

---

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL  
COMPUESTO A BASE DE HIDROXIAPATITA CON  
PROPIEDADES SIMILARES A LAS DEL TEJIDO ÓSEO  
NATURAL”.**

**T E S I S**

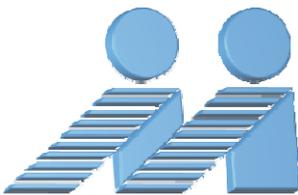
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**ING. PILAR CRISTINA MUÑOZ ALVAREZ**

Tutor: Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz



## *ESTA TESIS ESTÁ DEDICADA:*

A mi mamá **Ma. Luísa Alvarez Salazar** y a mi papá **Antonio Muñoz Jiménez** por el apoyo y cariño incondicional que me han brindado para salir adelante y lograr mis metas, por los momentos de atención que no he podido dedicarles por estar la mayor parte del tiempo lejos de ellos, **GRACIAS**.

A mi hermano **Fidencio Muñoz Alvarez** y a mi hermana **Azarel Alejandra Muñoz Alvarez** por ser tan comprensivos y permitirme estar lejos de ellos, sé que les hace feliz el hecho de que yo esté bien y haciendo lo que me gusta.

A mi novio **Héctor Manuel Palacios Ramírez** porque ha estado conmigo en las buenas y en las malas, porque me ha apoyado para continuar por este camino profesional y porque con dicho apoyo y ánimo me motiva a lograr mis metas.

A todos los integrantes de la familia de mi mamá, de mi papá, de mi novio y de mis amigos, a las cuales considero mi familia, por que siempre han sabido apoyarme y recibirme en todo momento que lo he necesitado.

A todos los que con dedicación prepararon algún día una clase para llegar a impartírmela al día siguiente, en especial al Ingeniero **Fernando Pérez Jaques**.

A mis amigos **Eduardo, Alonso, Héctor Iván, Luís Eduardo, Luís Fernando, Carlos y Sergio**, porque siempre me motivan a salir adelante y porque aún estando lejos se que cuando los necesite estarán a mi lado.

A mis compañeros y compañeras: **Bárbara, Lulu, Xico, Luís, Isabel, José Luís, Alfredo y Gerardo**, por la difícil tarea de aguantarme todos los días con los buenos o malos comentarios que pude alguna vez hacer en esa sala de estudiantes donde en poco tiempo llegó a haber complicidad y amistad.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a **CONACYT**, el apoyo económico brindado durante 2 años, por ser una institución que apoya el desarrollo de proyectos y la formación académica de personas que tenemos el deseo de seguir superándonos con el objetivo de ser mejores personas y en un futuro contribuir en mejoras que beneficien a nuestro país.

Sobre todo agradezco a las personas que han contribuido a mi formación académica y al desarrollo y conclusión de mi proyecto de investigación, asesorándome en las dificultades que se me presentaron durante el proceso de maestría, en aspectos tanto teóricos, como prácticos y administrativos y por ayudarme a terminar los trabajos siempre a tiempo.

**Como Tutor principal el Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz y a mis asesores Dr. Rodrigo Velázquez Castillo y Dr. Lauro Bucio Galindo**

Además agradezco a las personas que sin tener ningún compromiso o interés con el desarrollo y conclusión del proyecto, estuvieron siempre ahí para asesorarme en los diferentes temas que necesité tanto teóricos como experimentales:

Como asesoras en Química agradezco a:

**M. en I. Q. Alicia del Real López**  
**Química María Teresa Ramírez Palma**

En corrimiento de muestras por Infrarrojo y análisis de espectros

**Dra. Genoveva Hernández Padrón**

Y en una gran diversidad de temas desde Matemáticas hasta ortografía y pasando por Psicología sin olvidar Física a:

**Dr. Miguel Ángel Ocampo Mortera**  
**Dr. Rafael Quintero Torres**  
**Dra. Beatriz Millán Malo**

**Dr. Mario Enrique Rodríguez**

**Dr. Andrés Herrera**

Al personal de la Biblioteca que contribuyó para conseguir todas las bibliografías que no se encontraban dentro del campus.

Por su apoyo en el laboratorio de Instrumentación y desarrollo a:

**T. A. Edgar Méndez Moreno**

**M. en I. Domingo Rangel Miranda**

A los que me apoyaron para que pudiera realizar todos los trámites académico-administrativos necesarios.

**Fís. Rosa Elena Escalera López**

**C.P. Antonio Ruiz Magaña**

**C.P. Adela Orozco Ruiz**

**C.P. Miguel Velázquez Mora**

**Asistente Paloma Calderón Barrera**

**Sec. María del Carmen Mendoza López**

**Sra. María Concepción Gutiérrez Limón**

Y no por ser los últimos dejan de ser importantes, a los que diario nos reciben con un saludo muy agradable de bienvenida día con día y que contribuyen a levantar el animo y nos ayudan a tener espacios agradables.

Al personal de vigilancia e intendencia, en especial a las Sras. **Lupita y Martita**

En general a todos los integrantes de CFATA que tuvieron algo que ver tanto en la motivación como en lo académico para que llegara hasta la etapa en la que me encuentro en este momento que es la redacción del trabajo de tesis.



## ÍNDICE

### ÍNDICE DE TABLAS

### ÍNDICE DE FIGURAS

RESUMEN .....	12
INTRODUCCIÓN .....	15
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>1 Marco teórico, objetivos, justificación y antecedentes</b>	
1.1 Biomateriales .....	18
1.1.1 Los biomateriales cerámicos .....	21
1.2 Tejido óseo .....	23
1.2.1 La fase mineral .....	25
1.2.1.1 Fosfato de calcio como fase mineral .....	26
1.2.1.2 Hidroxiapatita .....	27
1.2.2 La fase orgánica .....	30
1.3 Gelatina .....	33
OBJETIVOS .....	39
JUSTIFICACIÓN .....	40
ANTECEDENTES .....	41
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>2 Desarrollo experimental</b>	
2.1 El proceso gelcasting modificado .....	44
2.2 Material y métodos .....	46
2.3 Preparación de muestras cerámicas .....	47
2.3.1 Procedimiento .....	47
2.3.1.1 Moldeado .....	47
2.3.1.2 Eliminación del polímero y sinterización .....	48
2.4 Preparación de la fase orgánica .....	50
2.4.1 Procedimiento .....	50
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>3 Técnicas de caracterización</b>	
3.1 Difracción de Rayos X .....	52



3.1.1 Preparación de las muestras -----	57
3.2 Espectroscopía Infra Roja por Transformada de Fourier -----	58
3.2.1 Preparación de la muestra -----	61
3.3 Microscopía Electrónica de Barrido -----	62
3.3.1 Preparación de muestras -----	66
3.4 Propiedades mecánicas -----	68
3.4.1 Esfuerzo y deformación -----	68
3.4.2 Preparación de muestras -----	73
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>4 Resultados y discusiones</b>	
4.1 Muestras obtenidas -----	74
4.2 Resultados de Difracción de Rayos X -----	75
4.3 Resultados de Infra Rojo por Transformada de Fourier -----	76
4.4 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido-----	82
4.5 Resultados de los ensayos realizados en modo de compresión -----	91
<b>CONCLUSIONES</b> -----	104
<b>PERSPECTIVAS</b> -----	105
<b>REFERENCIAS</b> -----	106
<b>ANEXOS</b> -----	110



## ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1.1** Clasificación de los biomateriales más utilizados. <sup>[3]</sup>
- Tabla 1.2** Cerámicas usadas en aplicaciones biomédicas. <sup>[1]</sup>
- Tabla 1.3** Propiedades mecánicas del hueso y de algunos biomateriales. <sup>[1, 22]</sup>
- Tabla 1.4** Composición del tejido óseo <sup>[3]</sup>
- Tabla 1.5** Métodos de obtención de hidroxiapatita.
- Tabla 1.6** Composición en % de aminoácidos en el colágeno tipo I. <sup>[3]</sup>
- Tabla 1.7** Análisis comparativo de los aminoácidos contenidos en el colágeno tipo I de diferentes orígenes. <sup>[3]</sup>
- Tabla 1.8** Contenido aproximado de aminoácidos en la grenetina, comparado con el colágeno tipo I.
- Tabla 2.1** Reactivos utilizados en el proceso gelcasting modificado. Todos ellos con grado reactivo.
- Tabla 3.1** Ejemplo de la información que se puede obtener de una base de datos relacionados con los resultados que se obtienen de una muestra analizada en DRX.
- Tabla 4.1** Concentraciones de grenetina utilizadas para agregar a la fase inorgánica.
- Tabla 4.2** Muestra los esfuerzos máximos promedio y la desviación estándar para las correspondientes concentraciones de fase orgánica.



## ÍNDICE DE FIGURAS

**Figura 1.1** Distribución de los constituyentes del tejido óseo.

**Figura 1.2** Estructura de una HAp  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Tetraedros ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) compartiendo sucesivamente aristas y vértices con bipirámides pentagonales de calcio.

**Figura 1.3** Colágeno tipo I. <sup>[3]</sup>

**Figura 2.1** Esquema del procedimiento en el proceso gelcasting modificado (PGCM).

**Figura 2.2** Moldes de silicón con diferentes geometrías para la obtención de muestras cerámicas.

**Figura 2.3** Mufla utilizada para eliminar el polímero y llevar a cabo la sinterización.

**Figura 2.4** Gráfica que muestra el TT para eliminar el polímero y sinterizar las muestras durante el proceso gelcasting modificado. Comenzando a temperatura ambiente (26°C aprox.) y calentando a razón de 2°C/min., la meseta muestra una permanencia a 1100°C por 120 min. y luego el enfriamiento con la misma velocidad.

**Figura 3.1** Ondas de rayos X dispersadas de manera ordenada por una estructura cristalina.

**Figura 3.2** Esquemización de la Ley de Bragg.

**Figura 3.3** Esquemización de la geometría de un difractómetro para polvos.

**Figura 3.4** Difractómetro de Rayos X para método de polvos, marca Rigaku modelo MiniFlex, con un blanco de cobre que produce una radiación  $k_\alpha$  cuya longitud de onda es de 1.5406Å.

**Figura 3.5** Mortero de ágata.

**Figura 3.6** Porta-muestra con el polvo de la muestra biocerámica.

**Figura 3.7** Porta-muestra colocado en el Difractómetro de Rayos X.

**Figura 3.8** Ejemplos de los tipos de vibración que pueden presentar las diferentes moléculas.

**Figura 3.9** Tipos de vibraciones que presentan las moléculas de agua.

**Figura 3.10** Ejemplo de un espectro resultado de un análisis de Infra Rojo.

**Figura 3.11** Espectrómetro de Infra Rojo marca Bruker modelo Vector 33.



**Figura 3.12** Esquema del funcionamiento interno del Microscopio Electrónico de Barrido. <sup>[20]</sup>

**Figura 3.13** Esquema de la información que se puede obtener según la radiación que emite la muestra en el Microscopio Electrónico de Barrido. <sup>[20]</sup>.

**Figura 3.14** Imagen obtenida por electrones secundarios en un Microscopio Electrónico de Barrido. <sup>[20]</sup>

**Figura 3.15** Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol modelo JSM-6060LV.

**Figura 3.16** Muestra colocada en el porta-muestras cilíndrico, adherida con un pegamento conductor.

**Figura 3.17** Evaporadora modelo EMS 550 Sputter Coater. Se utiliza oro para recubrir las muestras.

**Figura 3.18** Simulación de una gráfica de esfuerzo-deformación que se obtiene de los ensayos a modo de compresión. Muestra los puntos característicos de las graficas de este tipo.

**Figura 3.19** Máquina universal de pruebas mecánicas de tensión y compresión, marca Adamel Lhomargy modelo DY.22.

**Figura 4.1** Muestras de material compuesto orgánico-inorgánico a base de hidroxiapatita (con dimensiones de 5mm x lado).

**Figura 4.2** Difractogramas correspondientes a hidroxiapatita inicial (a); muestra obtenida por el PGCM después del quemado de polímero (b) y el material compuesto grenetina-hidroxiapatita final (c).

**Figura 4.3** Espectro FTIR de hidroxiapatita. Se aprecian las bandas características que corresponden a la fase mineral.

**Figura 4.4** Espectro FTIR de gelatina. Se aprecian las bandas características que corresponden a la fase orgánica.

**Figura 4.5** Espectro FTIR de hidroxiapatita, a), gelatina, b) y el material compuesto obtenido, c).

**Figura 4.6** Espectro FTIR de hidroxiapatita, a), gelatina, b) y el material compuesto obtenido, c) la banda a  $750\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace Ca-O <sup>[25]</sup>.

**Figura 4.7** Micrografía a 15 000X que muestra la hidroxiapatita moldeada obtenida después del quemado del polímero y sinterizada, obteniendo un material poroso.



**Figura 4.8** Micrografía a 15 000X del material compuesto de hidroxiapatita con 2.44% de gelatina, que muestra la unión entre las dos fases.

**Figura 4.9** Micrografías a 15 000X a) y a 10 000X b) del material compuesto de hidroxiapatita con 4.76% de gelatina, que muestran una mayor unión entre las dos fases.

**Figura 4.10** Micrografía a 15 000X del material compuesto de hidroxiapatita con 9.09% de gelatina, que muestra que la fase inorgánica se encuentra embebida en gran parte por la fase orgánica.

**Figuras 4.11 a) y b)** Micrografías a 15 000X del material compuesto de hidroxiapatita con 11.11% de gelatina, que muestra uniones características entre las dos fases.

**Figura 4.12 a), b) y c)** Micrografías a 5 000 y 15 000X del material compuesto de hidroxiapatita con 13.04% de gelatina, que muestra la fase inorgánica completamente embebida por la fase orgánica, obteniendo un material poroso.

**Figura 4.13 a) y b)** Micrografías a 2 500 y 5 000X del material compuesto de hidroxiapatita con 16.67% de gelatina, que muestra cúmulos de la fase inorgánica sobre la orgánica.

**Figura 4.14** Muestra de material compuesto orgánico-inorgánico, con 16.67% en peso de grenetina (5mm x lado). Se observa cómo la fase orgánica no penetra al interior de la fase inorgánica, sino que queda como una capa superficial cubriendo a esta.

**Figura 4.15** Comportamiento mecánico típico mostrado por el material compuesto orgánico-inorgánico obtenido cuando fue sometido a ensayos de compresión.

**Figura 4.16** Curvas de esfuerzo-deformación de ensayos a compresión realizados a materiales celulares: Elastoméricos a), plásticos b) y frágiles c).<sup>[26]</sup>

**Figura 4.17** Ejemplo típico de un material con estructura celular.

**Figura 4.18** Ejemplo típico de un material con estructura celular de tipo espuma.<sup>[26]</sup> De celdas cerradas a) ó abiertas b).

**Figura 4.19** Micrografías de MEB del material compuesto orgánico-inorgánico obtenido. Se aprecian las celdas correspondientes a un material tipo celular con celdas cerradas.

**Figura 4.20** Diferentes formas que pueden adoptar las celdas cerradas que conforman un material tipo celular en forma de espuma.



**Figura 4.21** Empaquetamiento tridimensional de celdas que conforman una espuma con forma de tetracaidecaedros a) y hexagonales b).

**Figura 4.22** Diferencias de tamaños y formas de celdas en una espuma cuando éstas no son regulares.

**Figura 4.23** Comportamiento mecánico bajo un esfuerzo de compresión del material compuesto orgánico-inorgánico obtenido a) y esquema del comportamiento correspondiente de un material celular b).

**Figura 4.24** Comportamiento mecánico en la etapa elástica lineal de un material celular. Material sin carga a); “doblamiento” de las paredes de la celda bajo el esfuerzo de compresión b) y c); estiramiento de las caras de la celda cuando ésta es cerrada d).

**Figura 4.25** Etapa de colapso de las celdas que produce una meseta en la gráfica esfuerzo-deformación.

**Figura 4.26** Una vez que han colapsado casi totalmente las celdas ocurre una densificación del material y un aumento en la pendiente de la curva  $\sigma$  vs  $\epsilon$ .

**Figura. 4.27** Se muestra la variación del esfuerzo máximo en compresión con respecto a la concentración de fase orgánica incluyendo el error experimental.

**Figura 4.38** Se muestra el ajuste de la curva correspondiente al comportamiento del esfuerzo máximo a la compresión con respecto a la concentración de fase orgánica.

**Figura 4.29** Curva tipo sigmoide de Boltzmann donde se indican los parámetros correspondientes.



## RESUMEN

El hueso es el tejido óseo que caracteriza a los animales vertebrados, sirve como soporte, protege partes y órganos delicados y proporciona conexión entre los músculos, está compuesto por una fase mineral, en su mayoría hidroxiapatita; por una fase orgánica, principalmente colágeno y por agua.

Una de las afecciones más comunes que sufren los huesos es la fractura y aunque éstos poseen una alta capacidad de reparación en un breve intervalo de tiempo, existen algunos casos en los que hay pérdida de tejido óseo y se presenta una unión retardada o en el caso más grave la no unión del tejido.

Con el objetivo de contribuir en la posible solución de este tipo de afecciones, desarrollando investigación que aporte información sobre mejores materiales que puedan sanar las partes dañadas, se preparó un material compuesto orgánico-inorgánico (gelatina-hidroxiapatita). Utilizando la hidroxiapatita, por ser el principal constituyente mineral del sistema óseo y porque se puede obtener de manera sintética, y gelatina, por ser un derivado directo del colágeno (constituyente principal de la fase orgánica), además de que es biocompatible y muy accesible en comparación con el colágeno.

Se obtuvieron objetos de hidroxiapatita con diversas formas geométricas mediante el proceso gelcasting modificado (que consiste en colar en un molde una pasta de polvos cerámicos contenidos en una solución de polímeros orgánicos) y soluciones de gelatina preparadas con diversas concentraciones de gretina. Por último, se integraron ambas fases por el método de goteo de la fase orgánica sobre la inorgánica.

Las muestras del material compuesto obtenidas después de la integración de las dos fases fueron caracterizadas mediante Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía Infra Roja por Transformada de Fourier (FTIR) y Pruebas Mecánicas en modo de compresión.



Los difractogramas obtenidos por DRX muestran que no hubo cambios importantes en la estructura cristalina de la HAp durante el proceso gelcasting modificado ni al agregar la fase orgánica.

Las micrografías de MEB muestran un material poroso, donde las partículas sinterizadas de hidroxiapatita presentan una integración con la fase orgánica formando estructuras tipo celular.

Los espectros de FTIR, además de las bandas que son características de la hidroxiapatita y de la gelatina, presentan, entre otras, una en  $750\text{ cm}^{-1}$  que pertenece a la vibración correspondiente a la unión Ca-O, lo cual demuestra que hubo una interacción química entre los iones calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) de la hidroxiapatita y los iones carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) de la gelatina.

Las propiedades mecánicas en modo de compresión resultaron fuertemente influenciadas por la concentración de gelatina, ya que al aumentar la cantidad de dicha fase orgánica aumenta el esfuerzo máximo dramáticamente, hasta en dos órdenes de magnitud, con respecto a lo que soportan los constituyentes por separado. Es decir, existe un comportamiento sinérgico entre las dos fases que componen el material. Lo anterior se debe a que, a mayor concentración de la fase orgánica existen más sitios de unión carboxilatos ( $-\text{COO}^-$ ) para el calcio. Pero cuando la concentración es tal que la solución es muy viscosa, esta ya no penetra al interior de la muestra de hidroxiapatita y entonces no habrá conexión entre las fases y por lo tanto tampoco reacción química; lo anterior se traduce en que ya no hay aumento en la resistencia del material cuando se ve sujeto a un esfuerzo en compresión. Por otro lado, el material compuesto orgánico-inorgánico obtenido presenta un comportamiento mecánico correspondiente a un material tipo celular, lo cual está de acuerdo con lo encontrado tanto en MEB como en pruebas mecánicas.



El material compuesto que mostró mayor resistencia en compresión es el que contiene 13.04% en peso de grenetina. El esfuerzo máximo soportado por éste es de  $22.2 \pm 5.94$  MPa, el cual es mayor, casi en un 50%, que el reportado en la literatura para hueso esponjoso cortical y casi en un 300% que el reportado para hueso esponjoso bajo las mismas condiciones de análisis. Lo anterior resalta la importancia de los resultados obtenidos, pues es una muestra de que se han cumplido los objetivos planteados y se ha obtenido un material compuesto orgánico-inorgánico "bio-mimético" (que imita algunas cualidades de los sistemas biológicos), con propiedades físicas, químicas, morfológicas, mecánicas y estructurales muy similares a las del tejido óseo natural. Esto hace que este material pueda ser considerado de gran interés como una excelente opción para estudios in vivo como un sustituto de tejido óseo natural.



## INTRODUCCIÓN

Una de las afecciones óseas más comunes en los seres humanos es la fractura. Esta se resuelve por procesos naturales tras la alineación e inmovilización de los huesos afectados. Sin embargo, la falta de tratamiento o inmovilización puede ocasionar un crecimiento anormal.

Las fracturas constituyen actualmente un evidente problema de salud, particularmente en personas de edad avanzada. Así, se estima que el 40% de las mujeres de más de 50 años sufrirán una fractura, siendo la de cadera la más frecuente, y misma que se considera una consecuencia de la osteoporosis, es decir, la pérdida de calcio en el tejido óseo.

El tejido óseo posee una alta capacidad de auto-reparación cuando se lesiona, reponiendo después de un breve intervalo de tiempo toda la parte perdida así como sus funciones biomecánicas. Entre tanto, existen algunos casos en que los defectos son extensos y no tienen la capacidad de auto-repararse.

El mecanismo de regeneración ósea se ve afectado en el caso de existir fracturas con pérdidas de tejido óseo, una unión retardada o en el caso más grave de la no unión de las partes de la fractura.

Para muchos de estos casos es necesario el uso de implantes para rellenar los espacios entre cabos óseos. Tradicionalmente se ha utilizado el autoimplante sacado del mismo paciente para este efecto. Pero este método tiene la desventaja de requerir otra incisión para extraer el material a implantar, aumentando así el tiempo de duración de la cirugía, la pérdida de sangre, los riesgos de una infección. Es más, la cantidad de hueso que se puede extraer es limitada.



Un gran problema en las reconstrucciones óseas es la dificultad de obtención de hueso humano viable en grandes cantidades, asociado a la prohibición en varios países de la comercialización de órganos o tejidos humanos y de la posibilidad de transmisión de enfermedades, así como su alto costo. No obstante, y dado los problemas intrínsecos presentes, hacer la búsqueda de nuevos materiales, es una alternativa que ha dado lugar a investigación alrededor del mundo, tanto para promover ventajas a los usuarios como a la industria.

Es por esto que se ha intentado subsanar las desventajas de los autoimplantes mediante el uso de diferentes substitutos óseos sintéticos, semisintéticos o naturales y mediante el desarrollo de nuevas investigaciones sobre diversos materiales (metales, polímeros y cerámicos).

En el presente trabajo se reporta la obtención de un material compuesto (composite) orgánico-inorgánico a base de gelatina-hidroxiapatita, así como el mejoramiento de sus propiedades mecánicas, estableciendo las condiciones óptimas para obtener la mayor resistencia mecánica en compresión.

Proponiendo la investigación más a fondo de este material como una alternativa para que en un futuro pueda utilizarse para obtener piezas de cualquier forma que puedan subsanar este tipo de problemas óseos.

El capítulo I introduce al lector en el tema de los biomateriales, que son materiales que se pueden utilizar dentro ó fuera del cuerpo humano para tratar, aumentar o reemplazar partes del mismo, que por alguna causa han sido dañadas.

Resalta también la importancia de los biomateriales cerámicos y sus aplicaciones. Además, se hace una revisión acerca de los constituyentes orgánicos e inorgánicos del tejido óseo y sobre la gelatina, misma que se utiliza como constituyente orgánico del compuesto obtenido en el presente trabajo.



El capítulo II corresponde al desarrollo experimental realizado para obtener el compuesto orgánico-inorgánico; comenzando por el procedimiento para obtener la fase inorgánica, la cual, consiste en objetos cerámicos de hidroxiapatita de tamaños y formas específicas, para después pasar al procedimiento para la obtención de la fase orgánica, donde se explica la preparación de la gelatina a diferentes concentraciones, y por último, se detalla la integración de estas dos fases para obtener el material compuesto.

En el capítulo III se hace una revisión básica sobre las técnicas de caracterización utilizadas, a saber, la Difracción de Rayos X (DRX), la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), la Espectroscopía Infra Roja por Transformada de Fourier (FTIR) y la medida de las propiedades mecánicas a compresión.

En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización utilizadas así como el análisis correspondiente.

Y por último se presentan las conclusiones a las que se llegó con el desarrollo del presente trabajo.



## CAPÍTULO I

### 1. MARCO TEÓRICO, OBJETIVOS, JUSTIFICACIÓN Y ANTECEDENTES

#### 1.1 Biomateriales

“Biomaterial” es un término usado para indicar materiales que constituyen partes de implantes médicos, dispositivos extracorporales y desechables que han sido utilizados en medicina, cirugía, odontología y medicina veterinaria, además del cuidado de la salud del paciente.<sup>[1]</sup>

En el “National Institute of Health Consensus Development Conference” se definió un biomaterial como cualquier sustancia (diferente a una droga) o combinación de sustancias, de origen sintético o natural la cual puede usarse durante cualquier periodo de tiempo como un todo o como parte de un sistema, el cual trata, aumenta o reemplaza cualquier tejido, órgano o función del cuerpo. El común denominador en todas las definiciones que han sido propuestas para “biomateriales” es el reconocimiento de que los biomateriales son distintos de otras clases de materiales ya que deben satisfacer el criterio especial de biocompatibilidad.

La “*biocompatibilidad*” de un biomaterial se define como la habilidad de éste para cumplir satisfactoriamente una aplicación definida, con una respuesta apropiada del huésped, es decir, que no sea dañino dentro del cuerpo, pues se incluyen 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.

Cualquier definición actual de biomaterial no es ni perfecta ni completa, pero proporciona una excelente referencia o punto de partida para una discusión.

[1]



Los biomateriales y los injertos tienen ambos la finalidad de reconstruir tejidos o partes de órganos y sus funciones, con la diferencia de que los injertos están constituidos por células vivas transferidas de una zona donante a otra receptora y los biomateriales pueden estar constituidos por materiales sintéticos, semisintéticos o/y naturales, además de que para sintetizarlos interviene la mano de obra humana.

Los biomateriales pueden clasificarse de muy diversas maneras, una de ellas hace referencia a su forma de interactuar con los tejidos del organismo huésped:

Se denominan **biotolerables** a materiales como el cemento óseo, el acero inoxidable y las aleaciones de cromo-cobalto, entre otras. Con estos materiales el hueso nuevo se forma a distancia del implante, de modo que una capa de tejido conectivo separa el implante del hueso. Este tipo de crecimiento óseo ha sido denominado osteogénesis a distancia.

Se denominan **bioinertes** a materiales, como la alúmina (cerámica de óxido de aluminio) con elevada estabilidad *in vivo* y resistencia mecánica, con los que el hueso establece contacto directo, después de un periodo de tiempo. Es la osteogénesis por contacto.

