

40  
2ej



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

## USO DE CASCARON DE HUEVO EN LA SINTESIS DE HIDROXIAPATITA

T E S I S  
Que para obtener el titulo de:  
INGENIERO QUIMICO  
p r e s e n t a  
ROGELIO CURIEL LOPEZ



México, D. F. EXAMENES PROFESIONALES 1998  
FAC. DE QUIMICA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

265283



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

---

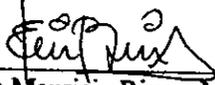
## JURADO ASIGNADO

Presidente Prof. Gómez Lara Jacobo  
Vocal Prof. Castaño Meneses Victor Manuel  
Secretario Prof. Rivera Muñoz Eric Mauricio  
1<sup>er</sup> Suplente Prof. Bucio Galindo Lauro  
2<sup>do</sup> Suplente Prof. Campos Terán José

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Materiales  
Departamento de Física Aplicada y tecnología Avanzada  
Instituto de Física U.N.A.M

Asesor del tema:

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz

Supervisor técnico:

  
\_\_\_\_\_  
Ing. Quim. J. Ricardo Díaz Estrada

Sustentante

  
\_\_\_\_\_  
Rogelio Curiel López

---

---

## **DEDICATORIA**

A mis padres Roberto y Léonor:

Que me dieron la oportunidad de nacer y que han sabido estar a mi lado para apoyarme, guiarme y aconsejarme en todas las etapas de mi vida y a quienes debo todo. ¡Gracias!

A mi esposa Alma:

Por su eterna paciencia, amor, comprensión, empuje y apoyo en todos y cada uno de los momentos que hemos pasado juntos y que ha sabido ser un pilar en mi vida.

A mi hijo Alex:

Quien junto a mi esposa Alma, han sido mi inspiración y fortaleza para seguir adelante.

A mis hermanos: Bertha, Guadalupe, Rubén, Roberto, Patricia, Ofelia y Gerardo, que en todo momento me han brindado su apoyo y cariño para no darme por vencido bajo ninguna circunstancia.

---

---

A mis sobrinos: Karen, Rubén, Jocelyn, Eduardo y Jessica.

Por los cuales siento un gran cariño y respeto, gracias por dejarme compartir increíbles momentos a su lado.

A mis amigos: Abraham, Miguel Angel, Victor Hugo, Maritzel y Lourdes.

Que bajo cualquier circunstancia me han sabido brindar su apoyo, cariño y que han compartido etapas muy importantes en mi vida y han dejado de cada una bellos momentos para recordar.

---

---

## **AGRADECIMIENTOS:**

A mi asesor y sinodal Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz, por la gran ayuda que me brindo para el desarrollo de la presente tesis, así como los comentarios y el material facilitado para el enriquecimiento de la misma.

A mi supervisor técnico Ricardo Díaz Estrada por todo el apoyo recibido a lo largo del desarrollo de este trabajo

A los sinodales Dr. Gómez Lara Jacobo y Dr. Castaño Meneses Victor Manuel por la revisión y comentarios sobre el contenido de la tesis los cuales ayudaron a la culminación de la misma.

A Roberto Hernández Reyes, por todo el tiempo, la paciencia y dedicación para la realización de esta tesis.

Agradezco también la ayuda de: Sr. Pedro Mexía, Sr. Carlos Flores, M. C. Jaqueline Cañetas, I. Q. Lidia Ortiz, B. Thelma Falcón, Srita. Leticia Carapia e I. Q. Samuel Tehuacanero.

---

## ÍNDICE

<b>OBJETIVO</b> .....	I
-----------------------	---

### **CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN**

Justificación.....	1
I.1 Biomateriales, antecedentes.....	3
I.2 Tipos de biomateriales.....	7
I.3 Biocerámicas.....	10

### **CAPÍTULO II: BASES TEÓRICAS**

II.1 Tejido óseo.....	13
II.2 Esmalte dental humano.....	15
II.3 Fosfatos de calcio.....	17
II.4 Hidroxiapatita.....	23
II.4.1 Comportamiento térmico y solubilidad.....	26
II.4.2 Propiedades mecánicas.....	28
II.4.3 Métodos de obtención de hidroxiapatita (HAp).....	32

---

II.5 Cascarón de huevo .....	37
II.6 Carbonato de calcio.....	39
II.7 Óxido de calcio.....	40
II.8 Fosfato ácido de calcio.....	40

### **CAPÍTULO III: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

III.1 Microanálisis.....	41
III.1.1 Técnicas de microanálisis.....	42
III.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	43
III.3 Difracción de rayos x.....	46
III.3.1 Difracción de rayos x por el método de polvos.....	49
III.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	50

### **CAPÍTULO IV: DESARROLLO EXPERIMENTAL**

IV.1 Preparación del cascarón de huevo.....	53
IV.2 Preparación de la muestra reaccionante.....	53

---

IV.3 Preparación de las muestras para microanálisis mediante la Técnica EDX.....	54
IV.4 Preparación de las muestras para espectroscopia infrarroja (FTIR).....	55
IV.5 Preparación de las muestras para difracción de rayos x por el método de polvos.....	55
IV.6 Preparación de las muestras para microscopio electrónico de barrido.....	56

## **CAPÍTULO V: RESULTADOS**

V.1 Microanálisis.....	57
V.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	61
V.3 Difracción de rayos x.....	65
V.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	71

## **CAPÍTULO VI: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

VI.1 Microanálisis.....	77
VI.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	78

---

VI.3 Difracción de rayos x.....82

VI.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....85

**CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES**

VII.1 Conclusiones.....88

VII.2 Comentarios finales.....89

**CAPÍTULO VIII: BIBLIOGRAFÍA**

BIBLIOGRAFÍA.....91

---

**OBJETIVO:**

El objetivo del presente trabajo es muy específico e incluye el desarrollo de nuevos procesos que involucran a la ingeniería química, a la física y a la ingeniería de materiales, además de la utilización de diversas técnicas de caracterización. Dicho objetivo puede ser escrito de la siguiente manera:

**Síntesis y caracterización de hidroxiapatita a partir de cascarón de huevo**

**CAPÍTULO I:**

**INTRODUCCIÓN**

---

## I.1 JUSTIFICACIÓN

La formación de materiales que tengan compatibilidad con el cuerpo humano ha adquirido gran importancia y auge en el mundo moderno, lo anterior es debido a que con el avance de la tecnología es necesaria la aplicación de nuevas técnicas con el fin de obtener biomateriales con mejores características mecánicas, físico-químicas y económicas en comparación con los ya existentes, capaces de adecuarse al entorno del organismo vivo.

El uso de implantes por los cirujanos plásticos en el cuerpo humano no es nuevo y se han empleado infinidad de materiales para elaborarlos tales como el oro, la plata, el vidrio, entre otros, pero todos los materiales empleados no han sido 100% compatibles, por lo que el organismo o los encapsula o los rechaza, con el consiguiente daño al tejido que rodea a la parte implantada.

Los materiales que han sido bien tolerados por el cuerpo humano tanto en implantes ortopédicos como en aplicaciones dentales son las cerámicas, las cuales son químicamente inertes y son básicamente compuestos que presentan enlaces iónicos y/o covalentes.

Materiales cerámicos como óxidos de aluminio y titanio, aluminatos de calcio y fosfatos de calcio han sido utilizados por presentar una gran biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y a la tensión<sup>(1)</sup>.

Prótesis de caderas, dientes cerámicos, reemplazos y rellenos de huesos, implantés de rótula, prótesis metálicos y aleaciones recubiertas de cerámica son algunos ejemplos de las aplicaciones más comunes<sup>(1)</sup>.

El presente trabajo se centra en la calcinación de cascarón de huevo, de donde se obtiene óxido de calcio el cual se utilizará como reactivo en la obtención de HAP haciéndolo reaccionar con un fosfato de calcio adecuado.

Es importante mencionar que el método a utilizar presenta una excelente alternativa en la síntesis de hidroxiapatita a bajo costo, además de aprovechar un material de deshecho, contribuyendo al mejoramiento del medio ambiente.

Ya que la sociedad día con día exige el empleo de nuevas tecnologías para elaborar materiales que sean afines al cuerpo humano y que no se degraden con el paso del tiempo es vital aprovechar los materiales de deshecho para disminuir los costos económicos a través de técnicas novedosas para que sean accesibles al grueso de la población y la presente técnica representa una alternativa viable para su elaboración.

Si bien, el costo económico es de gran importancia no hay que olvidar el costo social que representan los deshechos que produce el ser humano, ya que cada vez es mayor la contaminación que se provoca con ellos y el presente trabajo trata de transformar uno de los materiales que contaminan en un material útil y de bajo costo económico, con lo cual se pretende ayudar al medio ambiente y crear un material accesible para las personas que lo requieran.

## I BIOMATERIALES

### I.1. Antecedentes.

Existen muchas formas de definir un biomaterial; una de ellas fué propuesta durante el "6th Annual International Biomaterials Symposium" en 1974:

**"Un biomaterial es una sustancia sistémica y farmacológicamente inerte diseñada para la implantación dentro, o incorporación a un sistema vivo".**

La primera parte de esta definición esta relacionada con la biocompatibilidad o actividad de los materiales en el ser vivo, y la segunda con las funciones particulares que dicho material desempeñará.

La palabra biomaterial se refiere a implantes que reemplazan o restablecen tejidos vivos y sus funciones.

Desde ese punto de vista , un biomaterial **"implantable"** incluye a todo aquello que se encuentra continua o intermitentemente expuesto al líquido extracelular (o plasma sanguíneo), aún estando propiamente fuera del cuerpo humano.

En esta última categoría se incluyen la mayoría de los materiales dentales, aunque tradicionalmente son tratados como entidades separadas. Dispositivos externos como brazos y/o piernas artificiales, audifonos y "prótesis" faciales externas no son consideradas implantes<sup>(2)</sup>.

Otra definición de biomaterial fue propuesta en 1982 en la "NIH Consensus Development Conference" sobre la aplicación clínica de biomateriales: se considera que:

**"Un biomaterial es cualquier sustancia, o combinación de sustancias, de origen natural y sintética, distinta de una droga, la cual puede ser usada por cualquier lapso de tiempo como un todo o parte de un sistema, que trata, aumenta o reemplaza cualquier tejido, órgano o función del cuerpo"<sup>(3)</sup>.**

Esta definición es demasiado general y por tal motivo, en la "European Society for Biomaterials Consensus Conference" en 1986, fue modificada de la siguiente forma:

**"Biomaterial es un material o sustancia, utilizado sólo en la fabricación de un dispositivo médico encaminado a interactuar con los tejidos humanos para monitorear funciones del cuerpo o para tratar condiciones patológicas del mismo".**

Un sinónimo de lo anterior es material biomédico.

Estas definiciones incluyen la palabra MATERIAL, lo cual indica una sustancia generalmente de consistencia sólida usada para confeccionar un objeto, el cual puede consistir de materiales vivos o no vivos. Si el material es vivo se denomina "injerto" y si es no vivo se denomina "implante".

La "**biocompatibilidad**" de un material se define como la habilidad de éste para cumplir satisfactoriamente una aplicación definida, con una respuesta apropiada del huésped.

Esto es, que la biocompatibilidad significa más que un material no sea dañino dentro del cuerpo, pues se incluyen además las interacciones locales del material y del tejido circundante en ambas direcciones: es de vital importancia el efecto tanto del material sobre el tejido como de éste sobre el primero. Un material es "**no biocompatible**" si es tóxico y/o causa la muerte del tejido vecino<sup>(4)</sup>.

Un material biocompatible puede considerarse:

**INERTE** si no hay reacción alguna con el tejido y el material es estable por periodos indefinidamente largos (la única respuesta probable será la formación de una capa fibrosa alrededor del implante).

**BIOACTIVO** si existen interacciones específicas con el tejido circundante.

**BIOABSORBIBLE** si se disuelve dentro del cuerpo a través de una actividad celular y el espacio vacante se ocupa eventualmente con tejido y

**BIODEGRADABLE** si el material falla gradualmente debido a una actividad biológica o bioquímica específica<sup>(3,4)</sup>.

El emplear materiales extraños al organismo para ser utilizados como implantes no es nuevo. Existen reportes de más de 2000 años de antigüedad donde se indica la intervención y sustitución de material óseo con el fin de reparar tejidos seriamente dañados.

Algunos de los materiales utilizados estaban basados principalmente en cobre y bronce, posteriormente se utilizaron nuevos materiales como el oro, vidrio y nuevas aleaciones con mejores resultados, pero no eran biocompatibles del todo, por lo que se hace necesario investigar nuevos materiales con el fin de reducir el rechazo que el organismo vivo tiene con ellos.

Los progresos recientes en la química de polímeros, y el desarrollo de nuevas aleaciones en la metalurgia moderna han provisto a los cirujanos de una gran variedad de materiales para reconstrucción y sustitución de algunos tejidos dentro y fuera del cuerpo humano. En el caso de los materiales cerámicos, el desarrollo de tecnologías modernas ha dado lugar a nuevos materiales con propiedades químicas, físicas y mecánicas que los hacen una excelente opción para aplicaciones en implantes en odontología y ortopedia<sup>(1,5,6)</sup>

A continuación se muestran algunos de los tipos de biomateriales que han sido utilizados para implantes en el cuerpo humano.

## I.2 TIPOS DE BIOMATERIALES

En la tabla I se hace una revisión general de diversos tipos de biomateriales, sus ventajas y desventajas, así como ejemplos de sus aplicaciones.

MATERIAL	VENTAJAS	DESVENTAJAS	PRINCIPALES APLICACIONES
<b>POLÍMEROS</b> Silastic®, Nylon Teflón®, PMMA Dacrón®, Silicón, Poliester, Polipropileno, Politetrafluoro- etileno, polietileno de alto peso molecular	Fáciles de fabricar. Baja densidad.	Baja resistencia mecánica, se degradan fácilmente.	Suturas, arterias, venas, cementos, tendones artificiales, dientes, orejas y nariz, ligamentos, implantes mamarios, válvulas cardíacas, implantes testiculares, lentes intraoculares.

MATERIAL	VENTAJAS	DESVENTAJAS	PRINCIPALES APLICACIONES
<p><b>METALES</b></p> <p>Aceros 316, 316L Aleaciones de Ti, Aleaciones Cr-Co Aleaciones Cr-Co-Mo Vitalium®, Tantalio, plata, Cobalto F-75.</p>	<p>Alta resistencia mecánica al desgaste y al impacto. Ductibilidad.</p>	<p>Baja biocompatibilidad corrosión en el ambiente fisiológico; propiedades mecánicas que difieren de las de los tejidos biológicos.</p>	<p>Grapas, placas y alambres, prótesis totales de articulación, implantes dentales, implantes de pene, mallas faciales reconstructivas, placas de cráneo.</p>
<p><b>CERÁMICAS</b></p> <p>Óxidos de aluminio., Aluminatos de Calcio, Óxidos de Titanio Fosfatos de Calcio, Carbón, Bioglass®.</p>	<p>Alta biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, alta resistencia a la compresión, inertes, bajas conductividades térmicas y eléctricas.</p>	<p>Baja resistencia al impacto, falta de reproducibilidad de propiedades, dificultad de procesamiento y fabricación.</p>	<p>Partes dentales, recubrimientos, relleno de hueso, endoscopia, herramientas y equipo médico, implantes otológicos.</p>
<p><b>MATERIALES COMPUESTOS</b></p> <p>Metales con recubrimientos cerámicos, Materiales recubiertos con carbón.</p>	<p>Alta biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inertes.</p>	<p>Falta de consistencia y reproducibilidad en la fabricación.</p>	<p>Válvulas cardíacas, implante de rodilla, articulaciones artificiales, implante de cadera.</p>

MATERIAL	VENTAJAS	DESVENTAJAS	PRINCIPALES APLICACIONES
<b>MATERIALES NATURALES</b> Colágeno, Tejido humano preservado, Ácido hialurónico, Injertos.	Disponibilidad en el cuerpo humano, biocompatibilidad.	Posible rechazo del organismo huésped.	Reemplazo o aumento de tejidos suaves y duros, protectores para córnea, injertos vasculares, tendones y ligamentos, válvulas cardíacas, lubricantes oftalmológicos, reemplazo de líquido sinovial.

**TABLA I.** Principales tipos de biomateriales, características y aplicaciones<sup>(2,6)</sup>

Como puede observarse en la Tabla I, los polímeros son utilizados cuando se requieren formas complicadas o es necesaria una alta flexibilidad; los metales son requeridos cuando el implante estará sujeto a elevadas cargas mecánicas.

Las aplicaciones de las cerámicas han tomado gran importancia debido a su alta biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y primordialmente porque los tejidos óseos se componen en gran parte por fases minerales, lo que las convierte en una importante opción para sustituto de hueso o bien para promover la regeneración del mismo.

Los materiales compuestos se utilizan para mejorar la interacción entre el tejido y el implante (principalmente metálico) en la interfase y, por último:

Los materiales naturales se prefieren debido a su disponibilidad y a que generalmente no presentan el problema de rechazo cuando provienen del mismo paciente<sup>(7)</sup>.

### I.3 BIOCERÁMICAS

Algunos productos cerámicos comprenden a todos los materiales a base de arcilla, con los cuales se confeccionan objetos de formas y empleos muy diversos.

Los componentes principales de la mayor parte de los materiales cerámicos son óxidos de silicio, aluminio, calcio, magnesio, sodio y potasio que generalmente contienen impurezas de hierro y titanio.

El componente mas difundido es la sílice, la mayor parte de estos materiales pueden considerarse como de sílice, silicatos y silicoaluminatos alcalinos y alcalinotérreos dispersos en una fase vítrea (Bioglass®)<sup>(8)</sup>.

Actualmente son posibles las intervenciones quirúrgicas en caso de situaciones degenerativas, tumores o fracturas, con el fin de reemplazar diferentes partes del esqueleto, las cuales pueden hacerse con diversos materiales.

Estos materiales se seleccionan dependiendo de la aplicación específica y en estos términos, las cerámicas representan una excelente opción, dadas sus características: alta biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, alta resistencia a la compresión, bajas conductividades térmicas y eléctricas, etc.

