de las fibras obtenida en el ensayo de tensión.

Resistencia a la compresión

De los ensayos de compresión se obtuvieron las siguientes mediciones: carga máxima, deformación en carga máxima, esfuerzo máximo, carga en punto de ruptura y módulo de Young. Se obtuvo una media para cada análisis, por cada formulación. Los valores se muestran en tablas separadas por %wt y longitud de fibra, con el objetivo de hacer comparaciones entre éstas.

Tabla 10. Resultados Experimentales para cementos sin fibras

Cemento	Relación Líquido Polvo [mm/g]	Carga Máx. [kN]	Desplazamiento en Carga Máx. [mm]	Esfuerzo Máx. [MPa]	Carga en Punto de Ruptura [kN]	Módulo de Young [Mpa]
Cemento A	0.55	0.174	0.0708	10.9404	0.1726	518

En la tabla anterior (Tabla 10) se detallan los resultados que se obtuvieron al ensayar cementos sin agregados. Estas pruebas se hicieron con la finalidad de tener propiedades de un cemento utilizado como control o referencia para analizar las otras formulaciones.

Los resultados experimentales para las formulaciones con fibras se muestran en las tablas siguientes (Tablas 11-15). Éstos resultados se clasificaron según la longitud de las fibras, ya que ésta magnitud se mantuvo constante en cada evento. Para cada longitud de fibra se varió su porcentaje en peso %Wt.

En cada tabla se colocó como referencia una primera formulación en la que se utilizó una relación Líquido-Polvo (L/P) de 0.55 [mm/g], para hacer notar que, debido a que las fibras absorben una cierta cantidad de fase líquida, se debe aumentar la relación de la misma, ya que de lo contrario la cohesión de la pasta es muy baja y la probeta opone poca resistencia a la carga.

Tabla 11. Resultados experimentales para cementos con fibras de 1 [mm]

Composición del Cemento				Resultados Experimentales				
ID	Longitud de las Fibras [mm]	Fibras % wt	Relación Líquido Polvo [mm/g]	Carga Máx. [kN]	Desplazamiento en Carga Máx. [mm]	Esfuerzo Máx. [MPa]	Carga en Punto de Ruptura [kN]	Módulo de Young [Mpa]
I-A	1	0.10%	0.55	0.0834	0.9934	4.63	0.0392	179.36
I-B	1	0.10%	0.65	0.130	0.223	7.654	0.057	200.8
I-C	1	2.0%	0.65	0.1838	0.258	11.823	0.1505	302.78
I-D	1	5%	0.65	0.1133	0.231	7.796	0.119	275.85
I-E	1	10%	0.65	0.022	0.329	1.657	0.0194	107.698

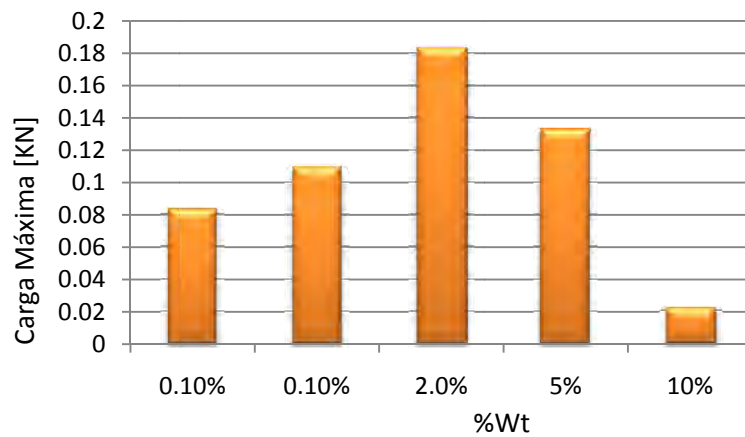


Figura 34 Carga máxima en función de %Wt para cementos con fibras de 1 [mm]

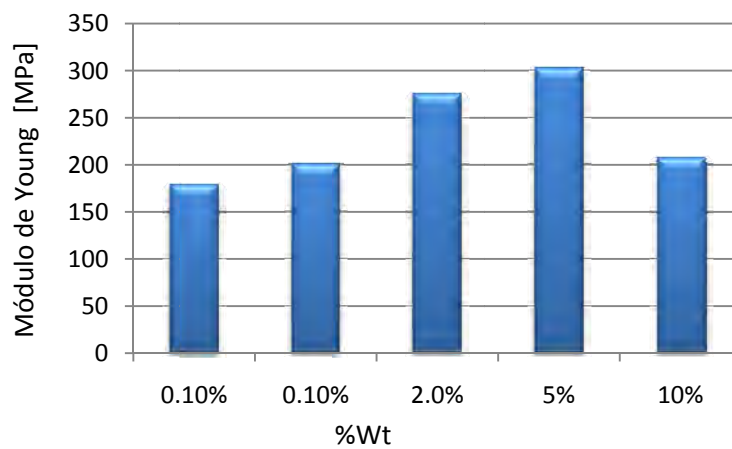


Figura 35 Módulo de Young en función de %Wt para fibras de 1 [mm]

Tabla 12. Resultados experimentales para cementos con fibras de 2 [mm]

Composición del Cemento				Resultados Experimentales				
ID	Longitud de las Fibras [mm]	Fibras % wt	Relación Líquido Polvo [mm/g]	Carga Máx. [kN]	Desplazamiento en Carga Máx. [mm]	Esfuerzo Máx. [MPa]	Carga en Punto de Ruptura [kN]	Módulo de Young [Mpa]
II-A	2	0.10%	0.55	0.1034	0.97	7.346	0.09865	56.76
II-B	2	0.10%	0.65	0.105	0.224	6.632	0.093	179.0
II-C	2	2.0%	0.65	0.1249	0.251282	7.983	0.1166	292.4
II-D	2	5%	0.65	0.051	0.3	3.596	0.017	203.188
II-E	2	10%	0.65					

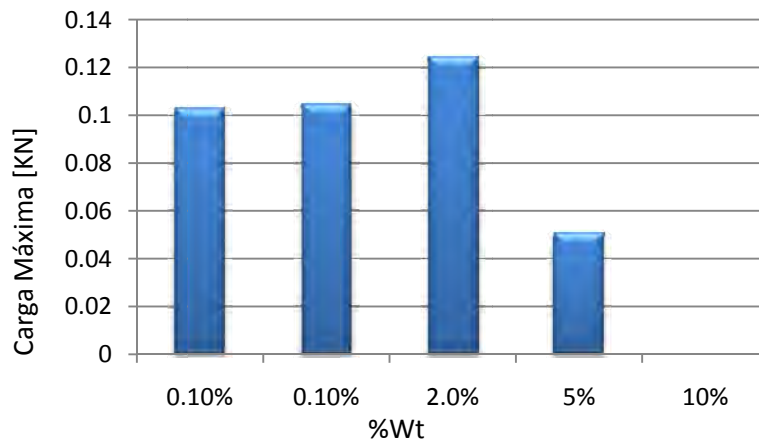


Figura 36. Carga máxima en función de %Wt para cementos con fibras de 2 [mm]

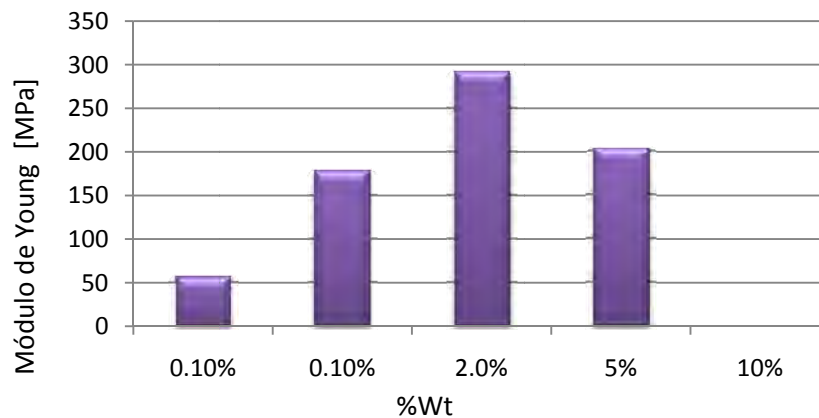


Figura 37 Módulo de Young en función de %Wt para fibras de 2 [mm]

Tabla 13. Resultados experimentales para cementos con fibras de 3 [mm]