Finalmente los materiales **bioactivos**, son aquellos que tienen propiedades osteoconductoras. El hueso crece hacia el material y es capaz de establecer un enlace fisicoquímico con éste. En general, son materiales con excelente biocompatibilidad pero pobres propiedades mecánicas. En este caso el crecimiento del hueso contiguo al implante se ha designado osteogénesis de unión. Entre estos se incluye la hidroxiapatita, de hecho, el único material para implantes con el que el hueso lleva a cabo una unión primaria. <sup>[2]</sup>



Tomando en cuenta lo anterior, un material biocompatible puede considerarse “*inerte*” si no hay reacción alguna con el tejido y el material es estable durante períodos indefinidos de tiempo (la única respuesta probable será la formación de una capa fibrosa alrededor del implante). Es “*bioactivo*”, si existen interacciones específicas con el tejido circundante. Es “*bioabsorbible*” si se disuelve dentro del cuerpo a través de una actividad celular y el espacio vacante se ocupa eventualmente con tejido. Finalmente es “*biodegradable*” si el material falla gradualmente debido a una actividad biológica o bioquímica específica. <sup>[3]</sup>

Además, los biomateriales pueden también clasificarse, de acuerdo con la tabla 1.1, como biomateriales poliméricos, metálicos, cerámicos, compuestos y materiales naturales. En dicha tabla además se presentan algunas ventajas, desventajas y sus principales aplicaciones.

**Tabla 1.1** Clasificación de los biomateriales más utilizados. <sup>[3, 30]</sup>

Material	Ventajas	Desventajas	Principales Aplicaciones
<b>Polímeros</b> Silastic®, Teflón®, Dacrón®, Nylon, PMMA, Polietileno de alto peso molecular, Silicón, Poliester, Polipropileno, Politetrafluoroetileno.	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.
<b>Cerámicas</b> Óxidos de aluminio, Aluminatos de calcio, Óxidos de titanio, Fosfatos de calcio, Carbón, Bioglass®.	Alta biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, resistencia a la compresión, inertes, bajas conduc. térmicas y eléctricas.	Baja resistencia al impacto, falta de reproducibilidad de propiedades, dificultad de procesamiento y fabricación.	Partes dentales, recubrimientos, relleno de hueso, endoscopía, herramientas y equipo médico, implantes del oído.



<b>Composites</b> Metales con recubrimientos cerámicos, Materiales recubiertos con carbón.	Alta biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inerte.	Falta de consistencia y reproducibilidad en la fabricación.	Válvulas cardíacas, implante de rodilla, articulaciones artificiales, implante de cadera.
<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.

Para fines del presente trabajo, es necesario centrar la discusión hacia el caso de los biomateriales cerámicos para posteriormente hacer una revisión de las características del tejido óseo.

### **1.1.1 Los biomateriales cerámicos**

Se usan como componentes de implantes de cadera, implantes dentales, implantes de oído medio, válvulas cardíacas, etc. En conjunto, estos biomateriales se han usado menos que los metales o los polímeros debido a que, como se menciona en la tabla 1.1, hasta la fecha han tenido la desventaja de la dificultad de su procesamiento y a las pobres propiedades mecánicas que han sido reportadas. Algunas cerámicas que se han utilizado para aplicaciones biomédicas se agrupan en la tabla 1.2.

**Tabla 1.2** Cerámicas usadas en aplicaciones biomédicas. <sup>[1]</sup>

Cerámica	Fórmula química	Comentario
Alúmina	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Bioinerte
Zirconio	$\text{ZrO}_2$	
Carbón pirolítico		
Biovidrio	$\text{Na}_2\text{OCaOP}_2\text{O}_3\text{-SiO}$	Bioactivo
Hidroxiapatita (sinterizada a alta temperatura)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	
Hidroxiapatita (sinterizada a baja temperatura)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Biodegradable
Fosfato tricálcico	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	

Aunque las cerámicas no experimentan corrosión, son susceptibles a otras formas de *degradación* cuando se exponen al ambiente fisiológico. El mecanismo y la velocidad de degradación por lo tanto dependen del tipo particular de cerámica. Los mayores inconvenientes para el uso de cerámicas como implantes son su fragilidad y sus pobres propiedades mecánicas. Aunque cuando uno se refiere a cerámicas densas, éstas pueden tener resistencia excepcional cuando están sujetas a una compresión, pero fallar a bajo esfuerzo cuando se sujetan a una tensión o a una flexión.

La tabla 1.3 muestra las propiedades mecánicas a modo de tensión y compresión de algunos biomateriales cerámicos y también incluye las propiedades que presenta el hueso esponjoso y cortical natural. Se observan variaciones en los datos, lo que puede deberse a factores como, si el material es poroso o denso, a la velocidad de deformación y el tiempo de aplicación de la carga (en este caso el hueso esta ensayado a 1mm/min).

**Tabla 1.3** Propiedades mecánicas del hueso y de algunos biomateriales. <sup>[1, 22]</sup>

Material	Módulo de Young, E (GPa)	Resistencia a la compresión (MPa)	Resistencia tensil (MPa)
Hueso esponjoso cortical	----	15.10±12.16	----
Hueso esponjoso	----	5.62±2.37	----
Hueso cortical	----	171.67±17.53	----
Alúmina	380	4 500	350
Cerámicas-biovidrio	22	500	56-83
Fosfatos de calcio	40-117	510-896	69-193
Carbón pirolítico	18-28	517	280-560



Las propiedades mecánicas propias de los fosfatos de calcio los hacen inadecuados como implantes hasta la fecha. Clínicamente, la HAp se ha usado como relleno de falta de hueso<sup>[6, 10, 12]</sup> y como implante en sitios anatómicos libres de carga (por ejemplo, el hueso septal nasal y los huesos del oído medio).<sup>[1]</sup> Además, la HAp también se ha usado como recubrimiento de implantes ortopédicos metálicos<sup>[10]</sup> e implantes dentales para promover la fijación en el hueso.<sup>[12]</sup> En ese caso el metal subyacente lleva la carga, mientras que el hueso circundante se enlaza fuertemente a la HAp.<sup>[1]</sup>

Ahora bien, para poder producir un biomaterial cerámico o biomaterial compuesto, con las características y para los fines antes mencionados, se debe hacer una revisión sobre la composición, estructura y demás características del tejido óseo.

### **1.2 Tejido óseo.**<sup>[3]</sup>

El tejido óseo es un tipo especializado de tejido conectivo constituyente principal de los huesos que caracterizan a los animales vertebrados. Los huesos y los dientes están compuestos de sustancias minerales y tejidos; estos últimos consisten de células, sustancias grasas, polímeros naturales (como polisacáridos, colágeno y polifosfatos) y otras sustancias que forman la matriz ósea. Para su estudio, esta matriz se puede dividir en: la matriz orgánica que proporcionan flexibilidad y resistencia al tejido; y los componentes minerales inorgánicos que confieren la solidez característica.

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, podemos considerar que contienen alrededor de dos terceras partes de material inorgánico y una tercera parte de material orgánico en promedio.

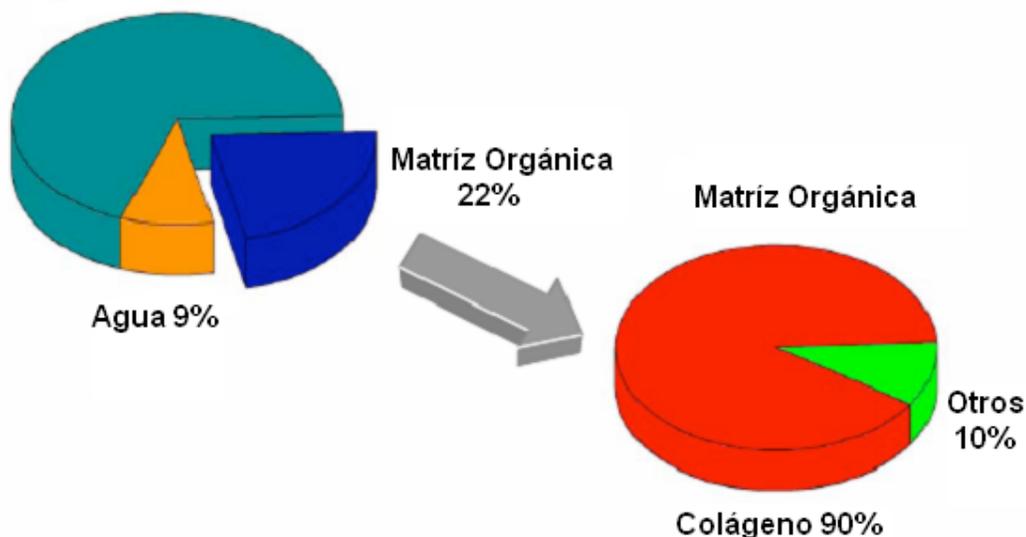
Desde el punto de vista biológico, los huesos se definen como tejido conectivo y sus funciones como componente estructural del cuerpo humano son bien conocidas: sirve de soporte, protege partes y órganos delicados y proporciona conexión entre los músculos, permitiendo así los movimientos.



Desde el punto de vista de la Ciencia de Materiales, *el tejido óseo* se clasifica como un material compuesto o “*composite*”, en el que la parte mineral soporta casi la totalidad de las cargas mecánicas y la parte orgánica (colágeno) sirve como material de enlace, que además amortigua impactos, proporcionándole flexibilidad a los huesos. Los materiales compuestos tienen la particularidad de presentar propiedades que no se obtienen en cualquiera de sus componentes por separado.

El tejido óseo está compuesto por una fase mineral que ocupa un 69% de su peso total, un 9% de agua y un 22% de una matriz orgánica, la cual se compone, a su vez, básicamente de colágeno (90-96%) (Figura 1.1).

**Fase Inorgánica 69%**



**Figura 1.1** Distribución de los constituyentes del tejido óseo. <sup>[3]</sup>

Durante las etapas de desarrollo del tejido, primero se forma la matriz polimérica (que puede ir variando en composición con el tiempo) y posteriormente se mineraliza.

En la tabla 1.4 se enlista con más detalle la composición del tejido óseo. Se indica la parte orgánica (la matriz biopolimérica) y la parte mineral del tejido.



Esta composición varía dependiendo si el tejido está en proceso de calcificación o mineralización, así como de la edad del individuo.

**Tabla 1.4** Composición del tejido óseo, donde M indica el componente mayoritario.<sup>[3]</sup>

Componente	% en peso	% en volumen
<b>Mineral</b> Hidroxiapatita carbonatada, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6\text{OH}$ ( □ 80%) Carbonatos de calcio ( □ 15%) Otras sales minerales ( □ 5%)	70 M	45
<b>Orgánico</b> Colágeno tipo I ( □ 90%) Glicoproteínas Fosfoproteínas Proteoglicanos Osteonectina Proteína Gla ósea (osteocalcina) Proteína Gla de la matriz (con ácido $\gamma$ -carboxiglutámico) Osteopontina Proteína morfogenética ósea (BMP)	20 M	33
<b>Agua</b>	10	22

### 1.2.1 La fase mineral

La fase mineral del tejido óseo está compuesta principalmente de cristales microscópicos de fosfatos de calcio, dentro de los cuales la HAp, cuya formulación química es  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , es la más importante.

Otras fases minerales presentes en el hueso son el fosfato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), el fosfato de calcio dibásico (DCP,  $\text{CaHPO}_4$ ), el fosfato tricálcico (TCP;  $\text{Ca}_3(\text{PO})_2$ ) y algunas fases amorfas de fosfatos de calcio. Existen además otros iones como el citrato ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{4-}$ ), el carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), fluoruro ( $\text{F}^-$ ) y también iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), los cuales pueden dar lugar a sutiles diferencias microestructurales en el tejido óseo. Finalmente, también se encuentran algunas trazas como el magnesio, el sodio, el cloro y el hierro.



### **1.2.1.1 Fosfatos de calcio como fase mineral**

Como se ha visto anteriormente, el tejido óseo (huesos y dientes) está compuesto por una fase orgánica y una fase 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, tanto 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.

A principios del siglo XX, (en los años 20's), se realizó el primer estudio en animales y en pacientes humanos utilizando fosfato tricálcico en problemas de fractura de hueso. Sin embargo este material se encontraba únicamente como polvo y las aplicaciones se restringieron a usarlo sólo como material de relleno.

Aún así, se encontró que el material fue reemplazado gradualmente por nuevo tejido óseo, sobre todo cuando se utilizaban sales con proporciones atómicas de Ca/P dentro del rango de 1.5-1.7. Con el desarrollo de nuevas tecnologías en la manufactura de materiales cerámicos se ha vuelto la vista hacia las cerámicas de fosfatos de calcio ya que presentan una excelente biocompatibilidad y su composición química es muy semejante a la del tejido óseo, lo cual induce otra propiedad que incrementa su superioridad comparada con otras biocerámicas, esto es, que son bioactivas:

Más aún, aunque las cerámicas de fosfato de calcio se disuelvan (o desaparezcan) al ser implantadas nunca causarán una reacción desfavorable con los tejidos circundantes (tal es el caso del fosfato tricálcico biodegradable) y de lo contrario, si permanecen en el sitio del implante, son capaces de unirse al tejido óseo (tal es el caso de la hidroxiapatita, que es casi insoluble en el medio fisiológico).



El comportamiento *in vivo* de los implantes de fosfato de calcio depende de varios factores, entre los cuales los más importantes son la relación Ca/P, la estructura cristalina y la porosidad. El ambiente fisiológico puede tener también una influencia decisiva en la respuesta biológica.

En el caso de cerámicas porosas fabricadas con HAp, los implantes quedan recubiertos por tejido conectivo y osteoides, desarrollándose una estructura reticular acompañada de cierto grado de desmoronamiento de la cerámica, a menos que una osteointegración tenga lugar en el sitio del implante.

Las únicas fases de fosfatos de calcio que son estables a la temperatura y pH del cuerpo humano son la HAp y el fosfato de calcio dibásico (DCP).<sup>[3]</sup>

Tomando en cuenta que casi la totalidad de la parte mineral del tejido óseo es HAp, resulta claro el por qué han tomado mucha importancia los desarrollos tanto de tecnologías para obtener HAp como para procesarla y manufacturar dispositivos biomédicos. Y por ello cabe hacer aquí una revisión de sus características.

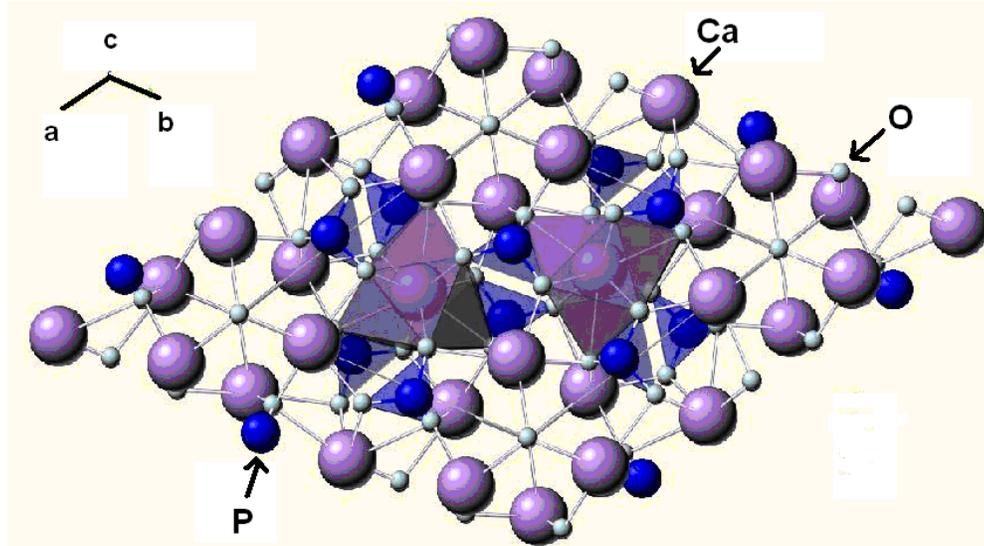
#### **1.2.1.2 Hidroxiapatita<sup>[4]</sup>**

La fórmula química de la HAp es  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , y ésta se puede obtener de forma sintética; presenta características de biocompatibilidad, de no toxicidad, de estabilidad química, de osteoconducción y de bioactividad. Tales propiedades hacen que el material sea muy práctico en los usos médicos.

La HAp se puede usar como reemplazo de partes pequeñas de hueso, como relleno de cavidades en odontología<sup>[6]</sup>, como recubrimiento de superficies de metales<sup>[12]</sup> para implantes, como refuerzo en materiales compuestos y como dosificador de medicamentos, entre otros. Para una aplicación determinada se requieren características diferentes en la HAp, como pueden ser su capacidad de reabsorción o su bioactividad.



El estudio de la HAp se ha realizado desde hace varias décadas. Este fosfato cristaliza en el sistema hexagonal, con grupo de simetría P63/m y con parámetros de red  $a = b = 9,432 \text{ \AA}$  y  $c = 6,88 \text{ \AA}$  (figura 1.2).



**Figura 1.2** Estructura de una HAp ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). Tetraedros de  $\text{PO}_4^{3-}$  compartiendo sucesivamente aristas y vértices con bipirámides pentagonales de calcio.

La HAp tiene un carácter iónico que la convierte en una cerámica dura, refractaria y con punto de fusión mayor que  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Además, este carácter iónico le proporciona la capacidad de intercambiar parcial o completamente iones de la red por otros de tamaño similar ( $\text{PO}_4^{3-}$  por  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{K}^+$  o  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ). La relación ideal Ca/P es 10:6 (1,6667), su densidad calculada es de  $3,219 \text{ g/cm}^3$  y sus propiedades mecánicas varían de acuerdo con el proceso de manufactura; la HAp policristalina densa tiene un módulo elástico alto, 40-117 GPa.

El método más común para la obtención de HAp es el de precipitación, con el que se obtienen cantidades apreciables del material de forma económica y fácilmente reproducible. En este método, sin embargo, se deben controlar el pH, la temperatura de reacción, el tiempo de la reacción, la atmósfera de tratamiento y la relación Ca/P de los reactivos, para impedir la aparición de otras fases como los ortofosfatos. Existen otros métodos de obtención, algunos se agrupan en la tabla 1.5.



Tabla 1.5 Métodos de obtención de hidroxiapatita. [3]

Técnica	Materiales iniciales	Condiciones de síntesis	Observaciones
Síntesis en estado sólido a altas temperaturas.	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCO}_3$	900-1300°C usualmente con flujo de vapor de agua.	Ca/P=1.67, gran tamaño de grano, formas irregulares e inhomogéneas.
Síntesis en fase acuosa.	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	T de reacción =1000°C pH:7-12	Ca/P < 1.67 Cristales irregulares pequeños con baja cristalinidad
Métodos hidrotérmicos	HAp preparada por vía húmeda, otros fosfatos de calcio, etc.	100-200°C, 1-2 MPa 300-600°C, 1-2 Kbar	Ca/P=1.67, cristales de diferentes tamaños homogéneos.
Crecimiento a partir de sales fundidas.	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y $\text{CaF}_2$ , o $\text{CaCl}_2$	1650°C	Cristales grandes, deformaciones durante el crecimiento.
Crecimiento en geles	Gel + $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	pH: 7-10 T=40, 60°C	Se obtiene HAp, OCP, monetita y brushita ( $\text{CaHPO}_4$ )

Una HAp apropiada para una aplicación específica como biomaterial debe controlar su composición, las impurezas, morfología, cristalinidad, tamaño del cristal y de las partículas. Pequeñas variaciones en las características anteriores ocasionan diferentes comportamientos del material implantado, tanto en su bioactividad y rango de disolución como en su reabsorción. [4]

### 1.2.2 La fase orgánica

En cuanto a la fase orgánica, el **colágeno tipo I** es la proteína extracelular más abundante en el tejido óseo. La molécula que le corresponde (tropocolágena) está constituida por tres cadenas  $\alpha$ . Estas tres cadenas son hélices: dos de ellas son idénticas, con igual secuencia de aminoácidos y se denotan  $\alpha(1)$  y la tercera cadena se denota como  $\alpha(2)$  y tiene una secuencia de aminoácidos diferente. La secuencia de aminoácidos en éstas cadenas  $\alpha$ , se puede describir así:  $(\text{Gly-X-Y})_n$ , donde Gly representa un residuo de glicina, X es frecuentemente prolina, e Y una hidroxiprolina (figura 1.3).

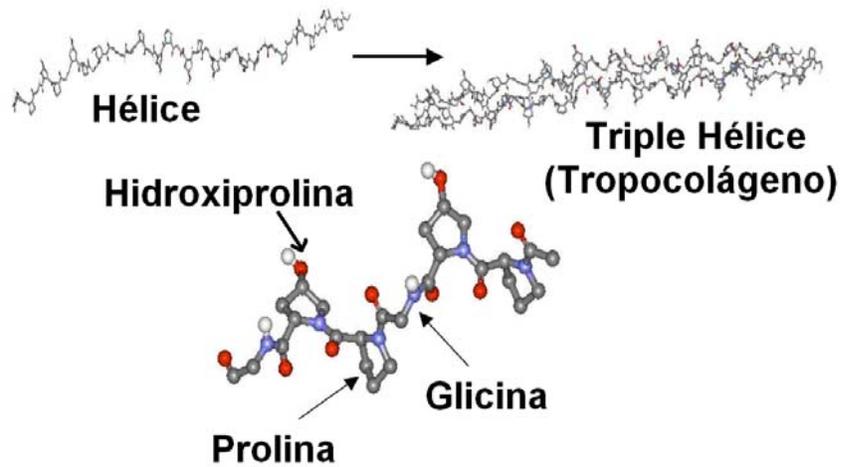


Figura 1.3 Colágeno tipo I. <sup>[3]</sup>

La proporción de aminoácidos para colágeno tipo I, se presenta en la tabla 1.6. <sup>[3]</sup>

Tabla 1.6 Composición en % de aminoácidos en colágeno tipo I. <sup>[3]</sup>

Abreviatura	Aminoácidos	%
GLY	Glicina	31.90
ALA	Alanina	11.35
VAL	Valina	2.36
LEU	Leucina	2.55
ILE	Isoleucina	1.33
MET	Metionina	0.53
PHE	Fenil alanita	1.39
PRO	Prolina	12.30
HPRO	Hidroxi prolina	10.00
SER	Serina	3.50
THR	Treonina	1.80
TYR	Tirosina	0.45
ASP	Asparginina	4.70
GLU	Glutamina	7.20
ARG	Arginina	4.71
LIS*	Lisina	2.80
HLYS	Hidroxilisina	0.35
HIS	Histidina	0.58



La composición para el colágeno tipo I en función de su origen se presenta en la tabla 1.6.

**Tabla 1.7** Análisis comparativo de los aminoácidos contenidos en el colágeno tipo I de diferentes orígenes.<sup>[3]</sup>

Aminoácidos	(Número de residuos por cada mil)		
	Piel de res	Hueso de res	Hueso humano
Glicina	335.0	314.0	319.0
Alanina	109.7	109.7	113.5
Valina	19.9	21.2	23.6
Leucina	26.9	27.9	25.5
Isoleucina	13.5	12.3	13.3
Metionina	6.2	5.1	5.3
Fenil alanina	13.4	16.3	13.9
Prolina	118.6	118.8	123.4
Hidroxiprolina	92.6	100.8	100.2
Serina	38.4	37.8	35.9
Treonina	18.0	19.7	18.4
Tirosina	5.1	2.9	4.5
Acido aspártico	49.4	49.8	47.0
Ácido glutámico	71.5	75.8	72.2
Arginina	44.7	49.0	47.1
Lisina	25.7	26.2	28.0
Hidroxilisina	6.6	6.4	3.5
Histidina	4.3	5.8	5.8
Amonio	44.0	41.8	37.3
Nitrógeno	18.6	18.3	18.5

Varias moléculas de tropocolágena están alineadas en forma ondulante traslapándose aproximadamente cada cuarta parte de su longitud (67 nm) formando una fibrilla cuyo diámetro es de aproximadamente 200 nm.<sup>[3]</sup>

Las moléculas de colágeno tipo I se organizan en fibrillas y fibras, que presentan una fuerza de tensión muy alta y proporcionan la base estructural del hueso, la piel, las arterias y las venas, además de que es la proteína más abundante en los vertebrados.<sup>[3]</sup>



El colágeno tipo I tiene una alta estabilidad térmica debido principalmente al arreglo estructural que presenta y a los enlaces químicos débiles y fuertes, como los puentes de hidrógeno formados mediante las moléculas de agua. Los puentes de hidrógeno se encuentran entre las cadenas que forman la triple hélice, entre los grupos amino y carboxilos del esqueleto de la cadena polipeptídica. Existen enlaces covalentes entre las triples hélices adyacentes cuando forman fibrillas y en la región de los espacios, entre el final de una triple hélice y el inicio de otra. <sup>[3]</sup>

En la región del tejido óseo naciente primeramente, se sintetiza la matriz de colágeno. Por su parte, las células óseas se encargan de concentrar iones de calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y de fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) para luego empacarlos dentro de pequeñas esferas llamadas vesículas de la matriz, que brotarán desde las células y migrarán hacia las fibras de colágeno.

Una vez que se encuentran cerca de la superficie de las fibras de colágeno, las vesículas liberan los iones y se inicia el proceso de formación del mineral óseo. La fase mineral evoluciona de una mezcla de material amorfo de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$  hacia hidroxiapatita. Una vez que se mineralizan estos tejidos, la matriz de cartílago es invadida tanto por hueso como por células progenitoras de médula ósea.

El mantenimiento de la estructura normal del hueso y su función depende de un balance crítico entre el depósito de mineral y su resorción.

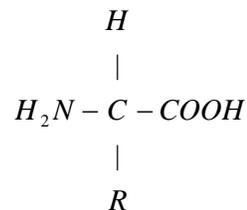
Por otro lado, aunque la fase orgánica del tejido óseo corresponda, como ya se mencionó con anterioridad a colágeno, para fines del presente trabajo se discutirán las características y propiedades de la gelatina, misma que, como se verá más adelante, posee características similares al colágeno y su bajo costo le confiere ventajas para ser utilizada de manera exitosa en la obtención del material compuesto.



### 1.3 Gelatina

La gelatina es un biopolímero natural, es biocompatible y completamente reabsorbible *in vivo*,<sup>[5]</sup> no se encuentra en la naturaleza pero se deriva del colágeno por acción hidrolítica. Tiene alto grado de grupos funcionales biológicos,<sup>[6]</sup> está compuesta principalmente por hélices al azar desnaturalizadas con cierta cantidad de hélices de colágeno regular.<sup>[7]</sup> Es una mezcla heterogénea de proteínas solubles en agua de alto peso molecular. Estas proteínas son moléculas que se forman por la unión de un número variable de aminoácidos. Intervienen unos 20 tipos de aminoácidos.

Los aminoácidos son compuestos orgánicos que se caracterizan por poseer un grupo carboxilo (-COOH) y un grupo amino (-NH<sub>2</sub>). En los aminoácidos naturales ambos grupos se unen al mismo carbono, por lo que se les denomina de tipo α. Las otras dos valencias del carbono se saturan con un átomo de hidrógeno y un grupo variable denominado radical R:



La presencia del radical R da lugar a los 20 tipos de aminoácidos diferentes. Los aminoácidos son compuestos sólidos, cristalinos de elevado punto de fusión, son solubles en agua y su comportamiento químico es anfótero. Los aminoácidos se clasifican de acuerdo con el radical R que se enlaza al carbón α como alifáticos, aromáticos y heterocíclicos.

- Aminoácidos alifáticos. Son aquellos donde el radical R es una cadena hidrocarbonada abierta, que puede tener además, grupos -COOH y -NH<sub>2</sub>. Estos aminoácidos se clasifican en neutros, ácidos y básicos.
  - a) Neutros, si el radical R no posee grupos carboxilo ni amino
  - b) Ácidos, si el radical R presenta grupos carboxilo pero no amino.

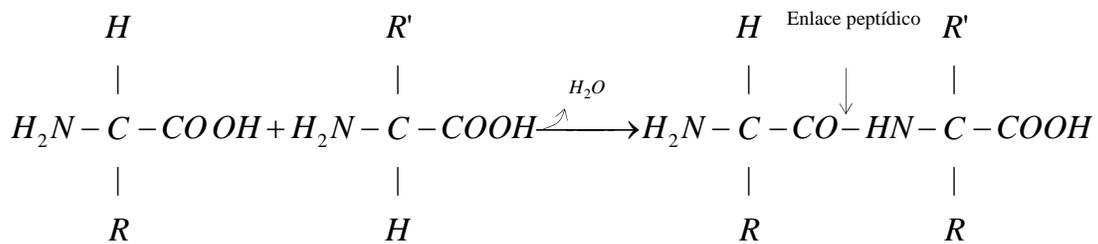


c) Básicos, si el radical R tiene grupos amino pero no grupos carboxilo.