Como ejemplos de los materiales cerámicos que se utilizan típicamente según la aplicación tenemos la tabla II.

TIPO	APLICACION	EJEMPLOS
Implantes que soportan cargas mecánicas	Prótesis e implantes dentales	Alúmina ( $Al_2O_3$ ) Zirconia estabilizada ( $ZrO_2$ ) Materiales compuestos de HAp-polímeros.
Recubrimientos (sobre superficies metálicas)	Enlaces a nivel químico en la interfase. Osteoconducción.	Hidroxiapatita. Bioglass® $Al_2O_3$
Implantes porosos	Reemplazo temporal de hueso.	Fosfato tricálcico (TCP) Sales de fosfato y calcio

TABLA II. EJEMPLOS DE MATERIALES CERAMICOS Y SUS USOS EN BIOMATERIALES.

Uno de los aspectos más importantes en la aplicación de estos materiales es la interacción que pueda existir en la interfase con el tejido vivo, tanto en términos de toxicidad como de disolución, así como las funciones activas que promueven la formación de nuevo tejido óseo<sup>(2,3,9)</sup>.

La importancia cada vez mayor de los biomateriales cerámicos se observa también en el incremento de sus ventas, tomando en cuenta que a nivel mundial las ventas de este tipo de materiales fueron de \$ 132 millones USD para 1987, mientras que para el año 2002 se esperan ventas por \$ 339 millones USD, lo que nos indica un creciente uso de éstos en todo el mundo.

Una de las cerámicas que presenta más ventajas como biomaterial es la hidroxiapatita. Esta cerámica se encuentra en la naturaleza formando parte del esmalte dental, siendo además el principal componente inorgánico de los huesos<sup>(10)</sup>.

**CAPÍTULO II:**

**BASES TEÓRICAS**

---

## II. BASES TEÓRICAS

### II.1 TEJIDO ÓSEO.

Los huesos y los dientes son organismos vivos compuestos de sustancias minerales y tejidos; estos últimos consisten de células, sustancias grasas, polímeros naturales (como polisacáridos, colágeno y polifosfatos) y otras sustancias. Si bien las propiedades del tejido óseo, así como las proporciones de las sustancias que los forman varían de acuerdo con las diferentes partes del esqueleto, se puede considerar que contienen alrededor de dos terceras partes de material inorgánico y una tercera parte de material orgánico en promedio.

El tejido óseo está compuesto por una fase mineral que ocupa el 69% de su peso total, un 9% de agua y un 22% de una matriz orgánica, que, a su vez, se compone básicamente de colágeno.

La fase mineral se compone principalmente de cristales microscópicos de fosfatos de calcio, dentro de los cuales la hidroxiapatita (HAp), es la más importante. También se encuentran algunas impurezas tales como magnesio y sodio, con trazas de cloro y hierro.

En la tabla III se muestra una comparación en la composición de algunas estructuras óseas y de hidroxiapatita sintética, donde podemos apreciar además las diferencias de cristalinidad<sup>(11)</sup>.

ELEMENTO (% EN PESO)	ESMALTE DENTAL	DENTINA	HUESO	HAp SINTÉTICA
CALCIO	36.1	35.0	35.5	39.0
FÓSFORO	17.3	17.1	17.1	18.5
DIÓXIDO DE CARBONO	3.0	4.0	4.4	-
MAGNESIO	0.5	1.2	0.9	-
SODIO	0.2	0.2	1.1	-
POTASIO	0.1	0.07	0.1	-
CLORO	0.3	0.03	0.1	-
FLÚOR	0.016	0.017	0.02	-
AZUFRE	0.1	0.2	0.6	-
ZINC	0.016	0.018	-	-
SILICIO	0.003	-	0.04	-
RELACIÓN ATÓMICA Ca/P	1.62	1.59	1.71	1.667
ÍNDICE DE CRISTALINIDAD	70-75	33-37	33-37	80-100

TABLA III COMPARACIÓN ENTRE ESMALTE, DENTINA, HUESO E HAP SINTÉTICA<sup>(11,12)</sup>

La HAp y el fosfato de calcio dibásico son las únicas fases de fosfato de calcio que son químicamente estables a la temperatura y pH del cuerpo humano (37°C y alrededor de 7, respectivamente)<sup>(13)</sup>.

Desde el punto de vista biológico, los huesos se definen como tejido conectivo y sus funciones como componente estructural del cuerpo humano son bien conocidas: sirve de soporte, protege partes y órganos delicados y proporciona conexión entre los músculos, permitiendo así los movimientos.

Desde el punto de vista de la Ciencia de Materiales, el tejido óseo se clasifica como un "material compuesto" (composite), en el que la parte mineral soporta casi la totalidad de las cargas mecánicas y la parte orgánica (colágeno) sirve como un material de enlace, que además amortigua impactos, proporcionando flexibilidad a los huesos.

Los iones fósforo y calcio promueven la formación de sales, principalmente hidroxiapatita y fosfato tricálcico amorfos, los cuales se encuentran dispersos dentro de la fase orgánica, mientras que una vez cristalizada, la fase inorgánica es similar a la estructura de la hidroxiapatita, la cual provee de las características mecánicas ya mencionadas a los huesos<sup>(3)</sup>.

## II.2. ESMALTE DENTAL HUMANO<sup>(14)</sup>

El Esmalte Dental Humano (EDH), que cubre a la dentina del diente, está constituido por fosfatos de calcio llamados estructuralmente hidroxiapatita.

La estructura del EDH la podemos clasificar según el tamaño de sus componentes, de mayor a menor dimensión, en: prismas, cristales, átomos, etc.

El esmalte dental está formado, en dimensiones de micras, por prismas que corren de la superficie de la dentina hacia la superficie del esmalte; tiene aproximadamente un espesor de 2 mm.

Estos prismas, a su vez, están formados por pequeños cristales, de dimensiones nanométricas. Los cristalitos, que en su mayor parte son hidroxiapatita, son arreglos ordenados periódicamente de átomos de Ca, O, P e H.

Cuando se rompe el ordenamiento periódico del arreglo atómico, ya sea por planos atómicos extra o por la presencia de átomos más grandes o de otro elemento, se habla de defectos cristalinos en el esmalte. Estos defectos modifican sus propiedades.

Un defecto que se presenta en todos los cristales de los prismas del EDH es lo que se ha denominado línea oscura. Esta línea parece ser un defecto intrínseco de la estructura del esmalte, es decir, la presencia de este defecto en el esmalte es necesaria para que se den las propiedades que conocemos del mismo.

El EDH es un mineral constituido por 97% de material inorgánico; 2% de agua que incluye lo adherido a los cristales "capa de hidratación", y menos de 1% de material orgánico, el cual está constituido por: 58% de proteínas, 40% de lípidos y pequeñas cantidades de azúcares, iones de lactatos y citatos.

El EDH es un biomaterial compuesto por millones de diminutos granos cristalinos. Es una hidroxiapatita impura o no estequiométrica porque acepta átomos en su celda unitaria; la hidroxiapatita pura o estequiométrica no existe en el organismo humano.

El EDH es el tejido corporal con más calcio que existe. La concentración de calcio en la apatita pura es de 39.9% mientras que en el EDH es de 36.5%.

La composición del esmalte estará dada principalmente por fosfatos de calcio, que estructuralmente constituyen la hidroxiapatita, la cual es constituyente del hueso, el cartílago, el cemento y la dentina.

Los fosfatos que tienen mayor importancia biológica son: los fosfatos de calcio amorfos, los deshidratados de calcio-brushita, anhídridos de calcio-monetita, los fosfatos octocálcicos, los fosfatos tricálcicos-whitlockita, pirofosfatos deshidratados de calcio y las apatitas<sup>(14)</sup>.

### II.3 FOSFATOS DE CALCIO<sup>(15)</sup>

Los fosfatos de calcio son de un interés especial para la biología oral y la medicina por lo siguiente:

- A) Su presencia en las calcificaciones normales como: en el esmalte dental, en la dentina, en el cemento y en el hueso, y en las patologías como cálculos dentales, etc.
- B) Su asociación con la formación y crecimiento del esmalte y las caries dentales y
- C) Su uso en la prevención y restauración en odontología.

Los fosfatos de calcio incluyen:

- A) Fosfatos Amorfos de Calcio (ACP, por sus siglas en inglés),
- B) Fosfato Dicálcico Dihidratado o "brushita" (DCPD),  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- C) "Monetita" o Fosfato Dicálcico Anhidro (DCP),  $\text{CaHPO}_4$ ;
- D) Fosfato Octacálcico (OCP),  $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;
- E) "Whitlockita" o Fosfato Tricálcico,  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ;
- F) Hidroxiapatita (HAp)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

El mineral del esmalte dental humano, de la dentina y del hueso fueron identificados como fosfatos de calcio con una estructura de apatita aproximadamente en 1926 usando difracción de rayos x.

En la actualidad las diferentes técnicas de caracterización (rayos x y difracción de neutrones, resonancia magnética nuclear, microscopia de alta resolución, etc.) han permitido hacer análisis más precisos de las fases en los dientes y huesos humanos, y al obtener la composición se ha comprobado que están formados en su mayoría por apatitas (HAp), y que estas apatitas presentan sustituciones aniónicas y catiónicas.

Según se ha reportado<sup>(7)</sup> las únicas fases estables de fosfatos de calcio a temperatura del cuerpo humano (alrededor de 37°C), son el fosfato de calcio dibásico ( $\text{CaHPO}_4$ , DCP) y la hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAp).

La presencia de una u otra fase esta determinada por el pH del medio en que se encuentre el material; la HAp es la fase estable a un pH mayor a 4.2 (en el que se incluye al del cuerpo humano) y DCP será estable en medios ácidos, cuyo pH se encuentre por debajo de la cifra citada.

Otras fases son estables para temperaturas más altas, como el fosfato tricálcico y el fosfato tetracálcico ( $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), pero a la temperatura del cuerpo humano, se transforman en HAp al contacto con el agua<sup>(16)</sup>.

Esto quiere decir que a bajas temperaturas, sólo la HAp y el DCP pueden encontrarse en solución acuosa.

En la figura II.3.1 se muestran las isotermas de solubilidad de algunos fosfatos de calcio como función del pH.

Donde  $\text{Ca}_{\text{Tot}}$  es la concentración molar total del calcio.

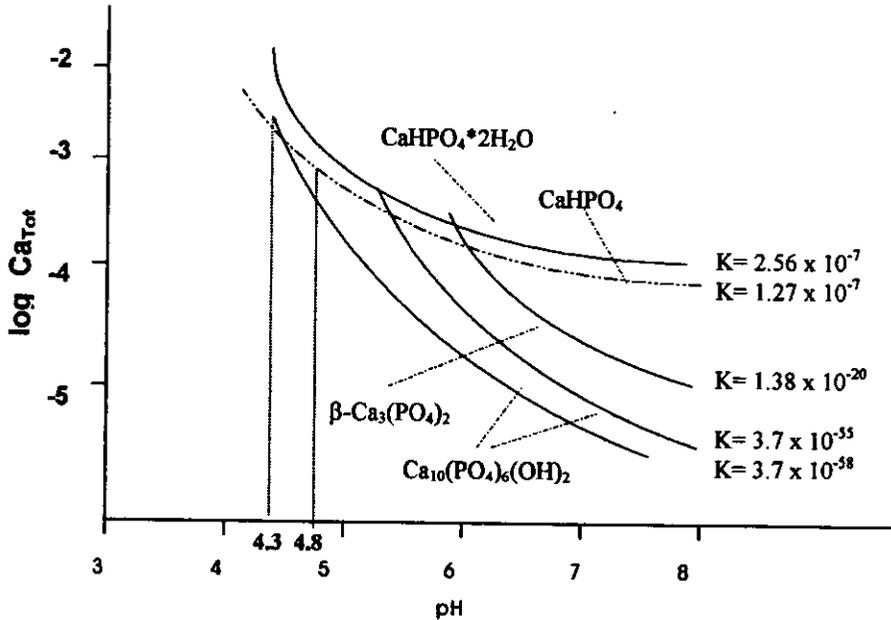


Figura II.3.1. Diagrama de solubilidad de fosfatos de calcio

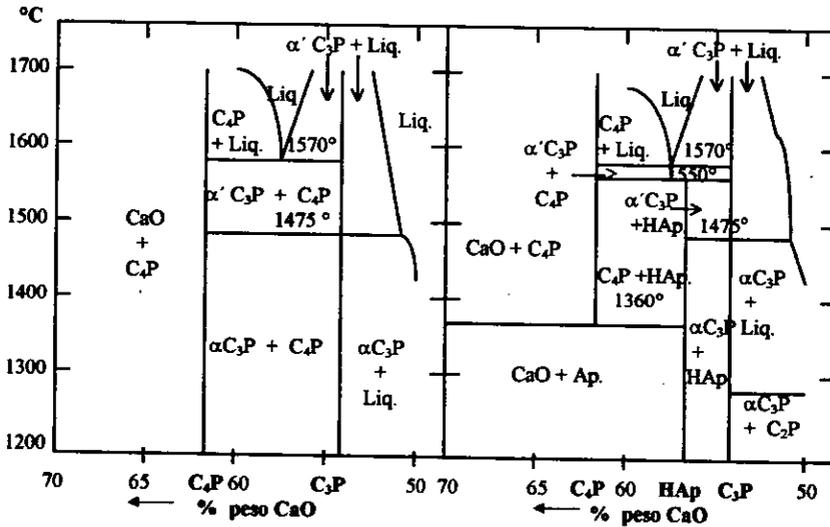
Otro de los aspectos importantes en la estabilidad de fases de los fosfatos de calcio, es la presencia de agua, o más precisamente, de la presión parcial de vapor de agua durante las reacciones.

El diagrama de equilibrio de fases puede cambiar drásticamente de acuerdo a esto, dependiendo de si se encuentra en un ambiente exento de agua, o si la presión de vapor de agua tiene un valor diferente a cero. En la figura II.3.2-II.3.3 se ilustra como se ve afectado el diagrama de equilibrio de fases alrededor de las composiciones de interés, a altas temperaturas, de acuerdo a la ausencia o presencia de agua en el medio.

Diagramas de fase de fosfatos de calcio

Fig. II.3.2 Equilibrio anhidro

Fig. II.3.3 Equilibrio a  $P_{H_2O} = 500$  mm de Hg



También se ha estudiado la deshidratación de la HAp cuando se somete a tratamientos térmicos en ausencia de agua, encontrándose que esto puede llevar a la conversión de esta fase a fosfato tricálcico.

En la tabla II.3.4 se presentan los diferentes tipos de fosfato de calcio que se encuentran presentes en los sistemas biológicos humanos<sup>(12)</sup>.

FOSFATO DE CALCIO	FÓRMULA QUÍMICA	CONTENIDA EN:
APATITA	$M_{10}X_6Z_2$	ESMALTE, DENTINA, HUESOS, CÁLCULOS DENTALES, PIEDRAS, CÁLCULOS URINARIOS. ETC.
FOSFATO OCTACÁLCICO, OCP	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	CÁLCULOS DENTALES Y URINARIOS.
BRUSHITA, DCPD	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	CÁLCULOS DENTALES, CONDROCALCINOSIS, CRISTALLURIA, HUESOS EN DESCOMPOSICIÓN
WHITLOCKITA $\beta$ -TCP	$(Ca,Mg)_9(PO_4)_6$	CÁLCULOS DENTALES Y URINARIOS, PIEDRAS SALIVARES, CARIES DENTALES, CALCIFICACIONES DE TEJIDO SUAVE.
FOSFATOS DE CALCIO AMORFOS, ACP	$(Ca,Mg)_7(PO_4)_7$	CALCIFICACIONES DE TEJIDOS SUAVES.
PIROFOSFATOS DIHIDRATADOS DE CALCIO, CPPD	$Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$	DEPÓSITOS EN FLUIDOS CORPORALES

TABLA II.3.4 FOSFATOS DE CALCIO EN SISTEMAS BIOLÓGICOS<sup>(12)</sup>.

Donde  $M = Ca^{2+}$ , Na, Mg, K, Sr, etc.;  $X = CO_3$ ,  $PO_4$ ,  $HPO_4$ ,  $Z = Cl$ , F,  $OH^-$ ;

$Y = P_2O_7$ ,  $CO_3$

Como ya se mencionó con anterioridad, el tejido óseo (hueso y dientes) está compuesto por una fase orgánica y una inorgánica, estando esta última compuesta a su vez de fosfatos de calcio casi en su totalidad.

Por otra parte los investigadores consideran que son precisamente las sales de fosfato de calcio las que tienen una gran influencia en la regeneración del tejido óseo, ya que las propiedades físicas, químicas y estructurales de dichos materiales cerámicos son muy semejantes a las de los huesos.

De ahí la idea del uso de cerámicas de fosfatos de calcio para aplicaciones médicas<sup>7</sup>.

#### II.4 HIDROXIAPATITA

La hidroxiapatita es una sal doble de fosfato tricálcico e hidróxido de calcio, y un compuesto bio-inorgánico microcristalino e isomorfo de una forma natural de fluorapatita.

Pertenece a una gran familia de sustancias isomorfas llamadas apatitas, nombre que proviene del griego y que significa "embusteros". Reciben este nombre por las dificultades que presentan en su identificación y a su existencia no estequiométrica.<sup>(17)</sup>

El término "apatita" se aplica a un grupo de compuestos (no sólo a los fosfatos de calcio) cuya fórmula general es de la forma  $M_{10}(X_4)_6Z_2$ ; donde  $M^{2+}$  es un metal y las especies  $X_4^{3-}$  y  $Z$  son aniones.