Composición del Cemento				Resultados Experimentales				
ID	Longitud de las Fibras [mm]	Fibras % wt	Relación Líquido Polvo [mm/g]	Carga Máx. [kN]	Desplazamiento en Carga Máx. [mm]	Esfuerzo Máx. [MPa]	Carga en Punto de Ruptura [kN]	Módulo de Young [Mpa]
III-A	3	0.10%	0.55	0.0678	0.7575	4.65	0.064	100.9901
III-B	3	0.10%	0.65	0.093	0.276	5.934	0.04	177.98
III-C	3	2.0%	0.60	0.168	0.322	10.535	0.09786	398.921
III-D	3	5%	0.55	0.134	0.293	8.831	0.046	360
III-E	3	10%	0.60					

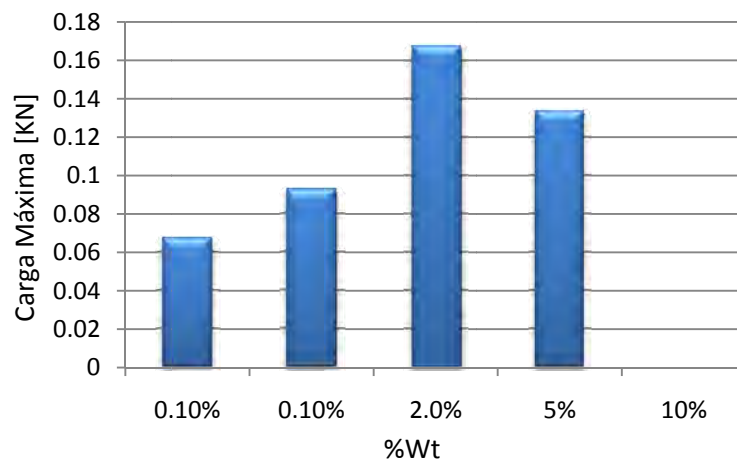


Figura 38 Carga máxima en función de %Wt para cementos con fibras de 3 [mm]

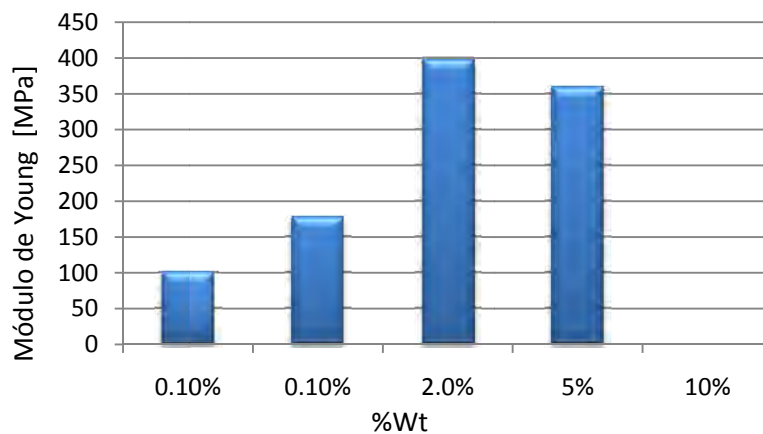


Figura 39 Módulo de Young en función de %Wt para fibras de 3 [mm]

Tabla 14. Resultados experimentales para cementos con fibras de 4 [mm]

Composición del Cemento				Resultados Experimentales				
ID	Longitud de las Fibras [mm]	Fibras % wt	Relación Líquido Polvo [mm/g]	Carga Máx. [kN]	Desplazamiento en Carga Máx. [mm]	Esfuerzo Máx. [MPa]	Carga en Punto de Ruptura [kN]	Módulo de Young [Mpa]
IV-A	4	0.1%	0.55	0.1254	1.331282	8.554	0.1866	292.2
IV-B	4	0.10%	0.65	0.105	0.28023	7.364	0.057	190.616
IV-C	4	2.0%	0.65	0.037	0.25183	2.65	0.052	109.01
IV-D	4	5%	0.65	0.065	0.746	4.051	0.037	121
IV-E	4	10%	0.65					

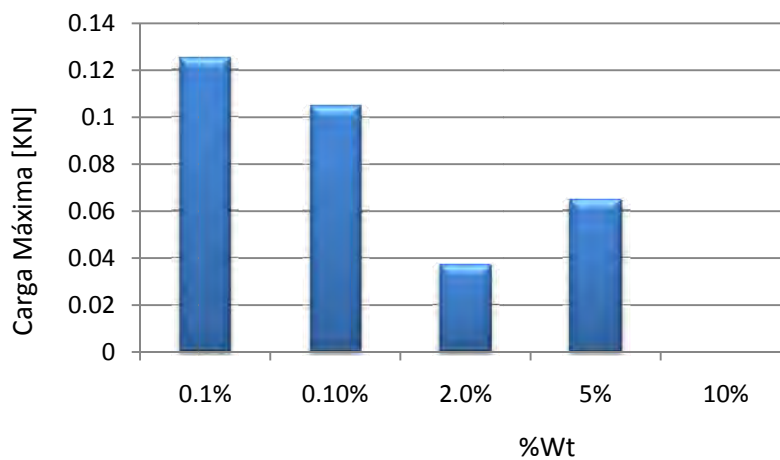


Figura 40. Carga máxima en función de %Wt para cementos con fibras de 4 [mm]

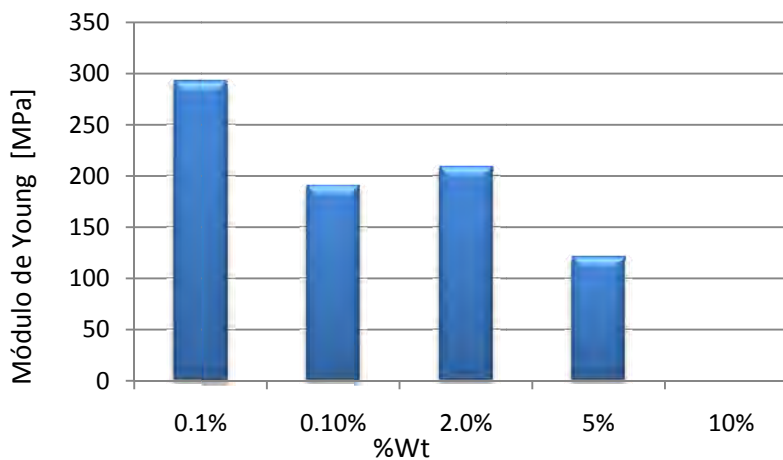


Figura 41. Módulo de Young en función de %Wt para fibras de 4 [mm]

Tabla 15. Resultados experimentales para cementos con fibras de 5 [mm]

Composición del Cemento				Resultados Experimentales				
ID	Longitud de las Fibras [mm]	Fibras % wt	Relación Líquido Polvo [mm/g]	Carga Máx. [kN]	Desplazamiento en Carga Máx. [mm]	Esfuerzo Máx. [MPa]	Carga en Punto de Ruptura [kN]	Módulo de Young [Mpa]
V-A	5	0.10%	0.55	0.0134	0.293	8.831	0.0146	360
V-B	5	0.10%	0.65	0.0962	0.27122	6.232	0.0789	190.099
V-C	5	2.0%	0.60	0.080	0.3038	4.031	0.038	157.623
V-D	5	5%	0.65	0.035	0.5041	2.159	0.034	118
V-E	5	10%	0.65					

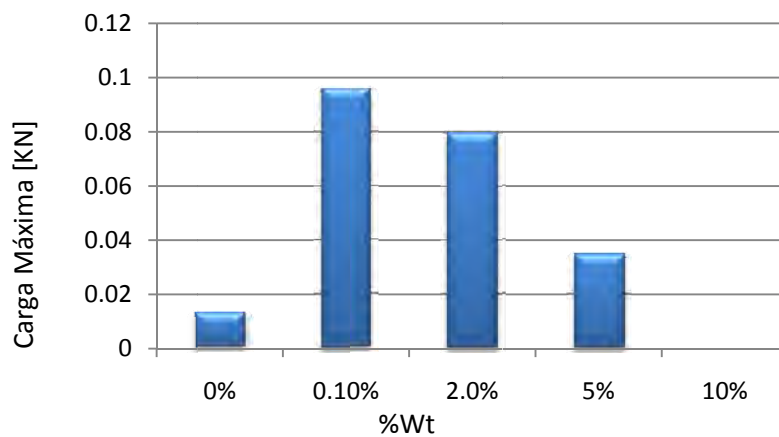


Figura 42. Carga máxima en función de %Wt para cementos con fibras de 5 [mm]