- Aminoácidos aromáticos: Son aquellos cuyo radical R es una cadena cerrada generalmente relacionada con el benceno.
- Aminoácidos heterocíclicos: Aquellos cuyo radical R es una cadena cerrada generalmente compleja y con algunos átomos distintos del carbono y del hidrógeno.

Estos aminoácidos forman péptidos mediante un enlace peptídico. Cuando el número de aminoácidos que forman la molécula del péptido es inferior a 10 se denomina oligopéptido, y si es superior recibe el nombre de polipéptido.

El enlace peptídico es un enlace covalente que se establece entre el grupo carboxilo de un aminoácido y el grupo amino del siguiente, dando lugar al desprendimiento de una molécula de agua (figura 1.4) para formar proteínas como la gelatina. [24]



**Figura 1.4** Enlace peptídico [24]

El contenido aproximado de aminoácidos de la gelatina se presenta en la tabla 1.8, el total es más del 100% ya que el agua esta incorporada en las moléculas de los aminoácidos individuales [8].

Además, en esta misma tabla, se hace la comparación de éstos datos con los presentados para colágeno tipo I y se observa que la cantidad de aminoácidos no difiere en grandes cantidades.



**Tabla 1.8** Contenido aproximado de aminoácidos en la grenetina, comparado con el colágeno tipo I.

<b>Aminoácidos</b>	<b>% (Grenetina)</b>	<b>% (Colágeno)</b>
Glicina	25.5	31.90
Alanina	8.7	11.35
Valina	2.5	2.36
Leucina	3.2	2.55
Isoleucina	1.4	1.33
Metionina	1.0	0.53
Fenil alanina	2.5	1.39
Prolina	18	12.30
Hidroxiprolina	14.1	10.00
Serina	0.4	3.50
Treonina	1.9	1.80
Tirosina	0.5	0.45
Ácido aspartico	6.6	4.70
Ácido glutámico	11.4	7.20
Árginina	8.1	4.71
Lisina	4.1	2.80
Sistina y sisteína	0.1	0.35
Histidina	0.8	0.58

Nutricionalmente la gelatina es una proteína incompleta con pequeñas cantidades de otros aminoácidos importantes. Es incolora o ligeramente amarilla, transparente, frágil, prácticamente inodora, láminas, hojuelas o polvos gruesos o poco finos.

La gelatina es el resultado de hidratar la grenetina en polvo; la grenetina aumenta o se hincha y absorbe de 5 a 10 veces su peso de agua para formar un gel en solución por debajo de 35-40°C. Es soluble en agua caliente, glicerol, ácido acético, pero es insoluble en solventes orgánicos. <sup>[8]</sup>

A una temperatura de 40°C aproximadamente, las soluciones acuosas de gelatina están en el estado soluble y bajo gelificación cuando se enfría a temperatura ambiente. <sup>[9]</sup> Durante la gelación, las cadenas de gelatina tienden a recuperar la estructura de triple hélice del colágeno. <sup>[5]</sup>



## Manufactura de la grenetina

Se obtiene por desnaturalización térmica o degradación física y química del colágeno <sup>[5,9]</sup>, dado que es la proteína principal de tejido óseo y del tejido conectivo, se obtiene hirviendo piel, tendones, ligamentos, huesos, etcétera con agua. <sup>[8]</sup> La obtención comercial de la gelatina pretende productos con la máxima solubilidad, gelatinas relativamente puras con un predecible rango de propiedades adecuadas comercialmente tales como resistencia a gelar, viscosidad, color, etc.

Todos los procesos consisten de tres pasos: remoción de los componentes no colagenosos del material de existencia, conversión del colágeno purificado a gelatina y la recuperación de la gelatina en forma seca a lo que comúnmente se suele denominar como grenetina. El proceso puede ser adaptado para evitar pérdidas de producto debido a la hidrólisis y solubilización durante la purificación. <sup>[23]</sup>

La gelatina es fácilmente soluble en agua caliente y puede ser usada en ciertas tecnologías especiales las cuales no son o no fácilmente aplicables para el caso del colágeno. La solución de gelatina se prepara a partir de polvos o de láminas finas de grenetina. Usualmente estas son remojadas en agua fría estéril destilada, dejadas hinchar por unas pocas horas, entonces se inmovilizan en baño de agua de 60 a 80°C hasta que se obtiene una solución homogénea. La concentración de gelatina es usualmente de 5 a 20% en peso; en casos especiales para obtener soluciones más concentradas (25 a 35%), se requiere un baño de agua de 90 a 100°C.

Dependiendo de las propiedades mecánicas deseadas de las piezas, pueden añadirse los plastificantes, glicerol o sorvitol. Para prolongar el tiempo de absorción de los artículos se añaden agentes que generan uniones cruzadas.

Una tecnología mucho más simple es sumergir las formas deseadas en la solución de gelatina. Una capa de gelatina se solidifica sobre la superficie de la forma, el grosor de la capa de gelatina puede ajustarse (por la concentración de la grenetina, por la temperatura de la solución, repitiendo la inmersión, etc.).



Después del secado a temperatura ambiente, y del endurecido de la superficie deseada, se sacan las formas y los artículos se cortan a los tamaños necesarios. Los vasos y los tubos de gelatina se prepararon según este método. [23]

La purificación de la gelatina a grado médico es más barata que en el caso del colágeno y puede remplazar a éste en casos donde las propiedades mecánicas requeridas de los artículos son moderadas. Contrariamente al proceso de purificación y preparación del colágeno, la preparación de la grenetina destruye la estructura del colágeno, por lo tanto el cambio radical en las importantes propiedades de solubilidad y mecánicas.

Se ha documentado que la gelatina tiene suficientes propiedades hemostáticas, es completamente reabsorbible in vivo [17] y ha sido ampliamente usada para relleno de espacios ya que es fácil de manejar, especialmente en cirugía oral, neurocirugía y cirugía ortopédica [9] y tiene algún potencial para aplicaciones como estructuras sobre las cuales permite el crecimiento de los tejidos [13]. En términos prácticos la gelatina es usada generalmente en vendajes de heridas [6,13] y adhesivos en clínicas. Para la preparación de prótesis ortopédicas, se utilizan soluciones que contienen de 10 a 35% en peso de gelatina. [23] La disponibilidad de forma y la razón eficiencia-costo puede facilitar la selectividad y favorecer su producción. [6]

Otros usos comunes incluyen sus propiedades como estabilizador, densificador (o espesador) y texturizador de alimentos; como adhesivos en la industria farmacéutica; como cementos, compuestos plásticos, seda artificial; mantiene adheridas las sustancias fotosensibles a la películas fotográficas; como agentes clarificantes, etc. [8]

Los requerimientos de materiales usados para curar heridas [9] o quemaduras y para rellenar cavidades, etc., son más fáciles de satisfacer con la gelatina. En cirugía veterinaria los vasos de gelatina de uniones cruzadas son usados en tratamiento quirúrgico [9] de displasia (anomalías en el desarrollo de tejidos) en perros.



Fueron exitosos los experimentos con perros usando tubos de gelatina con uniones cruzadas para el reemplazo de uréter. La gelatina no muestra antigenicidad <sup>[6]</sup> y después de cumplir la tarea de reemplazo temporal, esta se absorbe completamente <sup>[17]</sup>. <sup>[23]</sup>

Debido a las propiedades, ventajas y aplicaciones que se le atribuyen a la gelatina <sup>[6, 9, 17]</sup> y tomando en cuenta que es derivada del colágeno <sup>[6, 9, 13, 17]</sup>, parte orgánica principal del tejido óseo, se deduce que puede utilizarse para obtener un material compuesto orgánico-inorgánico <sup>[6,14]</sup> como el que se reporta en el presente trabajo.



## OBJETIVOS

Los objetivos planteados para la realización del presente trabajo son:

- Obtener un material compuesto orgánico-inorgánico a base de gelatina-hidroxiapatita
- Estudiar la morfología estructural de dicho material.
- Encontrar la concentración de la fase orgánica que produzca el máximo esfuerzo en compresión.
- Obtener una curva que relacione el esfuerzo máximo en compresión con la concentración de la fase orgánica.



## JUSTIFICACIÓN

En el mundo entero existe la necesidad de desarrollar investigación tanto teórica como práctica sobre el tema de los biomateriales para que estos permitan restituir en la medida de lo posible, el funcionamiento adecuado de miembros o partes del sistema esquelético que se han visto afectados por causas de enfermedad o accidentes.

Tomando en cuenta el impacto traumático que representa la pérdida total o parcial de alguna de las funciones orgánicas, así como la consiguiente marginación social a la que es sometida la persona discapacitada, se puede decir que cualquier avance, producto, generación o aplicación de principios científicos en el desarrollo de biomateriales que den lugar a nuevas aplicaciones o avances en la investigación para la solución de este tipo de problemas tendrá un impacto altamente notable en la sociedad, al brindarle a los individuos una posibilidad de reintegrarse a sus labores cotidianas.



## ANTECEDENTES

En los últimos años se han reportado algunos trabajos en los que han desarrollado métodos de obtención de objetos cerámicos con las formas deseadas a partir de polvos cerámicos<sup>[28]</sup> y con un control en la porosidad.<sup>[10, 11]</sup>

Uno de los procesos usa un polímero como vehículo para las partículas de cerámicas. El proceso usa una solución de polímeros para formar un fuerte gel reticulado que proporciona un mecanismo para inmovilizar permanentemente la mezcla cerámica en la forma deseada, después de que se ha vaciado en un molde.<sup>[10, 11, 28]</sup>

El aglutinante, el plastificante y el dispersante se mezclan con un solvente para formar la solución base del polímero reticulado. Después, los polvos de cerámica y el agente formador de poros se adicionan a la solución y se mezclan a temperatura ambiente; la mezcla resultante se vierte en un molde y se deja fraguar a temperatura ambiente. Las piezas se retiran del molde, se llevan a una mufla para quemar los polímeros mientras al mismo tiempo se forman los poros y finalmente se sinterizan a 1100°C por lo menos 2 horas para obtener un producto compactado con mejores propiedades mecánicas.<sup>[10, 11]</sup>

Se sabe que mediante este proceso se han obtenido piezas de hidroxiapatita donde las propiedades físico-químicas y estructurales se mantienen prácticamente sin cambios durante el desarrollo del proceso, el cual se ha denominado Proceso Gelcasting Modificado (GCM).<sup>[10, 11]</sup>

En base al interés de este trabajo también se encontraron reportes donde algunos investigadores desarrollaron compuestos de fosfatos de calcio con gelatina<sup>[9, 11, 13, 15, 27]</sup> para posibles aplicaciones como sustitutos de partes del sistema esquelético que por diversas causas se han afectado.



Tal es el caso de los productos de descomposición térmica de la hidroxiapatita (obtenidos a 1100 °C), es decir, fosfato  $\alpha$ -tricálcico y fosfato tetracálcico mezclados con gelatina para después utilizarla en forma inyectable [29]; algunos se refieren al uso de un fosfato  $\alpha$ -tricálcico adicionado a una solución acuosa de gelatina [15,16] para estudiar la respuesta biológica in vivo e in vitro [15] y otros reportan un cemento de fosfato de calcio enriquecido con gelatina, en el cual cultivaron osteoblastos derivados de huesos normales y osteopénicos. [27]

Otros investigadores han trabajado en el desarrollo de nanocompuestos de hidroxiapatita en solución acuosa de gelatina [6, 16,] y en la preparación de películas de estos mismos componentes para estudiar sus propiedades mecánicas. [17]

Como ya es conocido gracias al desarrollo de una gran cantidad de trabajos, que los dos componentes utilizados en estas investigaciones, es decir la hidroxiapatita [4, 29, 31] y la gelatina [6, 9, 17], son materiales biocompatibles [6, 14], entonces, la mayoría de los investigadores en la actualidad trabajan en la obtención de materiales compuestos por éstos dos, para obtener mejores propiedades mecánicas y de fijación [9, 13, 15, 17], entre otras.

Como ejemplo, hay trabajos de investigación en los cuales han desarrollado películas compuestas, donde reportan que las propiedades mecánicas están grandemente afectadas por la presencia de la hidroxiapatita pero que cambian en función del contenido de la fase orgánica [17], además en algunos de esos trabajos afirman que la gelatina es la que influye en el mejoramiento de las propiedades mecánicas debido a la reducción de la porosidad y a la microestructura más compacta que se obtiene [9].

Por su parte otros grupos que utilizaron el fosfato de calcio con gretina, reportan que en este material compuesto ambos componentes orgánico e inorgánico se parecen a los del tejido óseo y hacen referencia a que la resistencia a la compresión aumenta linealmente en función del contenido de gelatina [13, 15].



En general, gran parte de los trabajos mencionados reportan que la hidroxiapatita <sup>[6, 10, 12]</sup> y la gelatina <sup>[6, 9,14, 17]</sup> son materiales que se pueden utilizar para obtener compuestos biocompatibles capaces de promover la regeneración de tejido óseo.

Si bien existen muchos trabajos de investigación sobre materiales compuestos de gredina-hidroxiapatita, en la mayoría obtienen películas, cementos, polvos, soluciones, entre otras, pero en ninguno de ellos se ha obtenido un objeto poroso de una forma y tamaño específico donde se estudien y mejoren las propiedades mecánicas en compresión, haciendo una comparación de éstas con las del hueso natural.

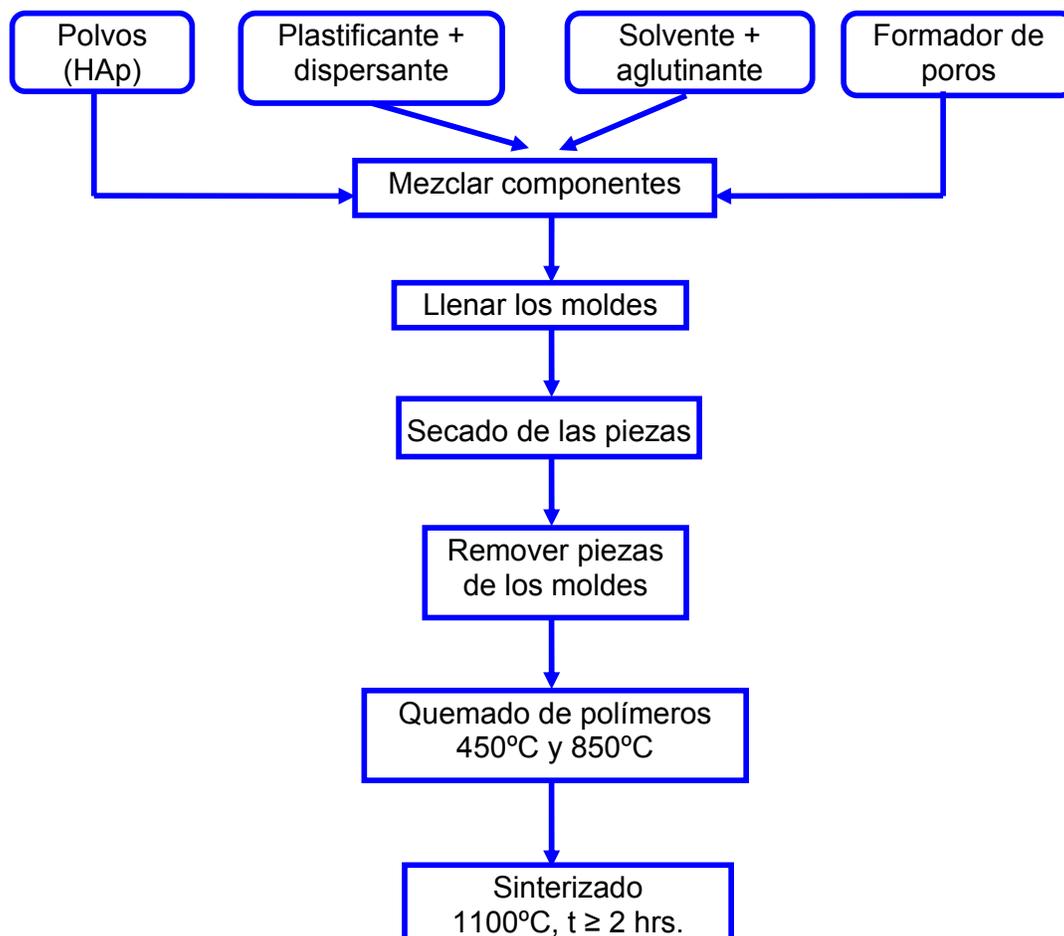


## CAPÍTULO II

### 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se trata de la preparación de un material compuesto, hecho con una fase mineral porosa y cristalina y una fase orgánica, mejorando sinérgicamente sus propiedades mecánicas. La fase mineral corresponde a hidroxiapatita (HAp) cristalina porosa y la fase orgánica usada es gelatina, misma que, de acuerdo con lo descrito en la sección 1.3, es similar en composición al colágeno (principal fase orgánica de los huesos naturales). Las muestras cerámicas (fase mineral) se elaboraron mediante el proceso gelcasting modificado (PGCM). En la figura 2.1 se presenta un esquema general de dicho proceso.

#### **2.1 El proceso gelcasting modificado (PGCM)**



**Figura 2.1** Esquema del procedimiento en el proceso PGCM.



Como fue mencionado en la sección de antecedentes, el PGCM usa una solución de polímeros para formar un fuerte gel reticulado que proporciona un mecanismo para inmovilizar permanentemente la mezcla cerámica en la forma deseada, después de que se vacía en un molde. <sup>[10, 11, 28]</sup>

Para hacer una descripción general de este proceso hay que mencionar lo siguiente: se requiere obtener polvos (de partículas de HAp) de tamaño uniforme <sup>[33]</sup>; el solvente debe ser capaz de disolver los polímeros que se van a utilizar, pero sin reaccionar con los polvos cerámicos. La característica principal del solvente es que debe ser capaz de mojar los polvos completamente, sin reaccionar con ellos, pero que pueda disolver los productos orgánicos que se agreguen posteriormente. También es importante que se evaporen sin hervir a temperaturas relativamente bajas. Se eligió el etanol por cumplir con estas características <sup>[10, 11, 28, 33]</sup>.

También debe utilizarse un dispersante, para prevenir la aglomeración de los productos sólidos, y mantener este estado estable durante todo el proceso, disminuyendo la viscosidad de la suspensión.

Los aglutinantes, confieren resistencia mecánica a las piezas, para que puedan ser removidas, almacenadas y trabajadas sin romperse. Estos compuestos son polímeros de alto peso molecular que se disuelven completamente en el solvente, aumentando la viscosidad del mismo. Conforme el solvente se evapora, se adhieren a la superficie de las partículas, y luego se forma un sistema entrecruzado que le da la resistencia mecánica necesaria a las piezas. El aglutinante más utilizado es el polivinil butiral (PVB). La temperatura de transición vítrea de este polímero es de alrededor de 49°C, por lo que utilizado sólo produce piezas duras y quebradizas a temperatura ambiente. Es por esto que se agrega otro compuesto polimérico, el plastificante, que se entrelaza en las cadenas del aglutinante, expandiéndolo estructuralmente y disminuyendo su temperatura de transición vítrea. Además, este fenómeno hace que la distribución del aglutinante sea más uniforme en la suspensión.



En la actualidad ya se han desarrollado estudios para encontrar sistemas dispersante-aglutinante-plastificante con temperaturas de quemado menores a 500°C. Muchos de ellos se depolimerizan o evaporan cuando son calentados y los más utilizados en la industria e investigación de piezas cerámicas se encuentran establecidos en tablas. [10, 11, 28, 33]

## 2.2 Material y métodos

El proceso gelcasting modificado (PGCM), los reactivos correspondientes, así como las cantidades utilizadas en el presente trabajo forman parte de trabajos previos del grupo de investigación en el que participo actualmente y han sido reportadas en su oportunidad. [10, 12, 28, 33, 34] Cabe mencionar que en el presente trabajo no se realizó modificación alguna al PGCM. El término “modificado” utilizado en este proceso se refiere a que algunos autores agregaron un agente formador de poros con el objetivo de seguir obteniendo las ventajas del PGC pero con la ventaja adicional de utilizar menos cantidad de masa del material. [10, 12, 34]

En la tabla 2.1 se presentan los reactivos utilizados; su función en el PGCM, además de su peso molecular, la marca y la cantidad en gr o ml según sea el caso para obtener la fase mineral del material compuesto.

**Tabla 2.1** Reactivos utilizados en el proceso gelcasting modificado. Todos ellos con grado reactivo.

Reactivos	Cantidad	Función en el PGCM
Etanol (ETHOL) [CARAL]	30ml	Solvente
Polivinil butiral (PVB) [ACROS], PM 36 000	1.325 gr.	Aglutinante
Polietilen glicol (PEG) [FLUKA], PM 6 000	1.14 gr.	Plastificante
Ácido poli acrílico (APA) [FLUKA]	0.2 gr = 1ml	Dispersante
Hidroxiapatita (HAp) [ALDRICH]	15 gr.	Polvos de cerámica
Ácido oxálico (Ac. Ox.) (FLUKA)	0.6 gr.	Agente formador de poros



## **2.3 Preparación de muestras cerámicas**

### **2.3.1 Procedimiento**

- 1.- Se tomaron 30 ml de etanol y se vaciaron en un vaso de precipitados, después se le agregó 1.325 gr. de PVB y se agitó hasta disolver completamente y obtener una solución homogénea.
- 2.- Se vertió en un vaso de precipitados 1.14 gr. de PEG y 1ml de APA y se colocaron en una placa de calentamiento hasta que se obtuvo una mezcla fundida.
- 3.- Se mezclaron 15 gr de HAp con 0.6 gr. de ácido oxálico.
- 4.- Por último, las dos primeras soluciones obtenidas se vertieron a la mezcla de HAp y ácido oxálico para obtener la pasta cerámica.

#### Observaciones

La razón por la cual se preparó primero la solución de PVB es porque se tarda 15 minutos en disolver, en cambio, obtener la mezcla fundida de PEG y APA se lleva menos tiempo.

La mezcla resultante quedó con buena consistencia (como yeso), esto sugirió que los polímeros y el solvente le proporcionaron plasticidad a la cerámica (HAp).

La mezcla comenzó a fraguar después de unos minutos.

#### **2.3.1.1 Moldeado**

- 1.- Se consiguieron moldes de silicón con diferentes geometrías (figura 2.2).
- 2.- Los moldes utilizados se limpiaron.
- 3.- Con una espátula se tomó la mezcla (polímero-HAp) y se llenaron los moldes, evitando espacios vacíos, que deformaran la muestra. Esto se evitó golpeando ligeramente el molde sobre la mesa y comprimiendo la pasta con la espátula.
- 4.- Se dejaron las muestras en el molde a temperatura ambiente hasta que el etanol se evaporó y durante ese tiempo se llevó a cabo el fraguado y la formación de poros.
- 5.- Una vez fraguadas, se desmoldaron las muestras y se guardaron en un recipiente tapado para evitar la aparición de algún contaminante y la posible humedad del ambiente.



**Figura 2.2** Moldes de silicón con diferentes geometrías para la obtención de muestras cerámicas.

#### Observaciones durante el moldeado

Si en el molde quedan espacios vacíos, hacen inservible la muestra ya que lo que se pretende es obtener muestras de tamaños y formas uniformes para que se encuentren en las mismas condiciones en el momento de ser analizadas.

Las muestras obtenidas resultaron frágiles, tanto que con la simple presión con los dedos se desmoronaban. Es decir, se obtuvieron con pobres propiedades mecánicas.

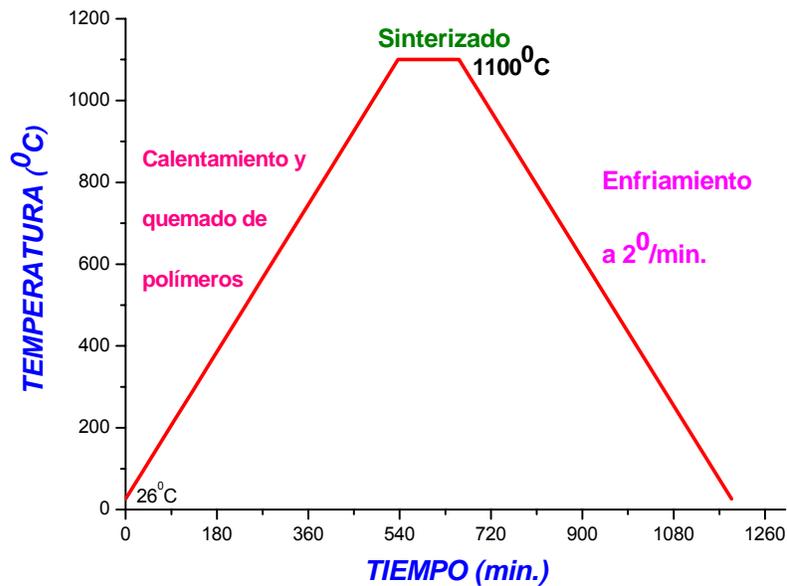
#### **2.3.1.2 Eliminación del polímero y sinterización**

- 1.- Se colocaron las muestras en crisoles de cerámica.
- 2.- Se introdujo el recipiente en una mufla (figura 2.3), la cual se programó para aumentar la temperatura a razón de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de manera que se dio el tiempo y la temperatura suficiente para eliminar todos los residuos de polímeros existentes en las muestras y a la vez se llevó a cabo el sinterizado de las partículas cerámicas de HAp.
- 3.- Se mantuvieron las muestras en la mufla 20 horas aproximadamente. El aumento de temperatura fue de  $2^{\circ}\text{C}$  por minuto. Utilizando 537 minutos (8.95 hrs.) para llegar a una temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$ , a esta temperatura permanecieron 120 minutos, para dar tiempo a que se llevara a cabo la sinterización y el resto del tiempo se dejaron enfriar hasta llegar a la temperatura ambiente (ver figura 2.4 ), lo cual ocurrió en 537 min. a razón de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .
- 4.- Una vez enfriadas las muestras se retiraron de la mufla y se guardaron en un recipiente tapado para evitar contaminación.



**Figura 2.3** Mufla utilizada para eliminar el polímero y llevar a cabo la sinterización.

Tratamiento térmico (TT) llevado a cabo para eliminar el polímero y para consolidar la muestra.



**Figura 2.4** Grafica de TT para eliminar el polímero y sintetizar las muestras durante el proceso gelcasting modificado. Comenzando a temperatura ambiente (26°C aprox.) calentando a razón de 2°C/min., la meseta muestra una permanencia a 1100°C por 120 min. y después el enfriamiento con la misma velocidad.

#### Observaciones

\* Las condiciones del tratamiento térmico (TT) se establecieron de trabajos previos. [10, 11, 34]



El tiempo que las muestras permanecieron en el tratamiento térmico fue de 1194 minutos (19.9 horas). Se llevó a cabo a esta temperatura (calentamiento y enfriamiento a 2°C /min) para que la estructura cristalina no variara y además porque es la velocidad de calentamiento reportada <sup>[33, 34]</sup> para muestras de este tipo, con las cuales se hicieron algunas comparaciones.

Se obtuvieron las muestras en condiciones óptimas para agregar la fase orgánica y analizarlas.

## **2.4 Preparación de la fase orgánica**

Comercialmente para la preparación de la gelatina se recomienda 1.4 gr. en 100 ml de agua a una temperatura de entre 80 y 100°C. En trabajos anteriores se utilizó tal concentración al igual que la de 2.5 gr. en la misma cantidad de agua <sup>[10]</sup>.