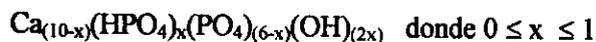
El nombre de cada apatita depende de los elementos o radicales M, X y Z. Como ejemplo se tiene a la fluoroapatita ( $Z=F$ ), la hidroxiapatita ( $Z=OH$ ) y la cloroapatita ( $Z=Cl$ ) y sus diferencias entre las propiedades físicas y químicas, se discute que son debidas a las posiciones atómicas, resultados que han sido arrojados por las técnicas de rayos x y la difracción de neutrones.<sup>(18)</sup>

En estos términos, la hidroxiapatita (HAp) presenta la estructura molecular apatítica, donde M es el calcio ( $Ca^{2+}$ ), X es el fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) y Z es el radical hidroxilo (OH). A ésta se le conoce como hidroxiapatita estequiométrica y su relación atómica Ca/P es de 1.67. Su formulación química es  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , con 39% en peso de Ca, 18.5% de P y 3.38% de OH.

Sin embargo, existen varias sustituciones de iones, o deficiencias en los mismos, que pueden alterar las propiedades del material, así como su estabilidad química en diferentes medios.

La llamada HAp deficiente (d-HAp) es aquella en que parte de los radicales fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) se encuentran sustituidos por radicales  $HPO_4^{2-}$ , produciendo con esto una reducción en la razón Ca/P de la HAp a valores entre 1.5 y 1.66.

La fórmula química de estos compuestos es<sup>(19)</sup>.



La hidroxiapatita cristaliza en un sistema hexagonal, aunque con alguna excepción en un sistema monoclinico. El grado de cristalinidad está directamente relacionado con el grado de reactividad del material.

Su forma es de cristales alargados; gránulos gruesos y compactos; concreciones nodulares. Su estructura es cristalina, y en el sistema hexagonal presenta los siguientes parámetros de red:  $a=b= 9.418 \text{ \AA}$  y  $c = 6.884 \text{ \AA}$ <sup>(10)</sup>

La razón Ca/P es muy importante; entre más cercana se encuentre del valor estequiométrico 1.67, mayor será su estabilidad dentro del cuerpo ya que tenderá a ser inerte, y por otro lado, mayor será su bioactividad si la razón disminuye.

La HAp que se encuentra en el tejido óseo generalmente no es estequiométrica, sino que presenta razones Ca/P correspondientes a hidroxiapatitas deficientes (dHA).

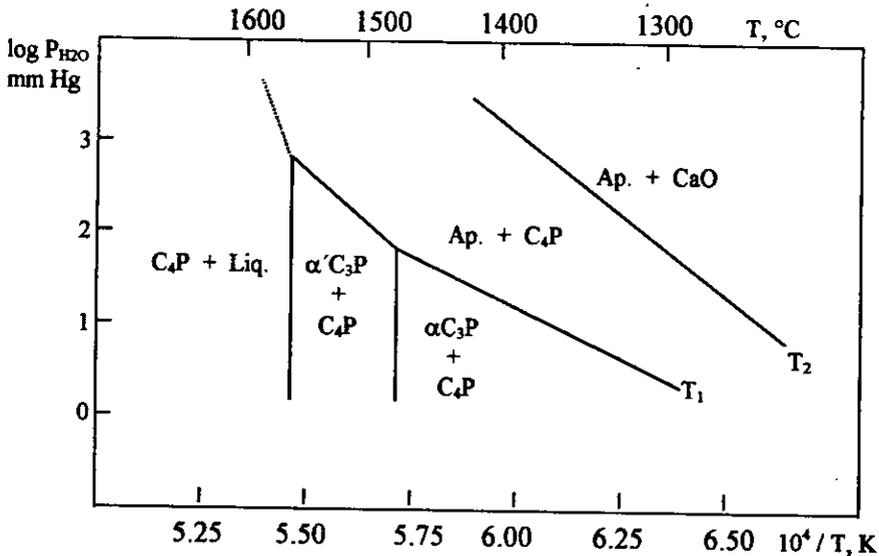
## II.4.1 COMPORTAMIENTO TÉRMICO Y SOLUBILIDAD<sup>(11)</sup>

El comportamiento térmico de la HAp puede resumirse esquemáticamente de la siguiente manera:

MATERIAL INICIAL	RESULTADO
$T = 850^{\circ}\text{C}$	
$\text{Ca/P} \approx 1.5$	$\beta\text{-TCP}$
$1.5 < \text{Ca/P} < 1.67$	$\beta\text{-TCP} + \text{HAp}$
$\text{Ca/P} = 1.67$	$\text{HAp estequimétrica}$
$\text{Ca/P} > 1.67$	$\text{HAp} + \text{CaO}$
$850^{\circ}\text{C} < T < 1050^{\circ}\text{C}$	
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}(\text{O})_x + x\text{H}_2\text{O}$
$T > 1050^{\circ}\text{C}$	
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ( $\alpha$ o $\beta\text{-TCP}$ )

La relación atómica Ca/P del material inicial es el factor más importante en el comportamiento térmico de los fosfatos de calcio, seguido de la atmósfera en que se procese.

Se sabe que a elevadas presiones de vapor ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ ), la estructura de la HAp se conserva por encima de los  $1500^{\circ}\text{C}$ , como puede observarse en la figura II.4.1.1.



Ap. = HAp.,  $\alpha'C_3P = \alpha'$  TCP,  $\alpha C_3P = \alpha$  TCP,  $C_4P = TCPM$ ,  $C_2P = DCP$

Figura II.4.1.1. Fosfatos de calcio. Estabilidad Térmica vs. Presión de vapor de agua.<sup>(20)</sup>

En lo que respecta a la solubilidad de la HAp se han propuesto varios mecanismos para explicarla.<sup>(21)</sup>

- Las variaciones en la solubilidad pueden ser atribuidas a diferencias en la velocidad de formación y disolución de una fase sólida intermedia en la superficie del  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  (brushita) y  $CaHPO_4$  (monetita).
- La solubilidad de la HAp se incrementa al disminuir el pH.

- La solubilidad de la HAp es afectada por la relación de peso del polvo y el volumen del líquido. Esto puede explicarse por el intercambio de iones que se lleva a cabo cuando un sólido es sumergido en un líquido.
- También hay un efecto del área específica. Los iones de la superficie pueden estar relativamente más débiles que los iones del interior, de ahí que puedan ser más solubles. La HAp con un área específica alta tiene mayor solubilidad que aquella con baja superficie específica.

Cómo puede observarse en la figura II.3.1 la HAp es la fase más estable excepto en una solución lo suficientemente ácida ( $\text{pH} < 4$ ) donde el fosfato dicálcico dihidratado DCPD es más estable.

#### II.4.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

Tomando en cuenta que los dispositivos manufacturados con hidroxiapatita para aplicaciones biomédicas tendrán que soportar cargas mecánicas, fricción y, consecuentemente, desgaste, es necesario estudiar sus propiedades mecánicas además de su comportamiento térmico.

Estas propiedades deben ser tomadas en cuenta tanto para la síntesis de la HAp como para su procesamiento.

Se ha reportado que la resistencia a la flexión de la HAp es del orden de 110 MPa independientemente de los diferentes tratamientos previos a las pruebas mecánicas.<sup>(22)</sup>

Otro estudio muy detallado sobre este aspecto se llevó a cabo en 1993<sup>(20)</sup>, donde se reporta la preparación de pastillas de polvo por el método de presión en frío, aplicándose posteriormente tratamientos térmicos a temperaturas entre 900 y 1350°C por 4 horas en aire, vacío y un ambiente húmedo.

En la figura II.4.2.1 se muestra la densificación de este material y en la figura II.4.2.2 los valores de resistencia a la flexión, la cual se llevó a cabo en barras de 4.8 cm de largo con sección transversal rectangular de 5 x 7 mm y aplicando la prueba de flexión en cuatro puntos.

Se reporta que la máxima densidad de todas las muestras se presenta en atmósfera de aire, con un valor de 0.79 veces la densidad teórica y con una resistencia mecánica de 14 MPa.

La conclusión más importante es que aún a temperaturas relativamente altas (1300°C), la presencia de humedad promueve la estabilidad de la HAp.

Algunas propiedades físicas y mecánicas se presentan a continuación:

MATERIAL	POROSIDAD (%)	DENSIDAD (mg $\text{m}^3$ )	MÓDULO DE YOUNG (GPa)
HIDROXIAPATITA	0.1-3	3.05-3.15	7 - 13
	10	2.7	-
	30	-	-
	40	-	-
	2.8-19.4	2.55 - 3.07	44 - 48
	2.5 - 26.5	-	55 - 110

POROSIDAD (%)	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN (MPa)	RESISTENCIA A LA TENSIÓN (MPa)	RESISTENCIA A LA FLEXIÓN (MPa)
0.1-3	350- 450	38 - 48	100 - 120
10	-	-	-
30	120- 170	-	-
40	60- 120	-	15 - 35
2.8-19.4	310 - 510	-	60- 115
2.5 - 26.5	≤800	-	50 - 115

La HAp es el mayor componente del esmalte dental<sup>(23)</sup> así como de los huesos reales, por lo cual es importante la síntesis y procesamiento de este material para su utilización como biomaterial.

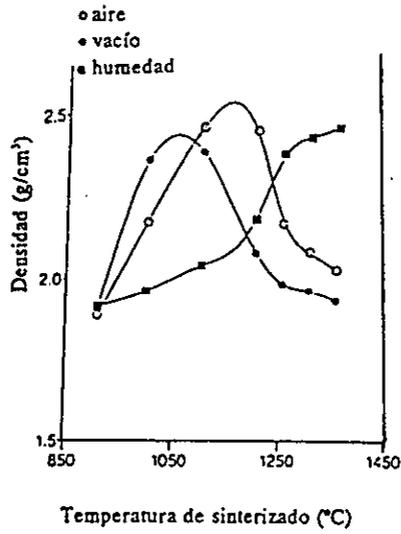


Figura II.4.2.1 Densificación de la HAp en diferentes atmósferas

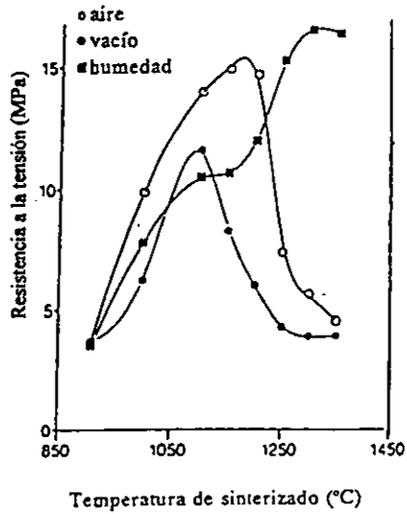


Figura II.4.2.1 Máximo esfuerzo a la tensión de HAp.

### **II.4.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE HIDROXIAPATITA (HAp)**

De acuerdo a la literatura, la hidroxiapatita se sintetiza principalmente por dos métodos:

Síntesis en fase acuosa o síntesis en estado sólido a alta temperatura.

Las técnicas para su producción son:

1. Por vía húmeda, precipitando un sólido de una solución;
2. Por vía seca, usando una transformación de estado sólido;
3. Mediante alcóxido, llevando a cabo una reacción de hidrólisis, obteniendo un precipitado de la solución;
4. Proceso sol-gel, llevando una precipitación controlada desde la solución, se utiliza para producir películas;
5. Método de fundentes, donde los cristales crecen a partir de una sal fundida;
6. Reacción hidrotérmica para producir cristales sencillos.

El método de reacciones en estado sólido se ha utilizado generalmente para el procesamiento de polvos cerámicos y el estudio de estabilidad de fases, sin embargo, los polvos preparados por este método normalmente presentan formas irregulares con un tamaño grande de grano, y con frecuencia exhiben una composición heterogénea debida a una reacción incompleta que es resultado de bajos coeficientes de difusión de iones en sólidos.

Ya que el método de química húmeda es fácil de manejar, la HAp se sintetiza frecuentemente por esta vía.

En lo particular, las reacciones en cualquier ser vivo se llevan a cabo en soluciones acuosas a bajas temperaturas; muchos experimentos para preparar HAp por este método se han reportado para investigar el mecanismo de formación de los fosfatos de calcio "in vitro" e "in vivo".

Los polvos así obtenidos no son los precursores adecuados para cerámicas, ya que normalmente presentan una pobre cristalinidad, su composición no es homogénea y tiene formas irregulares.

Por otro lado los métodos hidrotérmicos brindan la posibilidad de preparar polvos bien cristalizados, de composición homogénea, uniformes y apropiados para sinterizar, debido a los efectos de las soluciones a altas temperaturas.

En la tabla II.4.3.1 Se presenta una comparativa de los métodos mencionados.

TÉCNICAS	MATERIALES INICIALES	CONDICIONES DE SÍNTESIS	OBSERVACIONES
Reacción de estado sólido.	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCO}_3$	900-1300 °C en presencia de vapor de agua.	Ca/P=1.67 gran tamaño de grano, formas irregulares, no homogéneas
Método de química húmeda	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	100 °C pH: 7-12	Ca/P < 1.67 cristales finos e irregulares con baja cristalinidad.
Método hidrotérmico	HAp preparada por vía húmeda, otros fosfatos de calcio.	100-200 °C (1-2 MPa) 300-600 °C (1-2 Kbar)	Ca/P = 1.67 cristales homogéneos, finos y sencillos o grandes
Crecimiento en gel.	Gel + $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	60 °C pH: 7-10	Bastante monetita, brushita, OCP, pero poca HAp.
Crecimiento a partir de sales fundidas	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{CaF}_2$ $\text{CaCl}_2$	1650 °C	cristales grandes con tensión en la red.
Crecimiento por fundición.	$\text{CaF}_2$ , $\text{CaCl}_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (fundentes)	(1325 °C (FAP, ClAp) HAp	cristales grandes con poca tensión en la red.

Tabla II.4.3.1 Métodos de preparación de HAp.<sup>(21)</sup>

Las cerámicas de hidroxiapatita han sido usadas exitosamente como un material sustituto en tejido óseo defectuoso. Bloques cerámicos de hidroxiapatita han sido preparados a partir de polvo comercial.

Mediante esta técnica, los bloques de HAp producidos presentan buenas propiedades mecánicas en estado seco, sin embargo, su calidad disminuye notablemente en condiciones húmedas, presentando fracturas serias al paso del tiempo.

Otra desventaja de este método es el alto costo del polvo de hidroxiapatita comercial.

La hidroxiapatita ha sido utilizada también en forma de cemento, el cual es un fosfato de calcio que al ser mezclado con agua forma una pasta densa que se fija en 15 min y se convierte isotérmicamente in vivo en un implante microporoso de hidroxiapatita.

Mediante este método se han reparado exitosamente fracturas de un tamaño crítico en los huesos del cráneo de animales; sin embargo, debido a la naturaleza del cemento, su uso se limita a este tipo de huesos, excluyendo a los huesos largos<sup>(10)</sup>.

Más resultados pueden ser obtenidos y reducidos los costos usando otro compuesto de fosfato de calcio como material de partida; a través de adiciones químicas apropiadas y tratamientos de calor, obteniendo hidroxiapatita durante el proceso. El fosfato ácido de calcio es un material químicamente estable, así como comercialmente disponible y se le puede dar el tratamiento coloidal requerido.

En el laboratorio se ha obtenido la hidroxiapatita fundida en capas con un alto rango de porosidad (más del 62%).

Este proceso, involucra la reacción entre fosfato dicálcico ( $\text{CaHPO}_4$ ) y carbonato de Calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), lo cual justifica un nuevo y confiable método para obtener hidroxiapatita.

Además el  $\text{CaCO}_3$  sirve como un agente formador de gas, debido a la formación del  $\text{CO}_2$  y del agua durante la reacción. El gas conlleva el desarrollo de microestructuras altamente porosas.

Alternativamente, el  $\text{CaHPO}_4$  y el  $\text{CaCO}_3$  pueden reaccionar calcinándose a  $1000^\circ\text{C}$  para producir polvos de hidroxiapatita pura. Cuando es procesada por un método similar, resulta un material cerámico denso. Al mezclar 50% en volumen de  $\text{CaHPO}_4$  y  $\text{CaCO}_3$  en forma de polvos precalentados, la hidroxiapatita se obtiene con una porosidad intermedia.

Es importante la porosidad con la que se obtiene la hidroxiapatita por que vuelve más bioactivo al material y es bueno para reparar huesos o aumentarlos.

La calorimetría isotérmica se utiliza en mezclas de  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  constituidas de calcio y fósforo en relaciones molares de  $\text{Ca/P}=1.50$  y  $1.57$  para formar HAp de diferentes composiciones. Los efectos de la temperatura de reacción son proporcionales a la evolución del calor durante la reacción de formación y éstos son los que determinan la eficiencia en la reacción.<sup>(24,25,26)</sup>

En el presente trabajo se intenta obtener la hidroxiapatita utilizando cascarón de huevo para obtener uno de los reactivos, por lo cual es importante conocer las características de los precursores, para ello se realizó la siguiente revisión bibliográfica

### II.5 CASCARÓN DE HUEVO

La cáscara representa el 11% de peso total de huevo y los principales elementos que componen la cáscara de huevo son:

carbonato de calcio	94%
fosfatos de calcio	1%
materia orgánica	4%
carbonato de magnesio	1%

En la siguiente tabla se muestran los tamaños y peso promedio de los diferentes tipos de huevo que se producen en México.

Tamaño	Peso Neto / Docena (g)
Jumbo	933
Extragrande	840
Grande	746
Mediano	653
Pequeño	560
Palomero	466

Tabla II.6.1 Tamaños de huevo producidos en México

La producción anual de huevo en nuestro país se estima que es de unos 70 mil millones de unidades. Considerando un peso promedio de 746 g/docena y un 11% en peso del cascarón sobre el total del huevo, se estima que se generan al año alrededor de 480 mil toneladas de cascarón (1 300 toneladas al día).

En las fábricas de producción de huevo, las cáscaras se centrifugan antes de tirarlas para recuperar las claras adheridas y con frecuencia se amontonan en las afueras de la fábrica causando problemas de contaminación y como contienen residuos susceptibles de alteración por acción microbiana y por infestación de insectos se producen olores desagradables.

Existen pocas aplicaciones de la cáscara de huevo:

- Se usan como fertilizantes, ya que son una rica fuente de calcio,
- Se han hecho algunos intentos de convertir las cáscaras de huevo en alimentos tanto para el hombre como para los animales, como fuente de calcio, especialmente en la alimentación de las gallinas.
- Las harinas de cáscaras de huevo se elaboran desecándolas tan pronto como sea posible después de su recogida y calentándolas a 80°C hasta que se esterilizan.