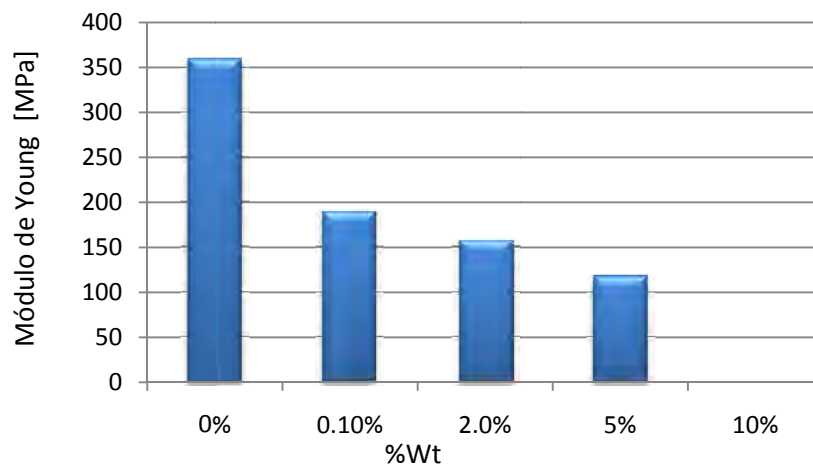


Ilustración 43 Módulo de Young en función de %Wt para fibras de 5 [mm]

Haciendo una comparación de las tablas anteriores se puede observar que, cuando se aumentó la cantidad de fibras en el compuesto, su resistencia y módulo de elasticidad disminuyeron, esto sucedió de manera general, no obstante, en algunos casos, la variación fue diferente.

Respecto al cemento de referencia (cemento A) se puede observar que en un caso la resistencia tuvo un aumento. Para el cemento I-C la carga máxima aumentó de 0.174 [kN] a 0.1838 [kN] sin embargo para este caso disminuyó el módulo de elasticidad de 580 a 302.78 [MPa].

Para las demás formulaciones tanto el esfuerzo máximo como el módulo de elasticidad disminuyeron considerablemente.

Se debe notar que para los cementos II-E, III-E, IV-E y V-E no se obtuvieron resultados ya que para estas formulaciones las pastas no tuvieron suficiente cohesión para mantener estabilidad en cada probeta, por lo que fueron desechadas .

Curvas de esfuerzo-deformación

De los ensayos de compresión realizados para cementos con y sin refuerzos se obtuvieron curvas que relacionan el esfuerzo aplicado y deformación de las probetas, y muestran los puntos de fractura.

En la Figura 44 se muestra la tendencia que presentaron los cementos sin refuerzos. En este diagrama se puede observar un comportamiento clásico de los materiales cerámicos, ya que se presenta poca deformación en la zona elástica antes de la falla del material, en aproximadamente 0.0210 [mm/mm] de deformación y cerca de 14 MPa de esfuerzo.

Se observa un esfuerzo último coincidente con el esfuerzo de fractura.

Cemento sin refuerzos

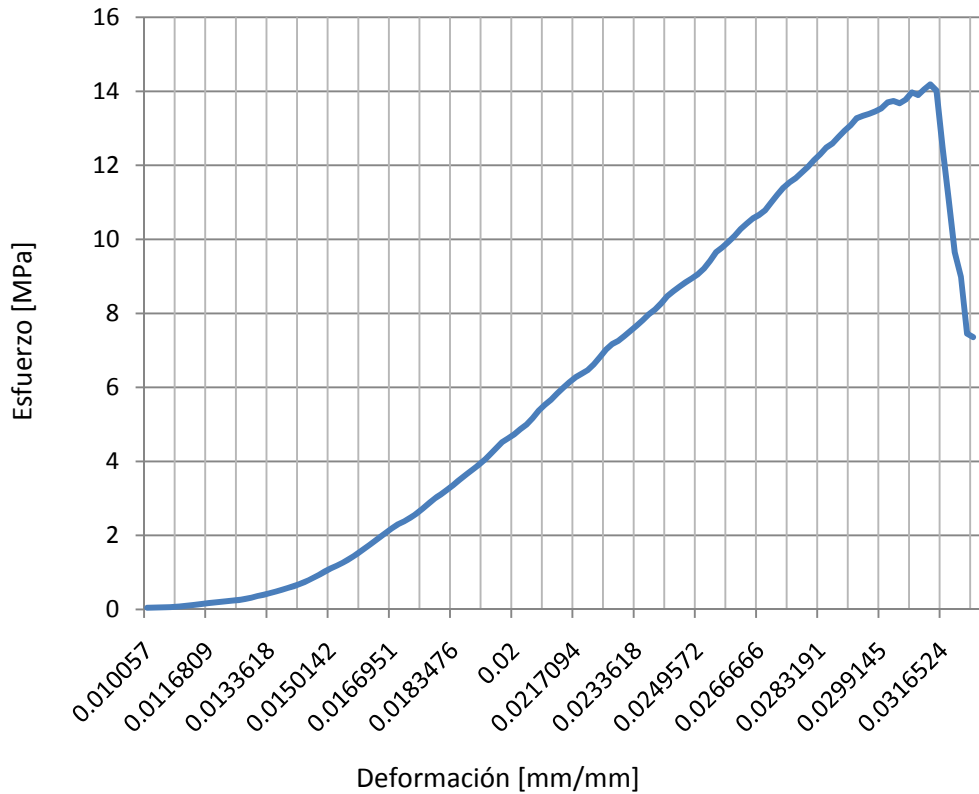


Figura 44. Diagrama Esfuerzo deformación de cementos sin refuerzos

Las variaciones cerca del esfuerzo último pueden deberse principalmente al corrimiento de grietas presentes en las probetas. Estos corrimientos son consecuencia de la porosidad y fragilidad del material.

Para los cementos con mayor contenido de fibras cortas (1 [mm] y 2 [mm]) se obtuvieron gráficas como la que se muestra en la figura 45. En esta se puede observar un aumento de la deformación con respecto a la del cemento sin agregados, a 0.023 [mm/mm] antes del esfuerzo último, y una disminución del mismo de 5 MPa. Este aumento en la deformación se debe a la presencia de los agregados, ya que poseen propiedades elásticas mayores que la matriz cerámica del compuesto.

cementos fibras cortas

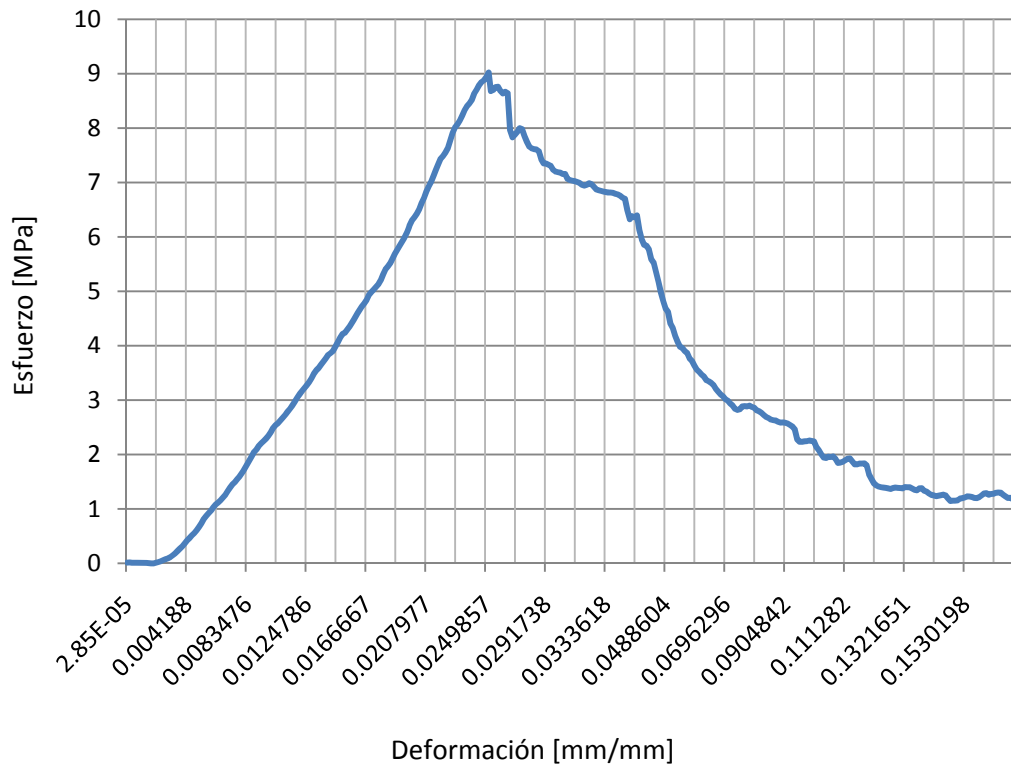


Figura 45. Diagrama Esfuerzo-Deformación para cementos reforzados con fibras cortas

Después de alcanzado el esfuerzo último no se observa una caída precipitada, como ocurre en el cemento de referencia. No obstante, a pesar de disminuir la falla catastrófica del material, el esfuerzo disminuyó considerablemente.