En este trabajo se utilizaron diferentes concentraciones de gelatina (incluyendo la de 2.5 gr de grenetina en 100 ml de agua) para analizar cómo influye la concentración de la fase orgánica en las propiedades mecánicas.

### **2.4.1 Procedimiento**

- 1.- Se obtuvo la masa de grenetina correspondiente, utilizando una balanza analítica.
- 2.- Se calentaron 100 ml de agua a 80°C en un vaso de precipitados
- 3.- Se le agregó la grenetina al agua caliente, se agitó hasta disolver completamente.
- 4.- Se le agregó a 8 muestras de hidroxiapatita la solución de grenetina por método de goteo hasta obtener una saturación.
- 5.- Por último las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente y se guardaron en un recipiente tapado para protegerlas de la contaminación.
- 6.- Se repitieron los 5 pasos anteriores variando solo la cantidad de grenetina agregada (de 2.5, 5, 10... gr).



### Observaciones

Se sumergieron las piezas de hidroxiapatita porosa en la solución acuosa de gelatina pero estas se desmoronaron parcialmente y produjeron un ligero burbujeo. Esto sucedió por que las piezas provenían de polvos finos de HAp y tenían pobre consistencia debido a que con el tratamiento térmico no se logró un crecimiento de grano tal que le diera mayor resistencia en la presencia de agua en abundancia, así que al ponerlas en contacto con la solución de gelatina el polvo se dispersó, y al entrar la humedad en los poros provoco que el aire atrapado en ellos saliera y produjera las burbujas.

De esto se concluyó que ese no era un buen método, por lo cual se utilizó el método de goteo y que mostró una mejor eficiencia. Pues la solución penetró dentro de la muestra hasta que esta se saturó.

Al aumentar la cantidad de gnetina disminuyó la disolución en el agua, además por la apariencia física de la solución se observó que la viscosidad aumentó y por lo tanto se dificultaba la penetración de la fase orgánica en las muestras cerámicas.



## **CAPÍTULO III**

### **3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

#### **3.1 Difracción de Rayos X (DRX) <sup>[18, 32]</sup>**

Mediante la técnica de difracción de rayos X es posible estudiar la estructura cristalina de los materiales, es decir, la manera en que los átomos y las moléculas se ordenan para dar lugar a las diferentes fases o estructuras cristalinas. Dicho orden determina muchas de las propiedades que presentan las diferentes clases de materiales. Por ejemplo, el acomodo cristalino en los átomos que forman a los metales determina en buena medida sus propiedades mecánicas como la maleabilidad, con lo que es posible fabricar alambres, placas, etc. En los cristales como el cuarzo o el diamante el orden de acomodo de sus átomos origina que estos materiales sean muy duros. Así, existen muy diferentes clases y tipos de orden o acomodo de átomos y moléculas, por lo que la técnica de difracción es una herramienta muy poderosa en la caracterización de todo tipo de materiales.

En ésta técnica básicamente se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra y con un detector se estudia cómo se dispersa dicho haz como consecuencia del acomodo cristalino de los átomos.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un conjunto de átomos ordenados, éstos los dispersan como sigue:

Cuando el haz incide sobre la muestra, los electrones de los átomos comienzan a oscilar, es decir, continuamente se aceleran y desaceleran durante su movimiento y por lo tanto emiten una onda electromagnética. En un primer caso, la dispersión de los haces de rayos X es elástica; es decir, que no hay una pérdida de energía durante la interacción. El haz dispersado tiene la misma longitud de onda ( $\lambda$ ) y frecuencia ( $\nu$ ) que el haz incidente y por lo tanto se dice que es coherente con éste ya que hay una relación definida entre la fase del haz dispersado y la del haz incidente. (El cambio de fase sobre la dispersión de un electrón es  $\lambda/2$ ).



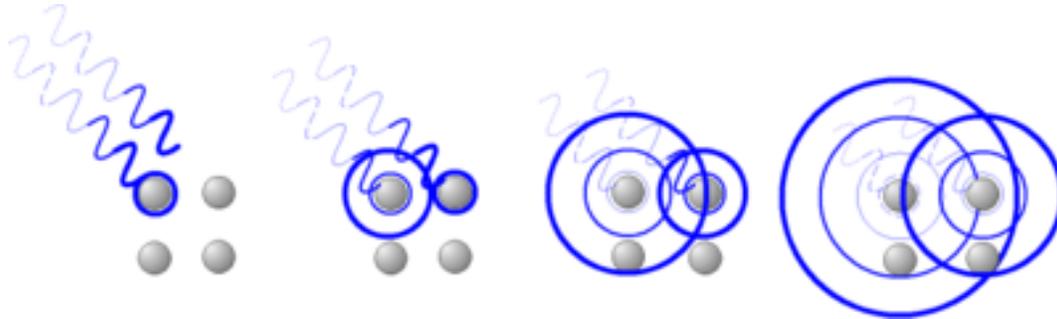
Ya que es la misma para todos los electrones en un cristal, entonces se cancela en cualquier consideración de diferencia de fases entre rayos dispersados por diferentes átomos.

Pero hay otra manera diferente en la cual los electrones dispersan los rayos X y se manifiesta en el efecto Compton.<sup>[32]</sup> Este efecto ocurre siempre que los rayos X encuentren electrones ligeramente unidos o libres y se explica considerando el haz incidente no como una onda en movimiento, sino como un haz de fotones, cada uno de energía  $h\nu$ . Cuando un fotón choca con uno de estos electrones ligeramente unido, la colisión se considera como la de dos bolas de billar. Por el golpe el electrón se mueve y el fotón se desvía de su dirección incidente hacia un ángulo de  $2\theta$ .

Debido a que parte de la energía del fotón incidente se usa para proveer energía cinética al electrón, la energía  $h\nu_2$  del fotón después del impacto es menor que su energía  $h\nu_1$  antes del impacto. La longitud de onda  $\lambda_2$  de la radiación dispersada es ligeramente mayor que la  $\lambda_1$  del haz incidente.

La radiación que se dispersa de esta manera, se conoce como radiación modificada de Compton, y, además por el hecho de que su longitud de onda aumenta, tiene la característica de que la fase no tiene una relación fija con la del haz incidente. Esta no puede tomar parte en la difracción porque su fase se relaciona solamente al azar con la del haz incidente.

En el primer caso, cuando la dispersión de los haces de rayos X es elástica, donde las ondas incidentes no cambian su longitud de onda ni su frecuencia al ser dispersadas, de manera que la dispersión también será ordenada (figura 3.1) es cuando ocurrirá el fenómeno de difracción.

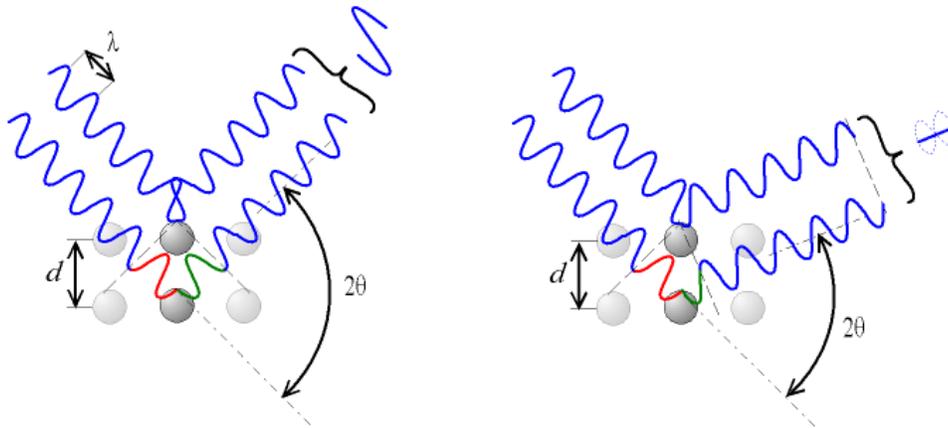


**Figura 3.1** Ondas de rayos X dispersadas de manera ordenada por una estructura cristalina.

Esto provoca que en algunos puntos del espacio los frentes de onda dispersados interfieran entre sí constructivamente, de acuerdo con lo que se conoce como la Ley de Bragg (ec. 3.1) esquematizada en la figura 3.2:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Donde  $d$  representa la distancia entre planos cristalinos,  $\theta$  es el ángulo de difracción con respecto a la familia de planos y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X, que por lo general corresponden a la radiación  $K_\alpha$  del cobre ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).



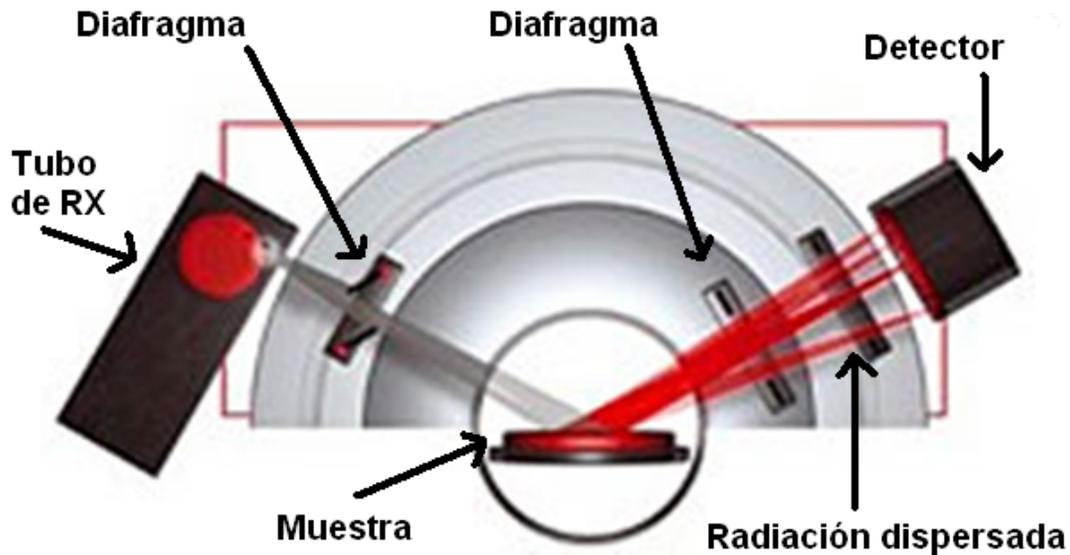
**Figura 3.2** Esquemización de la Ley de Bragg.

Así pues, la técnica de difracción de rayos X consiste en ubicar aquellos puntos en el espacio donde se cumple la Ley de Bragg.

La geometría de un difractómetro que utiliza el método de polvos puede observarse en la figura 3.3. Del lado izquierdo se aprecia el tubo generador de rayos X, en el centro la muestra y a la derecha el detector.



Para ubicar los puntos del espacio donde se cumple la Ley de Bragg se hace girar el plano de la muestra así como al detector, de tal manera que recorran un ángulo  $\theta$  y  $2\theta$  respectivamente.



**Figura 3.3** Esquematación de la óptica geométrica de un difractómetro para polvos.

Como resultado se obtiene un gráfico de la intensidad registrada por el detector en función del ángulo  $2\theta$  donde se ubican los picos que corresponden a las reflexiones de los planos cristalinos que cumplen con la Ley de Bragg.

El gráfico que contiene todas las reflexiones (picos) mencionadas es llamado difractograma. La posición relativa de todos los picos es característica de una estructura cristalina en particular (como una “huella digital” que identifica a dicha estructura). De esta manera es posible identificar las diferentes fases cristalinas que conforman una muestra, es decir, se pueden determinar las distancias entre planos cristalinos, los parámetros de red, el grupo espacial (que contiene la información de toda la simetría del cristal), etc., comparando los resultados obtenidos del análisis en el difractómetro con los de una base de datos ayudándose de un programa de cómputo. Un ejemplo de la información que se puede obtener de la base de datos es la que se presenta en la tabla 3.1.



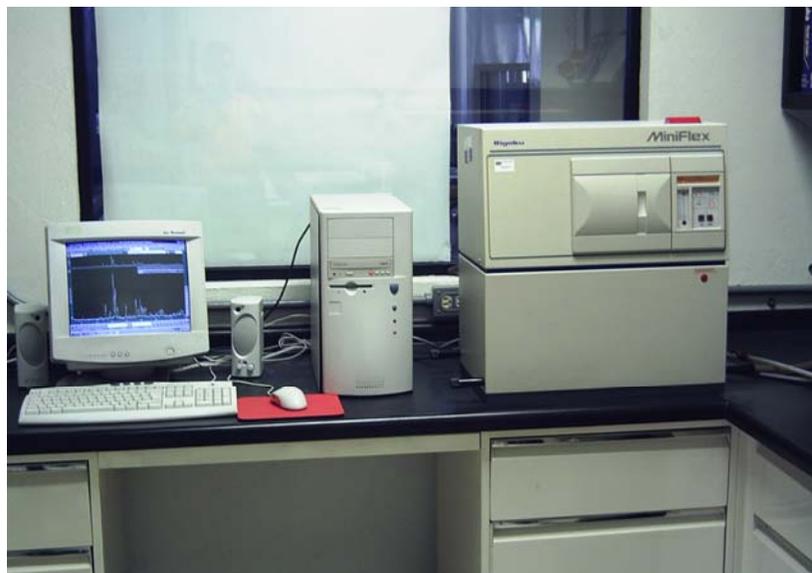
**Tabla 3.1** Ejemplo de la información que se puede obtener de una base de datos relacionados con los resultados que se obtienen de una muestra analizada en DRX.

PDF#09-0432  
Hydroxylapatite  
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$   
Radiation=CuK $\alpha$ 1 Lambda=1.5406

Hexagonal, P63/m(176)  
Cell=9.418x9.418x6.884 <90x90x120>  
Density(c)=3.155

d	l	h	k	l	2 $\theta$
8.170	12.0	1	0	0	10.820
5.260	6.0	1	0	1	16.841
4.720	4.0	1	1	0	18.785
4.070	10.0	2	0	0	21.819
3.880	10.0	1	1	1	22.902
3.510	2.0	2	0	1	25.354
3.440	40.0	0	0	2	25.879
3.170	12.0	1	0	2	28.126
3.080	18.0	2	1	0	28.966
2.814	100.0	2	1	1	31.773
2.778	60.0	1	1	2	32.196

En este trabajo, se utiliza esta técnica con la finalidad de analizar posibles cambios en la estructura cristalina antes o después del proceso gelcasting modificado (PGCM), así como en el material compuesto final. Para tal efecto, se utilizó un difractómetro de rayos X marca Rigaku, modelo MiniFlex (figura 3.4), con un blanco de cobre, por lo que la longitud de onda correspondiente tiene un valor de 1.5406 Å.



**Figura 3.4** Difractómetro de Rayos X para método de polvos, marca Rigaku modelo Miniflex, con un tubo de cobre que produce una radiación  $k_{\alpha}$  cuya longitud de onda es de 1.5406Å.



### 3.1.1 Preparación de muestras para el Difractómetro de Rayos X.

1.- Se muele perfectamente la muestra con un mortero de ágata (figura 3.5) hasta tener un tamaño homogéneo de partícula.



**Figura 3.5** Mortero de ágata, utilizado para moler la muestra.

2.- La muestra se coloca en el porta-muestras como se observa en la figura 3.6.



**Figura 3.6** Porta-muestra con el polvo de la muestra biocerámica

3.- Se coloca el porta-muestras en el Difractómetro como se ve en la figura 3.7 y se corre la muestra.



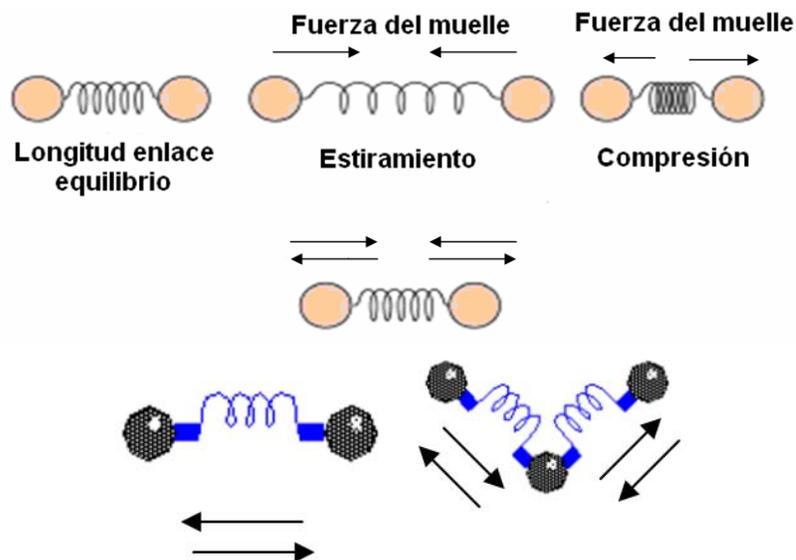
**Figura 3.7** Porta-muestra colocado en el Difractómetro de Rayos X.



### 3.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) <sup>[19]</sup>

La técnica consiste en irradiar una muestra con una fuente infrarroja (con números de onda entre  $400$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ ); en el lado opuesto de la fuente de radiación se encuentra un dispositivo sensando la intensidad de la radiación. En el momento en que la energía de la radiación infrarroja (determinada por el número de onda correspondiente) coincide con la de alguno de los modos normales de vibración o doblamiento de los constituyentes moleculares de la muestra, las moléculas absorben energía de la radiación infrarroja y la usan para aumentar su frecuencia de vibración y entonces el sensor detecta una disminución en la intensidad de la señal en la posición del número de onda correspondiente.

La figura 3.8, muestra algunos de los diferentes tipos de vibraciones que pueden ocurrir de acuerdo con el tipo de enlace, la forma de la molécula y de la frecuencia de la radiación.

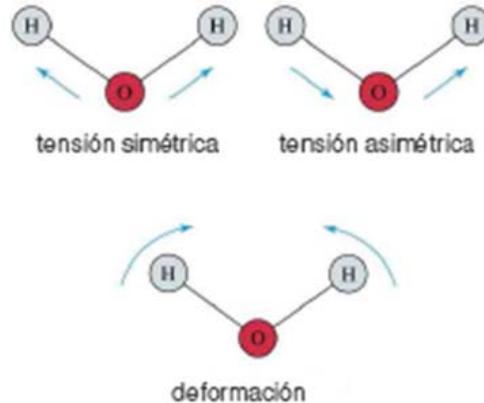


**Figura 3.8.** Ejemplos de algunos tipos de vibración que pueden presentar las diferentes moléculas.

Es importante hacer notar que para una molécula en particular, la frecuencia correspondiente a cada uno de los modos normales de vibración es única y característica de cada enlace. Por ejemplo, la molécula del agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) puede presentar tres tipos de vibración, tal como se muestra en la figura 3.9.



Cada una de estas vibraciones ocurrirán en frecuencias bien determinadas, por lo que es posible hacer una identificación de su presencia en una muestra analizada.



**Figura 3.9** Tipos de vibraciones que presentan las moléculas de agua

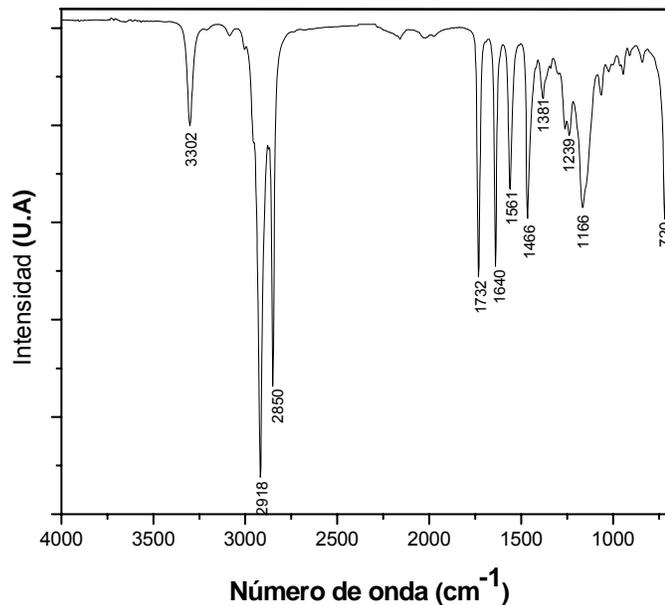
La intensidad incidente proporcionada por el equipo y que es dirigida a la muestra se representa por  $I_0$  y la intensidad que ha pasado a través de la muestra correspondiente a la interacción es la intensidad  $I$  la cual llega al detector. La transmitancia ( $T$ ) es un parámetro que define la relación entre las intensidades antes y después de interactuar con la muestra como  $T=I/I_0$  y además existe otro parámetro, la absorbancia ( $A$ ) que varía linealmente con la longitud de la celda ( $l$ ) y la concentración de la muestra ( $c$ ) de acuerdo con la Ley de Beer, donde  $\epsilon$  es la absorptividad molar de sustancias químicas específicas. La Ley de Beer (ec. 3.2) hace posibles los análisis cuantitativos en FTIR, lo cual no se llevó a cabo en el presente trabajo.

$$A=c\epsilon l=-\log T \quad (3.2)$$

Los cambios en transmitancia se miden con el detector; entonces, se obtiene una gráfica de  $T$  o % de  $T$  vs número de onda. Esta gráfica se llama "espectro" y cuando toma lugar una interacción en un número de onda específico y genera un cambio vibracional en la molécula, se mide una reducción en  $T$  (o aumento en  $A$ ). Este cambio en absorbancia o transmitancia produce un pico en el espectro.



El resultado es un gráfico de intensidad contra números de onda como el que se muestra en la figura 3.10, donde los picos (o bandas) que aparecen están asociados a los grupos funcionales presentes en la muestra que se analiza. De esta manera es posible establecer los tipos de enlaces presentes en una muestra y por ende el ambiente químico en la misma, esto apoyándose en espectros patrones ya existentes en la bibliografía.



**Figura 3.10** Ejemplo de un espectro resultado de un análisis de Infra Rojo.

Lo amplio de los picos está determinado por las interacciones químicas del segmento de molécula o grupo funcional que está vibrando, cuando hay varias interacciones químicas el pico es amplio. Si hay pocas interacciones químicas, el pico resultante será agudo. La intensidad del pico está directamente relacionada con la concentración, a mayor concentración más intenso es el pico.

En el presente trabajo, la técnica de FTIR se utilizó para verificar si se mantiene la naturaleza química del material o evaluar posibles cambios debidos al procesamiento o a la introducción de la fase orgánica. Para ello se utilizó un Espectrómetro de Infra Rojo marca Bruker modelo Vector 33 (figura 3.11).



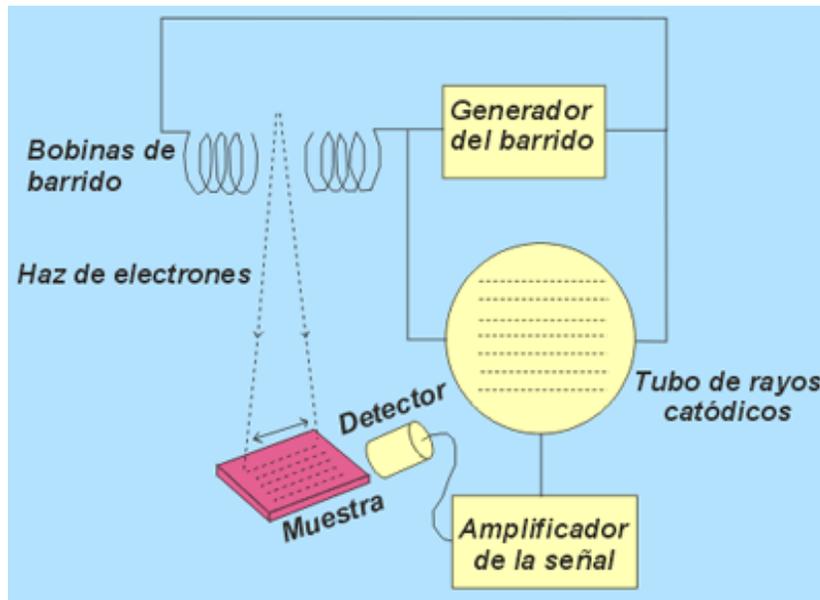
**Figura 3.11** Espectrómetro de infrarrojo marca Bruker modelo Vector 33.

### **3.2.1 Preparación de muestras**

- 1.- Se muelen perfectamente la muestra y polvo de KBr por separado.
- 2.- Se mezcla la muestra con el polvo KBr, en una proporción de 1:3 aproximadamente (la mezcla debe estar perfectamente homogénea).
- 3.- Se coloca la mezcla en el portamuestra llenándolo y distribuyéndolo uniformemente.
- 4.- Se coloca el porta-muestras en el Espectrómetro de Radiación Infra Roja.
- 5.- Se procede de acuerdo con el manual del equipo.

### 3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).<sup>[20, 35]</sup>

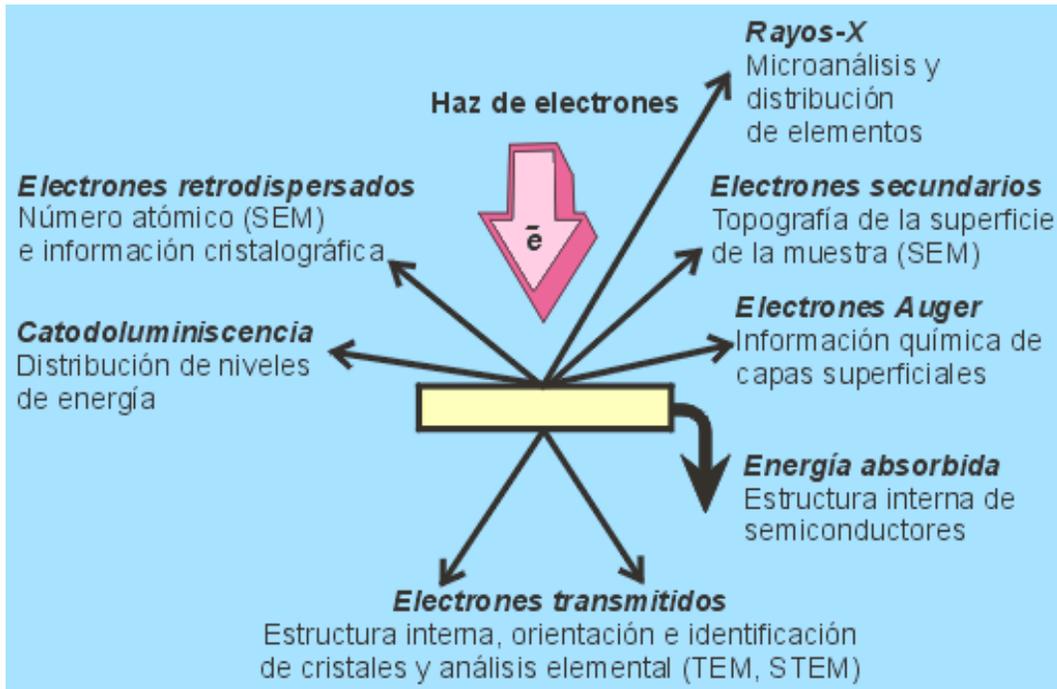
La técnica consiste en hacer incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de electronvoltios (eV) hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realice un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas como se esquematiza en la figura 3.12.



**Figura 3.12** Esquema del funcionamiento interno del Microscopio Electrónico de Barrido.<sup>[20]</sup>

La interacción de los electrones incidentes con la muestra produce una serie de radiaciones secundarias: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, radiación X, electrones auger, catodoluminiscencia y energía absorbida (por la muestra). La utilización de una u otra nos permite obtener distintas informaciones sobre la muestra como se ve en la figura 3.13.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra (ver figura 3.13) hay dos realmente fundamentales en un microscopio electrónico de barrido (MEB): los electrones secundarios y los electrones retrodispersados, en este caso se trabajó con el primer tipo.