El procesado inmediato reduce la contaminación y en consecuencia el tiempo de esterilización. Las cáscaras se motulan muy finas, de forma que pasen por un tamiz del número 400 para evitar la sensación de arenosidad<sup>(27,28)</sup>.

## II.6 CARBONATO DE CALCIO (CaCO<sub>3</sub>)

Es uno de los minerales más comunes y más ampliamente difundidos, que aparece en forma de piedras calizas, mármoles, gredas, margas calcáreas y piedras calizas calcáreas. El color natural del carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) es blanco o incoloro, pero puede estar teñido con impurezas para tomar casi cualquier tonalidad. Su peso específico es de 2.72 .

La calcita aparece generalmente en masas compactas.

Muchos compuestos de calcio se emplean industrialmente en fertilizantes, alimentos y medicina. Es un elemento esencial en la formación de los huesos, dientes, conchas y plantas<sup>(29)</sup>.

## II.7 ÓXIDO DE CALCIO (CaO)

Aparece en la naturaleza en forma de cristales blancos o blancos grisáceos. Se prepara a nivel laboratorio por calcinación del carbonato de calcio. Absorbe fácilmente  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  del aire. En agua forma  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  por una reacción exotérmica.<sup>(30)</sup>

Abunda en la naturaleza, principalmente en combinación con bióxido de carbono como carbonato de calcio, en la piedra caliza, el mármol, el yeso, el coral y las conchas<sup>(29)</sup>.

## II.8 FOSFATO ÁCIDO DE CALCIO ( $\text{CaHPO}_4$ )

El fosfato de calcio, usado en la industria alimenticia y en medicina, se vende en varias formas por ejemplo el difosfato de calcio, conocido como fosfato de cal, es  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (o en forma anhidra) es soluble en soluciones diluidas de ácido cítrico, y se usa para añadir a los alimentos fósforo y calcio y como pulimento en las pastas de dientes<sup>(29)</sup>.

**CAPÍTULO III:**  
**TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

---

### III TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### III.1 MICRÓANÁLISIS

El análisis químico de un material desconocido es un problema frecuentemente encontrado tanto en la investigación como en la industria. La identificación de precipitados en una aleación metálica, de las inclusiones en una fibra sintética, el desarrollo de nuevas aleaciones, el estudio de las transformaciones de fase en sistemas metálicos o cerámicos y el control de la especificación de un material durante su producción son algunas de las aplicaciones del microanálisis, técnica capaz de hacer una correlación a escalá fina entre el análisis químico y la microestructura de la muestra, dentro de una región menor de una micra de diámetro.

Para la obtención de un análisis químico se utiliza la emisión de rayos x que se genera de una muestra que es bombardeada con electrones. La dispersión del haz electrónico dentro de la muestra se debe principalmente a la colisión múltiple que sufren los electrones con los átomos de la muestra mientras pierden su energía.

Cuando la muestra se bombardea con electrones, la colisión puede resultar en algunos casos en la emisión de un electrón de los átomos de ésta.

Cuando un electrón de una capa interna del átomo es sacado por un electrón de alta energía del haz, el átomo puede regresar a su estado base, o a algún otro estado de baja energía, de la siguiente manera: un electrón de las capas superiores puede ocupar el hueco en la capa interna emitiendo un fotón, o emitiendo otro electrón de una capa superior. La emisión de fotones produce un espectro característico de rayos x, mientras que los electrones emitidos son conocidos como electrones Auger (descubiertos por Auger en 1925).

Ambos efectos son muy importantes en el análisis microestructural, debido a que sus energías son características de los elementos que los emitieron. Por lo tanto, la medida de estas energías permiten el análisis químico de la muestra, y la medida de la intensidad de la emisión nos da un análisis químico cuantitativo, dependiendo de qué tan bien se manejen estos procesos.

### III.1.1 TÉCNICAS DE MICROANÁLISIS

Hasta el momento existen cuatro técnicas de microanálisis químico en el rango de micras (microanálisis) de la muestra en estudio, tanto cualitativo como cuantitativo, de un rango grande de elementos:

la microsonda electrónica, espectroscopia de electrones de Auger, espectroscopia de emisión iónica y la microsonda láser.

La microsonda electrónica mide la intensidad y la longitud de onda de la radiación característica de un elemento, al ser excitado por un haz de electrones.

La espectroscopia de electrones de Auger recoge y cuenta electrones Auger emitidos dentro de cierta banda de energía característica de los átomos del sólido.

La espectroscopia de emisión iónica mide por medio de un espectrómetro de masa la razón carga/masa de los iones secundarios emitidos por el sólido al ser excitado por un haz de iones; usualmente son iones de  $O^+$  y  $O_2^+$ .

La microsonda láser analiza la emisión de la banda visible de átomos volatizados de la muestra por un rayo láser.

Esta última técnica no es muy sensible, pero es barata y puede usarse al aire, mientras que las otras requieren de un medio ambiente de ultra alto vacío alrededor de la muestra, para evitar cualquier efecto adulterado y contaminación de la muestra.

La selección de una u otra técnica depende de la aplicación, siendo la microsonda electrónica la más versátil.<sup>(31)</sup>

### **III.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)**

La región infrarroja del espectro electromagnético abarca desde los 0.75 hasta los 1000  $\mu\text{m}$ . En general los espectros de absorción I.R. están constituidos por bandas estrechas, características de asociaciones atómicas, y debidas a modificación de estados vibracionales.

Para que una forma de vibración sea activa en el infrarrojo, esto es, para que haya absorción de radiación, es necesario que haya un acoplamiento entre el campo eléctrico de la radiación electromagnética y el movimiento de vibración molecular, para lo cual el proceso de vibración debe producir un momento dipolar oscilante en la molécula. Por consiguiente no presentan espectro I.R. las moléculas homopolares, como el  $H_2$ ,  $O_2$ , etc. Ni originan banda espectral las vibraciones que no modifican el momento dipolar.

En el caso de la molécula de  $CO_2$  la tensión simétrica no produce absorción; las otras dos formas de vibración si la producen, dando lugar a las llamadas frecuencias fundamentales del  $CO_2$ .

Además de las frecuencias fundamentales,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ , etc., aparecen otras denominadas sobretonos que corresponden a múltiplos enteros de las fundamentales ( $2\nu_1$ ,  $2\nu_2$ , etc.) y combinaciones de tonos que tienen lugar a frecuencias suma de las frecuencias fundamentales ( $\nu_1 + \nu_2$ ,  $\nu_1 + \nu_3$ , etc.)

Todo ello hace que el espectro de infrarrojo de una molécula, aunque sencillo, sea extraordinariamente complejo, no pudiendo, a veces, asignarse cada banda a un proceso vibracional determinado. Sin embargo, dicha complejidad presenta la ventaja de que un espectro de I.R. es como una "huella digital" de la sustancia que lo produce.

La frecuencia a la que pueden vibrar dos átomos está determinada por sus masas y la fuerza del enlace.

Para una molécula diatómica AB, la frecuencia fundamental de la vibración se puede calcular con la expresión:

$$\nu = (\pi c / 2) ((k (m_1 + m_2)) / m_1 \cdot m_2)^{1/2}$$

siendo  $c$  la velocidad de la luz,  $k$  la fuerza de enlace y  $m_1$  y  $m_2$  las masa de A y B respectivamente.

En moléculas poliatómicas la frecuencia de enlace depende también del resto de la molécula, existiendo, para una determinada asociación atómica, una zona del espectro en la que aparece su banda. Por ejemplo, alcoholes y fenoles presentan una fuerte banda de absorción en la zona de 3700-3500  $\text{cm}^{-1}$  debida a la vibración de la tensión del grupo O-H. La frecuencia del grupo C-H depende de si el carbón está unido a un grupo saturado o no saturado.

La adscripción de bandas a enlaces químicos permite la identificación de grupos funcionales, aunque es difícil determinar la estructura molecular completa.

Una forma más utilizada de identificación es la comparación del espectro de la sustancia desconocida con el de patrones de sustancias conocidas. Dada la multitud de las bandas espectrales características de cada especie, la coincidencia de dos espectros permite confirmar la identidad de la sustancia problema. En la bibliografía existen atlas conteniendo espectros de numerosas especies<sup>(10)</sup>.

### III.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Un haz de rayos x es una radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero con longitud de onda diferente y es producida por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo. Todos los fenómenos magnéticos y eléctricos son manifestaciones diferentes de una misma fuerza electromagnética. Lo que la distingue es solo la frecuencia y la longitud de onda. De acuerdo a la longitud de onda los rayos x se pueden clasificar en el intervalo de aproximadamente  $10^{-5}$  a  $100 \text{ \AA}$ , aunque para fines experimentales en difracción de rayos x se utiliza la longitud de onda de  $0.5$  a  $2.5 \text{ \AA}$ <sup>(18)</sup>.

Cuando las ondas electromagnéticas de alta frecuencia son seleccionadas para tener una longitud de onda ligeramente mayor que las distancias interplanares de los cristales, se difractan de acuerdo a leyes físicas muy exactas. Los ángulos de difracción nos permiten descifrar estructuras cristalinas con un alto grado de precisión<sup>(32)</sup>.

En el estado sólido, las sustancias están formadas por partículas (iones, moléculas, átomos) que ocupan posiciones más o menos fijas. Si las posiciones se repiten a intervalos regulares se dice que es una sustancia cristalina, pero si la ordenación es irregular se dice que es una sustancia amorfa (o vítrea).

Cuando los rayos x penetran en un sólido cristalino, las partículas del cristal lo dispersan. Cada átomo absorbe un poco de energía de rayos x y de ahí la distribuye en todas las direcciones; por lo tanto existe una dispersión de rayos x. Como los átomos de los diferentes elementos difieren en el número de electrones, su dispersión relativa varía y entonces la estructura del cristal determina la posición y la intensidad del haz difractado. Debido a que los cristales son formaciones simétricas de átomos conteniendo filas y planos de elevada densidad atómica, son capaces de actuar como retículos de difracción tridimensionales. Sin embargo, aunque la estructura de un cristal tenga una red idéntica a otra la dispersión de rayos x es diferente dependiendo los átomos que los formen. La identificación de compuestos cristalinos a partir de difractogramas de difracción de rayos x constituye probablemente la aplicación más importante de los métodos de difracción.

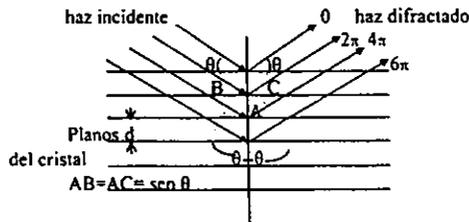
El dispositivo común en los laboratorios para generar la radiación x se le conoce como tubo de rayos x. El tubo consta de una fuente de electrones o cátodo que consiste de un filamento de tungsteno que al calentarse por el paso de corriente provoca que salgan los electrones de ese material expulsados hacia el ánodo. Los rayos x son generados en el punto de impacto de los electrones con el ánodo e irradiados en todas direcciones. Durante el impacto se pueden producir dos tipos de espectros de rayos x, el espectro continuo (su intensidad varía de manera continua con la longitud de onda) y el espectro característico (está formado por radiaciones cuyas energías varían en forma discreta). En el espectro continuo se origina un rearrreglo de los electrones expulsados en las órbitas mas internas del átomo<sup>(18)</sup>.

Los experimentos de difracción de rayos x se pueden explicar matemáticamente por la Ley de Bragg que es universalmente usada. Esta representa a los cristales contruidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos x penetran bajo la superficie del cristal y los rayos x reflejados de la familia de planos atómicos sucesivos, pueden estar o no en fase.

Esta condición se expresa:

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

esta ecuación se conoce como Ley de Bragg, donde n es un número entero, d es la distancia interplanar,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos x incidentes y determinando el ángulo  $\theta$  (en el que incide el haz sobre la muestra) se pueden determinar las distancias de los espacios interplanares.<sup>(18)</sup>



Difracción de rayos X

### **III.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR EL MÉTODO DE POLVOS**

El método presenta características muy interesantes para su utilización. En primer lugar, es el único procedimiento de difracción de rayos x que, en cierta medida, permite abordar el estudio cristalográfico de las especies que no se presentan o no es posible obtener en forma de monocristales.

El estado habitual de estas especies es el de agregado o polvo policristalino, abundando en una amplísima gama de sustancias que van desde los metales y las aleaciones, hasta una gran mayoría de los minerales y de los productos químicos de síntesis existentes.

Dado que uno de los parámetros experimentales en que se basa la teoría del método es el de la desorientación relativa existente entre los numerosos cristalitos que componen la muestra, en los diagramas de difracción quedarán reflejados, tanto cualitativa como cuantitativamente, los efectos debidos a las orientaciones preferentes que puedan existir en los cristalitos.

Posiblemente, el campo de aplicación más importante del método es la identificación de fases cristalinas, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. En muchas ocasiones, la técnica es insustituible en esta aplicación, aportando valiosísimas informaciones en una variada gama de estudios, tanto de investigación, como de control industrial.

Otra relevante característica de la técnica es la sencillez de su utilización práctica, tanto en lo que se refiere a sus dispositivos experimentales como a los métodos de preparación de las muestras<sup>(33)</sup>

Para aplicar el método de polvos es necesario mantener constante la longitud de onda de los rayos x y lo que varía es el ángulo de difracción<sup>(18)</sup>, para encontrar los distintos ángulos de incidencia en que la radiación reflejada está en fase se va girando lentamente el cristal. Registrada la radiación así obtenida sobre una placa o película fotográfica, se obtendrá el espectro o diagrama de difracción, caracterizado por un conjunto de aros o de círculos concéntricos oscuros, conocidos como "Lauegrama" o diagrama de Laue<sup>(10)</sup>.

O bien midiendo la intensidad de los haces difractados mediante un detector y enviando dicha información a una computadora que despliega una gráfica de I contra  $2\theta$  obteniéndose así un difractograma de la muestra.

#### **III.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)**

El microscopio es un instrumento auxiliar de la observación, herramienta fundamental para la investigación de la microestructura con poder de análisis.

El concepto resolución está relacionado con una de las principales ventajas que tiene un microscopio con respecto a otro, y podríamos definirla como la capacidad de distinguir entre dos objetos separados a una distancia determinada en la realidad.

El ojo humano tiene una resolución de 0.1 mm; una lupa, de décimas de milímetro; un microscopio óptico de buena calidad de 200 nm con aumento aproximado de mil veces; un microscopio electrónico de barrido, de 0.001 nm con aumento aproximado de 10,000 veces; un microscopio electrónico de transmisión, 1 nm con aumento aproximado de 200,000 veces, y uno de alta resolución, 0.17 nm con aumento aproximado de un millón de veces<sup>(14)</sup>.

De acuerdo con el mecanismo de Coulomb, la formación de la imagen depende de:

1. Número atómico de la muestra
2. Espesor de la muestra
3. Densidad atómica
4. Apertura del ángulo
5. Voltaje de aceleración

Cuando un haz de electrones pasa por la muestra, parte del haz sufre una dispersión elástica (sin pérdidas de energía) y otra parte sufre una dispersión inelástica (con pérdida de energía) la cual puede ser considerable. En la práctica una buena imagen dependerá en gran parte del voltaje adecuado; entre menos pérdida de energía, mejor será la resolución; entre más gruesa sea la muestra, mayor pérdida de energía.

En algunas ocasiones es necesaria la observación de muestras gruesas, por lo que es preciso que los microscopios sean de alto voltaje. Si bien es cierto que a mayor voltaje mayor resolución, con un voltaje alto no sobrevive el material orgánico.

Los electrones que se generan en el microscopio son partículas cargadas que viajan con determinada velocidad a través de un campo magnético y con una fuerza perpendicular al plano formado por la dirección de movimiento y la dirección del campo magnético. El electrón es impulsado hacia el eje óptico más una rotación alrededor del mismo<sup>(14)</sup>.

Este tipo de microscopio, en comparación con los ópticos, posee mayor resolución y mayor profundidad de foco. Las señales que no atraviesan la muestra son la base de la microscopia electrónica de barrido; es decir, un fino haz de electrones se enfoca sobre la superficie de la muestra y, debido a las bobinas de reflexión, el haz electrónico barre la muestra de la superficie.

Con Microscopia Electrónica de Barrido se pueden obtener imágenes de la morfología y análisis químicos de la superficie y de la subsuperficie, con la posibilidad de obtener información sobre la orientación del cristal, la composición química o el potencial eléctrico del material<sup>(31)</sup>.

Por lo tanto, el MEB puede ser extraordinariamente útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra.

Los tipos de aplicaciones del MEB en la ciencia de materiales incluyen el estudio del relieve superficial de las muestras (principalmente en fractografía), composición química, dispositivos electrónicos y experimentos dinámicos<sup>(14)</sup>.

**CAPÍTULO IV:**

**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

---

## CAPÍTULO IV DESARROLLO EXPERIMENTAL

### IV.1 PREPARACIÓN DEL CASCARÓN DE HUEVO

Se muele completamente hasta dejar un polvo muy fino, el cual se hace pasar por un tamiz del número 40 para tener uniformidad en el tamaño de partículas a utilizar.

Una vez tamizado, el cascarón de huevo se somete a un tratamiento térmico en 2 etapas: en la primera se calienta hasta 450 °C a una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min y se mantiene constante durante 2 horas, terminado lo cual se continua calentando hasta 850 °C dejándolo también por 2 horas. Con esto se pretende eliminar toda la materia orgánica, favorecer la desorción de CO<sub>2</sub> y obtener el óxido de calcio.

La reacción que se lleva a cabo es:



### IV.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA REACCIONANTE

El óxido de calcio se hace reaccionar con el fosfato ácido de calcio (CaHPO<sub>4</sub> previamente tamizado) en cantidad estequiométrica suponiendo que sigue la reacción:



con lo cual se obtiene hidroxiapatita y agua.

Las cantidades utilizadas para cada una de las reacciones fueron las siguientes.