Al bajar la proporción de fibras cortas en los compuestos, se obtuvieron diagramas (Figura 46) en los que se observa un aumento del esfuerzo último a aproximadamente 11 Mpa, con relación a los cementos con fibras cortas y mayor concentración de las mismas. A pesar de haber disminuido la concentración de fibras, la deformación del material aumentó antes del esfuerzo último. Esto se debe a que cuando existe una mayor concentración de fibras, se tiene que aumentar el porcentaje de fase líquida, pues las fibras absorben una cantidad considerable de ésta, lo que puede provocar una disminución en la cohesión del cemento y

por lo tanto una rápida fractura (relativa al cemento base) del material como en el caso del diagrama de la figura 45.

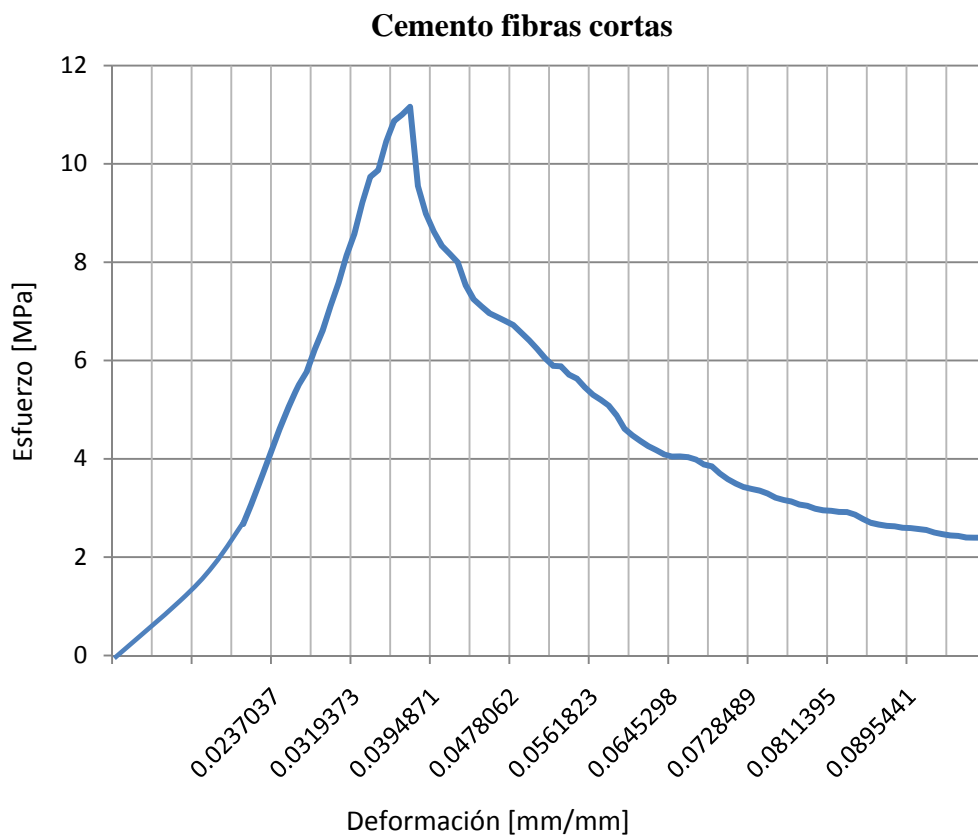


Figura 46. Diagrama esfuerzo deformación para cementos con fibras cortas a baja concentración.

Se puede notar que la carga en el punto de ruptura coincide con el esfuerzo último, esto es porque el material sigue conservando propiedades de los cerámicos. De manera similar al diagrama de la Figura 44, después de la fractura no ocurre una falla catastrófica, el material se fragmenta lentamente.

La figura 47 es un diagrama esfuerzo-deformación (σ vs ϵ) donde se muestra la tendencia que presentaron los cementos reforzados con fibras largas a bajas concentraciones.

Cemento fibras largas

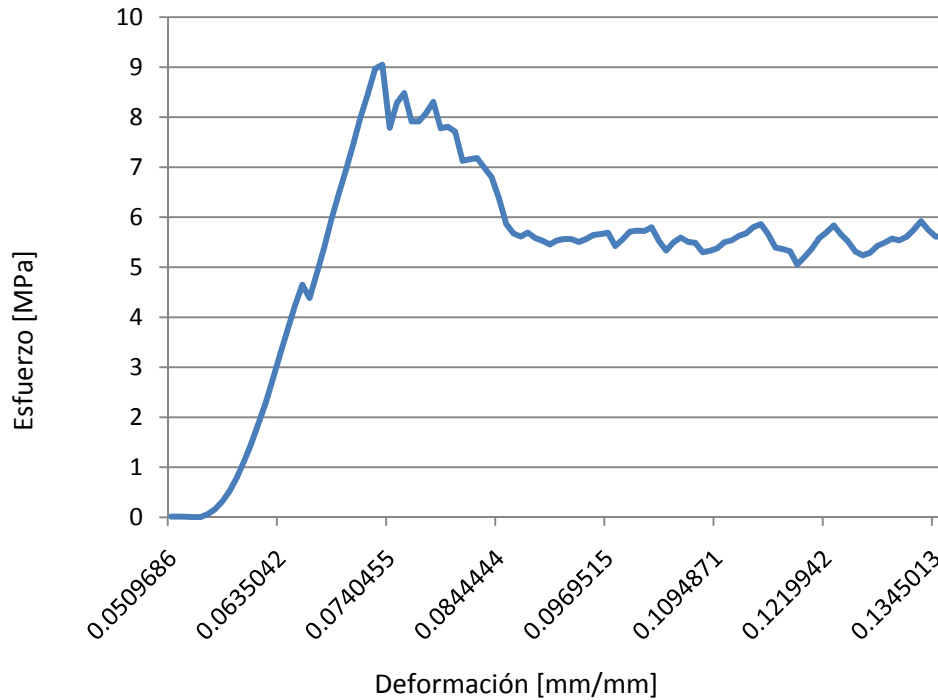


Figura 47. Diagrama esfuerzo-deformación típico para cementos reforzados con fibras largas.

Al analizar el diagrama se puede inferir que sólo la matriz cerámica actúa hasta 4.5 [MPa], después de esta zona trabajan en conjunto matriz y fibras soportando el esfuerzo aplicado.

Es evidente el aumento de la deformación antes del esfuerzo último. La deformación en este punto llegó a cerca de 0.025 [mm/mm] y a un esfuerzo de 9 [MPa]. Después de llegar al máximo esfuerzo se observa una caída en la resistencia del material, es en esta zona donde inicia el desprendimiento entre las fibras y la matriz cerámica. A pesar de la falla del material se puede observar que a partir de una disminución del esfuerzo a 5 [MPa] este se mantiene relativamente constante a medida que aumenta la deformación. Esto se debe a que en esta zona las fibras están soportando la mayor carga aplicada. Esto da como resultado un comportamiento más parecido al de un polímero.

Fractura de las probetas

Para corroborar el comportamiento que describen los resultados numéricos se pueden analizar las diferencias entre las fracturas que se presentaron en las probetas durante el ensayo de compresión.