**Figura 3.13** Esquema de la información que se puede obtener según la radiación que emite la muestra en el MEB. <sup>[20]</sup>

Los *electrones secundarios* son los que emergen de la superficie de la muestra es decir que son arrancados a la propia muestra por la acción del haz incidente con una energía inferior a 50 eV, son electrones de baja energía, se producen en un volumen relativamente pequeño del espécimen, muy cercano al lugar donde incide el haz electrónico en ese instante.

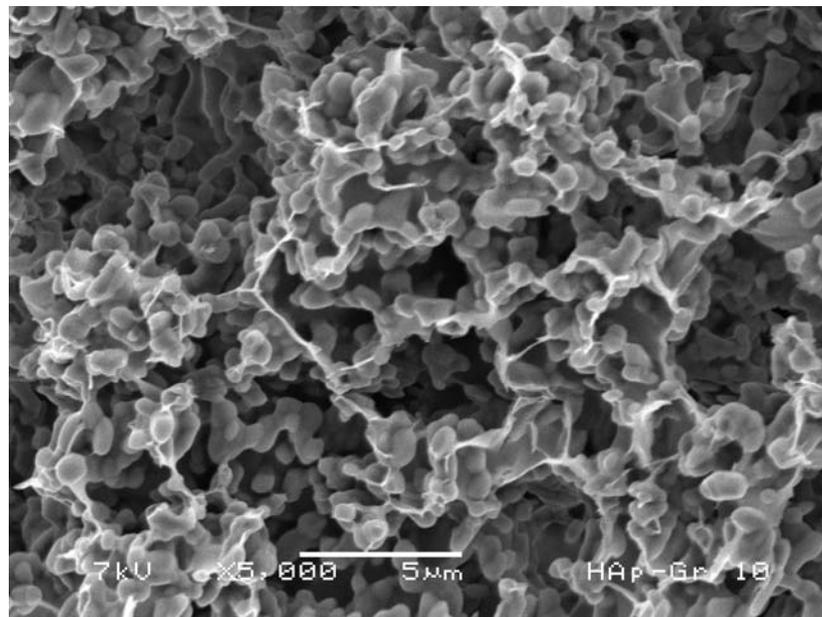
Las interacciones de los electrones del haz con los electrones de los átomos de la muestra causan que alguno de estos últimos sean expulsados fuera del átomo en cualquier dirección. La energía de estos electrones será igual a la energía de los electrones del haz menos la energía necesaria para la ionización, por lo cual los electrones secundarios tendrán siempre menor energía que los del haz. Los electrones expulsados hacia la cara superior de la muestra que lleguen a la superficie con suficiente energía para cruzarla, podrán ser detectados.



El detector consiste en una pieza de metal cargada positivamente, para atraer a los electrones de baja energía. Los electrones colectados por esa pieza metálica son atraídos por un transductor de energía eléctrica luminosa que es aún más positivo. En efecto, este elemento desprende un fotón por cada electrón que lo golpea. Estos fotones inciden en un fotomultiplicador. La señal eléctrica del fotomultiplicador es amplificada y utilizada para graduar la intensidad de la iluminación del monitor, de manera que si el detector recibe muchos electrones, el transductor emitirá muchos fotones, el fotomultiplicador originará muchos electrones y en donde esté en ese momento el barrido del monitor aparecerá un punto claro. En las condiciones contrarias, cuando el detector colecte pocos electrones emitidos por la muestra, ese punto del barrido del monitor será oscuro.

Ahora bien, los electrones secundarios emitidos por el objeto, prácticamente no tienen información de la composición de la muestra y la cantidad que llega al detector depende sobre todo de la morfología de la superficie del objeto y del ángulo entre esa superficie y el haz.

Con esta señal obtenemos en un monitor una imagen de la morfología superficial de la muestra como la que se observa en la figura 3.14:



**Figura 3.14** Ejemplo de una imagen obtenida por electrones secundarios en MEB, pertenece a hidroxiapatita con gelatina. <sup>[20]</sup>

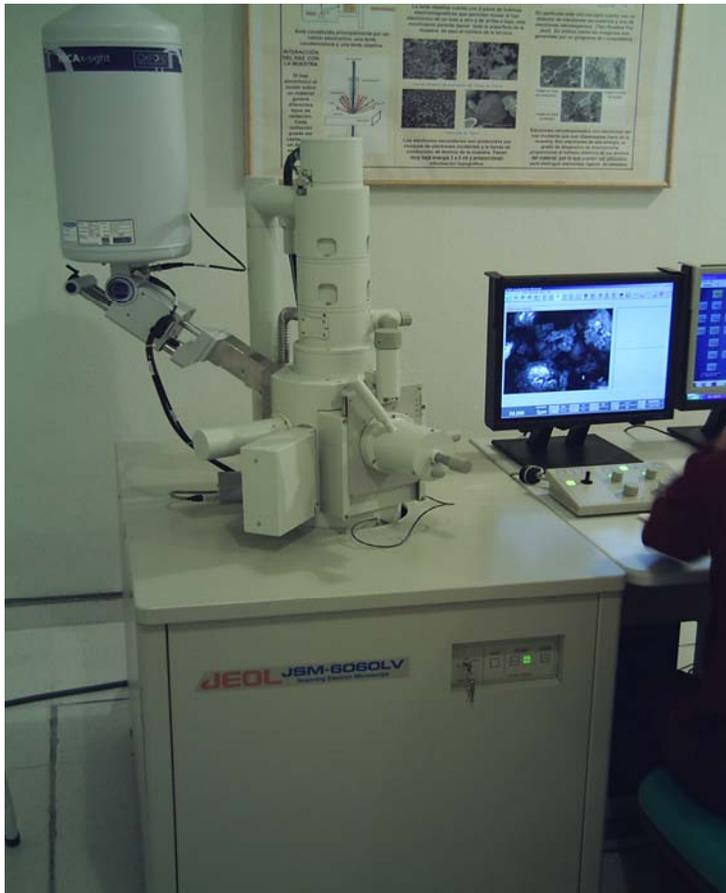


La presencia de cargas eléctricas locales en la superficie de la muestra pueden afectar la cantidad de electrones secundarios emitidos, de manera que puede producir deformaciones de la imagen. Estas cargas también interfieren con los electrones del haz por repulsiones debidas a las concentraciones de cargas negativas en el espécimen. Debido a esto, los lugares de la muestra cargados aparecen brillantes y sin estructura.

Las cargas locales se forman rápidamente en muestras no conductoras, cuando son bombardeadas por el haz electrónico del microscopio. El mejor método de evitar la formación de cargas locales es cubrir las muestras con una delgada capa de material conductor que se adapte a las irregularidades de la superficie a estudiar. De esta manera, los electrones del haz que inciden sobre el espécimen serán conducidos por dicha capa hasta el portaobjeto metálico y por el se disiparán en las demás partes metálicas del microscopio hacia tierra.

El aumento de las imágenes producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si el haz barre un área de  $1 \text{ mm}^2$  de la muestra y la imagen en la pantalla es de  $100 \text{ mm}^2$ , ésta ha sido ampliada 100 veces. Estos microscopios tienen un rango de aumentos que varía desde 10X hasta 200 000X.

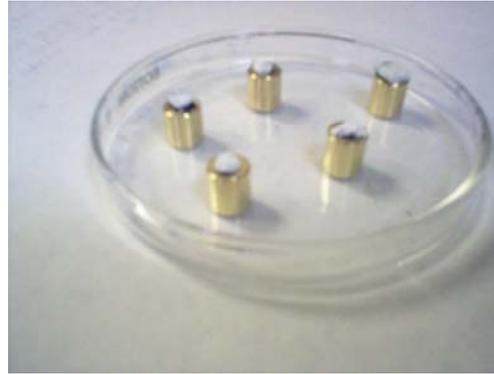
En el presente trabajo se utiliza la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido para estudiar la morfología del material compuesto y observar la integración de las fases presentes. Para ello, se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol modelo JSM-6060LV (figura 3.15).



**Figura 3.15** Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol modelo JSM-6060LV.

### **3.3.1 Preparación de muestras para analizar en el Microscopio Electrónico de Barrido.**

- 1.- Se frota el porta-muestras en una franela con una pasta especial (pulidora), hasta que quede completamente limpio.
- 2.- El porta-muestras se coloca en un vaso de precipitado que contiene acetona para remover todo tipo de residuos después de que se verifica que esté completamente limpio, se saca.
- 3.- Se coloca la muestra en el porta-muestras (figura 3.16) sujetándolo con una cinta conductora o con un pegamento especial (ya que la muestra no es conductora).



**Figura 3.16** Muestra colocada en el porta-muestras cilíndrico, adherida con un pegamento conductor.

4.- Como la muestra no es conductora, ésta se recubre con una película de oro en una evaporadora modelo EMS 550 Sputter Coater como la que se muestra en la figura 3.17.



**Figura 3.17** Evaporadora marca EMS 550 sputter coater. Utiliza oro para recubrir las muestras.

5.- Se coloca el porta-muestras que contiene ya la muestra en el porta-portamuestras para ponerlo dentro del Microscopio Electrónico de Barrido.



### **3.4 Propiedades mecánicas** <sup>[21]</sup>

Los materiales cuando prestan servicio, están sometidos a fuerzas o cargas, en tales situaciones es necesario conocer las características del material y diseñar la pieza de tal manera que cualquier deformación resultante no sea excesiva y no se produzca la ruptura. El comportamiento mecánico de un material refleja la relación entre la fuerza aplicada y la respuesta del material (o sea, su deformación).

Las propiedades mecánicas de los materiales se determinan realizando ensayos cuidadosos de laboratorio que reproducen las condiciones de servicio hasta donde sea posible. Los factores que deben considerarse son la naturaleza de la carga aplicada, su duración, así como las condiciones del medio. La carga puede ser una tracción, una compresión o una cizalladura y su magnitud puede ser constante con el tiempo o bien fluctuar continuamente. El tiempo de aplicación puede ser de sólo una fracción de segundo o durar hasta un periodo de varios años. La temperatura de servicio puede ser un factor importante.

#### **3.4.1 Esfuerzos y deformaciones**

Si una carga es estática o bien cambia en una forma relativamente lenta con el tiempo y se aplica uniformemente sobre una sección o superficie de una pieza, el comportamiento mecánico se puede estimar mediante un simple ensayo esfuerzo-deformación.

Los ensayos de compresión-deformación se realizan con fuerzas que operan en servicio de compresión y la probeta se contrae a lo largo de la dirección de la fuerza. Normalmente una probeta se deforma hasta la ruptura, con una carga de compresión que aumenta gradualmente y que se aplica de forma uniaxial a lo largo del eje de la probeta. Generalmente la sección de la probeta es circular, pero también se utilizan probetas de sección rectangular, dicha probeta se monta con sus extremos en las mordazas de la máquina de ensayos. El ensayo dura varios minutos y es destructivo o sea, la probeta del ensayo se deforma permanente y a menudo hasta más allá del punto de ruptura.



El resultado del ensayo de compresión se registra en una computadora como carga en función de la deformación. Estas características de carga-deformación dependen del tamaño de la probeta. Por ejemplo, se requerirá el doble de carga para producir la misma deformación si el área de la sección de la probeta se duplica.

La ecuación 3.3 se utiliza para calcular el esfuerzo de compresión:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3.3)$$

Donde  $F$  es la carga instantánea aplicada perpendicularmente a la sección de la probeta, en unidades de newtons (N) o libras (lb), y  $A_0$  es el área de la sección original antes de aplicar la carga ( $m^2$  o  $pulg^2$ ). Las unidades de compresión, son libras fuerza por pulgada cuadrada o bien megapascales MPa  $1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ N/m}^2$ .

La ecuación 3.4 se utiliza para calcular la deformación:

$$\varepsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.4)$$

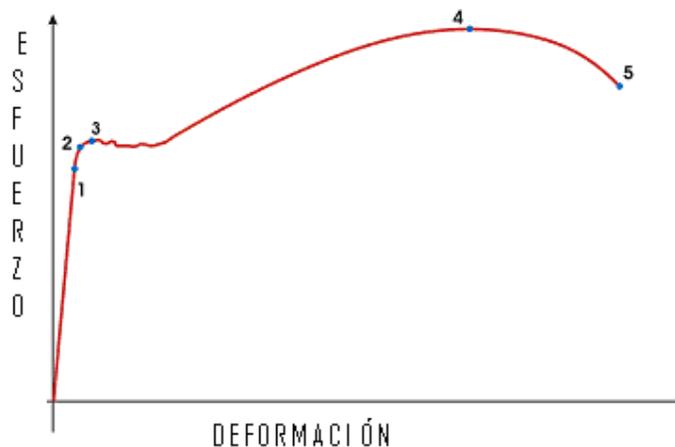
Donde  $l_0$  es la longitud original antes de aplicar la carga, y  $l_i$ , es la longitud instantánea. Algunas veces la cantidad  $l_i - l_0$  se indica simplemente mediante  $\Delta l$ , y es el cambio de la longitud en un instante determinado con respecto a la longitud inicial, producida por deformación.

La deformación no tiene unidades aunque a menudo se utiliza pulgadas por pulgada o bien metros por metro; el valor de la deformación obviamente es independiente del sistema de unidades. A veces, la deformación se expresa como porcentaje, esto es, el valor de la deformación multiplicado por 100.



Por convención, una fuerza de compresión se considera negativa y, por tanto, produce un esfuerzo negativo. Además, puesto que  $l_0$  es mayor que  $l_i$ , las deformaciones de compresión calculadas a partir de la ecuación 3.4 son también necesariamente negativas. Los ensayos de compresión se utilizan cuando se desea conocer el comportamiento del material bajo deformaciones permanentes grandes (o sea plásticas), tal como ocurren en los procesos de conformación, o bien cuando tiene comportamiento frágil a tracción.

Como resultado de las pruebas de compresión se obtiene un gráfico del esfuerzo ( $\sigma$ ) y la deformación ( $\epsilon$ ) para obtener la curva esfuerzo-deformación como la que se simula en la figura 3.18.



**Figura 3.18** Simulación de una gráfica de esfuerzo-deformación que se obtiene de ensayos a compresión. Muestra los puntos característicos de gráficas de este tipo.

De manera general una vez aplicada al espécimen la fuerza  $P$ , lo primero que se obtiene es la línea recta del origen hasta 1 que se observa en la figura 3.18. El final de esta región lineal 1 se conoce como límite de proporcionalidad. Algunos materiales exhiben después del límite elástico (2) un ligero decremento del esfuerzo, luego, el esfuerzo vuelve a aumentar, como se muestra hasta la región 4.

Los mecanismos de deformación (a escala molecular) de un material ante la aplicación de una carga en las regiones elástica y plástica son los siguientes:



El mecanismo de la deformación elástica es el alargamiento o reducción (tensión o compresión) de los parámetros de red, para el caso de materiales cristalinos y el ensanchamiento o reducción del ángulo entre dos uniones para el caso de compuestos orgánicos amorfos (por ejemplo macromoléculas). La deformación del material en esta región puede ser pequeña o grande dependiendo del módulo de Young elástico del material, así que a escala atómica se está tratando solamente con la fuerza de separación de los átomos, es decir con la distancia de separación que los mantiene en equilibrio (de 0 hasta 1 en la gráfica 3.18).<sup>[36]</sup>

El mecanismo principal de la deformación plástica es el deslizamiento entre planos, para el caso de cristales. En los materiales formados por macromoléculas, éstas tienden a enrollarse sobre sí mismas para reducir su energía, al aplicarse una carga externa en un material de este tipo, las macromoléculas tenderán a perder esa estructura y comenzarán a hacerse más extendidas o lineales, los enlaces secundarios que existían originalmente en la molécula se rompen y se originan nuevos enlaces.

La deformación plástica en los materiales cristalinos será continua mientras exista deslizamiento entre planos, los cuales pueden dar origen a dislocaciones (del punto 2 hasta el 4 en la gráfica 3.18) y éstas pueden comenzar a tener movimiento dentro de la estructura cristalina mientras se le aplica una fuerza externa al material. La deformación plástica sigue aumentando con el aumento del esfuerzo, pero hay un punto máximo, la razón básica es que ya hay muchas dislocaciones y cada vez es más complicado su movimiento dentro del cristal y por esta razón el material comienza a endurecerse (punto 4 en la gráfica 3.19), a partir de este punto máximo se requiere de menor esfuerzo para continuar deformando al material debido a la aparición de microfrazuras hasta llegar al punto en que las microfrazuras crecen y se suman hasta producir una microfrazura y se produce la falla total o ruptura del material ensayado (punto 5 en la gráfica 3.18).<sup>[36]</sup>



Puntos característicos de la gráfica

1. *Límite de proporcionalidad*: es en el primer tramo del ensayo donde existe una relación lineal entre la fuerza aplicada y la deformación producida. Este coeficiente de proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación se denomina *modulo de elasticidad o de Young* y es característico del material.

2. *Límite elástico*: hasta este punto, las deformaciones se reparten a lo largo de la probeta y son de pequeña magnitud y si se retirara la carga aplicada la probeta recuperaría su forma inicial. A partir del punto 2, el material entra en la zona de deformación plástica, de forma que si se retira la carga aplicada en dicha zona la probeta recupera sólo parcialmente su forma quedando deformada permanentemente.

3. *Límite de fluencia o cedencia*. A partir de este punto se produce una deformación brusca de la probeta sin incremento de la carga aplicada. No todos los materiales presentan este fenómeno en cuyo caso la transición entre la deformación elástica y plástica del material no se aprecia de forma clara.

4. *Punto de esfuerzo máximo*. Es el máximo de la gráfica de esfuerzo-deformación, es decir, la máxima fuerza que es capaz de soportar el material.

5. *Punto de ruptura*: las deformaciones continuarán acumulándose hasta que la probeta se rompa.

En el presente trabajo se llevan a cabo este tipo de ensayos para evaluar el comportamiento del material ante la presencia de una carga externa de compresión, para determinar el esfuerzo máximo a la compresión del material compuesto y compararlo con los materiales constituyentes por separado y algún material de referencia (tabla 1.3). También se espera obtener información sobre el comportamiento mecánico de las muestras durante la deformación.

Para estos ensayos se utilizó una Máquina Universal de Pruebas Mecánicas de Tensión y Compresión, marca Adamel Lhomargy modelo DY.22 como la que se muestra en la figura 3.19.



**Figura 3.19** Máquina universal de pruebas mecánicas de tensión y compresión, marca Adamel Lhomargy modelo DY.22

### 3.4.3 Preparación de muestras para ensayos a modo de compresión.

- 1.- Las muestras se ajustan a un tamaño igual, de acuerdo a la norma ASTM C773-88 y a la publicación [22].
  - 2.- Se desbastan suavemente para obtener las caras paralelas, que ayudarán a que la fuerza aplicada se distribuya correctamente.
  - 3.- Se miden las muestras con un vernier antes de colocarlas en los platos de la máquina ya que la fuerza es proporcional al área y ésta debe ser determinada.
  - 4.- Se colocan las muestras en el plato y se aplica la fuerza de compresión. En este trabajo, las condiciones de operación se fijaron de acuerdo con la norma ASTM C773-88 y con algunas publicaciones [22, 33, 34] (velocidad de deformación de 1 mm/min).
  - 6.- Se detiene el equipo cuando éste indica que la muestra cedió y ocurrió la fractura.
- NOTA: Se registran en la computadora los datos que arroja el equipo de pruebas mecánicas (fuerza y longitud instantánea de la probeta) y al final se analizan los resultados.

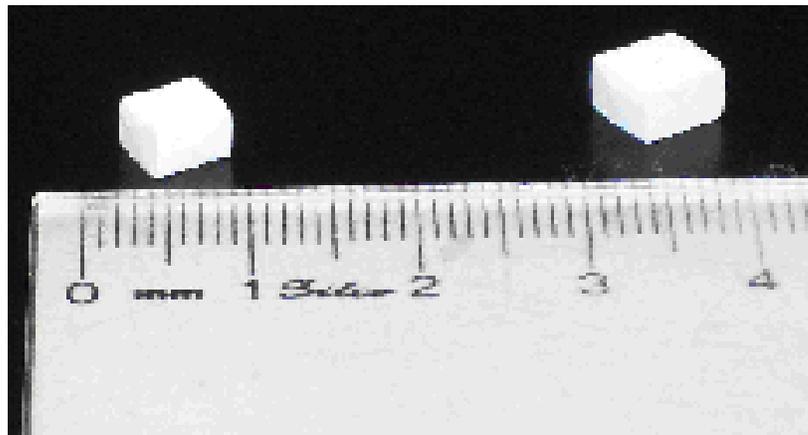


## CAPÍTULO IV

### **4 RESULTADOS Y DISCUSIONES**

#### **4.1 Muestras obtenidas**

La forma final de los objetos de material compuesto orgánico-inorgánico, obtenidos después del proceso gelcasting modificado, se muestran en la figura 4.1. Como se observa en ésta, las dimensiones son de aproximadamente 5 mm por lado, de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM C773-88 (2006) para materiales cerámicos. Además, se obtuvieron con estas medidas para comparar los resultados obtenidos en las pruebas a modo de compresión con los que están reportados en la literatura para muestras de hueso natural <sup>[22]</sup> ensayados también en compresión y en las mismas condiciones de deformación de 1mm/min (tabla 1.3). Se apreció a simple vista que no se presentan fracturas macroscópicas en las muestras, indicando que el proceso de secado fue exitoso.



**Figura 4.1** Muestras de material compuesto orgánico-inorgánico a base de hidroxiapatita (con dimensiones de 5mm x lado), obtenidas mediante el proceso gelcasting modificado y la incorporación de la fase orgánica.

Se obtuvieron 48 muestras con las diferentes concentraciones de fase orgánica (tabla 4.1) y 8 muestras sin esta fase orgánica como referencia o control.

La concentración se obtuvo como porcentaje en peso de la grenetina en agua (%s) como sigue:



$$\% S = \frac{W_s}{\sum W_{s+d}}$$

Donde  $W_s$  es el peso del soluto (gretina) y  $W_{s+d}$  es la suma de los pesos de los componentes en la solución (gretina + agua).

**Tabla 4.1** Concentración de la gretina en la solución de gelatina para agregar a la fase inorgánica y cantidad de muestras obtenidas de cada concentración.

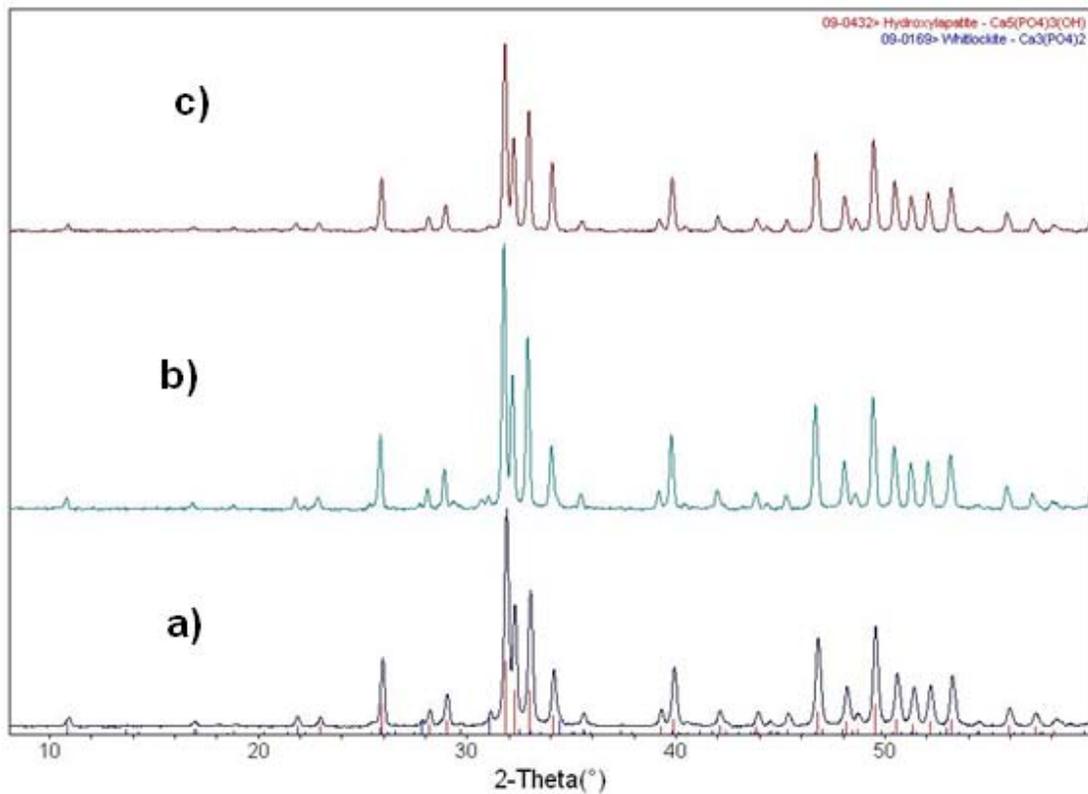
Concentración (% en peso de gretina)	número de muestras
2.44	8
4.76	8
9.09	8
11.11	8
13.04	8
16.67	8

#### **4.2 Resultados de Difracción de Rayos X. (DRX)**

La figura 4.2 muestra los correspondientes patrones de difracción de las muestras antes (a) y después del proceso gelcasting modificado (b), así como del material compuesto orgánico-inorgánico final (c).

Se aprecia que las reflexiones características de la estructura cristalina que corresponde principalmente a HAp, JCPDS No. 09-0432, permanecen en los 3 difractogramas no obstante el tratamiento térmico y la fase orgánica agregada. También se indica la presencia, en mucha menor cantidad y en todas las muestras, de una fase adicional que se identifica como fosfato tricálcico, JCPDS No. 09-01609 y misma que, como se mencionó en la sección 1.2.1, es una fase cristalina que también se encuentra en el tejido óseo de manera natural.

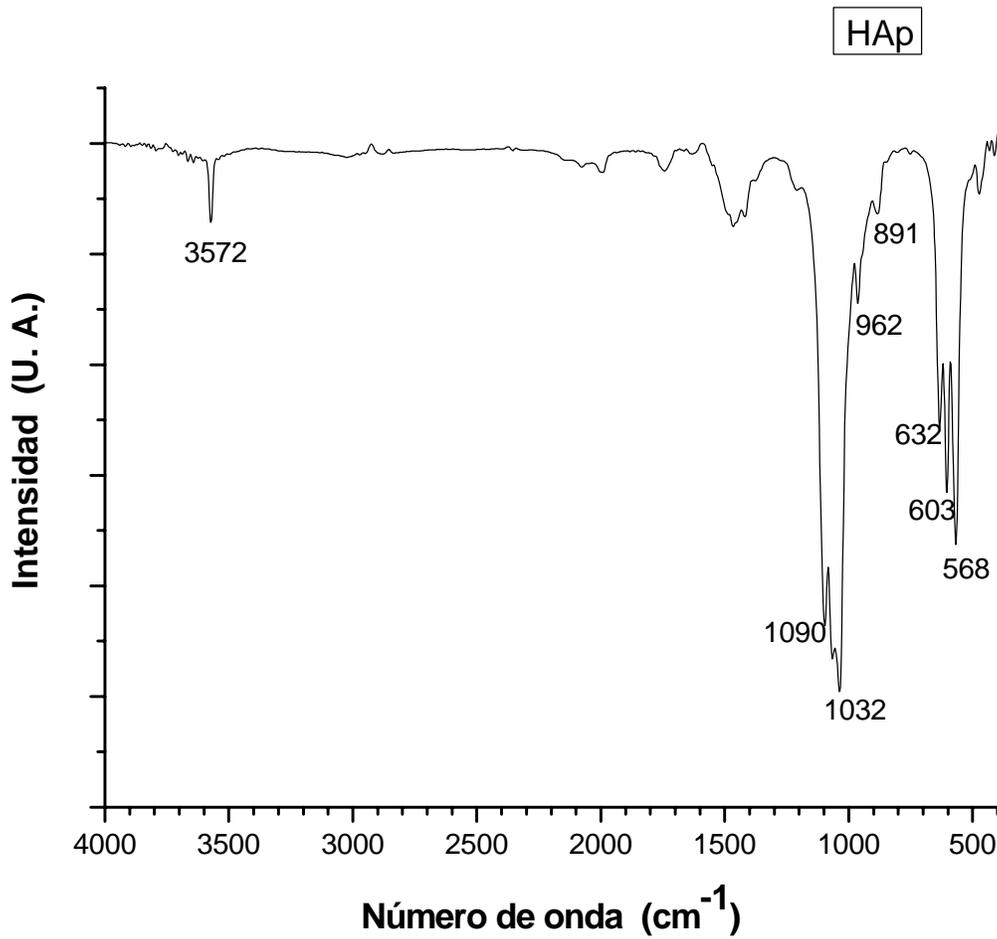
Por otro lado, se aprecia que la cristalinidad de la muestra se mantiene prácticamente sin cambios desde el material inicial hasta obtener el material compuesto después de todo el proceso. Lo anterior resalta la versatilidad del proceso desarrollado e indica buenos resultados ya que al no modificar la estructura cristalina de la HAp inicial, sus propiedades se mantienen.