CaHPO<sub>4</sub>                      10.92 g

CaO                                3.00 g

La mezcla reaccionante se somete a una temperatura de 1100°C durante tres horas seleccionando 8 velocidades distintas de calentamiento de 1°C/min. a 8°C/min., preparando un total de ocho muestras las cuales tienen la siguiente nomenclatura:

NOMBRE	RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO	NOMBRE	RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO
CaO1	1°C/min	CaO5	5°C/min
CaO2	2°C/min	CaO6	6°C/min
CaO3	3°C/min	CaO7	7°C/min
CaO4	4°C/min	CaO8	8°C/min

Una vez terminada la reacción se procede a la caracterización.

#### IV.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA MICROANÁLISIS MEDIANTE LA TÉCNICA EDX.

El microanálisis arroja información sobre los elementos presentes en las muestras obtenidas para compararla con los elementos presentes en la hidroxiapatita, y que nos de un parámetro más de seguridad para afirmar la presencia de dicha fase.

Las muestras se muelen finamente y se montan en portamuestras metálicos con cinta de carbón para microscopio electrónico de barrido marca Philips modelo XL-30, con un voltaje de aceleración de 30 kV y resolución de 3.5 nm, con un espectrometro EDX acoplado marca EDAX., de la zona de interés y se procede a realizar un análisis químico.

Se espera encontrar Ca, P y O, los cuales son componentes de la hidroxiapatita así como las cantidades presentes de cada uno.

#### **IV.4 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)**

Con esta técnica se obtendrán los grupos funcionales presentes en las muestras para ser comparadas con los teóricos de la hidroxiapatita.

Las muestras finamente molidas se mezclan con bromuro de potasio (patrón) en una proporción de 1:10 en peso y se someten al efecto del equipo Nicolet FT Raman 910, de excitación en 1064 nm y con láser de vanadato de neodimio e itrio, con lo cual se obtienen los espectros para la identificación de grupos funcionales.

Los grupos funcionales que se esperan encontrar son:  $\text{HPO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{OH}$  presentes en las apatitas.

#### **IV.5 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR EL MÉTODO DE POLVOS.**

Este método es el de mayor importancia y relevancia ya que nos ayudara a identificar sin lugar a dudas la(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) en las muestras.

La muestra obtenida y finamente pulverizada se coloca sobre un portamuestras de cuarzo y se compacta con un vidrio para someterlo a un análisis por difracción de Rayos X mediante un equipo Siemens D-5000, con un voltaje de aceleración de 25 kV. y longitud de onda de  $2.43 \text{ \AA}$  correspondientes a la radiación  $K\alpha$  del cobre.

#### **IV. 6 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)**

El objeto de observar las muestras a través de esta técnica, obedece a la necesidad de comparar la morfología del material obtenido con la de la hidroxiapatita, para ver si es adecuada para su posterior procesamiento en implantes corporales.

Una vez obtenida la muestra se coloca en un portamuestras por medio de cinta de carbón o bien con pintura de plata coloidal. Una vez pegada la muestra se le da un recubrimiento de oro por la técnica de sombreado iónico (sputtering).

Posteriormente se hacen las observaciones pertinentes en un microscopio electrónico de barrido JEOL 5200 con un voltaje de aceleración de 25 kV, realizando un análisis morfológico de la superficie.

## V RESULTADOS

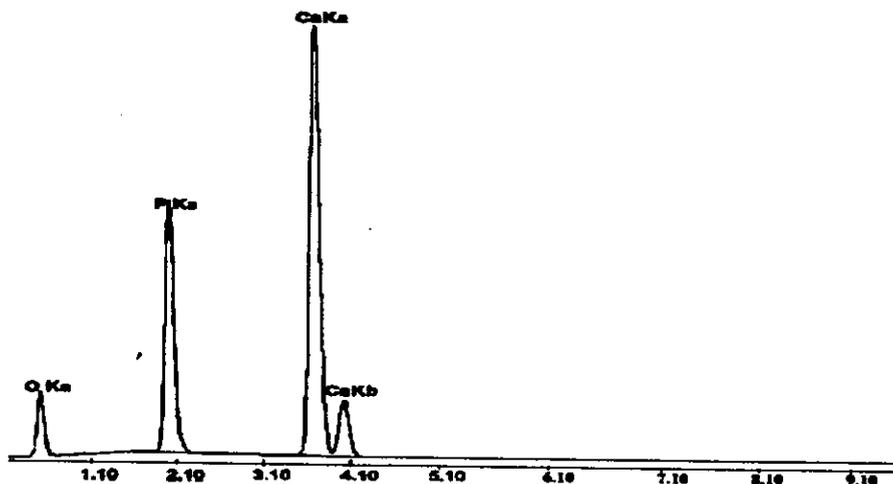
Para poder tener una certeza de que los reactivos realmente cumplen con las características que deben poseer para poder obtener el material deseado se sometieron a las diferentes técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización arrojaron los siguientes resultados.

### V.1 MICROANÁLISIS

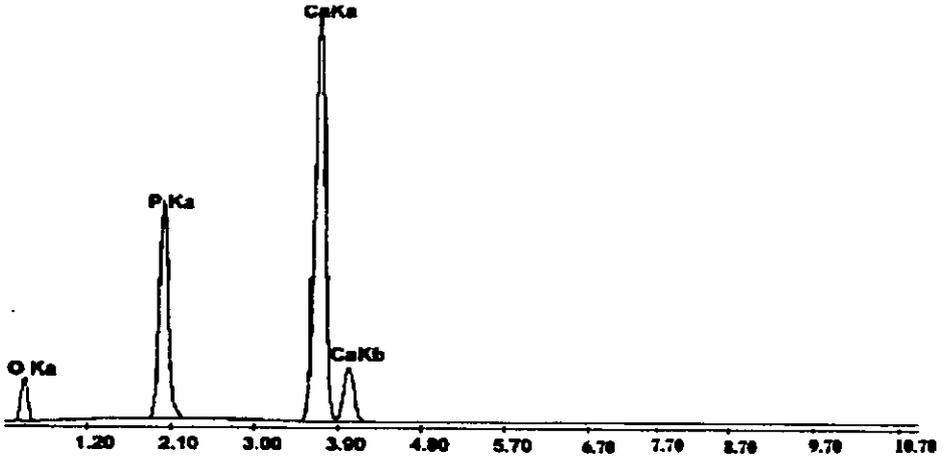
Los siguientes espectros de EDX obtenidos de microanálisis realizado en zonas aleatorias a las muestras  $\text{CaO}_2$ ,  $\text{CaO}_5$  y  $\text{CaO}_8$ , son representativos de nuestro experimento

Muestra  $\text{CaO}_2$



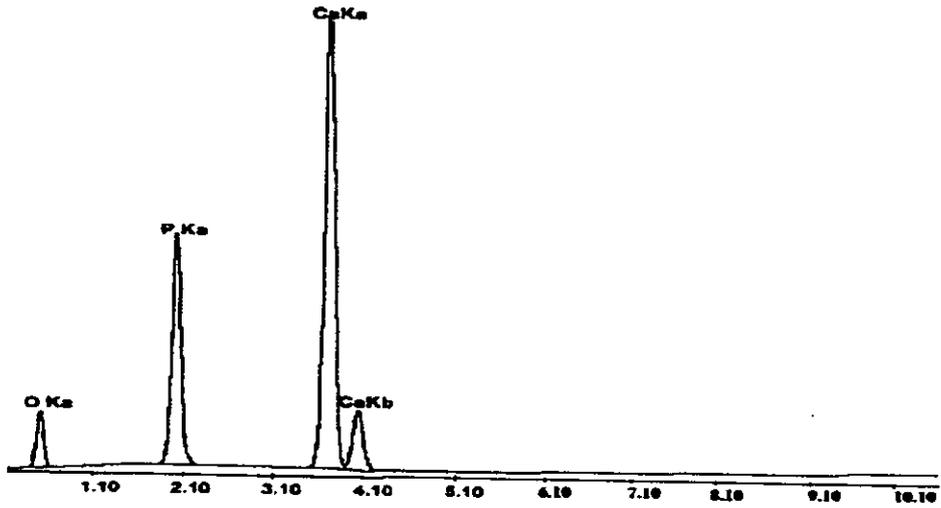
ELEMENTO	% PESO	% ATÓMICO
O K	47.92	67.88
P K	16.08	11.75
Ca K	36.00	20.37
TOTAL	100.00	100.00

Muestra CaO5



ELEMENTO	% PESO	% ATÓMICO
O K	32.77	52.95
P K	19.41	16.20
Ca K	47.81	30.84
TOTAL	100.00	100.00

## Muestra CaO8



ELEMENTO	% PESO	% ATÓMICO
O K	39.30	65.86
P K	15.25	11.40
Ca K	45.45	22.74
TOTAL	100.00	100.00

Partiendo de los espectros anteriores, a continuación se presentan las relaciones atómicas Ca/P del microanálisis realizado en zonas aleatorias a cada una de las 8 muestras obtenidas y que se consideran representativas del material.

Las relaciones siguientes tienen un error debido al equipo de 0.1 %.

MUESTRA	RELACIÓN Ca/P
1°C / minuto	1.82
2°C / minuto	1.73
3°C / minuto	1.86
4°C / minuto	1.79
5°C / minuto	1.90
6°C / minuto	1.69
7°C / minuto	1.52
8°C / minuto	1.99

Se puede observar que la relación Ca/P varía de acuerdo a la rampa de calentamiento, lo que puede indicar la existencia de varias fases presentes.

Si la relación Ca/P = 1.67 entonces se tiene la presencia de HAP estequiométrica.

Si tenemos una relación Ca/P < 1.67 tenemos HAp no estequiométricas, en las cuales la estructura cristalina se colapsa para formar dos compuestos bien conocidos: HAp estequiométrica y fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP). La relación atómica Ca/P se aleja más de 1.67 en la medida en que exista mayor cantidad de  $\beta$ -TCP.

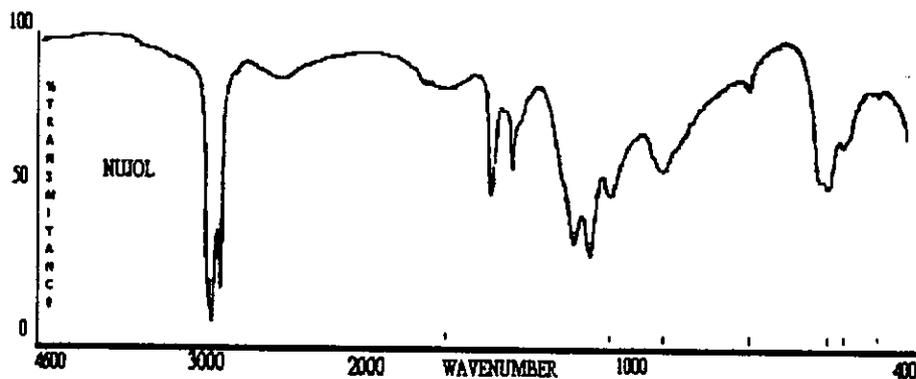
Si tenemos una relación Ca/P > 1.67, puede tratarse de una apatita carbonatada, donde los fosfatos  $\text{PO}_4^{3-}$  son sustituidos por  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Llevando estos compuestos a una temperatura de 800°C se induce la formación de HAp estequiométrica y óxido de calcio y cuanto mayor sea el contenido de este último, dicha relación se alejará más de 1.67<sup>(15)</sup>.

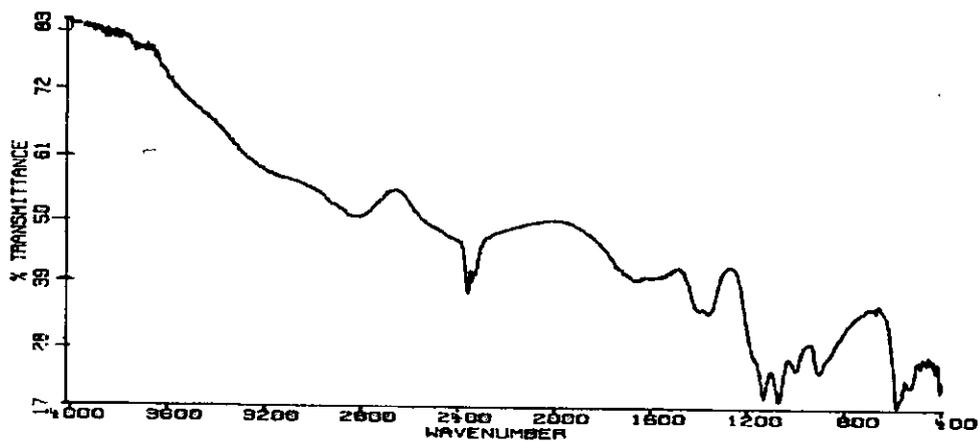
## V.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

De la comparación de los espectros de los reactivos con los teóricos, se comprobó la existencia del  $\text{CaHPO}_4$ .

$\text{CaHPO}_4$  Teórico

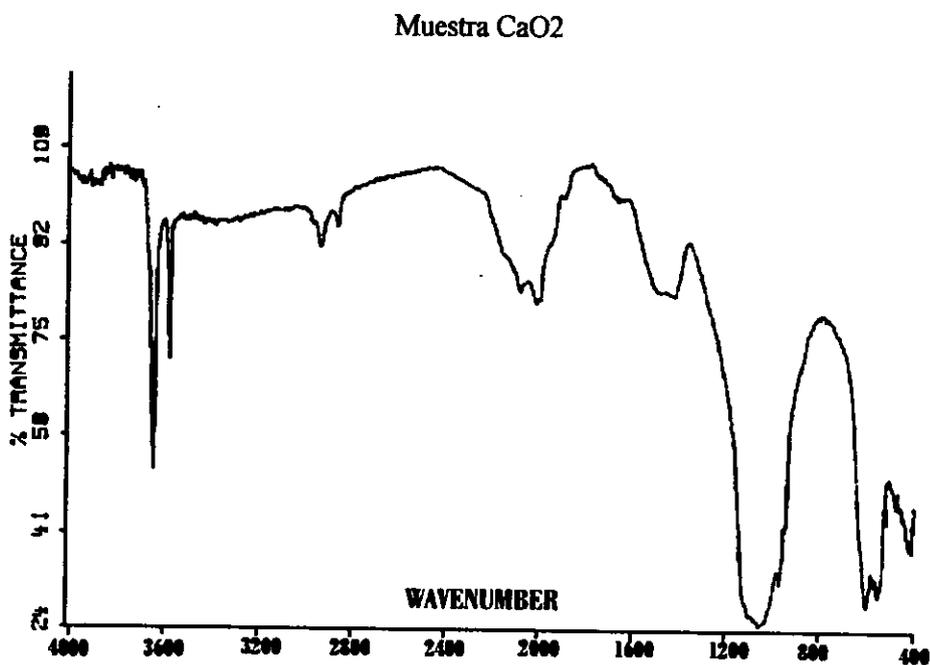


$\text{CaHPO}_4$  Experimental

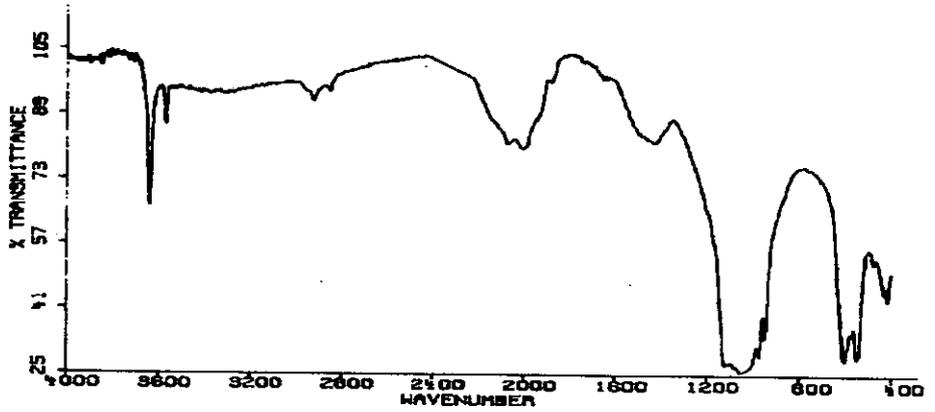


Como puede observarse de los espectros anteriores las escalas son diferentes, ya que en el teórico se utiliza escala logarítmica y en el experimental métrica, pero eso no influye en nada para comprobar la existencia de los grupos funcionales representativos del  $\text{CaHPO}_4$ , que son  $\text{PO}_4^{3-}$ .