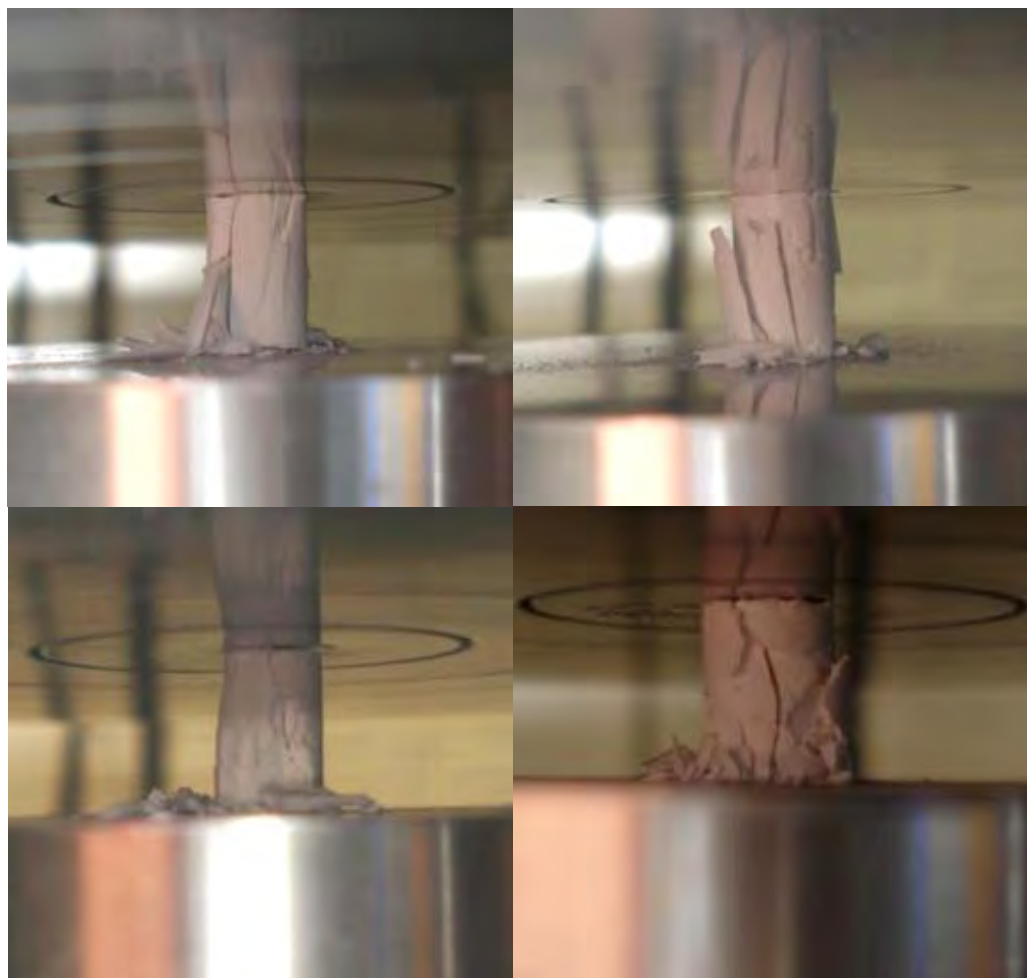


Figura 48. Fractura longitudinal en cementos sin refuerzos

En la figura 48 muestran varios casos de fractura frágil observada en todos los cementos sin agregados de colágena. Se puede observar una falla longitudinal que provoca el desprendimiento de fragmentos de la probeta. Al retirar la carga de las probetas éstas se dividieron en piezas separadas. Este tipo de fractura es clásica de los materiales cerámicos.

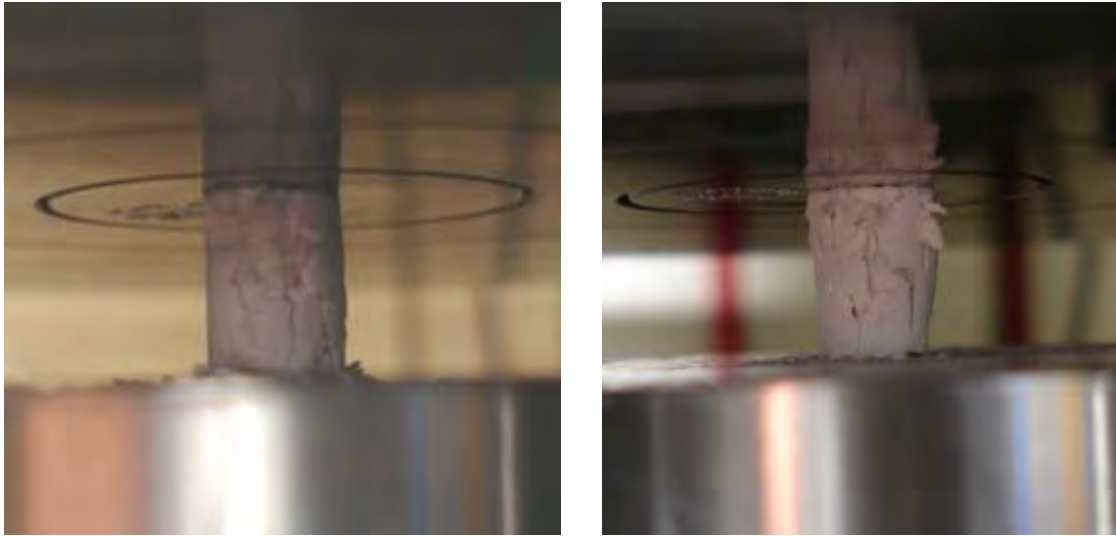


Figura 49. Fractura longitudinal en cementos con refuerzos

En la figura 49 se muestra el tipo de fractura ocurrida en los cementos con fibras. Es notoria la diferencia entre éstas y las fracturas de los cementos sin agregados.

Se observa un ensanchamiento de la probeta a medida que aumenta la carga. Este fenómeno se atribuye a que durante la compresión las fibras anclan las partes fracturadas de la probeta.

Durante este ensayo los desprendimientos fueron mínimos y al retirar la carga, las probetas siguieron unidas en sus elementos. Este fenómeno fue más notorio en los cementos con fibras de longitudes 3[mm] y 4[mm].

En los ensayos para las probetas III-D, IV-D, V-A, V-B y V-D se observaron mayores desprendimientos de material. Esto pudo ser provocado por la mayor adsorción de fase acuosa o una mala distribución de las fibras en el cemento.

Microestructura de los cementos

Para analizar la topografía y evolución estructural del compuesto se tomaron imágenes de la superficie del cemento cercanas a una fibra de colágena, a 30 días de su preparación.

La Figura 50A muestra una fibra embebida en el cemento. Se puede observar que la superficie de ésta se encuentra cubierta por una capa rugosa, que indica la adherencia de la matriz y la fibra.

Al tomar imágenes en puntos cercanos y lejanos a la fibra se puede observar una variación en la estructura.

En zonas cercanas a la fibra se observa un mínimo crecimiento de cristales en forma de pequeñas puntas sobre granos del material (Figura 50B), en zonas alejadas aproximadamente 100 ~ 150 [mm] la nucleación de cristales es prematura, se aprecia una formación de pequeñas agujas, que son parte del proceso de formación de hidroxiapatita (Figuras 50: C y D). En zonas más alejadas se observa un mayor crecimiento de cristales, estos forman pequeñas placas que parecen crecer alrededor de un punto (Figuras 50: E y F).

Estos cambios pueden deberse a la absorción de fase líquida por la fibra, durante el proceso de fraguado, retardando el crecimiento de cristales en las zonas aledañas a la misma.

En las Figura y 51 se pudo observar con más detalle el cambio de morfología. De izquierda a derecha se aprecian zonas de crecimiento limitado a mayor formación de cristales, donde la parte con menores formaciones es más cercana a la fibra.