**Figura 4.2** Difractogramas correspondientes a hidroxiapatita inicial (a); muestra obtenida por el proceso gelcasting modificado después del quemado de polímero (b) y el material compuesto HAp-Gr final (c).

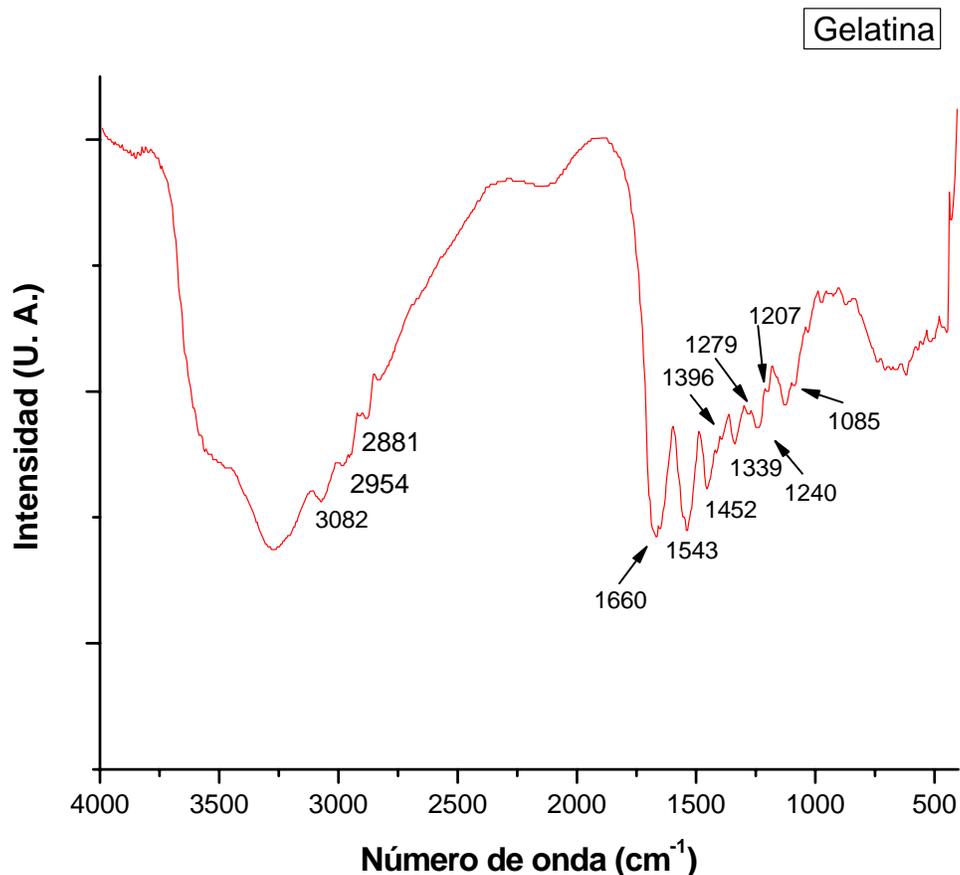
#### **4.3 Resultados de Espectroscopía Infra Roja por Transformada de Fourier (FTIR)**

La figura 4.3 muestra el espectro FTIR correspondiente a la fase inorgánica (HAp) en donde se pueden observar las bandas más importantes. En el rango de  $550\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  se ubican las vibraciones correspondientes al grupo fosfato  $\text{PO}_4^{3-}$  (en  $1090$ ,  $1032$ ,  $962$ ,  $632$ ,  $603$ , y  $568\text{ cm}^{-1}$ ); además, hay una banda bien definida en  $3572\text{ cm}^{-1}$  que pertenece a las vibraciones del ión hidroxilo (OH). También se aprecian tres bandas que representan la sustitución de grupos  $\text{CO}_3$  en  $1460$ ,  $1425\text{ cm}^{-1}$  (modos de estiramiento) y  $891\text{ cm}^{-1}$  (modos de deformación).



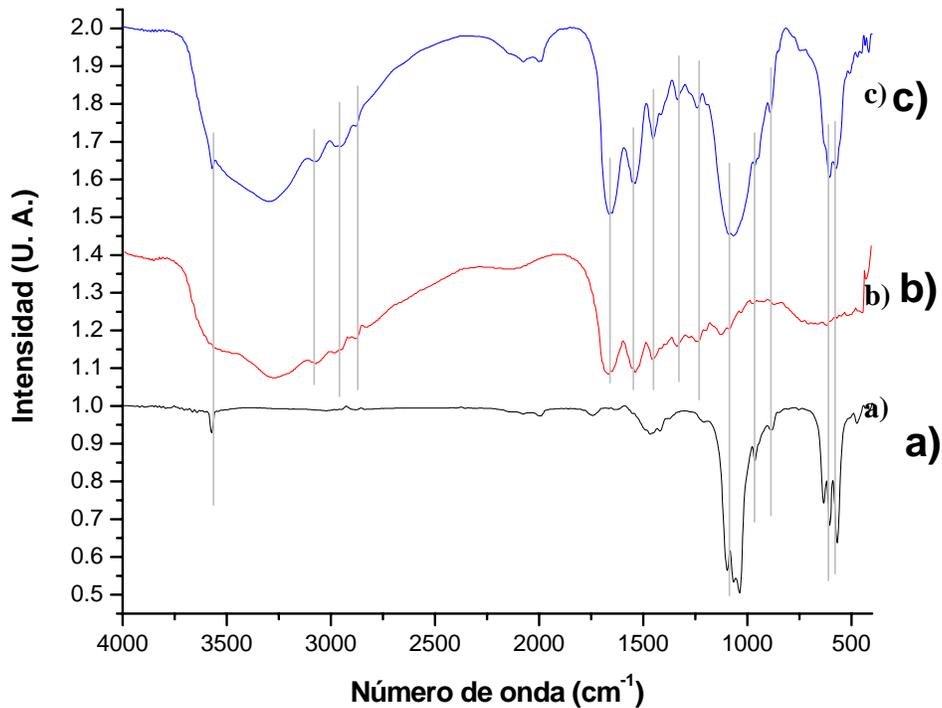
**Figura 4.3** Espectro FTIR de Hidroxiapatita. Se aprecian las bandas características que corresponden a dicha fase mineral.

La figura 4.4 muestra el espectro FTIR correspondiente de la fase orgánica (gelatina). Se observan bandas, principalmente en 2881, 1543, 1279, 1240, 1207 y a 3082  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a las vibraciones de la unión N-H de las aminas; en 1452, 1396, 1339 y a 1085  $\text{cm}^{-1}$  para la unión C-O de los grupos carboxilatos ( $-\text{COO}-$ ) y una banda a 1660  $\text{cm}^{-1}$  para las vibraciones de la doble unión C=O.

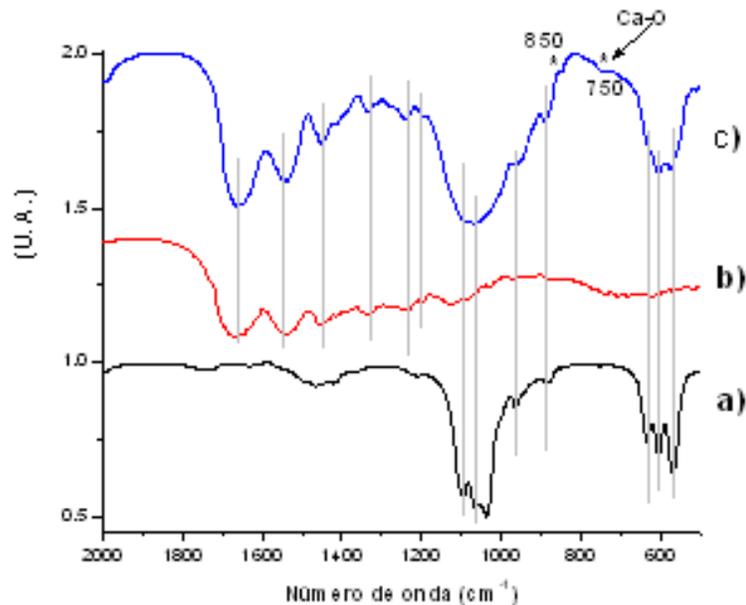


**Figura 4.4** Espectro FTIR de gelatina. Se aprecian las bandas características que corresponden a dicha fase orgánica.

En la figura 4.5 se agrupan los espectros FTIR correspondientes a hidroxiapatita, a), gelatina, b) y el material compuesto obtenido, c). En el espectro del material compuesto se aprecia que todas las bandas bien definidas corresponden a uno u otro de los constituyentes (i.e. HAp y gelatina), pero realizando un análisis más detallado se puso en evidencia que, adicionales a estas bandas, se encuentran otras en  $850$  Y  $750 \text{ cm}^{-1}$ , donde la que se encuentra en  $750 \text{ cm}^{-1}$  es muy evidente. Esto sugiere que existe una interacción química entre las fases orgánica e inorgánica, generando nuevos enlaces principalmente entre el calcio de la HAp y los oxígenos de los grupos ácidos de la proteína.



**Figura 4.5** Espectro FTIR de hidroxiapatita, a), gelatina, b) y el material compuesto obtenido, c). En el espectro del material compuesto (c), se aprecian las bandas correspondientes a las fases orgánica e inorgánica.



**Figura 4.6** Espectro FTIR de hidroxiapatita, a), gelatina, b) y el material compuesto obtenido, c) en la región  $2000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ . Se aprecia la aparición de otras bandas (marcadas con \*) que no pertenecen a los espectros de las fases orgánica o inorgánica. En particular, la banda ubicada en  $750 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace  $\text{Ca} - \text{O}$ , es decir, es evidencia de una interacción química entre ambas fases <sup>[25]</sup>.





Para complementar esto, se sabe que los átomos de los elementos metálicos tienden a perder electrones en las reacciones químicas en las que participan, esto sucede en el caso del calcio cuando se une al oxígeno en la hidroxiapatita. Sin embargo estos iones metálicos con carga positiva (o cationes) rara vez existen en estado libre en la naturaleza; poseen una relación carga/radio tan elevada que rápidamente interactúan con otros iones, átomos o moléculas para adquirir una estructura que resulte más estable, interactuando con iones de carga negativa reduciendo así la carga total del compuesto.

Las moléculas que otorgan estabilidad al ión comúnmente actúan como una base de Lewis, es decir, que poseen uno o más pares de electrones no compartidos que pueden ceder al catión, aumentando su estabilidad.

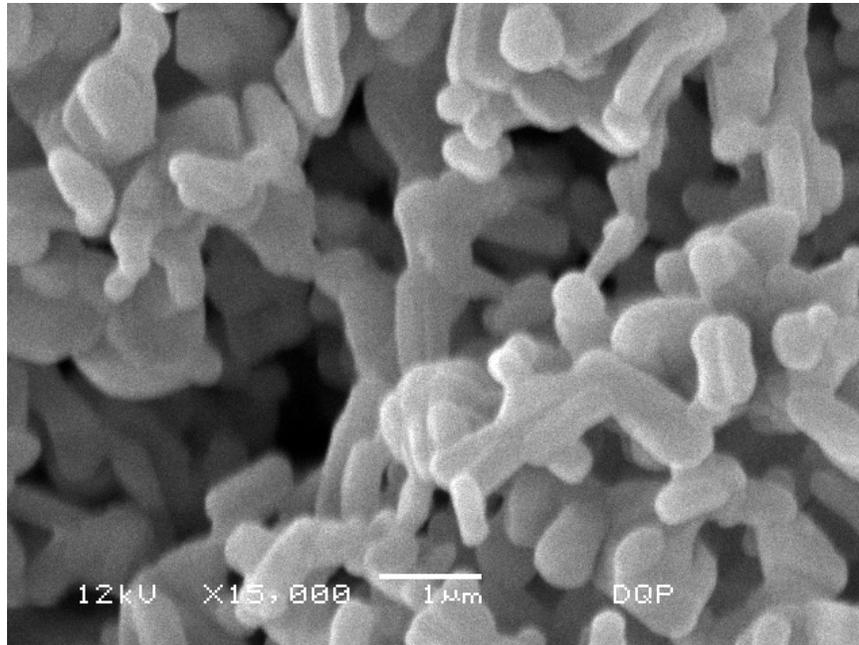
En este caso, al obtener el material compuesto de gretina-HAp se forma un complejo entre el ión calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) de la hidroxiapatita y el ión carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) de los grupos carboxilo de los aminoácidos que conforman la fase orgánica. Lo anterior se verifica dado que, como se aprecia en la figura 4.6, existe una banda ubicada en  $750\text{ cm}^{-1}$  que corresponde precisamente al enlace Ca-O [25].

Además de lo expuesto con anterioridad, del análisis de los espectros mostrados en las figuras 4.3 – 4.6 se aprecia que la composición química de las fases orgánica e inorgánica no fue alterada. Este hecho sugiere que la biocompatibilidad del material no se verá afectada como producto del proceso de síntesis del material compuesto. Además, esto concuerda con los resultados publicados por otros grupos de investigación que han trabajado sistemas similares (cementos, películas, entre otros) donde inclusive han logrado reproducir células de osteoblastos en este tipo de materiales [14,15].



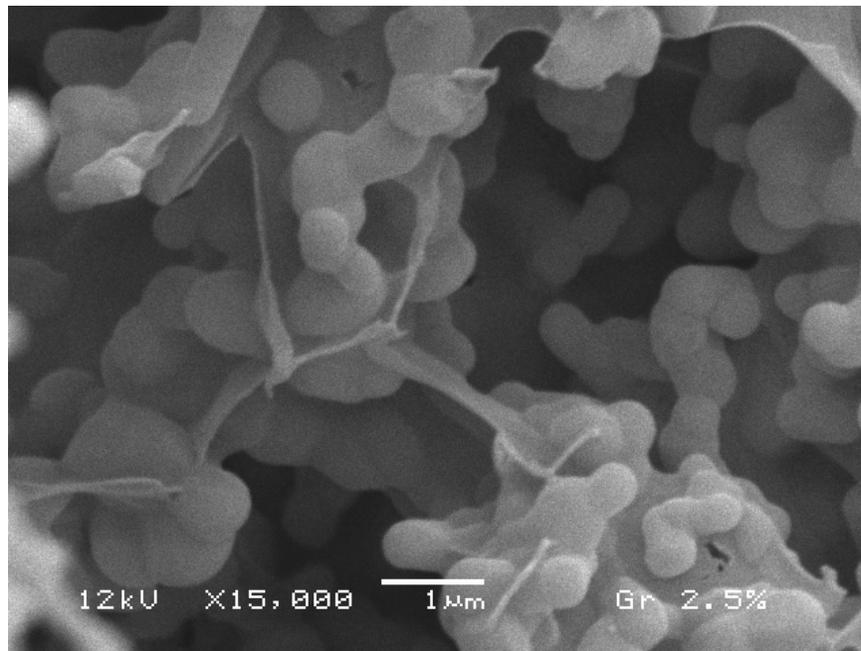
#### **4.4 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).**

En la figura 4.7 se observa la micrografía de una muestra del material de HAp obtenida después del proceso gelcasting modificado. En ésta se aprecia la morfología del material con porosidad interconectada, tal como se deseaba obtener ya que la estructura natural del tejido óseo es porosa también.



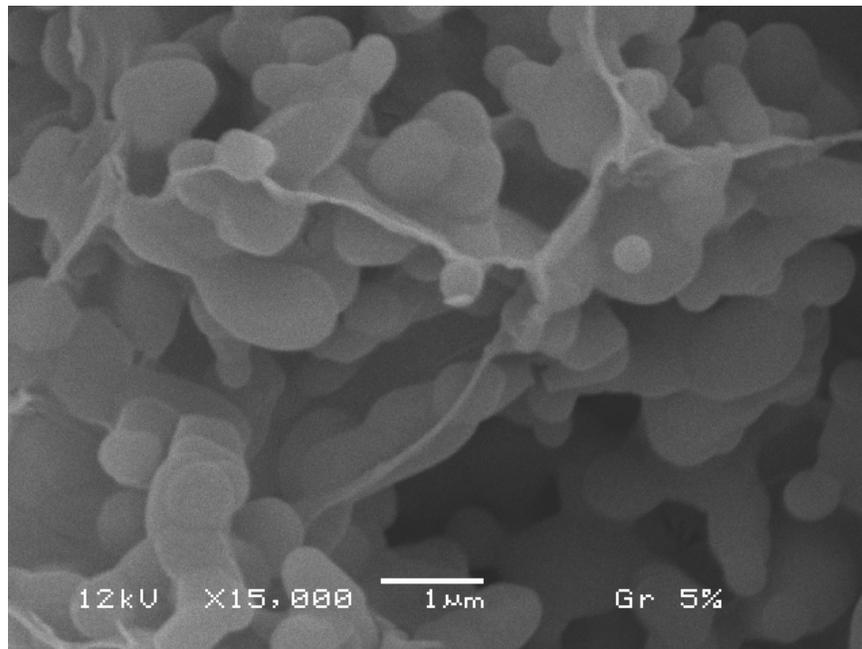
**Figura 4.7** Micrografía a 15 000X que muestra la hidroxiapatita moldeada obtenida después del quemado del polímero y sinterizada, obteniéndose un material poroso.

La figura 4.8 muestra una micrografía típica obtenida del material compuesto de HAp con 2.44% en peso de grenetina donde se pueden observar las partículas de HAp sinterizadas, conectadas entre sí mediante la fase orgánica y además se puede observar que la porosidad obtenida disminuyó pero no de modo importante, es decir, que la fase orgánica no está ocupando todos los espacios entre las partículas sinterizadas.

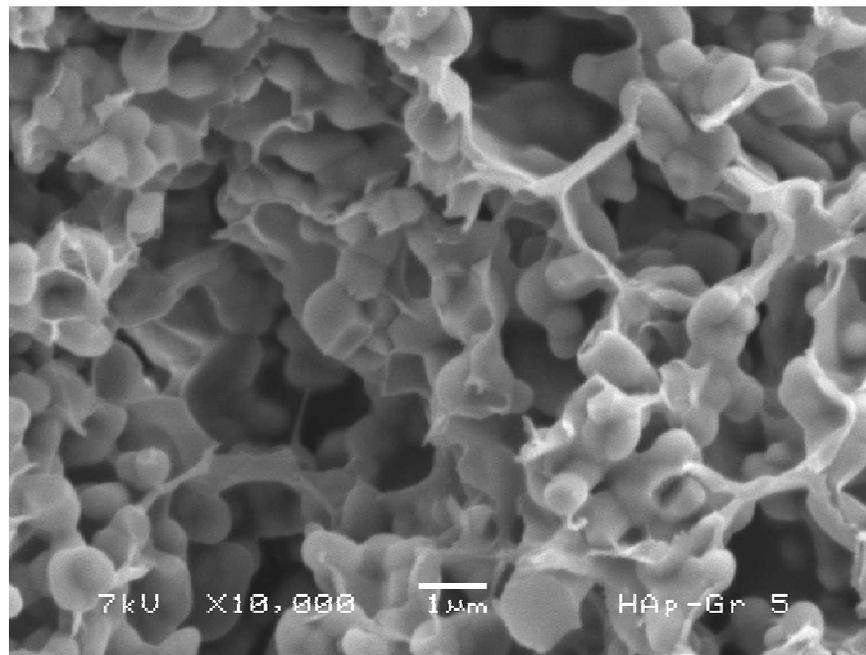


**Figura 4.8** Micrografía a 15 000X del material compuesto de hidroxiapatita con 2.44% de gretina, que muestra la unión entre las dos fases.

Micrográficas del material compuesto de HAp con 4.76% en peso de gretina se muestran en la figura 4.9, donde se observa la interconexión entre las fases orgánica e inorgánica. Analizando esta imagen con un aumento menor (Fig. 4.9 b)) se observa que las partículas de HAp están cubiertas por la gelatina además de las interconexiones y que la porosidad disminuye aunque no de manera importante, obteniendo una microestructura más compacta. Podemos también observar que existen uniones de la fase orgánica en forma de “Y”, similares a las que presentan los materiales celulares.



a)

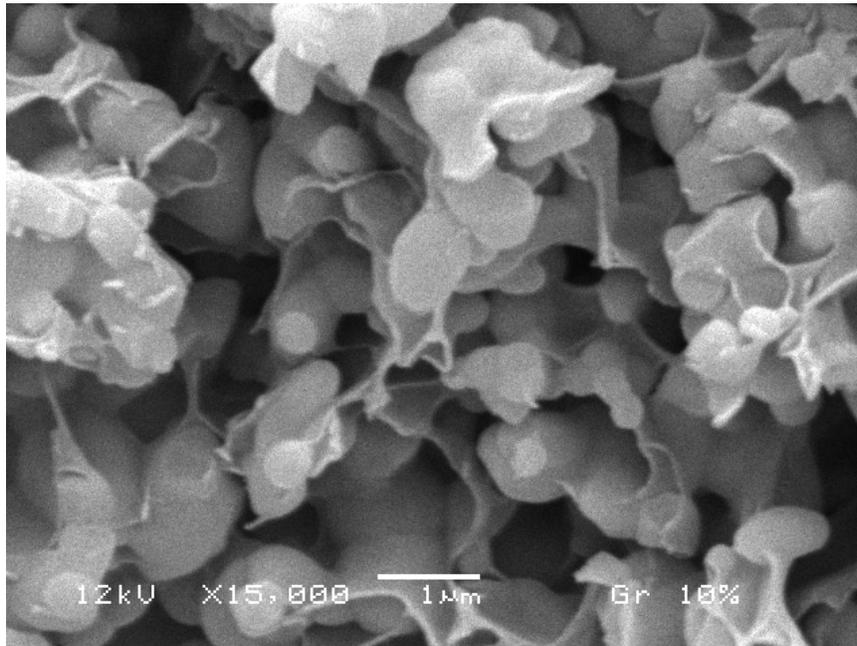


b)

**Figura 4.9** Micrografías a 15 000X a) y a 10 000X b) del material compuesto de hidroxiapatita con 4.76% de grenetina, que muestran una mayor unión entre las dos fases, debido al incremento en la concentración de la fase orgánica.

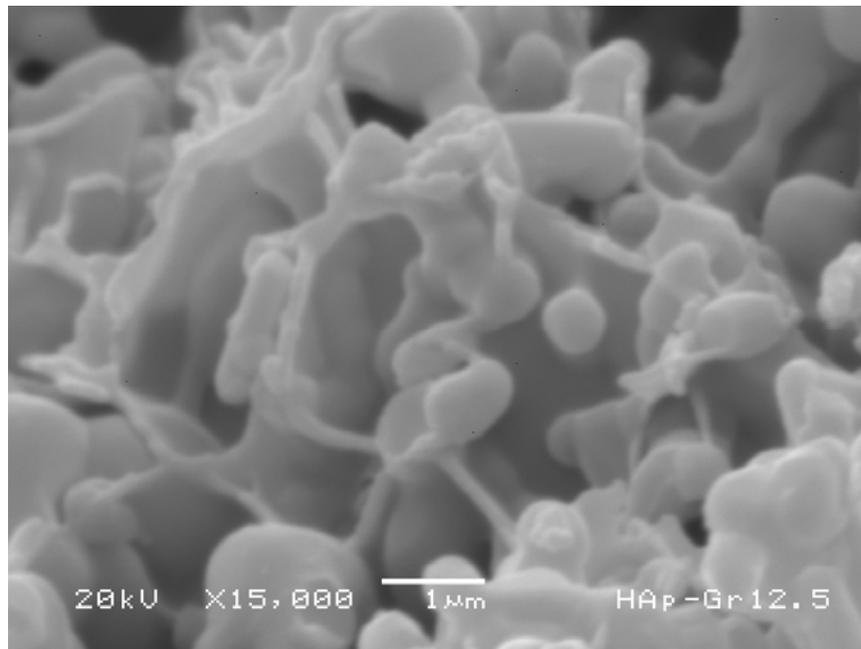


La figura 4.10 muestra una micrografía del material compuesto de HAp con 9.09% en peso de grenetina donde se observa una mayor cantidad de fase orgánica cubriendo las partículas de HAp sinterizada. Existen más uniones orgánicas entre las partículas y se siguen encontrando éstas en forma de “Y”.

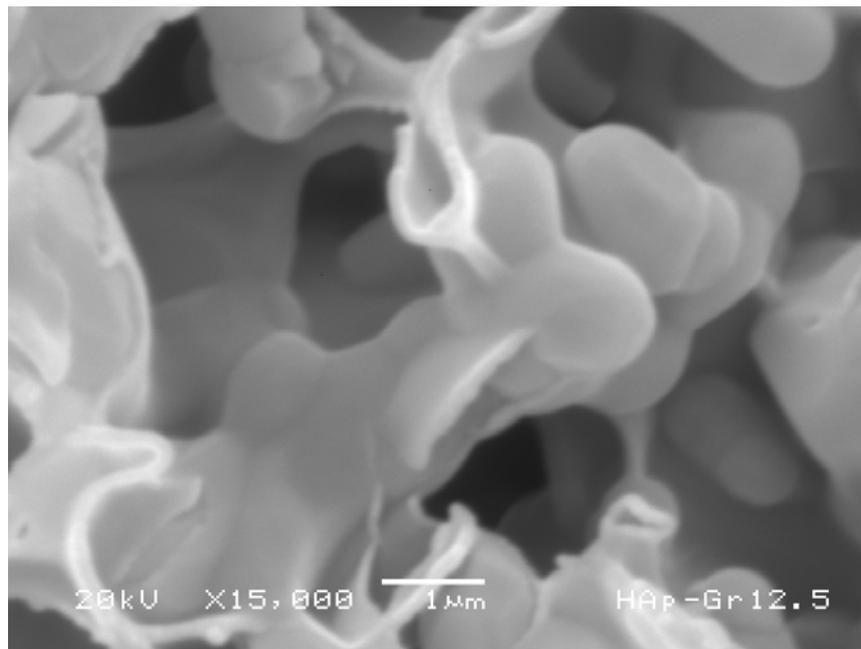


**Figura 4.10** Micrografía a 15 000X del material compuesto de hidroxiapatita con 9.09% de grenetina, que muestra que la fase inorgánica se encuentra embebida en gran parte por la fase orgánica.