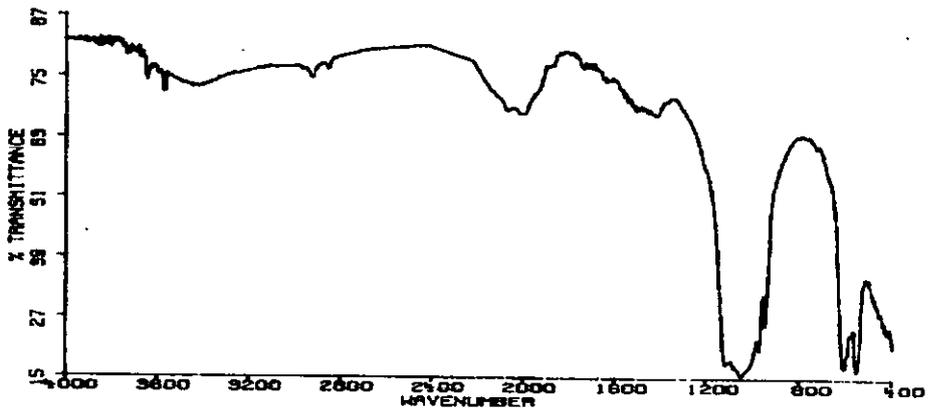
A continuación se presentan los espectros de las tres muestras representativas:



Muestra CaO5



Muestra CaO8

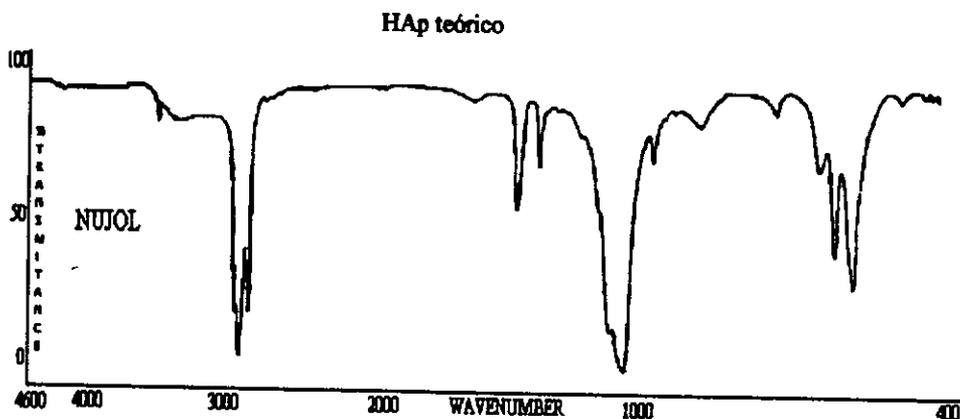


En base a los espectros de infrarrojo obtenidos experimentalmente se realizó la comparación con un espectro teórico de HAp para la identificación de los grupos funcionales presentes en las muestras, obteniéndose la tabla V.1:

Bandas de infrarrojo (cm <sup>-1</sup> )	bandas obtenidas experimentalmente (cm <sup>-1</sup> )			asignaciones de grupos funcionales
	CaO2	CaO5	CaO8	
3700-3000	3640	3640	3640	H <sub>2</sub> O adsorbida
3580	3570	3570		O-H, grupo (OH)
1119	1117	1117	1117	grupos P-O y P-OH, HPO <sub>4</sub> y PO <sub>4</sub>
1080	1041	1078	1046	F-O los grupos HPO <sub>4</sub> y PO <sub>4</sub>
965	963	969	971	grupo HPO <sub>4</sub> o PO <sub>4</sub>
620- 563	599-549	602-546	605-549	grupos P-O o PO <sub>4</sub>

Tabla V.1 Comparación de los grupos funcionales teóricos con los experimentales<sup>(24)</sup>

De los resultados anteriores se puede observar la presencia de los grupos HPO<sub>4</sub> , PO<sub>4</sub>, OH y del H<sub>2</sub>O en todas las muestras.

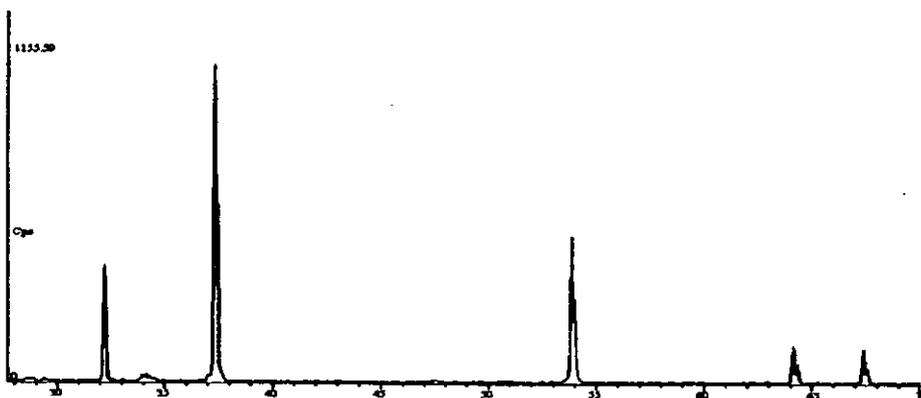


Espectro teórico de la HAp con el cual se realizó la comparación.

### V.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

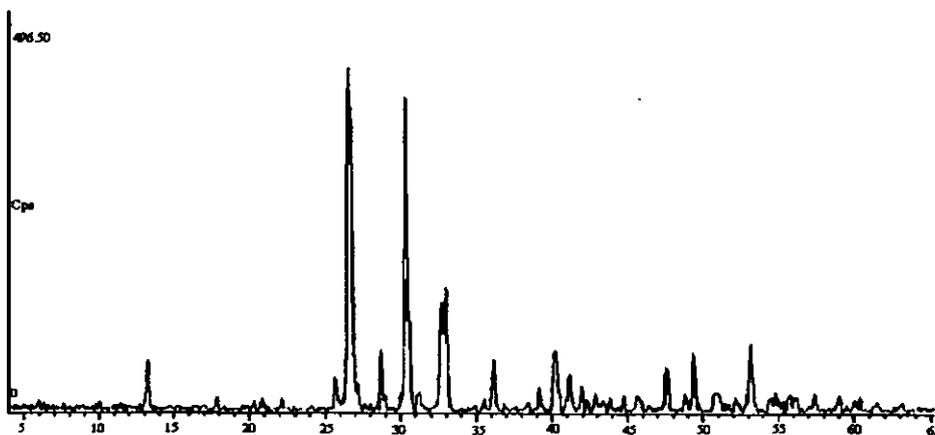
Para cada uno de los reactivos, se confirmó por medio del banco de datos del equipo que presentaban fases únicas.

CaO



El producto de la calcinación del cascarón de huevo es óxido de calcio (CaO) identificado por la tarjeta 37-1497 del catálogo JCPDS-ICDD, proporcionado por el equipo.

CaHPO<sub>4</sub>

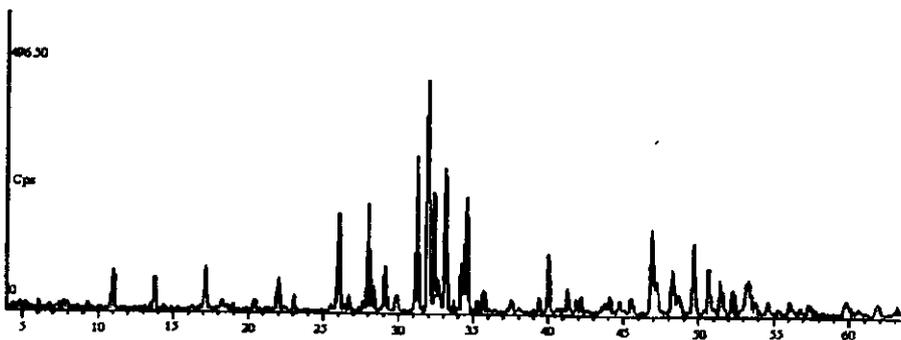


Para el fosfato ácido de calcio ( $\text{CaHPO}_4$ ), se obtuvo que su tarjeta de identificación es 9-0080 conocido también como monetita.

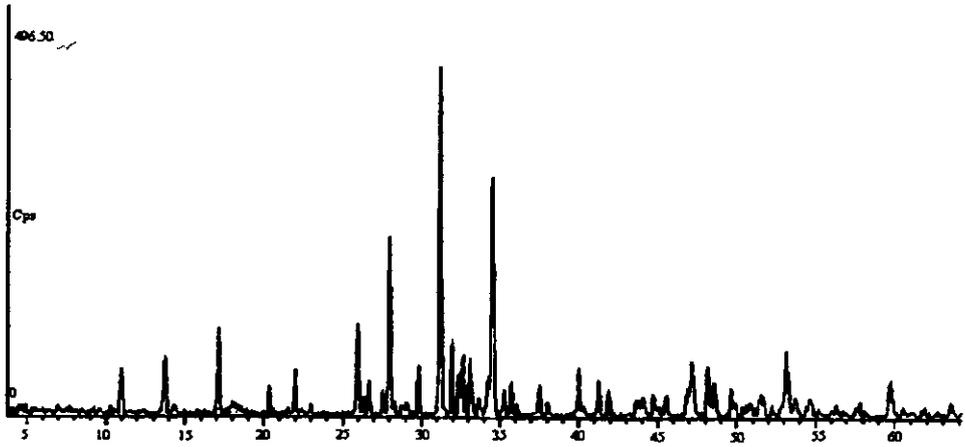
En lo que respecta a los difractogramas obtenidos de las reacciones de síntesis se observa la presencia de 2 tipos diferentes de fosfatos de calcio y para su identificación se siguió el método Hanawalt, el cual consiste en tomar la Intensidad de cada uno de los picos obtenidos del difractograma y dividirla entre la Intensidad del pico de mayor altura ( $I_m$ ) del difractograma obteniendo así la intensidad relativa ( $I_r$ ).

Conociendo las distancias interplanares ( $d$ ) de cada una de las fases a estudiar se compara con la  $I_r$  para comprobar la existencia de dichas fases. A continuación se muestran los difractogramas de cada una de las muestras representativas.

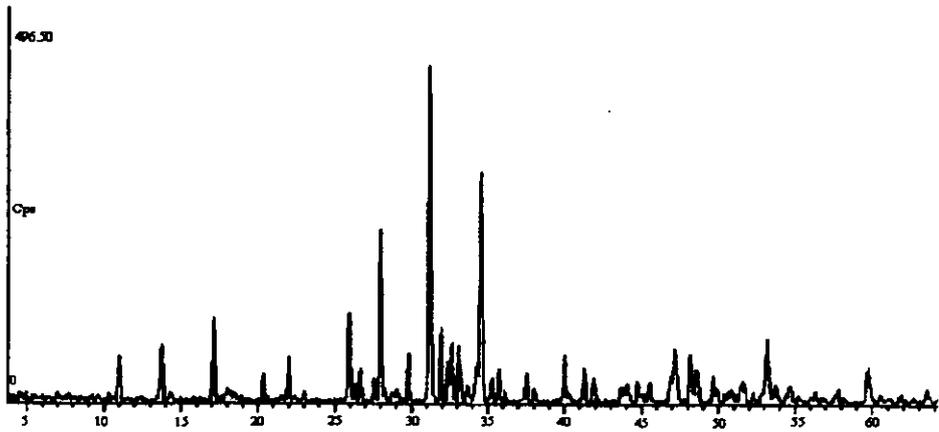
### CaO2



CaO5



CaO8



Aplicando el método Hanawalt a los difractogramas anteriores se obtuvieron las tablas V.4.1,V.4.2 y V.4.3 de las muestras CaO<sub>2</sub>, CaO<sub>5</sub> Y CaO<sub>8</sub> respectivamente.

**Tabla V.3.1 muestra CaO<sub>2</sub>**

d	I Cps	I <sub>r</sub> Cps	Hidroxiapatita		Whitlockita		Óxido de calcio	
			d	I <sub>r</sub> Cps	d	I <sub>r</sub> Cps	d	I <sub>r</sub> Cps
5.207	85.22	23.7	5.20	6	5.21	20		
3.449	125.97	35.0	3.44	40	3.45	25		
3.202	225.7	62.7			3.21	55		
2.878	359.40	100			2.88	100		
2.810	111	30.88	2.81	100				
2.772	85.1	23.6	2.778	60			2.777	36
2.752	77.7	21.6			2.757	20		
2.715	77.7	21.6	2.720	60	2.710	10		
2.628	25.91	7.2	2.631	25				
2.605	259.36	72.1			2.607	65		
2.403	72.24	20.10					2.4059	100
2.263	59.2	16.5	2.262	20	2.263	10		
1.944	37	10.2	1.943	30				
1.932	85.1	23.6			1.933	20		
1.841	33.34	9.2	1.841	40				
1.805	22.21	6.1	1.806	20	1.812	6		
1.726	74	20.5	1.722	20	1.728	25		
1.710	26.23	7.30					1.700	54
1.453	22.96	6.39					1.450	16
1.388	22.96	6.39					1.388	16

Tabla V.3.2 Muestra CaO5

d	I Cps	I <sub>r</sub> Cps	Hidroxiapatita		Whitlockita		Óxido de calcio	
			d	I <sub>r</sub> Cps	d	I <sub>r</sub> Cps	d	I <sub>r</sub> Cps
5.217	40.75	17.8	5.26	6	5.21	20		
3.441	96.33	42.2	3.44	40	3.45	25		
2.862	153.76	67.4			2.88	100		
2.796	227.87	100	2.814	100				
2.763	118.56	52.0	2.778	60			2.777	36
2.738	31.49	13.81			2.757	20		
2.703	140.79	61.78	2.72	60	2.71	10		
2.616	48.16	21.1	2.631	25				
2.592	114.86	50.4			2.607	65		
2.408	7.41	3.2					2.405	100
2.253	59.28	26.0	2.262	20				
1.943	81.51	35.7	1.943	30				
1.929	31.49	13.8			1.933	20		
1.841	70.39	30.9	1.841	40				
1.805	44.46	19.5	1.806	20				
1.726	31.49	13.8			1.728	25		
1.720	37.05	16.2	1.722	20				
1.709	14.82	6.5					1.700	54
1.450	22.21	9.7					1.450	16

Tabla V.3.3 muestra CaO8

d	I Cps	I <sub>r</sub> Cps	Hidroxiapatita		Whitlockita		Óxido de calcio	
			d	I <sub>r</sub> Cps	d	I <sub>r</sub> Cps	d	I <sub>r</sub> Cps
5.226	81.4	27.1	5.26	6	5.21	20		
3.456	85.1	28.3	3.44	40	3.45	25		
3.208	163.0	54.3			3.21	55		
2.881	300.1	100			2.88	100		
2.814	70.3	23.4	2.814	100				
2.778	40.7	13.5	2.778	60				
2.758	55.5	18.5			2.757	20		
2.721	51.8	17.2	2.720	60				
2.631	33.34	11.1	2.631	25				
2.608	207.2	69.0			2.607	65		
2.406	29.61	9.8					2.405	100
2.262	44.4	14.8	2.262	20	2.263	10		
1.944	25.91	8.6	1.943	30				
1.930	51.8	17.2			1.933	20		
1.842	25.91	8.6	1.841	40				
1.800	14.82	4.9	1.806	20	1.798	6		
1.727	59.2	19.7	1.722	20	1.728	25		
1.707	18.51	6.1					1.700	54

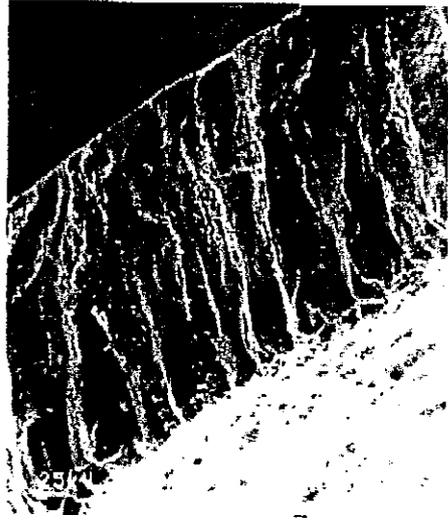
Donde la d es la distancia interplanar, la I<sub>r</sub>, es conocida como la Intensidad relativa que es el cociente de la I de cada uno de los picos entre la I máxima para cada una de las fases presentes, expresada en forma porcentual.

#### V.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las micrografías muestran un corte transversal y uno interno de cascarón de huevo antes de ser sometido al tratamiento térmico.



Corte interno de cascarón de huevo x 1000.

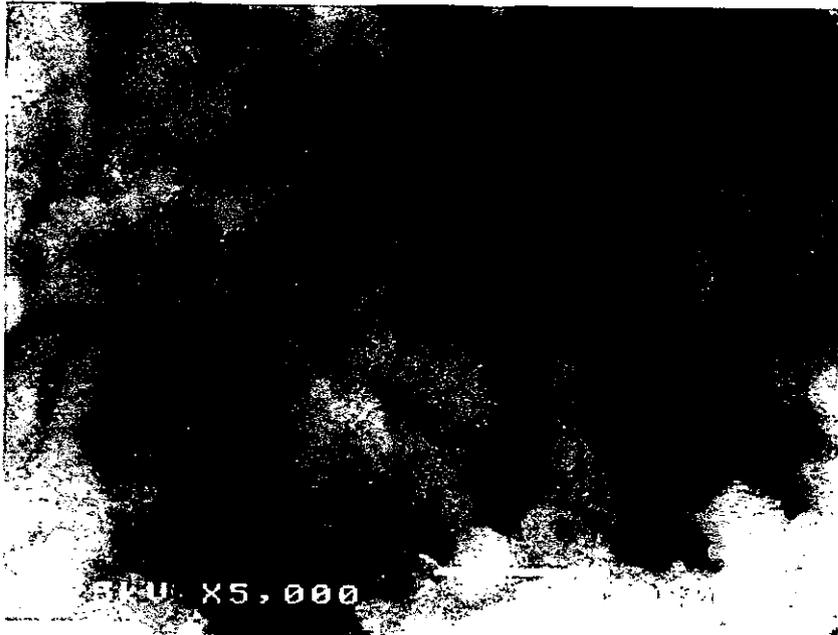


Corte transversal de huevo x 200

Se puede observar la presencia de fibras orgánicas que van desde el interior del cascarón y que llegan hasta la superficie. Así mismo se aprecia la presencia de una fase cristalina que presenta una morfología ordenada, la cual corresponde al Carbonato de Calcio que es el principal componente inorgánico del cascarón.

Las fibras que aparecen son las que se espera eliminar en el tratamiento térmico.

Las siguientes micrografías muestran superficie de los reactivos utilizados para el proceso seguido.



Óxido de calcio, obtenido de la calcinación. Amplificación x 5 000

Como puede observarse el óxido de calcio obtenido de la calcinación presenta una superficie irregular.

Se encuentra formada por partículas (que tienden a ser esféricas) con un diámetro promedio de 1.75 micras las cuales forman cúmulos.

Así mismo se puede observar que presenta poros de diversos tamaños los cuales están interconectados entre sí, que van de 2.7 hasta 8.6  $\mu\text{m}$  (diámetro).