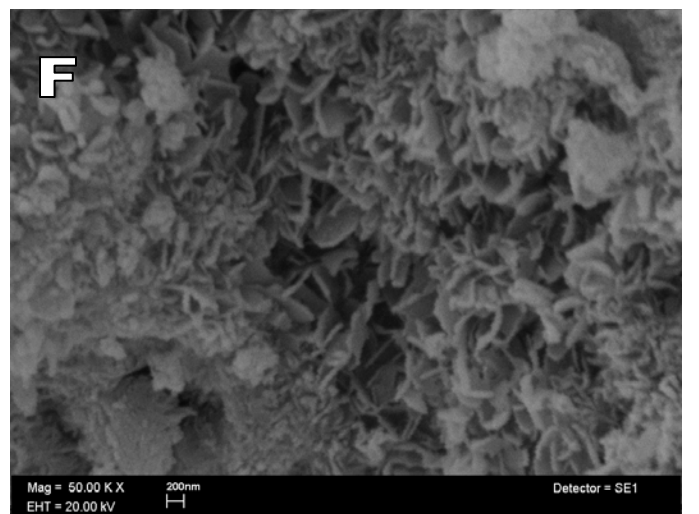
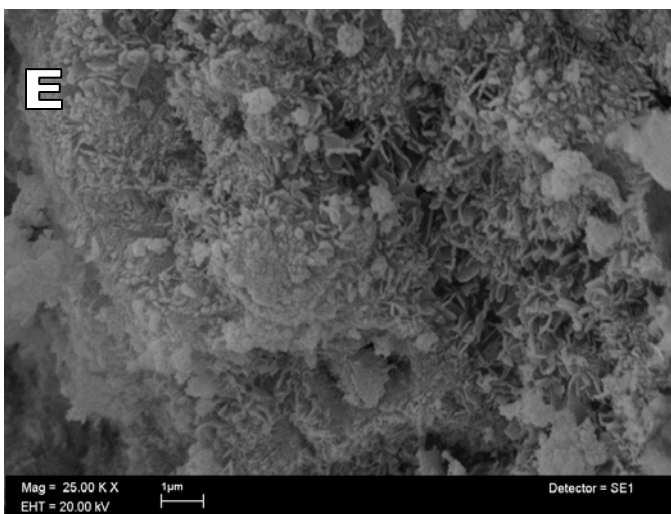
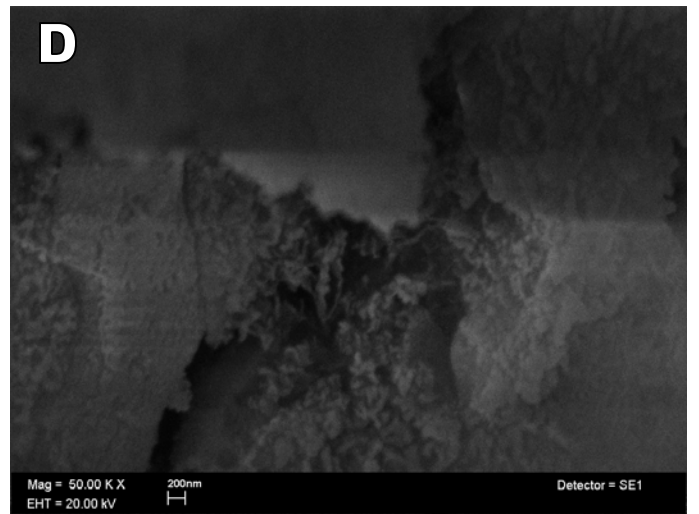
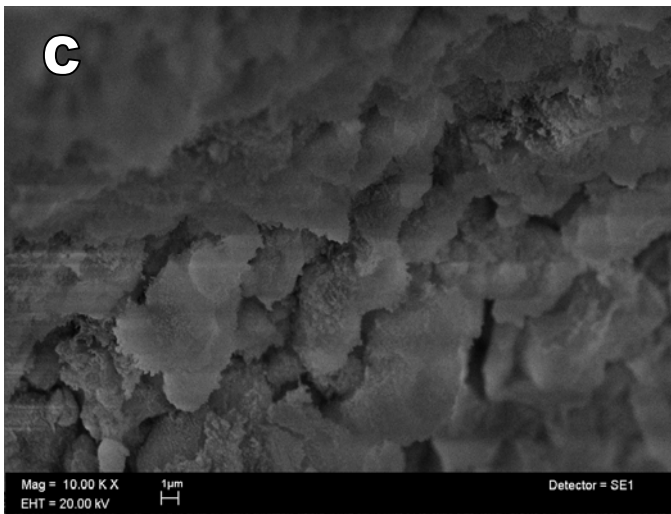
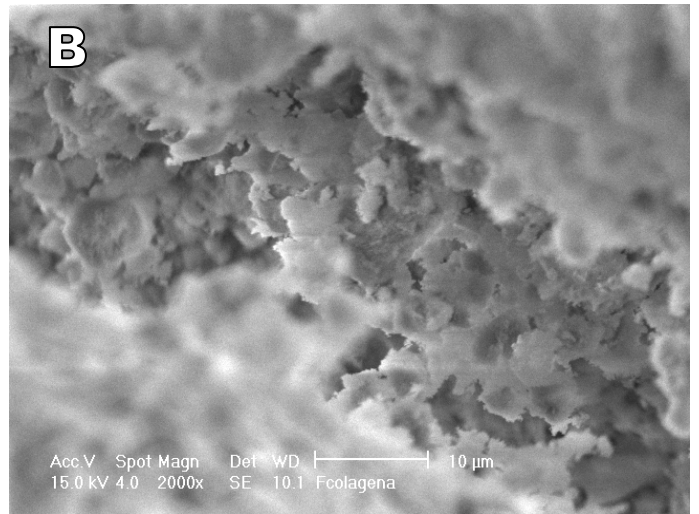
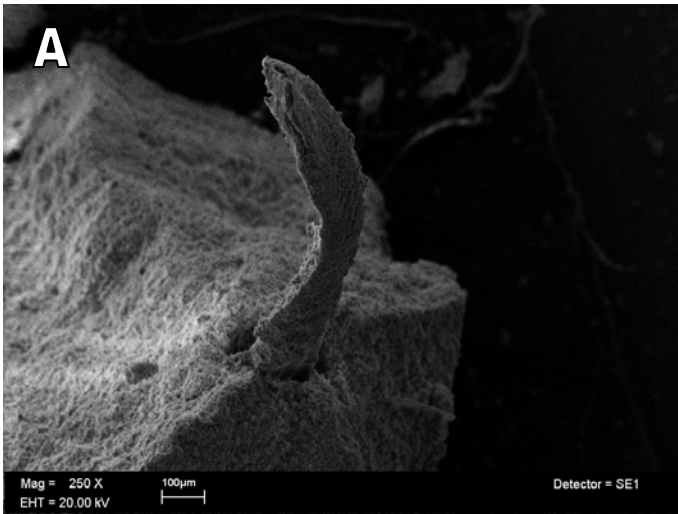


Figura 50. Microestructura de los cementos con fibras

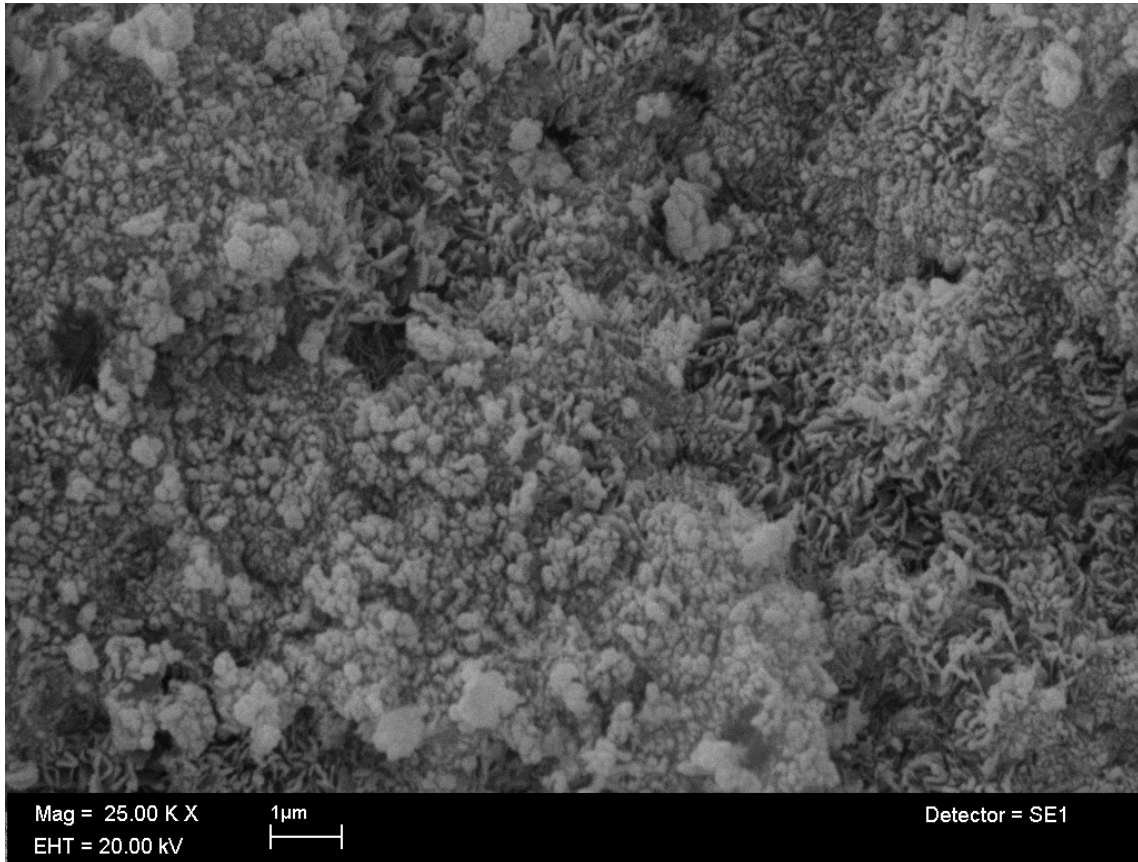


Figura 51. Detalle de los cambios de microestructura conforme a la cercanía de una fibra de colagena

Las siguientes imágenes muestran fenómenos que ocurrieron en las fibras después del proceso de compresión.