Micrografías del material compuesto de HAp con 11.11% en peso de grenetina se muestran en la figura 4.11, donde se observa una mayor cantidad de la fase orgánica en la estructura y las uniones entre ésta y la fase inorgánica se pueden apreciar notablemente en la micrografía a), formando estructuras en forma de celdas como en los materiales celulares, lo cual tiene un impacto positivo en los ensayos de compresión.



a)

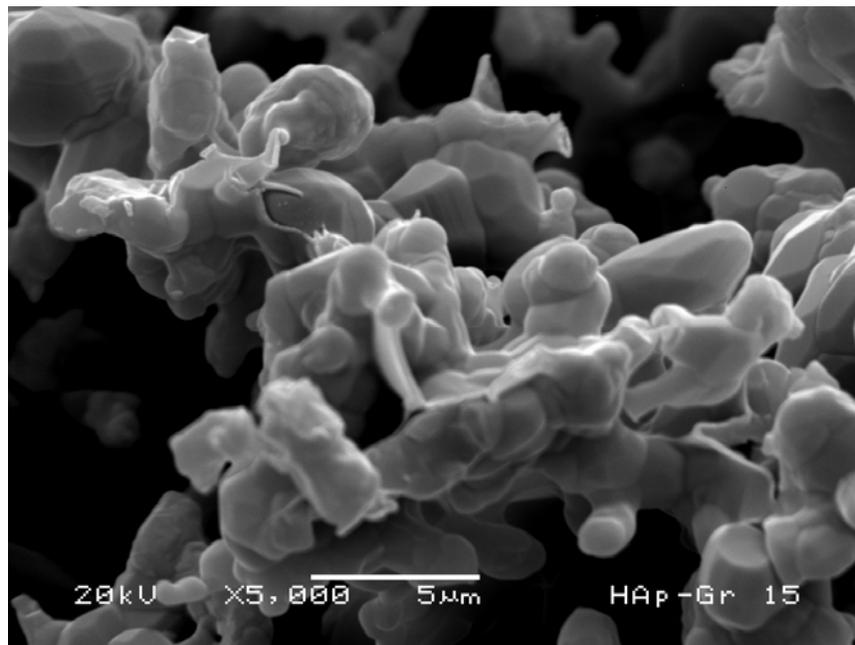


b)

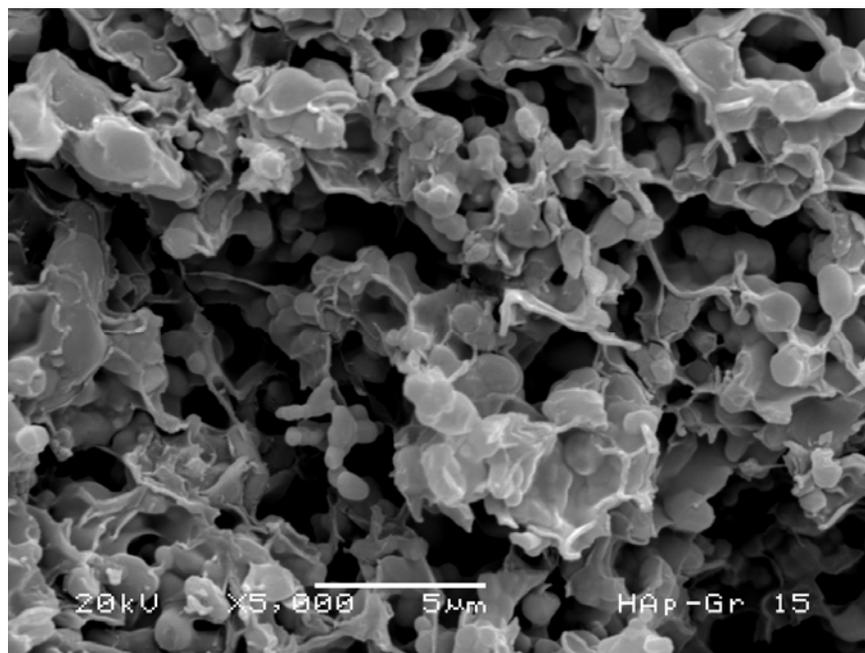
**Figuras 4.11 a) y b).** Micrografías a 15 000X del material compuesto de hidroxiapatita con 11.11% de grenetina, que muestra uniones características entre las dos fases.



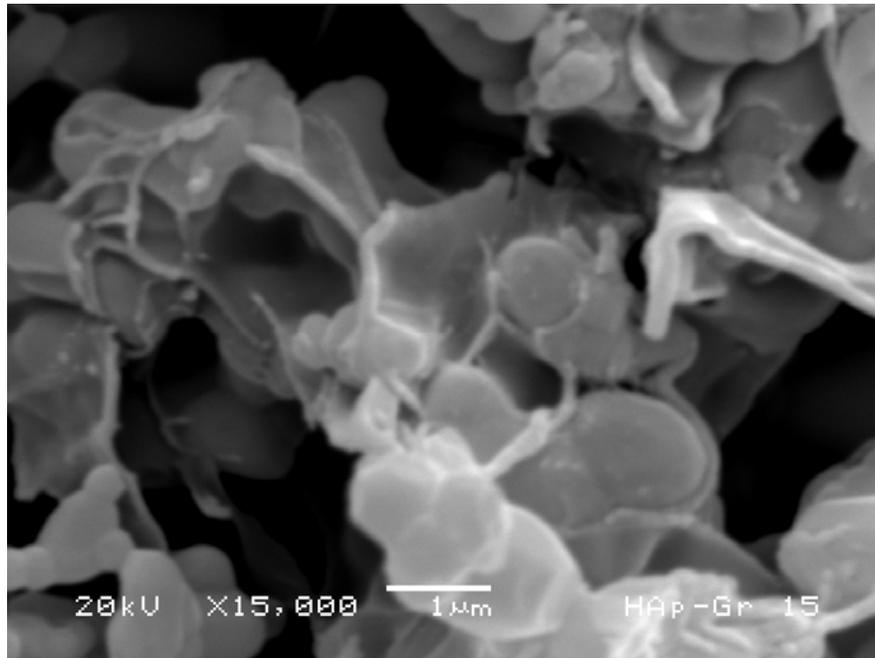
En la figura 4.12 se muestran las micrográficas del material compuesto de HAp con 13.04% en peso de grenetina. Se puede observar una mayor cantidad de fase orgánica interactuando con la inorgánica y como en las imágenes anteriores, las uniones en forma de “Y” siguen apareciendo.



a)



b)



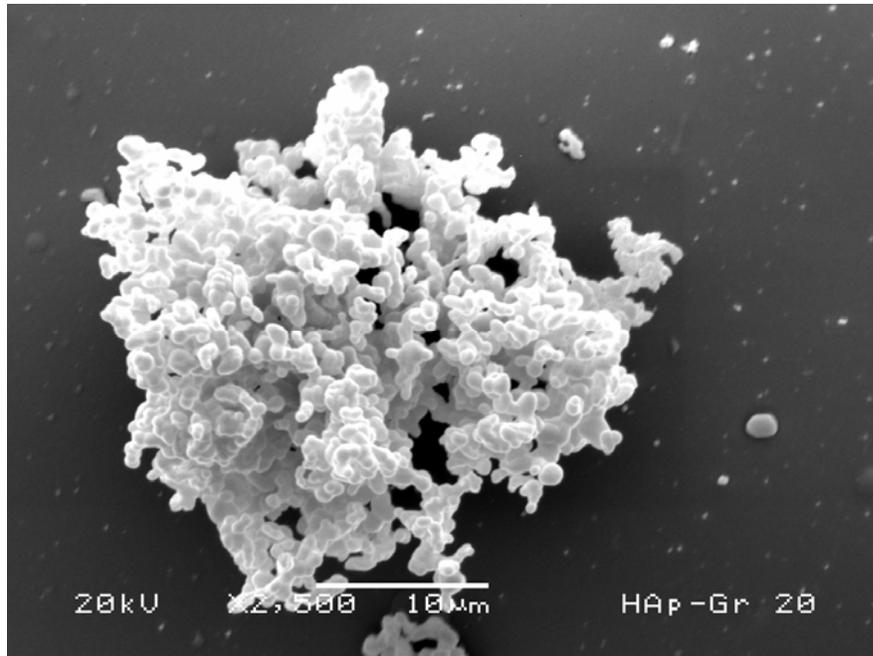
c)

**Figura 4.12 a), b) y c).** Micrografías a 5 000 y 15 000X del material compuesto de hidroxiapatita con 13.04% de grenetina, que muestra como la fase inorgánica está completamente embebida por la fase orgánica, obteniendo un material poroso.

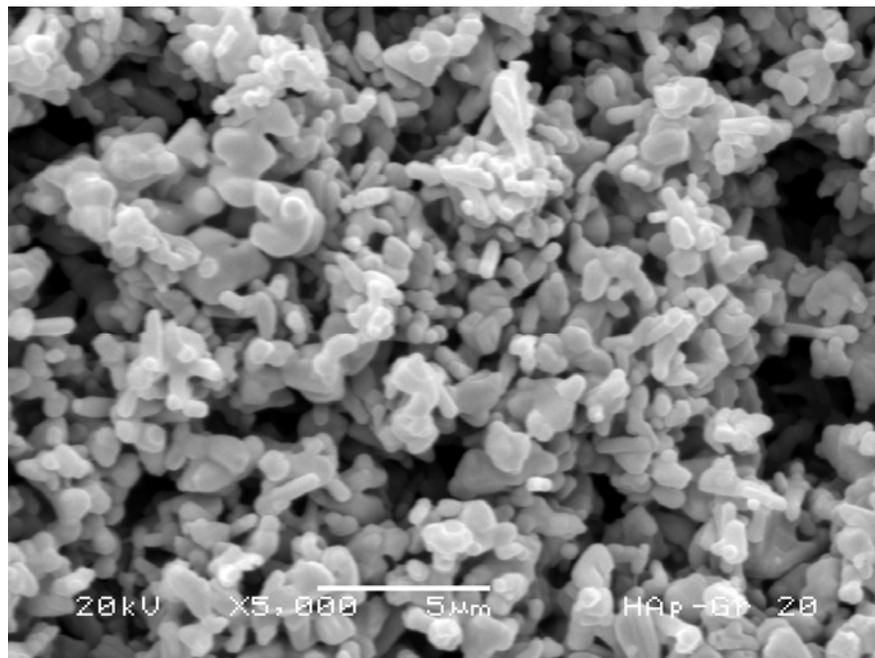
En la figura 4.13 se muestran las micrografías del material compuesto de HAp con 16.67% en peso de grenetina. A diferencia de los casos anteriores, ésta no muestra una unión entre las fases orgánica e inorgánica, sino que presenta únicamente cúmulos de HAp sobre una película de gelatina.

Lo anterior corresponde a muestras tomadas de los objetos obtenidos después de agregarles la fase orgánica a). Sin embargo, en las micrografías observadas a mayores aumentos b) y c) lo único que muestran son partículas de HAp sinterizada.

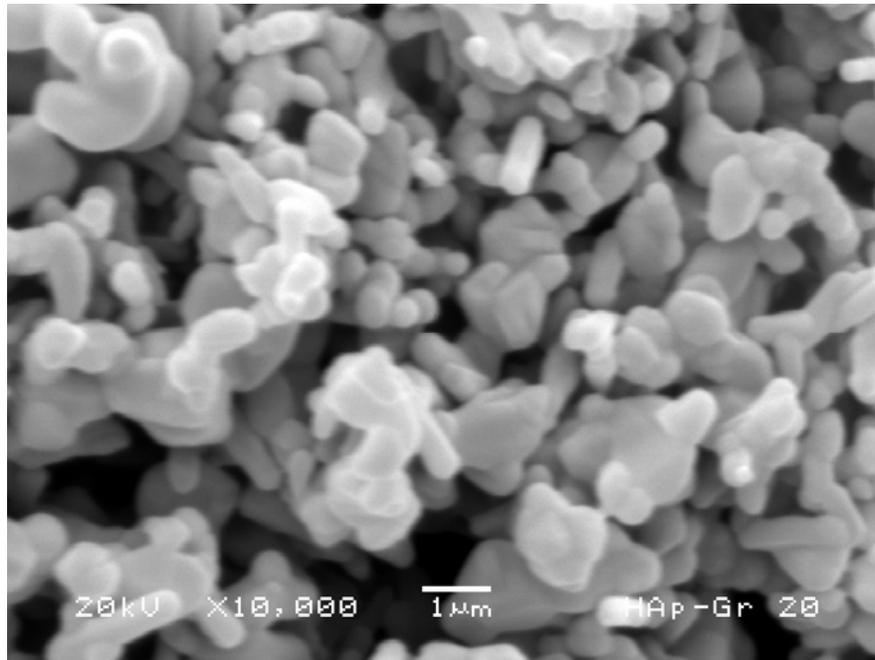
Esto hace suponer que la solución de gelatina se encuentra muy saturada con 20 gr de grenetina (16.67 % en peso) y que no es posible que ésta penetre al interior de la muestra inorgánica y por lo tanto se queda fuera de esta formando una capa superficial.



a)



b)



c)

**Figura 4.13** Micrografías a 2 500 a), a 5 000 b) y a 10 000X c) del material compuesto de hidroxiapatita con 16.67% de grenetina, que muestra cúmulos de la fase inorgánica sobre la orgánica, en ésta muestra se observa que no hay una integración entre las dos fases como en los casos anteriores.



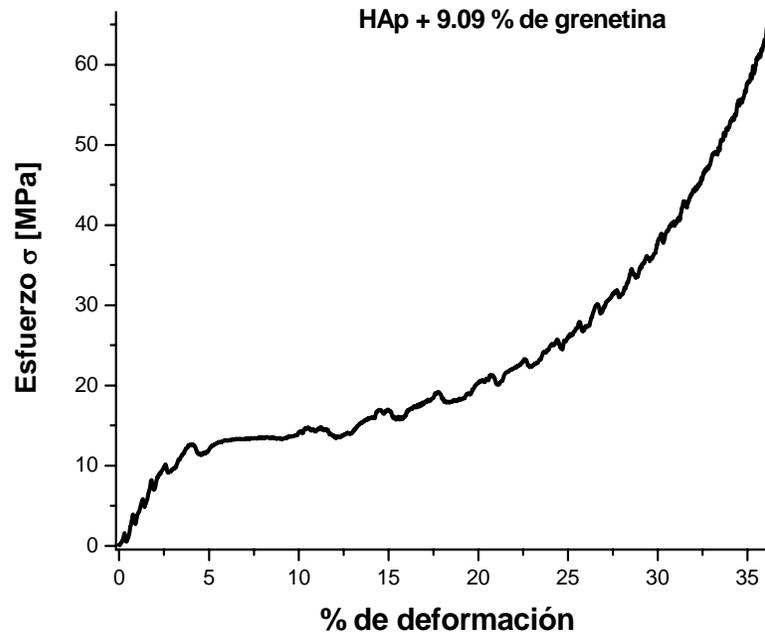
**Figura 4.14** Muestra de material compuesto orgánico-inorgánico, con 16.67% en peso de grenetina (5mm x lado). Se observa cómo la fase orgánica no penetró al interior de la fase inorgánica, sino que queda como una capa superficial cubriendo a ésta.



La figura 4.14 muestra una de las piezas obtenidas después de agregarle la fase orgánica corresponde a 16.67% en peso de grenetina; se observa que la gelatina se encuentra únicamente formando una capa en la superficie de la muestra; es decir, que no penetró al interior de ésta. La solución se encuentra tan saturada a esta concentración que no es capaz de penetrar por los poros de la pieza inorgánica, quedándose en el exterior.

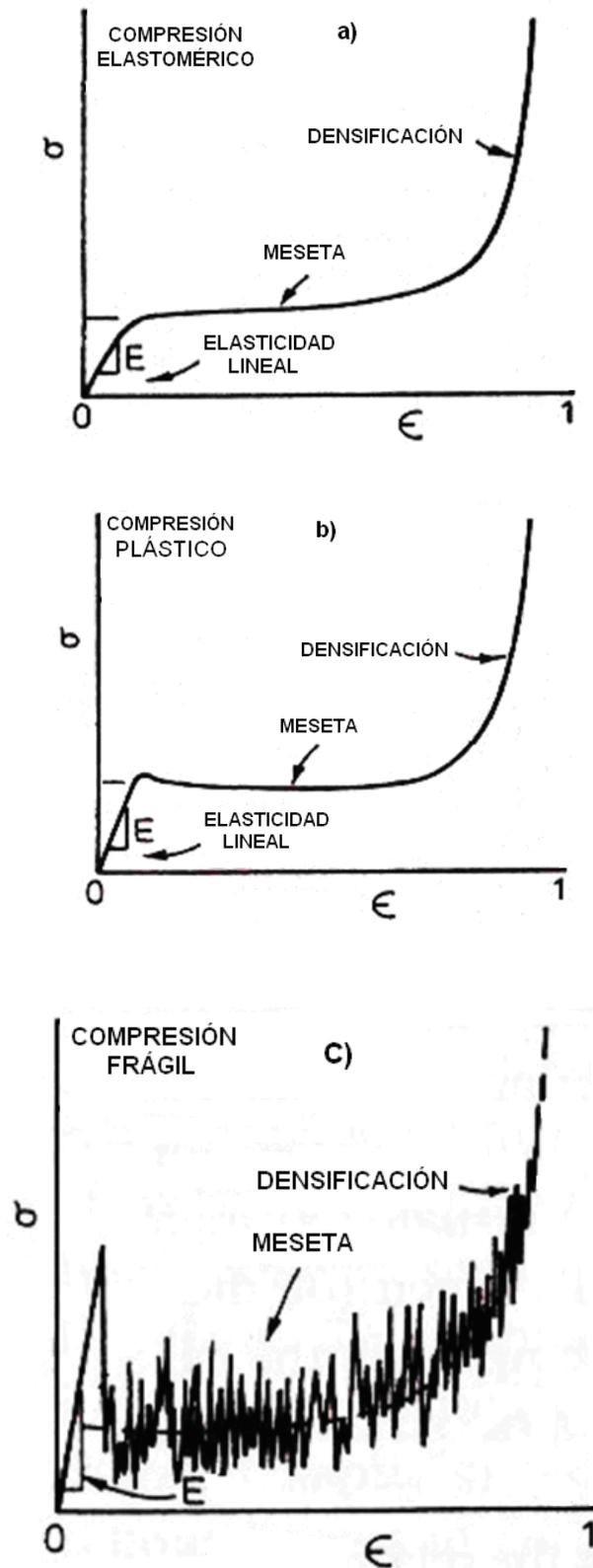
#### 4.5 Resultados de los ensayos en modo de compresión

Se obtuvieron las curvas de esfuerzo-deformación correspondientes de los ensayos realizados en modo de compresión a las muestras de material compuesto gelatina-hidroxiapatita. El comportamiento típico mostrado en todos los casos (a diferentes concentraciones de grenetina) se aprecia en la figura 4.15.



**Figura 4.15** Comportamiento mecánico típico mostrado por el material compuesto orgánico-inorgánico obtenido cuando fue sometido a ensayos de compresión.

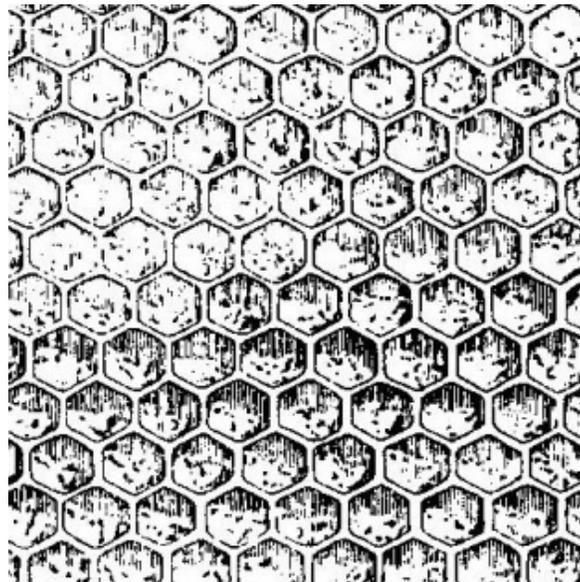
Se observa que el comportamiento de este material compuesto es similar al que se muestra en las figuras 4.16 a), b) y c), mismo que es característico de curvas de esfuerzo-deformación obtenidas de ensayos a compresión realizados a materiales elastoméricos, plásticos y frágiles, correspondientes, todos ellos a materiales celulares<sup>[26]</sup>.



**Figura 4.16** Curvas de esfuerzo-deformación obtenidas de ensayos en compresión realizados a materiales celulares: Elastómericos a), plásticos b) y frágiles c).

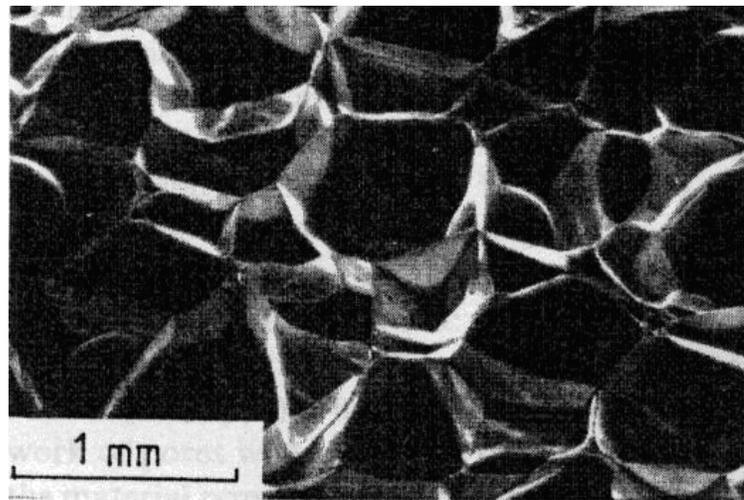


Hablar de un material que presenta estructura celular se refiere a considerar un conjunto de celdas con bordes o caras sólidas, empaquetadas de manera que llenen el espacio; el material sólido se encuentra únicamente en los bordes y en las caras que forman las celdas, lo cual hace que la estructura posea poco material y buenas propiedades mecánicas. Un ejemplo de lo anterior es la estructura de los panales de abeja, la cual es un conjunto de celdas hexagonales como se muestra en la figura 4.17.

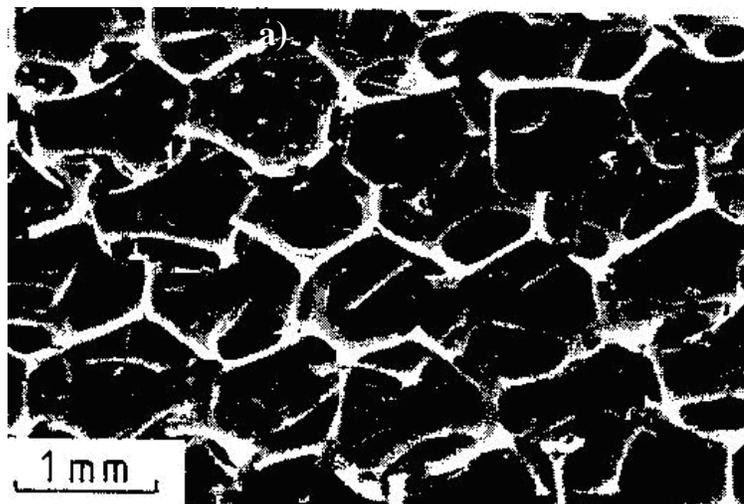


**Figura 4.17** Ejemplo típico de un material con estructura celular: Un panal de abejas.

Aquellas estructuras que están compuestas por celdas en forma de poliedros y empaquetadas en tres dimensiones son llamadas espumas <sup>[26]</sup>. Las celdas que forman estas espumas pueden ser cerradas (es decir, que están limitadas por sus vecinos mediante una membrana que forma la cara de la celda) ó abiertas (es decir, que están conectadas solamente mediante los bordes y por tanto están interconectadas entre sí). Ejemplos de ambas estructuras se muestran en la figura 4.18 a) y b). En las estructuras de celda cerrada es raro que el sólido este distribuido uniformemente entre los bordes y las caras. Además algunas esponjas son combinaciones de celdas cerradas y abiertas.



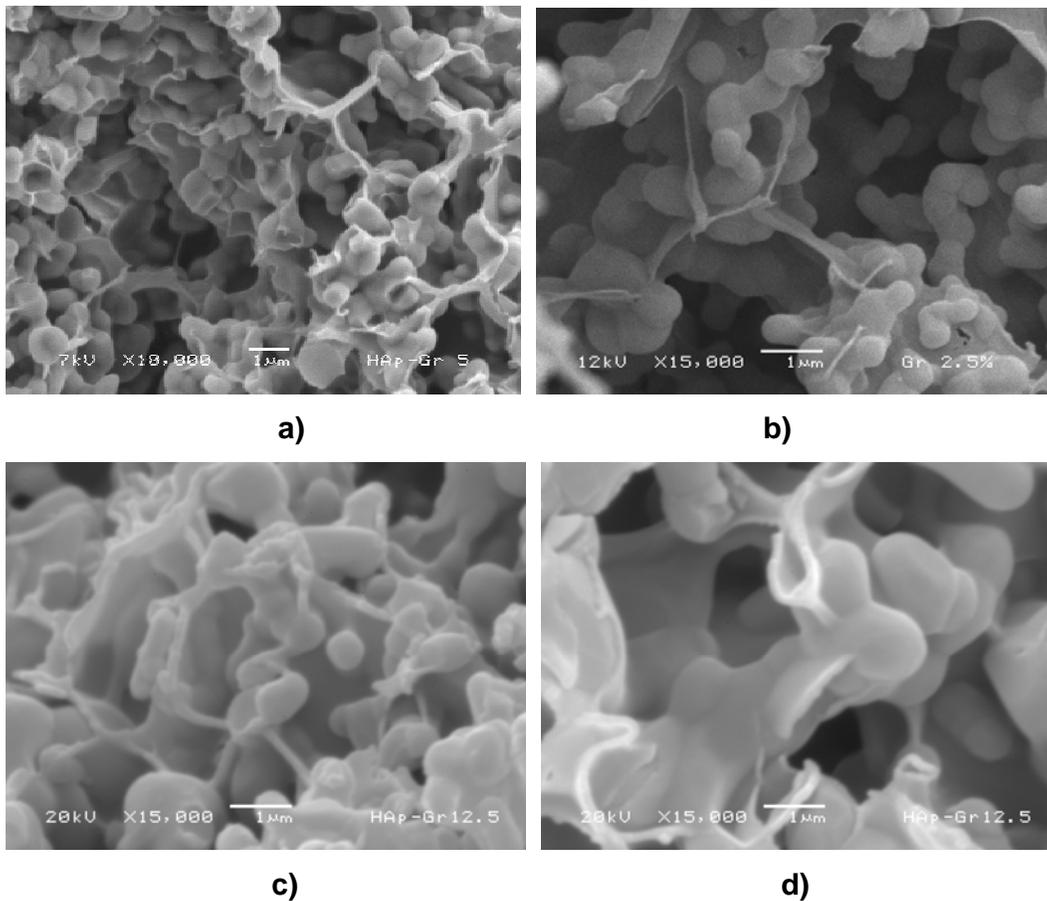
a)



b)

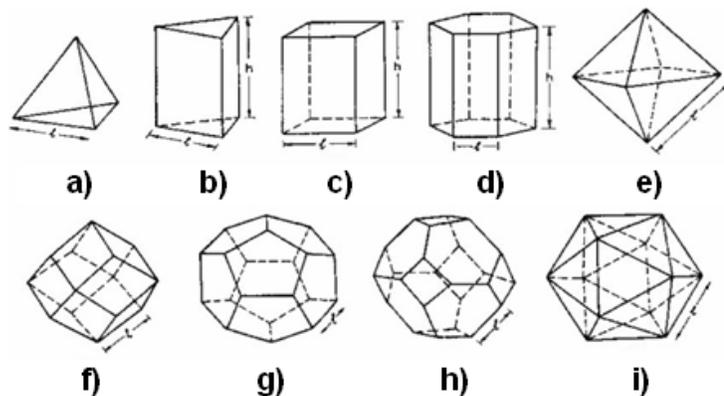
**Figura 4.18** Ejemplo típico de un material con estructura celular de tipo espuma. <sup>[26]</sup>  
De celdas cerradas a) ó abiertas b). <sup>[26]</sup>

Dada la discusión anterior con respecto a los materiales celulares, las gráficas de comportamiento mecánico mostradas por el material compuesto obtenido y las microfotografías mostradas en las figuras 4.19 a), b), c) y d) siguientes, obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido, se puede concluir que el material que se está obteniendo corresponde a un material celular de celdas cerradas.