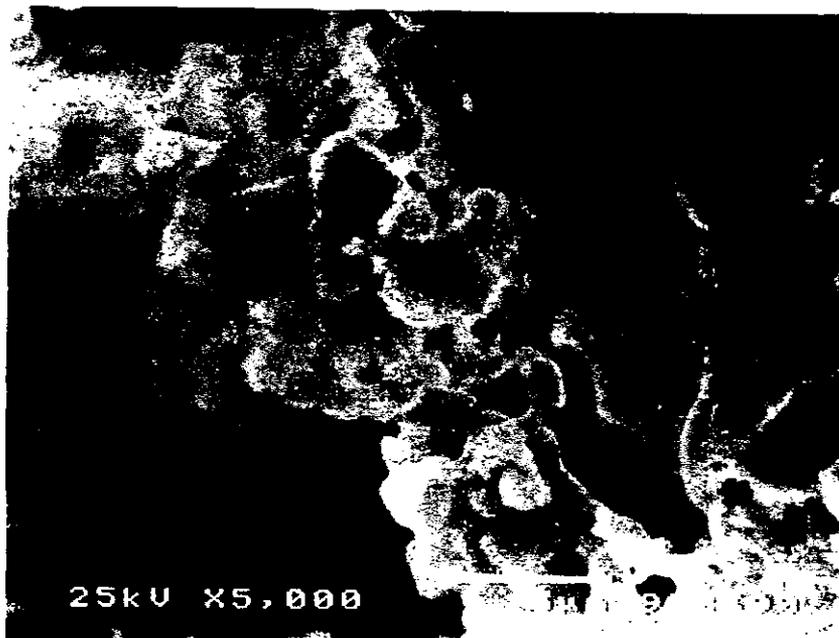


Fosfato ácido de calcio comercial. Amplificación x 5000

El fosfato ácido de calcio (comercial) es un material más poroso que el óxido de calcio con poros promedio de  $.85 \mu\text{m}$  de diámetro.

Su morfología es diferente ya que presenta estructuras compactas en la estructura de soporte o interior y en la parte superior estructuras en forma de agujas que tienen longitudes que van desde  $1.4$  hasta  $2.4 \mu\text{m}$ . En este caso el material también es un agregado de partículas

Las siguientes micrografías corresponden a las muestras obtenidas al final del proceso a diferentes rampas de calentamiento y son representativas de todas las obtenidas.

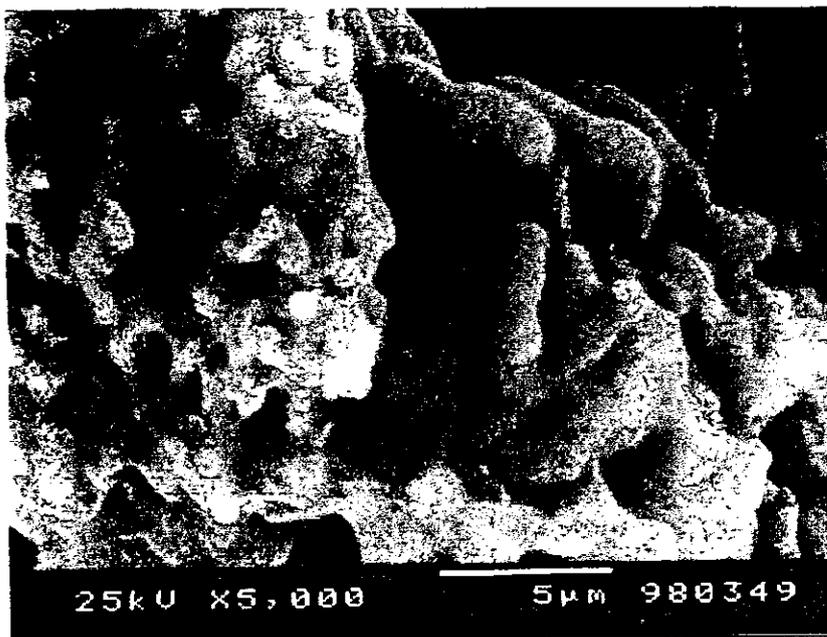


Muestra CaO<sub>2</sub>. Amplificación x 5000.

La muestra presenta un efecto de sinterizado debido a la temperatura del calcinado, lo cual repercute directamente en la porosidad del material

La micrografía de la muestra CaO<sub>2</sub> muestra una estructura que presenta poros interconectados que van desde .3 hasta 2.9  $\mu\text{m}$ , y se distribuyen uniformemente por todo el material.

Así mismo se ve que su morfología es irregular ya que presenta varias formas, que están constituidas por agregados de partículas que se asemejan a las cilíndricas con diámetros promedio de 1  $\mu\text{m}$  y las cuales están soportadas por estructuras multiformes.

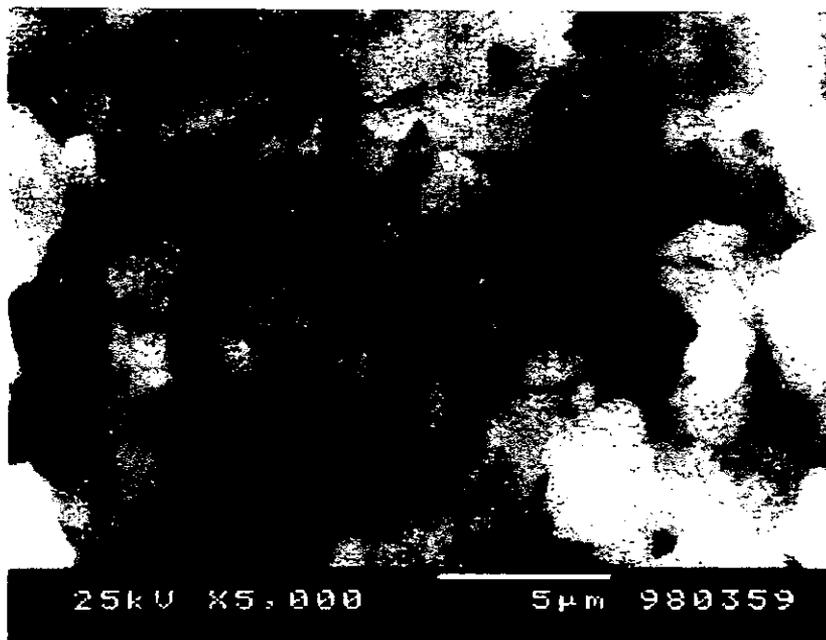


Muestra CaO5. Amplificación x 5000.

La muestra CaO5 también exhibe la existencia de sinterizado.

Presenta poros interconectados, los cuales tienen diámetros que van desde 1.3 hasta 5  $\mu\text{m}$  y se presentan de manera regular en toda la superficie.

En cuanto a morfología en este caso se ven dos formas en el material, la parte de soporte esta constituida por partículas tipo cilíndricas que forman aglomerados entre sí, y en sus extremos partículas del tipo esférico con diámetro promedio de .85  $\mu\text{m}$ , las dos se encuentran entrelazadas y formando una sola estructura.



Muestra CaO8. Amplificación x 5 000.

La muestra CaO8 está constituida por muchas partículas esféricas con diámetro promedio de 1  $\mu\text{m}$  que presentan una muy alta porosidad, con poros interconectados que van desde 1 hasta 5.7  $\mu\text{m}$ .

Es importante hacer resaltar que todas las muestras presentan un efecto de sinterizado, el cual hace que disminuya la porosidad del material.

**CAPÍTULO VI:**

**ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

## VI ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo a los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización los reactivos a utilizar presentaban una sola fase identificándolos como óxido de calcio y fosfato ácido de calcio respectivamente.

Lo anterior es muy importante debido a que si existiesen impurezas en los reactivos podrían alterar los resultados en las muestras obtenidas mediante la reacción.

### VI.1 MICROANÁLISIS

Como se puede observar los principales componentes en todas las muestras después de llevar a cabo la reacción son el oxígeno, el fósforo y el calcio los cuales forman a los fosfatos de calcio.

Se observa que las relaciones atómicas Ca/P varían de acuerdo al tiempo de procesamiento, y que hay la existencia de alguna(s) otra(s) fase(s) además de la hidroxiapatita cuya relación Ca/P = 1.667 y los resultados se alejan de este valor.

Cómo puede observarse en las diferentes rampas de calentamiento la relación  $Ca/P > 1.67$  (exceptuando la de  $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) lo cual indica que parte de los reactivos quedaron sin reaccionar en especial el óxido de calcio (ver sección II.4.1 pag. 26).

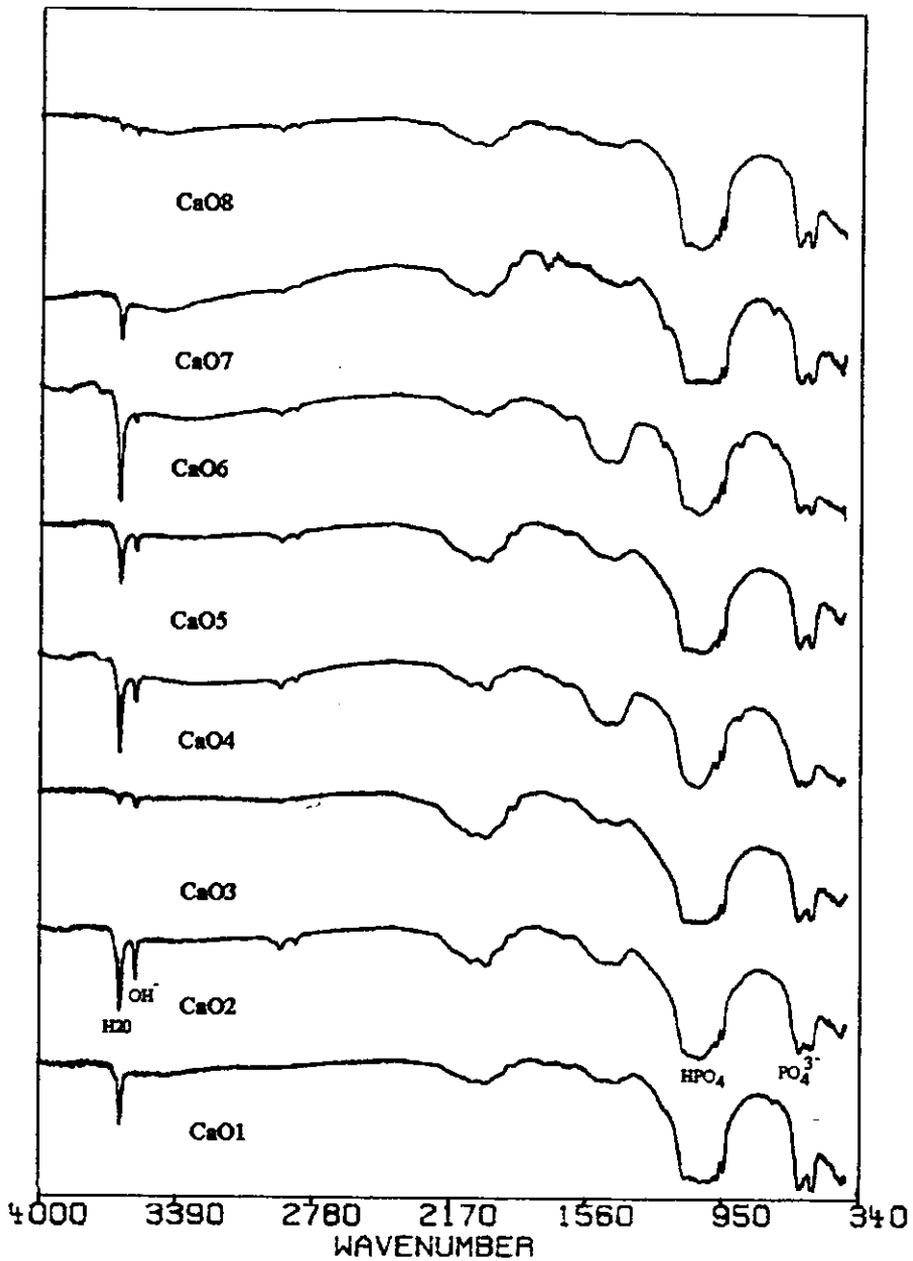
Para la rampa de calentamiento de  $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  la relación  $Ca/P$  es menor que en la hidroxiapatita, lo cual puede indicar la existencia de HAP deficiente .

## VI.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

Comparando los espectros obtenidos con el de la hidroxiapatita se observa que hay una gran semejanza entre los mismos, lo cual nos da un parámetro más para afirmar la existencia de la hidroxiapatita, sin descartar que pudiera existir alguna otra fase presente.

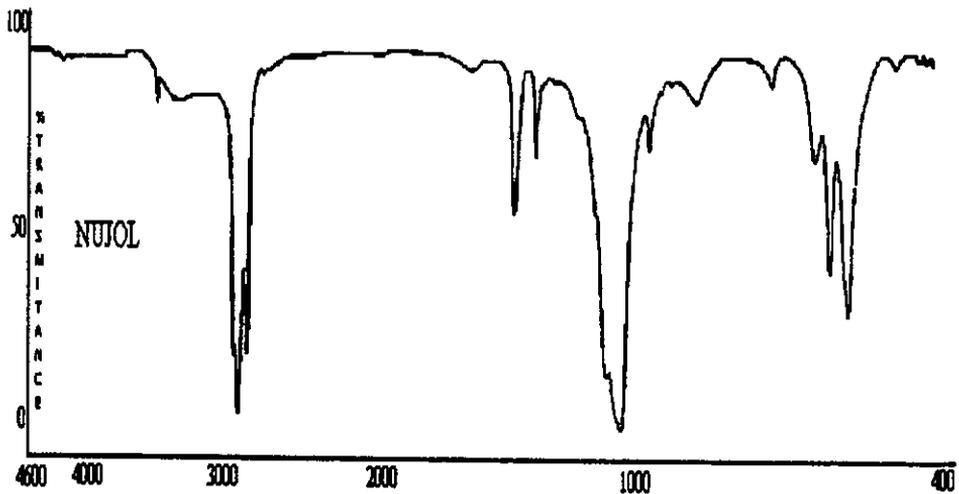
De la comparación de los espectros obtenidos con los teóricos se determinó la presencia de los siguientes grupos funcionales P-O, P-OH,  $\text{HPO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ , los cuales son indicativos de los fosfatos de calcio.

Los espectros presentados a continuación son los obtenidos experimentalmente de las ocho muestras y en ellos se puede observar que existen grandes semejanzas en todas las rampas de calentamiento, obteniendo los mismos grupos funcionales que pertenecen a los fosfatos de calcio.

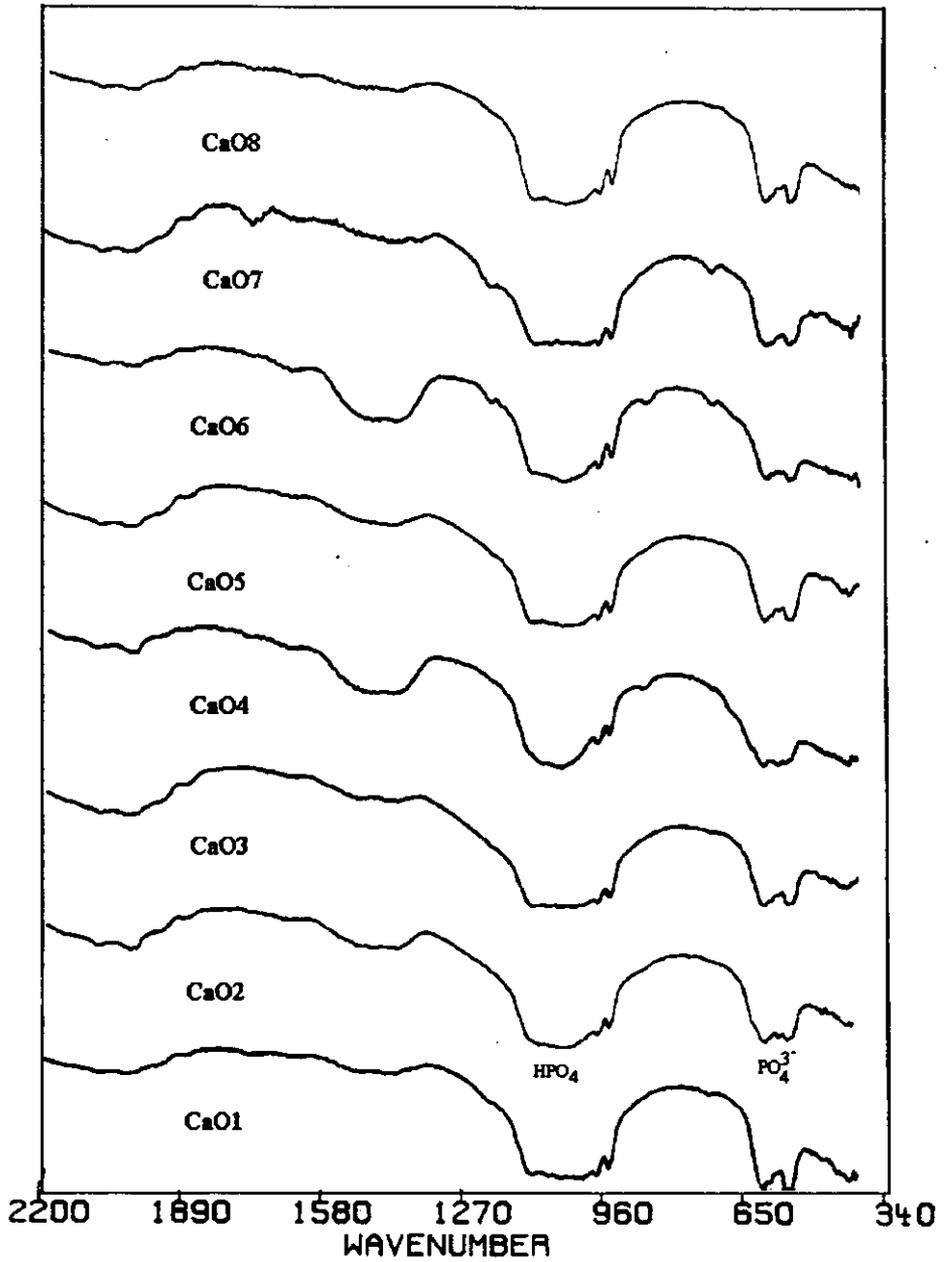


En los espectros anteriores se observa la presencia de los grupos funcionales representativos de los fosfato de calcio, y al compararlos con el espectro teórico de la HAp se puede comprobar la existencia de la misma.