Se observa una fibra con desprendimiento de elementos constituyentes de la misma (Figura 52 H), esto puede indicar que hubo buena adhesión entre la fibra y el cemento. Los detalles de los desprendimientos se muestran en las Figuras 52: I, J y K.

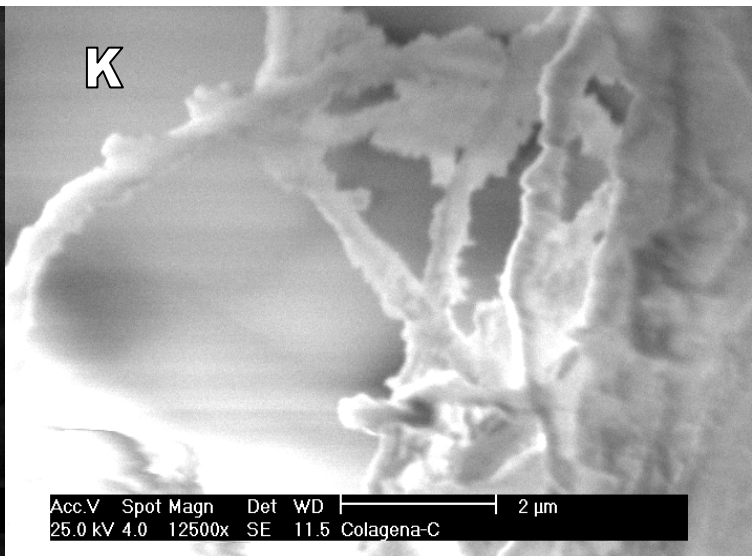
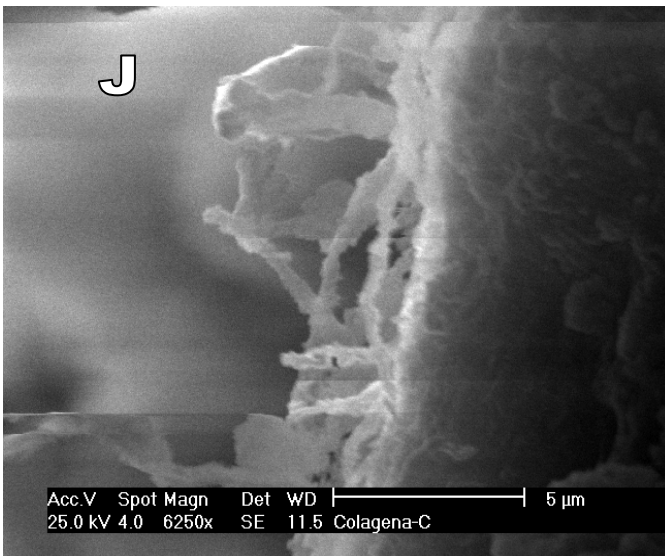
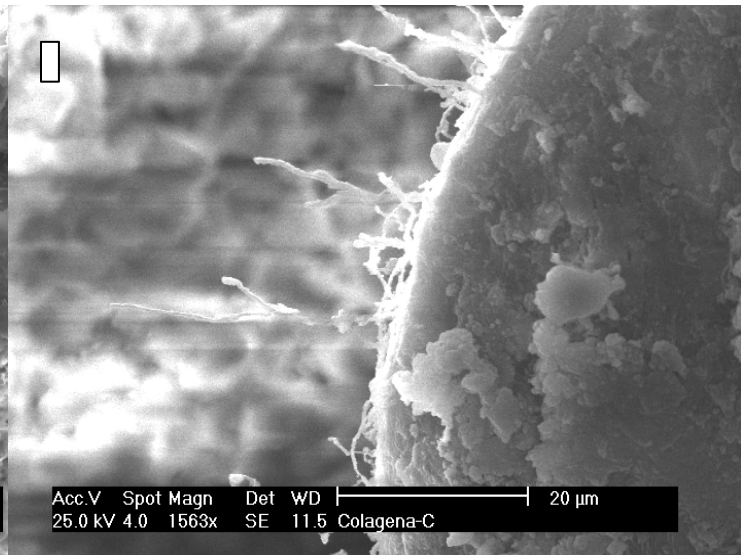
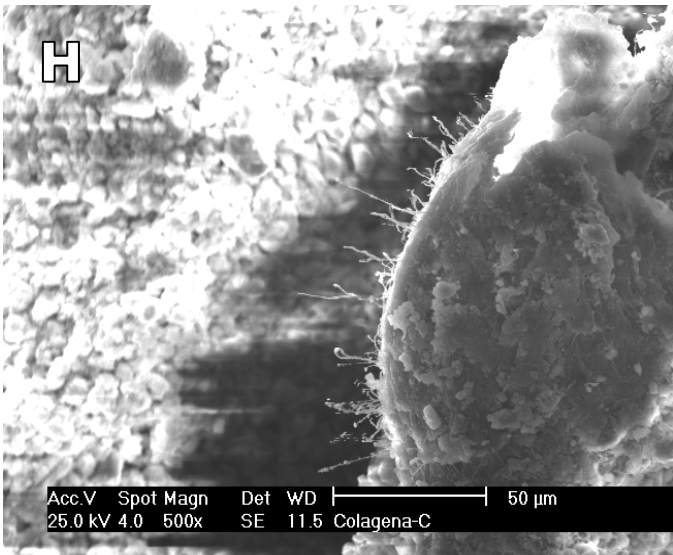


Figura 52.H,I,J,K diferentes aumentos de los desprendimientos de las fibras y el cemento.

Conclusiones

La adición de fibras de colágena al cemento cambió algunas de sus propiedades, tales como los tiempos de fraguado, su plasticidad y resistencia a la fractura.

Los cambios en los tiempos de fraguado revelan que a medida que se aumentó la cantidad de fibra, la pasta cementante adquirió una mayor plasticidad debido a que se tuvo que aumentar la cantidad de fase líquida. Por la misma razón las probetas con mayor porcentaje de fibras tuvieron una cohesión baja a tal medida que al fraguar no tuvieron solidez suficiente para ser manipuladas. Las formulaciones con mejores tiempos de fraguado fueron: I-C, II-C y VB ya que estos rangos de tiempo se consideran viables en cirugía.

Por la deformación observada en las probetas se puede decir que a medida que se aumentó la cantidad de fibras, la probeta adquirió un comportamiento más cercano al de las fibras. Sin embargo a medida que se aumentaba la cantidad de agregados la resistencia tendió a bajar. No obstante la formulación I-C mostró un aumento respecto a los cementos sin agregados, por lo que ésta formulación sería una de la más adecuadas para su aplicación junto con la formulación III-C que mostró un aumento en su deformación y la disminución del esfuerzo máximo fue relativamente bajo.

Una característica satisfactoria que presentaron las formulaciones con agregados fue la disminución de la fragmentación de la probeta después de la falla. Las probetas sin fibras fallaron longitudinalmente, se desprendieron fragmentos y al retirar la carga se fraccionaron en pequeñas partes. No así las probetas que contenían refuerzos. Éstas al recibir la carga y comenzar a fracturarse iniciaron un proceso de ensanchamiento provocado por las propiedades de las fibras; al retirar la carga las probetas aun fracturadas se mantuvieron unidas presentado desprendimientos mínimos. Esta característica puede ser benéfica en los casos en los que el cemento al ser aplicado *in situ* se llegase a fracturar. Si

este evento ocurriese los fragmentos del cemento seguirían unidos, continuando con la restauración de la zona de aplicación.

La unión del material después de la fractura se debe principalmente a la adhesión entre la matriz y la fibra, a pesar de que ésta fue relativamente baja en los ensayos de pull-out fue lo suficiente para mantener unidos los fragmentos de la probeta. Esta adhesión se revela en las Figura 52, en la que se observa desprendimientos de pequeñas fibras.

Una razón probable de la baja fuerza de adhesión entre la matriz y la fibra fue el crecimiento retardado de cristales cerca de la unión entre el cemento y los agregados, ya que como se observa en las micrografías, conforme se analizan zonas más apartadas, el crecimiento de cristales aumenta. Si los cristales hubiesen crecido de manera homogénea en la interfase la fuerza de adhesión sería mayor y probablemente la resistencia del material aumentaría.