HAp Teórica



Los grupos representativos de los fosfatos de calcio aparecen en la región de 2000 a 400, por lo que resulta necesaria una revisión detallada de los mismos y para esto, se presentan a continuación los espectros de las ocho muestras en esta región, sin olvidar que la presencia de los grupos  $\text{OH}^-$  es necesaria para tener hidroxiapatita.



Lo anterior sienta las bases para asegurar la presencia de fosfatos de calcio en las muestras sintetizadas. Siendo indispensable el análisis por medio de difracción de rayos X para asegurar la existencia de la hidroxiapatita.

### VI.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Al realizar el análisis de los difractogramas por el método Hanawalt, se puede observar que los picos resultantes coinciden con los de los cristales presentes en la hidroxiapatita, whitlockita y el óxido de calcio..

También se observa que para las rampas de calentamiento de 1 y 7 °C/min no hay crecimiento de hidroxiapatita

En la tabla VI.4.1 se muestran las fases presentes para las ocho muestras analizadas.

MUESTRA	HIDROXIAPATITA		WHITLOCKITA		ÓXIDO DE CALCIO	
	Presente	Intensidad (Cps)	Presente	Intensidad (Cps)	Presente	Intensidad (Cps)
CaO1			X	329.76	X	11.11
CaO2	X	107.45	X	303.82	X	23.6
CaO3	X	11.11	X	281.59	X	11.11
CaO4	X	218.6	X	188.96	X	122.1
CaO5	X	226.01	X	144.5	X	52
CaO6	X	96.33	X	270.48	X	96.2
CaO7			X	318.64	X	7.41
CaO8	X	66.69	X	296.41	X	13.8

TABLA VI.4.1 FASES PRESENTES EN EL EXPERIMENTO

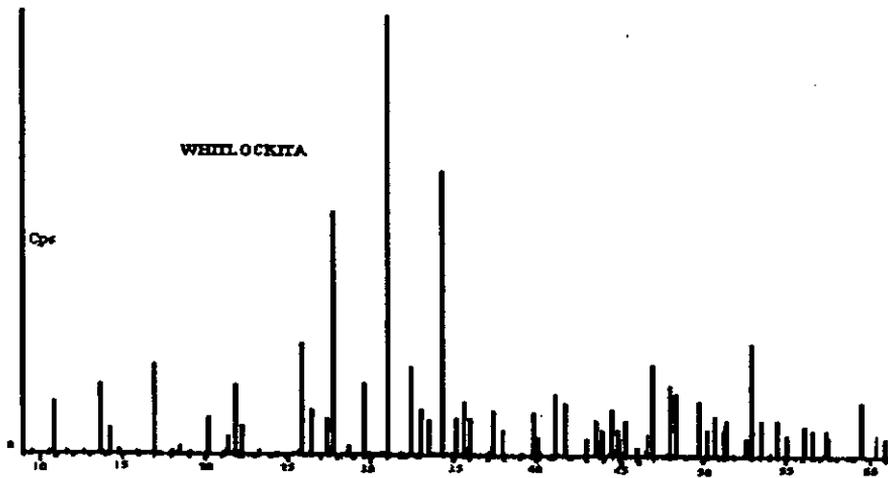
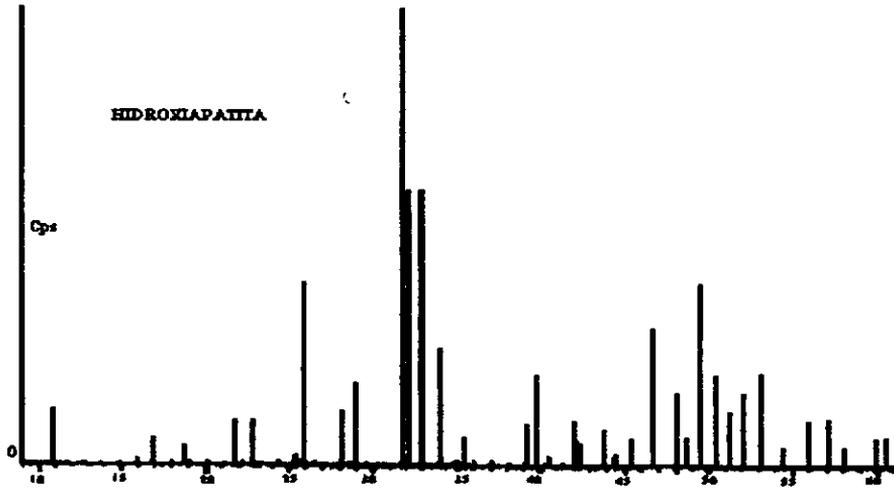
Como puede observarse de la tabla anterior, en la mayoría de las muestras existe la HAp y el  $\beta$ -TCP, sin embargo, es importante hacer notar que el mejor proceso térmico fue una rampa de calentamiento de 5°C por minuto y estabilizar durante 3 horas a 1100°C, ya que bajo estas condiciones se da el máximo crecimiento de hidroxiapatita.

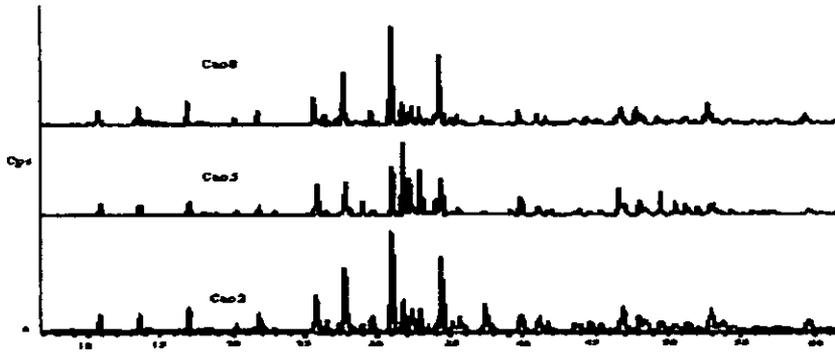
Se observa la presencia del óxido de calcio que quedó sin reaccionar y que explica que la relación Ca/P sea mayor a 1.67.

Las rampas de calentamiento de 1 y 7 °C/min resultaron ineficientes para la formación de hidroxiapatita en nuestro proceso.

En los difractogramas siguientes se exhiben las muestras representativas y la identificación de los picos característicos de cada uno de los fosfatos de calcio comparándolos con los teóricos.

Cabe hacer notar que solo se muestra la comparación con los difractogramas de la hidroxiapatita y la whitlockita, ya que eran las fases de interés, además de que el pico de mayor intensidad del óxido de calcio coincide con un pico de la hidroxiapatita, por lo cual es difícil su localización en el difractograma, pero el método Hanawalt indicó la presencia del mismo.





ESPECTROS DE LAS MUESTRAS REPRESENTATIVAS Y SU COMPARACIÓN CON LOS  
TEÓRICOS.

#### VII.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Como puede observarse en las micrografías, las estructuras obtenidas contienen una distribución de poros homogénea, lo cual es indispensable para que el material sea biocompatible con el cuerpo humano, ya que la función de los poros es la de conducir los líquidos extracelulares a través de la parte implantada.

En nuestra síntesis no es tan importante el tamaño de dichos poros, sino su presencia, ya que se pueden incrementar adicionando a la mezcla reaccionante un agente formador de poros.

Se observa también que el material presenta un sinterizado que es importante para darle resistencia mecánica, y que las estructuras primarias (reactivos) se han transformado en cúmulos de diversas formas, lo cual indica que han habido procesos difusivos de materia.

En lo que respecta a la rampas de calentamiento, se observa un cambio de morfología que depende del tiempo que tarda en alcanzar la temperatura de 1100°C.

Se ve que a rampas lentas de calentamiento (2°C/min) el material presenta una mayor aglomeración de partículas y que la morfología obtenida es multiforme teniendo la presencia de formas granulares.

Para rampas de calentamiento intermedias (5°C/min) el material presenta dos formas bien definidas, una que es de tipo cilíndrica y en sus extremos gránulos.

Para rampas de calentamiento rápidas (8°C/min) el material obtenido es un cúmulo uniforme de gránulos (observar micrografías).

También puede observarse que las diferentes rampas de calentamiento no afectan al tamaño promedio de partículas ya que se obtienen gránulos de 1, 0.85 y 1  $\mu\text{m}$  respectivamente, pero si hay una alteración en el tamaño de poros ya que conforme aumenta la rapidez de calentamiento aumenta el tamaño de los poros.

Recapitulando todos los resultados obtenidos podemos afirmar que:

El material sintetizado presenta una morfología adecuada para el entorno humano, así como la presencia de porosidad que sirve para poder transportar los líquidos extracelulares en el organismo. Así mismo los elementos de las partículas, los grupos funcionales y la cristalinidad de la muestra indican la presencia de la hidroxiapatita.

Cabe mencionar que junto a la hidroxiapatita se formó otro fosfato de calcio el  $\beta$ -fosfato tricálcico llamado whitlockita, el cual a la temperatura del cuerpo humano se transforma en HAp al contacto con el agua<sup>(32)</sup>, además de ser componente de los huesos. También se observó la presencia de óxido de calcio (en una proporción muy pequeña) que quedó sin reaccionar.

Por lo tanto, la reacción global que se lleva a cabo es:



Si la relación fuera estequiométrica por cada 1004 g obtenidos de HAp solamente se obtienen 310 g de whitlockita, pero no se realizó un análisis cuantitativo para saber las cantidades reales de cada uno de los compuestos presentes. La mejor rampa de calentamiento es la de 5°C/min ya que de manera cualitativa representa la mayor intensidad relativa con respecto a las demás.

Las rampas de calentamiento que no deben ser utilizadas son las de 1 y 7°C/min ya que no favorecen la formación de hidroxiapatita sino la formación del  $\beta$ -fosfato tricálcico.

**CAPÍTULO VII:**  
**CONCLUSIONES**

---

## VII.1 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se puede afirmar que:

- El uso de cascarón de huevo en la síntesis de hidroxiapatita es posible.
- Cualitativamente, la síntesis de la hidroxiapatita depende fuertemente de la rampa de calentamiento, obteniéndose la mayor cantidad a la velocidad de 5°C por minuto según los resultados obtenidos de difracción de rayos x.
- La producción de whitlockita simultánea a la hidroxiapatita no limita su uso potencial en biomateriales ya que también es constituyente del hueso y es biocompatible con el cuerpo humano y por lo tanto no es necesaria la separación de fases. El óxido de calcio excedente puede eliminarse si se utiliza como reactivo limitante.
- Se desarrolla un procedimiento nuevo y original para la síntesis de hidroxiapatita
- Se obtiene un material con características biomédicas a partir de un material de desecho, contribuyendo además en el mejoramiento del medio ambiente.

Es digno de hacer resaltar el hecho de que mediante el proceso propuesto en el presente trabajo se logra utilizar un material de desecho para producir otro con aplicaciones potenciales para mejorar la calidad de vida del ser humano.

## VII.2 COMENTARIOS FINALES

Para complementar el presente trabajo se puede realizar un análisis cuantitativo para determinar la cantidad obtenida de hidroxiapatita en cada una de las muestras obtenidas, para poder calcular el rendimiento de la reacción, así como el costo real que tendría la síntesis.

También se debe hacer un análisis térmico diferencial por medio de la técnica de calorimetría isotérmica para saber de manera precisa a que temperatura ocurre la reacción y así poder optimizar el proceso.

La calorimetría isotérmica se utiliza en mezclas de  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  constituidas de calcio y fósforo en relaciones molares de  $\text{Ca/P}=1.50$  y  $1.57$  para formar HAp de diferentes composiciones. Los efectos de la temperatura de reacción son proporcionales a la evolución del calor durante la reacción de formación y éstos son los que determinan la eficiencia en la reacción.<sup>(20,21,22)</sup>

Es importante subrayar que si bien los costos económicos de producción pudieran ser similares a los de producción utilizando los reactivos comerciales, el beneficio social que implica si es mucho, ya que se obtiene un producto con características biomédicas a partir de un material de deshecho, el cual es un contaminante de nuestro medio ambiente.

El proceso si es viable, ya que se obtiene hidroxiapatita con un costo inferior al de la hidroxiapatita comercial.

La hidroxiapatita comercial que se puede adquirir viene mezclada con whitlockita de igual manera que la que se obtiene por la presente síntesis.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Park, Biomaterials Science and Engineering, (Plenumpress, New York, 1984).
2. J. E. Lemons, "General Characteristics and Clasificacions of Implant Material" en Perspectives on Biomaterials, Materials Science Monographs. No. 33. Elseiver, Amsterdam, 1986.
3. A. Ravaglioli Anda. Krajewski, "Bioceramics", Materials Properties and Aplicattions (Chapman & Hall London, 1992).
4. L.L. Hench, "Bioceramics; from Concept to Clinic", J.Am. Ceram. Soc., 74: 1487-1510, 1991.
5. Williams, "The Science and Aplicacions of Biomaterials", Adv. Mater. Tech. Monitor, Vol 1, No. 2, 1994.
6. Mattox, "The Global Biomaterials Market Where Hard Tissue Biomaterials Fit In" En Biomaterials -Hard Tissue Repair And Replacement. Vol. 3 (D. Muster,Editor), Elsevier, Amsterdam, 1992.
7. Neuman, W. F. y M. W. Neuman. "The chemical dynamics of bone mineral". The University of Chicago Press. Chicago. 1958.
8. Tessy López. "Cerámicas Preparadas por La Técnica de Sol-Gel" .U.A.M.-Iztapalapa en Conjunción con la Universidad de Guanajuato.

9. D.F. Williams "Biofuncionalidad y Biocompatibilidad" En Materials Science and Technology. A Comprehensive Treatment., Medical and Dental Materials, Vol. 14. VCH, USA, 1991.
10. Bonilla Gutiérrez Mario. Tesis "Síntesis de Hidroxiapatita en Geles Monolíticos de Sílice", Facultad de Química, U.N.A.M. 1997.
11. J.L. Lacout, "Calcium Phosphate as Biomaterials" En BIOMATERIALS -Hard Tissue Repair and Replacement. Vol. 3 (D. Muster, Editor), Elsevier, Amsterdam, 1992.
12. Z. Legeros Racquel "Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine" L. W. York University College of Dentistry", New York, N.Y.
13. W.F. Neuman And M.W. Neuman, "The Chemical Dynamics of Bone Mineral". The University of Chicago Press., Chicago, 1958.
14. Vargas Ulloa Laura. Tesis De Maestría "Análisis Estructural y Químico de la Línea Obscura de los Granos del Esmalte Dental Humano por Medio de Microscopía Electrónica". U.N.A.M. Facultad de Odontología. Div. Estudios de Posgrado., 1997.
15. Arita Watanabe Irene H. Tesis de Doctorado " Síntesis, Caracterización y Desarrollo de Materiales Compuestos Aplicables a Implantaciones en Huesos", CICESE, Ensenada, Baja California, México. Enero de 1995.

16. De Groot, K., C.P.A.T. Klein, J.G.C. Wolke y J.M.A. Blicck-Hogervorst., "Chemistry of calcium phosphate ceramics". En: Handbook of bioactive ceramics, volume II. CRC Press. Boca Raton., 1990.
17. Narasaraju y Phebe. "Some Physico-Chemical Aspects of Hidroxilapatite". Journal Of Materials Science 31 (1996) .
18. Sánchez González Angelica. Tesis, "Caracterización de Esmaltes Cerámicos a Baja Temperatura con Diferentes Concentraciones de Plomo para su Utilización en la Alfarería Tradicional Mexicana", U.N.A.M. Facultad de Química, 1997, México, D.F.
19. Fulmer, M., R.I. Martin y P.W. Brown. "Formation of calcium deficient hidroxyapatite at near-physiological temperature". J. Mater. Sci.; Materials in Medicine. 3: 299-305, 1992.
20. P.E. Wang and T.K Chaki, "Sintering Behavior and Mechanical properties of Hidroxyapatite and Calcium Phosphate", J. Mater. Sci.: Materials in Medicine., 4: 76-82 (1993).
21. José Ricardo Díaz Estrada. Tesis " Preparación y Caracterización de Prótesis de Hidroxiapatita para Globo Ocular", Facultad de Química, UNAM, 1998.

22. M.B. Thomas, R.H. Doremus, M. Jarcho and R.L. Salsbury; "Dense hydroxyapatite: fatigue and fracture strength after various treatments from diametral tests.", *J. Mater. Sci.*, 15: 891-894, 1980.
23. Hiroyasu Shibahara, Hisako Tohda and T. Yanagizawa. "High Resolution Electron Microscopic Observation of Hydroxyapatite in Crystals" *Electron Microscopic* 43:89-94 (1994).
24. Arita, Castaño y Wilkinson. "Synthesis and Processing of Hydroxyapatite Ceramic Types With Controlled Porosity". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 6(1995) 19-23
25. Cüneyt Tas, Korkusuz, Timucin Y Akkas. "An Investigation of the Chemical Synthesis and High-Temperature Sintering Behavior of Calcium Hydroxyapatite (HAp) and Tricalcium Phosphate (TCP) Bioceramics. *Journal of Materials Science" Materials in Medicine*. 8.(1997) 91-96.
26. Tenhuisen Y Brown. "The Kinetic of Calcium Deficient and Stoichiometric Hydroxyapatite Formation From  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Y  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ". *Journal of Materials Science" Materials in Medicine*. 7(1996) 309-316.
27. Hotchkiss y Potter. *Food Science* 5th. Edition, USA, Chapman Y Hall, 1985.

28. Fellows. "Tecnología en el Procesado de Alimentos". España, Edit. Acribial, 1994.
29. "Manual de Materiales". Compañía Editorial Continental, 1ª Edición Marzo 1965, 323-326.
30. "The Merk Index. 9 Edición. 1976. New York .U.S.A.
31. Yacamán, M.J. Y J. Reyes-Gasga: Microscopía Electrónica. una Visión del Microcosmos, Fondo de Cultura Económica-Conacyt, 1995.
32. Van Vlack. "Materiales para Ingeniería", Edit. C.E.C.S.A. Sexta Impresión, Febrero 1985. México, D.F.
33. Polonio. " Métodos de Difracción de Rayos X , Principios y Aplicaciones" Ediciones Pirámide S.A. España. 1981.