Por otro lado, la obtención de las fibras fue eficaz ya que como lo revelan los resultados de los ensayos de tensión, se obtuvieron fibras con alta resistencia respecto a sus dimensiones y componentes. Estas se pueden comparar con algunas fibras de polipropileno que tienen una tensión máxima cerca de 20 MPa, dispositivos de hule (15 MPa) y otros elementos poliméricos. Para tener una idea de la resistencia de las fibras se puede mencionar que poseen un tercio de la resistencia de una línea de Nylon 66 (75 Mpa). Estas características hacen de las fibras desarrolladas en este trabajo, un elemento que puede dirigirse hacia nuevas aplicaciones en la industria médica.

Bibliografía

[1] Eden Murray, Boretos John. Contemporary Biomaterials, Noyes Publications, USA 1984.

[2] Medina Nelly, Estudio y caracterización in situ de cementos óseos durante la hidratación, Tesis de Maestría, IIM-UNAM, 2005.

[3] Montufar Jiménez Edgar. Caracterización fisicoquímica y mecánica de tres cementos óseos en base alfa fosfato tricálcico reforzados con oxido de zirconio. Tesis de Maestría, IIM, México DF, 2005.

[4] Callister, William. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 1. Reverté, España, 2000.

[5] Sastre Roberto, De Aza Salvador. Biomateriales. CYTED. Faenza Editrice Ibérica. Italia 2004

[6] Matthews Frank, Rawlings Rees. Composite Materials: Engineering and Science, Woodhead Publishing, New York 1999.

[7] http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_phosphate

[8] Hench, L.L. Bioceramics - from Concept to Clinic. American Ceramic Society Bulletin **72** (1993): 93-98.

[9] Asensio, L. Estudio de diferentes formulaciones de fosfato de calcio para regeneración ósea. Proyecto final de carrera por la Universidad Politècnica de Catalunya. 2004

[10] Rathner Buddy, Hoffman Allen, biomaterials science, Academic Press, USA 1996

[11] Park JB and Lakes RS.. Biomaterials—An Introduction, 2nd ed., Plenum Press, New York. 1992

[12] Wong Y. Joyce Bronzino D. Joseph Biomaterials. CRC Press. United States of America

[13] Driessens, F.C.M., Bioceramics of calcium phosphate. CRC Press, Boca Raton, Florida 1983.

[14] Takahashi K., Fujishiro Y., Yin S., Sato T., Preparation and compressive strength of atricalcium phosphate based cement dispersed with ceramic particles. *Ceramics international*. **30** (2004): 199-203.

[15] Driessens FCM, Fernández E, Ginebra MP, Boltong MG, Planell JA. Calcium phosphates and ceramic bone cements vs. acrylic cements. *Anales de Química, Int. Ed.* **93** (1997): S38-S43.

[16] Kon M., Miyamoto Y., Asaoka K., Ishikawa K., Lee H., Development of calcium phosphate cement for rapid crystallization to apatite. *Dental Materials J.* **17** (1998): 223-232.

[17] Y. W. Mai, S. H. Teoh. *Compressive Structural Integrity*. Vol. 9 Bioengineering. Elsevier. U. K. 2003

[18] M. P. Ginebra, F. C. M. Driessens, J. A. Planell. Effect of the Particle Size on the micro and Nanostructural Features of Calcium Phosphate Cement: a Kinetic Analysis. *Biomaterials* **25** (2004): 3453-3462.

- [19] Buisine, Amélie. Efecto de las variables de procesado sobre las propiedades de un cemento de fosfato de calcio. Bachelor thesis. Universitat Politècnica de Catalunya. España 2006
- [20] Fernández E., Gil F.J., Best S. M., Ginebra M.P., Driessens F. C. M., Planell J.A. Improvement of the mechanical properties of new calcium phosphate bone cements in the $\text{CaHPO}_4\text{--}\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ system: Compressive strength and microstructural development. *J Biomed Mater Res*, **41**(1998): 560-567.
- [21] Driessens, F.C.M., *Bioceramics of calcium phosphate*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983.
- [22] Ohtaki H., *Crystallization Processes*. Wiley Series in Solution Chemistry, vol 3, John Wiley & Sons. England, 1998.
- [23] Coble y W. D. Kingery, Effect of porosity on Physical Properties of Sintered Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** (1956): 381.
- [24] Mohanty Amar, Misra Manjusri. *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*. Taylor and Francis Group, CRC Press. London 2005.
- [25] Askeland R. Donald, *Ciencia e Ingeniería de los materiales*, International Thomson editores, México 1998.
- [26] Cuadrado R. Teresita, A. Gustavo. *Propiedades Mecánicas de Biomateriales*, Abraham, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Mar del Plata, Argentina 2002.
- [27] Carrodegua García Raúl, *Cementos Óseos de Fosfatos de Calcio*, Tesis de Doctorado, Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana, La Habana Cuba 2000.

[28] <http://en.wikipedia.org/wiki/Collagen>

[29] <http://www.tiho-hannover.de>

[30] Yang Lanti, Mechanical properties of collagen fibrils and elastic fibers explored by AFM, Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands 2008.

[31] <https://chempolymerproject.wikispaces.com>

[32] <http://biomodel.uah.es/model5/colageno/inicio.htm>

[33] Józsa L, Kannus P. Human tendons. Champaign, Illinois: Human Kinetics, (1997): 576.

[34] http://www.clinicalsportsmedicine.com/articles/common_tendinopathies.htm

[35] Vicent Julian, Structural Biomaterials, Princenton University Press, London 1982

[36] Obregón Sebastián, Mecánica Vascular, tesis de Maestría, Facultad de ciencias Biomédicas, Universidad Austral, Argentina 2002

[37] Bennet MB, Ker RF, Dimery NJ & Alexander, RMcN (1986) Mechanical properties of various mamalian tendons. J. Zool., London. 209, 537-584.

[38] <http://www.uma.es>

[39] <http://personales.upv.es>

[40] <http://en.wikipedia.org>

[41] Penn, L. S., and E. R. Bowler. A New Approach to Surface Energy Characterization for Adhesive Performance Prediction, *Surf. Interf. Anal*, **3** (1981): 161-164.

[42] K.K. Chawla, *Ceramic matrix composites*, kluwar academic publiser, Birmingham USA 2003.

[43] www.directindustry.es

[44] Singer L Ferdinand, Pytel Andrew. *Resistencia de materiales*, Harla, 3ra ed. México 1980. [39]

[45] Warren R *Ceramic Matrix Composites*. Blackie and Glasgow, UK 1992

[46] Fernández E., Gil F. J., Ginebra M. P., Driessens F. C. M., Planell J. A., Calcium phosphate bone cements for clinical applications, Part I: Solution chemistry. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **10** (1999) 169-176.

[47] Friesss Wolfgang, *Collagen-biomaterial for drug delivery*. EJPB Elsevier, Germany 1998.

[48] A.M. Fielding, Preparation of neutral salt soluble collagen, in: D.A. 130 W. Friess / *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **45** (1998): 113–136

[49] Fernández E., Gil F.J., Ginebra M.P., Driessens F. C. M., Planell J.A. Production and characterization of new calcium phosphate bone cements in the $\text{CaHPO}_4\text{--}\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ system: pH, workability and setting times. *J. Mater. Sci: Mater Med.*, **10** (1999) 223-230.

[50] Durucan C., Brown P. W., Reactivity of α -tricalcium phosphate. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **37**(2002) 963-969.

[51] Fernández E., Vlad M.D., Gel M.M., López J., Torres R., Cauich J.V., Bohner M., “Modulation of porosity in apatitic cements by the use of α -tricalcium phosphate-calcium sulphate dehydrate mixtures” *Biomaterials* **26** (2005): 3395-3404

[52] ASTM E9-89 Standard Test Method for Time Setting of Hydraulic Cement Paste by Gillmore Needles vol. 04.01. USA

[53] ASTM C900 - 06 Standard Test Method for Pullout Strength of Hardened Concrete, vol 04.02 USA.

[54] ASTM C1292-00 Standard Test Method for Shear Strength of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramics at Ambient Temperatures, vol. 15.01 USA

[55] Reddy GK, Enwemeka CS, collagen content by hydroxyproline determination, *Clinical Biochemistry* **29** (1996): 225-9.

[56] Krotzsch G. Edgar, Método Modificado para la Extracción de Colágena Nativa a partir de Piel de Ovino no-nato, Tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM. México 1992