**Figura 4.19** Micrografías de MEB del material compuesto orgánico-inorgánico obtenido, con 4.76% a), 2.44% b) y 11.11% c) y d) de grenetina. Se aprecian las celdas correspondientes a un material tipo celular con celdas cerradas.

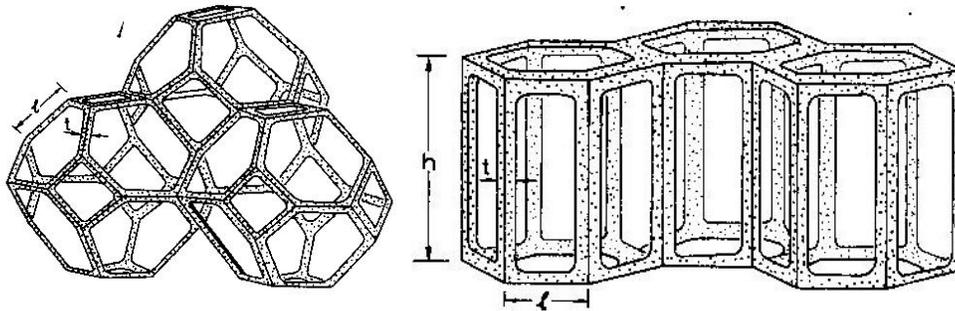
Aunque las celdas no están en su totalidad definidas, se sabe que en estos tipos de materiales ordenados en tres dimensiones son posibles una gran variedad de formas de celda, como se muestra en la figura 4.20.



**Figura 4.20** Diferentes formas que pueden adoptar las celdas cerradas que conforman un material tipo celular en forma de espuma.

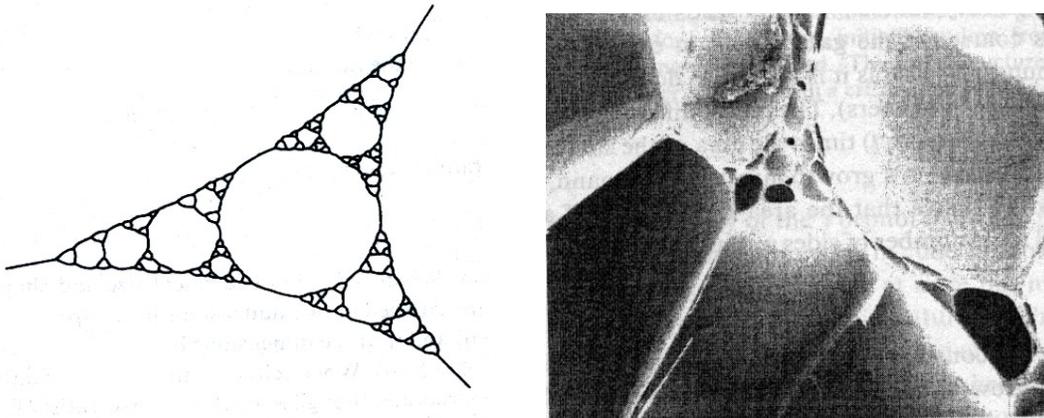


En nuestro caso, se aprecia de las micrografías que puede tratarse de celdas hexagonales (figura 4.20 d)), dodecaedros pentagonales (figura 4.20 g)) o tetracaidecaedros (figura 4.20 h)) que se empaquetan como se muestra en la figura 4.21 a) y b), tomando en cuenta que estas son una idealización de las celdas para las espumas.



**Figura 4.21** Empaquetamiento tridimensional de celdas que conforman una espuma. Tetracaidecaedros a), Hexagonales b).

Ya que en la realidad todas las espumas tienen celdas con una variedad de formas y tamaños, como las que se muestran en la figura 4.20, el tamaño puede ser tan diferente que algunas celdas pueden ser cientos de veces más grandes que otras y la forma está siempre controlada por la competitividad de crecimiento (figura 4.22).



**Figura 4.22** Diferencias de tamaños y formas de celdas en una espuma cuando éstas no son regulares.

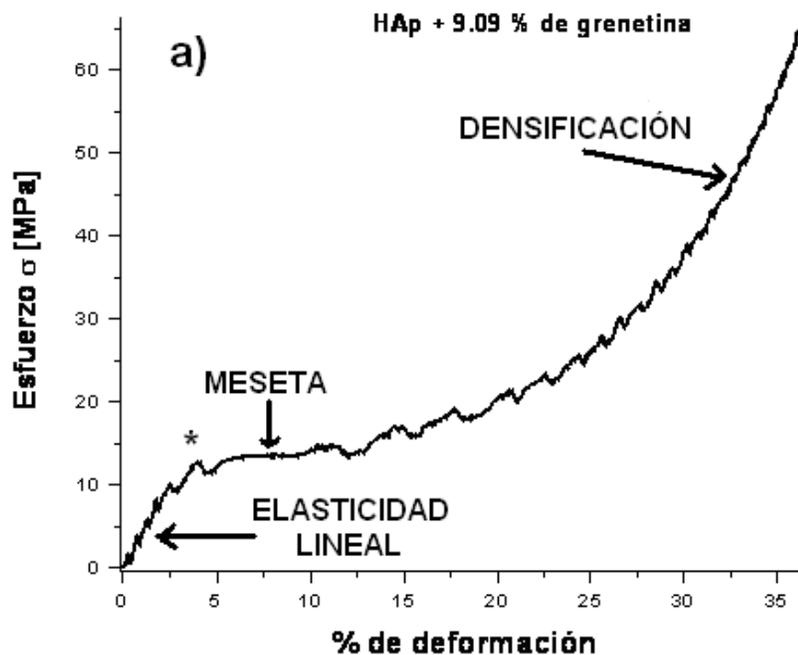
En cuanto a la estructura de estos materiales, hay detalles como la conectividad de los bordes y caras de la celda que pueden tener un profundo efecto sobre las propiedades, y su entendimiento ayuda a desarrollar una familiaridad con dicha estructura <sup>[26]</sup>.

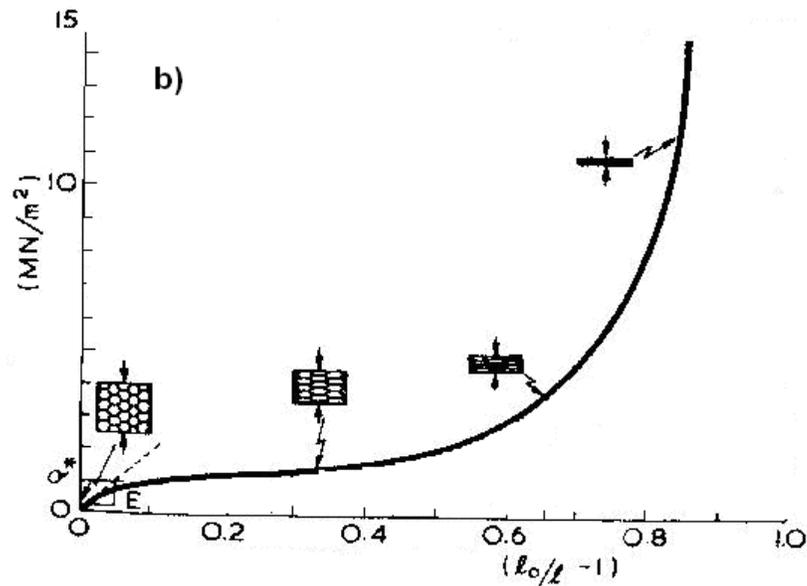


Por ejemplo el número de bordes que se encuentran en un vértice, se conoce como la conectividad de bordes,  $Z_e$  (usualmente 4 en espumas). El número de caras que se encuentran en un borde es la conectividad de caras,  $Z_f$  (usualmente 3 en espumas). Pero debido a que algunas espumas no están empaquetadas en forma regular, que no cuenta con unidades idénticas y a que contienen celdas de diferentes tamaños y formas, con diferentes números de caras y bordes, entonces la conectividad de los bordes y las caras de las celdas son difíciles de establecer.

Ahora bien, considerando lo anterior y, una vez que asumimos que el material compuesto orgánico-inorgánico obtenido, corresponde a un material celular de celdas cerradas, es posible explicar el comportamiento mecánico mostrado.

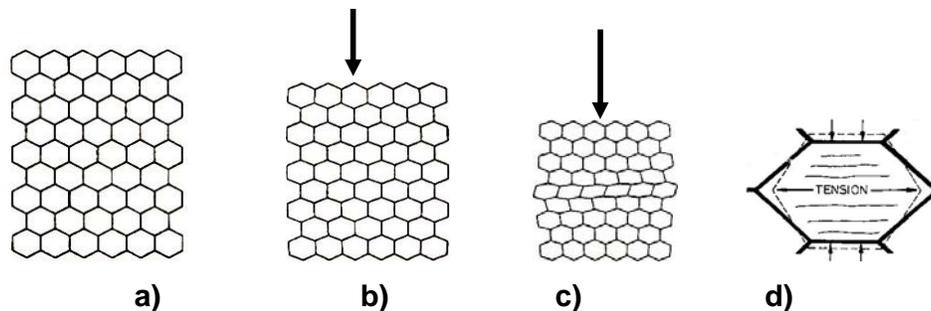
La figura 4.23 a) indica el comportamiento típico de las muestras del material obtenido analizadas bajo la aplicación de una fuerza a compresión y la figura 4.23 b) corresponde al comportamiento de un material celular en las mismas condiciones.





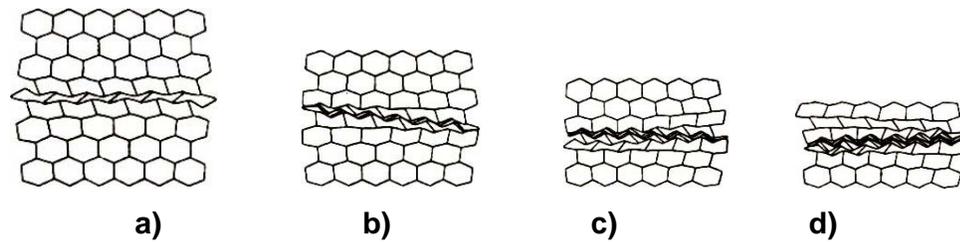
**Figura 4.23** Comportamiento mecánico bajo un esfuerzo de compresión del material compuesto orgánico-inorgánico obtenido a) y esquema del comportamiento correspondiente de un material celular b).

La primera parte de la curva esfuerzo-deformación corresponde a una etapa de comportamiento *elástico lineal* bajo esfuerzo, el cual se debe al “*doblamiento*” de las paredes que conforman las celdas (como se describe en las figuras 4.24 b) y c)). Si las celdas son cerradas, ocurre un estiramiento de sus caras, tal como se esquematiza en la figura 4.24 d).



**Figura 4.24** Comportamiento mecánico en la etapa elástica lineal de un material celular. Material sin carga a); “*doblamiento*” de las paredes de la celda bajo el esfuerzo de compresión b) y c); estiramiento de las caras de la celda cuando ésta es cerrada d).

Después de una deformación crítica marcada como \* en la figura 4.25 a), se aprecia una meseta en la curva y misma que está asociada con el colapso de las celdas (figura 4.25) por doblamiento elástico, deslizamiento o fractura frágil de las mismas (dependiendo de la naturaleza del material de las paredes).



**Figura 4.25** Etapa de colapso de las celdas que produce una meseta en la gráfica esfuerzo-deformación.

Cuando el derrumbamiento o colapso de las celdas ha ocurrido casi totalmente, cuando las paredes en oposición se han juntado unas con otras, ocurre un cierre de las mismas que densifica la estructura (figura 4.26) y provoca que aumente rápidamente la rigidez del material, produciendo en la gráfica la región final donde aumenta rápidamente el esfuerzo existiendo poca deformación.



**Figura 4.26** Una vez que han colapsado casi totalmente las celdas ocurre una densificación del material y un aumento marcado en la pendiente de la curva  $\sigma$  vs  $\epsilon$ .

Por lo anterior, es claro que el comportamiento mecánico del material compuesto orgánico-inorgánico obtenido corresponde a un comportamiento no-lineal característico de un material celular de celdas cerradas, lo cual está de acuerdo con los resultados mostrados en el estudio de la morfología mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

Una vez que se ha establecido el mecanismo de deformación, así como el comportamiento mecánico del material compuesto, es posible analizar el papel de la concentración de la fase orgánica en la resistencia de dicho material y observar como se modifica el esfuerzo máximo en compresión en función de la misma.

De las muestras ensayadas se obtuvieron los datos que aparecen en la tabla 4.2, donde se presenta el esfuerzo máximo en compresión correspondiente a cada concentración de gelatina.



Se determinó el esfuerzo máximo como el punto donde termina la etapa elástica de la curva esfuerzo-deformación (marcado como \* en la figura 4.23 a)). Se aprecia que se obtuvieron los resultados deseados ya que, como se propuso, el esfuerzo máximo aumenta con la concentración de gelatina. Dicho aumento en el esfuerzo máximo fue tan notorio que se obtuvo un resultado 280 veces mayor que aquél correspondiente a las muestras sin gelatina.

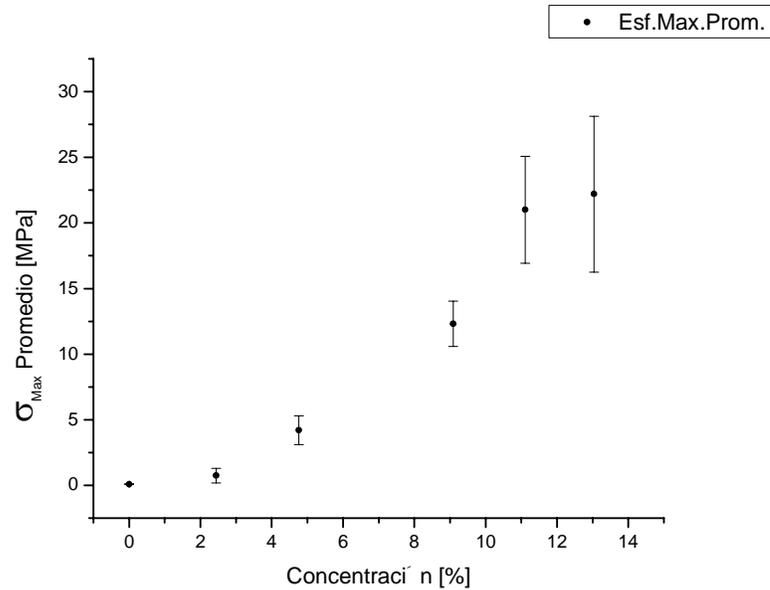
**Tabla 4.2** Muestra los esfuerzos máximos promedio y la desviación estándar para las correspondientes concentraciones de fase orgánica.

Conc. (% en peso de grenetina)	Esf. máx. (MPa)	Desv. Estándar
0	0.08425	0.02725
2.44	0.74017	0.5634
4.76	4.2072	1.1009612
9.09	12.30743	1.7349
11.11	20.99413	4.07733
13.04	22.19543	5.9404

En otras palabras, se sabe que los constituyentes por separado (gelatina e hidroxiapatita) tienen pobres propiedades mecánicas, sin embargo, al formar un material compuesto, éstas cambian de manera sinérgica.

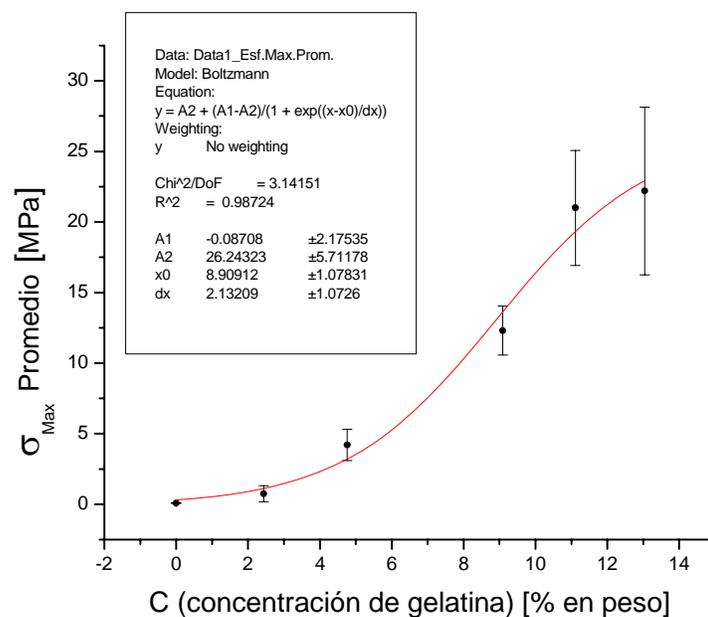
Es decir, que dichas propiedades no son la simple adición de las de los componentes sino que reflejan que hubo una interacción entre ellos, la cual contribuyó en la mejora de la resistencia mecánica del material; de lo contrario, si no existiera dicha unión se esperaría que en presencia de la carga en compresión los materiales actuaran de manera individual resultando en un material que soportaría pequeños esfuerzos y se fracturaría fácilmente.

La figura 4.27 corresponde a una gráfica que muestra la relación entre la concentración (% en peso) de la fase orgánica y el esfuerzo máximo promedio que soportan las muestras analizadas en compresión. Dado que se trabajó con un número considerable de muestras, se calculó la desviación estándar para estimar el error experimental (tabla 4.2).



**Figura. 4.27** Se muestra la variación del esfuerzo máximo en compresión con respecto a la concentración de fase orgánica incluyendo el error experimental.

La figura 4.28 corresponde al ajuste de la curva correspondiente al comportamiento del esfuerzo máximo a compresión con respecto a la concentración de la fase orgánica, realizado con el programa de cómputo Origin Pro 7.5 ®.



**Figura 4.28** Se muestra el ajuste de la curva correspondiente al comportamiento del esfuerzo máximo a la compresión con respecto a la concentración de fase orgánica.



El ajuste corresponde a una función de la forma “*Sigmoide de Boltzmann*”:

$$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/d_x}}$$

Donde

$$A_1 = -0.08708 \pm 2.17535$$

$$A_2 = 26.24323 \pm 5.71178$$

$$X_0 = 8.90912 \pm 1.07831$$

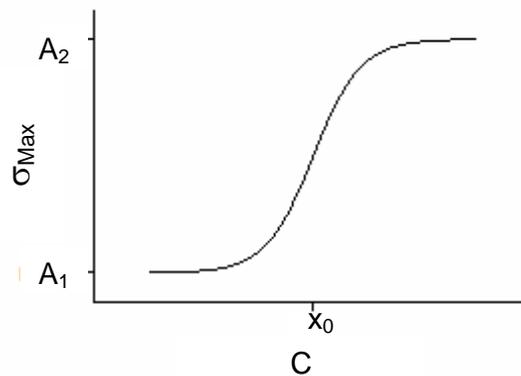
$$d_x = 2.13209 \pm 1.0726$$

*i.e.*

$$\sigma_{Max} = 26.243 - \frac{26.156}{\left[1 + \exp\left(\frac{C - 8.909}{2.132}\right)\right]}$$

Mostrando una correlación de 0.98724

El valor 26.156 que aparece en el numerador del segundo miembro de la ecuación representa la diferencia entre los valores máximo y mínimo que puede mostrar el esfuerzo máximo en compresión, siendo éstos  $A_2$  y  $A_1$  respectivamente. El valor de 8.909 ( $x_0$ ) representa la concentración a la cual el esfuerzo máximo  $\sigma_{Max}$  tiene el valor medio entre los valores máximo y mínimo; por último, el valor de 2.13209 ( $d_x$ ) representa la pendiente en el punto  $X_0$  de la curva. Estos parámetros pueden ser apreciados en la figura 4.29.



**Figura 4.39** Curva tipo sigmoide de Boltzmann donde se indican los parámetros correspondientes.



Lo anterior es un resultado muy importante, pues indica el esfuerzo máximo que podrá soportar un material como el obtenido una vez que se establece la concentración de la fase orgánica. Es decir, constituye una curva maestra para el sistema formado por el material compuesto gelatina-hidroxiapatita. Ahora bien, como se explicó en su momento, la fase orgánica penetra dentro del material poroso de hidroxiapatita, una vez moldeado después del proceso gelcasting modificado, formando el material compuesto orgánico-inorgánico final. Pero a concentraciones elevadas de gelatina, la viscosidad es tan grande que disminuye su penetración dentro de los poros de la fase inorgánica, provocando que la resistencia mecánica de la pieza ya no aumente de la misma forma.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la concentración de la fase orgánica para obtener el máximo esfuerzo en compresión que soportan las muestras analizadas fue de 13.04 % en peso. Para esta concentración, el esfuerzo máximo en compresión fue de 22.1954 MPa. Comparando este resultado con el reportado para hueso esponjoso y hueso esponjoso cortical (tabla 1.3), analizado en las mismas condiciones, los cuales son de 5.62 y 15.10 MPa, respectivamente <sup>[22]</sup>, es claro que el material obtenido en el presente trabajo presenta un aumento en la resistencia a compresión del 295 y 47 % respectivamente.

Este resultado es fundamental, ya que cumple con el objetivo que motivó la realización del presente trabajo, aportando información importante y contribuyendo al desarrollo de nuevos materiales que sean susceptibles de ser utilizados como alternativas en la restitución de las funciones óseas, que promuevan la regeneración del tejido y que presenten propiedades mecánicas adecuadas para su uso como biomateriales.



## CONCLUSIONES

Del análisis y de la discusión de los resultados obtenidos podemos concluir que:

- 1.- Se obtuvo un material compuesto orgánico-inorgánico a base de gelatina-hidroxiapatita.
- 2.- De los resultados de Espectroscopía Infra Roja por Transformada de Fourier, se encontró que existe una interacción química entre las dos fases.
- 3.- Del estudio de la morfología de la estructura del material obtenido, se concluye que se sintetizó un material con estructura tipo celular con celdas cerradas.
- 4.- La incorporación de la fase orgánica produjo un mejoramiento dramático en la resistencia mecánica del material, de tal forma que existe un comportamiento sinérgico entre las dos fases.
- 5.- El esfuerzo máximo en compresión soportado por el material compuesto orgánico-inorgánico está determinado por la concentración de la fase orgánica de acuerdo con la curva cuya forma corresponde a un *Sigmoide de Boltzmann*.
- 6.- La concentración que produjo el mayor valor de esfuerzo máximo en compresión, para las muestras analizadas, corresponde a 13.04 % en peso de gelatina. El esfuerzo máximo soportado en estas condiciones es de  $22.2 \pm 5.94$  MPa, el cual es mayor, casi en un 50%, que el reportado en la literatura para hueso esponjoso cortical y casi en un 300% que el reportado para hueso esponjoso bajo las mismas condiciones de análisis.
- 7.- El material obtenido tiene propiedades físicas, químicas, morfológicas, mecánicas y estructurales similares a las del tejido óseo natural.



## PERSPECTIVAS

Ya que se cuenta con una curva maestra, intentar concentraciones entre 13 y 15 % en peso para determinar la idoneidad de usar las mismas.

Se considera que pese a los resultados obtenidos en cuanto a no modificar apreciablemente la estructura de la hidroxiapatita durante el procesamiento; obtener una microestructura de forma celular; contar con los componentes que constituyen principalmente el sistema óseo y aun cuando algunos autores <sup>[6, 14, 15]</sup> reportan la buena respuesta de los materiales compuestos de gelatina y fosfatos de calcio ante células como los osteoblastos, es necesario realizar estudios de biocompatibilidad al material compuesto aquí obtenido para comprobar el comportamiento ante este tipo de células.

Debido a que las muestras obtenidas son muy pequeñas, se sugiere realizar otras de mayores tamaños para comprobar si conservan sus propiedades, ya que las dimensiones aquí obtenidas eran necesarias para comparar con lo reportado para muestras de hueso natural <sup>[22]</sup>.



## REFERENCIAS

- [1] K. C. Dee, D. A. Puleo, R. Bizios; "An introduction to tissue-biomaterial interactions"; Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2002.
- [2] G. P. Vallespir; "Clavos de fijación externa recubiertos de hidroxiapatita"; Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, España, Mayo de 2001.
- [3] J. C. Molina, S. U. Godínez, L. B. Galindo, I. A. Belío, R. Velázquez, E. M. R. Muñoz; "Biomateriales (Fundamentos, Técnicas y Aplicaciones)"; Universidad de Guadalajara, México, Méx. 2007
- [4] M. E. Londoño, A. Echevarria, F. de la calle; "Características cristaloquímicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas"; EIA vol. 5, Junio 2006, pg. 109-118.
- [5] S. Teng, J. Shi, L. chen; "Formation of calcium phosphates in gelatin with a novel diffusion system"; Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Vol. 49, 2006, pg. 87-92.
- [6] H. W. Kim, H. E. Kim, V. Salih; "Stimulation of osteoblast responses to biomimetic nanocomposites of gelatin-hydroxyapatite for tissue engineering scaffolds"; Biomaterials vol. 26, 2005, pg. 5221-5230.
- [7] M. Ch. Chang, Ch. Ch. Ko, W. H. Douglas; "Conformational Change of hydroxyapatite/gelatin nanocomposite by glutaraldehyde"; Biomaterials vol. 24, 2003, pg. 3087-3094.
- [8] S. Budavari; "The merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals"; 12<sup>th</sup> ed. Merck, New Jersey, 1996.
- [9] A. Bigi, B. Bracci, S. Panzavolta; "Effect of added gelatin on the properties of calcium phosphate cement"; Biomaterials vol. 25, 2004, pg. 2893-2899.
- [10] E. R. Muñoz, R. Velázquez and R. Rodríguez; "Improvement in mechanical properties of hydroxyapatite objects with controlled porosity made by modified gelcasting process"; Materials Science Forum Vols. 426-432, 2003, pg. 4489-4494.
- [11] E. M. R. Muñoz, R. Velázquez, P. M. Alvarez; "Mechanical characterization of hydroxyapatite-based organic-inorganic composites"; Materials Science Forum Vols. 539-543, 2007, pg. 583-588.



- [12] E. R. Muñoz, J. R. Díaz, J. R. Rodríguez, W. Brostow, V. M. Castaño; "Hydroxyapatite spheres with controlled porosity for eye ball prosthesis: processing and characterization"; Journal of Materials Science: Materials in Medicine vol. 12, 2001, pg. 305-311.
- [13] A. Bigi, I. Cantelli, S. Panzavolta, K. Rubini; " $\alpha$ -tricalcium phosphate-gelatin composite cements"; Journal of Applied & Biomaterials (2004) 2 pg. 81-87.
- [14] S. Teng, L. Chen, Y. Guo, J. Shi; "Formation of nano-hydroxyapatite in gelatin droplets and the resulting porous composite microspheres"; Journal of Inorganic Biochemistry vol. 101, 2007, pg. 689-691.
- [15] B. Bracci, M. Fini, S. Panzavolta, P. Torricelli, A. Bigi; "In vivo and in vitro response to a gelatin/ $\alpha$ -tricalcium phosphate bone cement"; Key Engineering Materials Vols. 361-363, 2008, pg. 1001-1004.
- [16] M. Ch. Chang, Ch. Ch. Ko, W. H. Douglas; "Preparation of hydroxyapatite-gelatin nanocomposite"; Biomaterials vol. 24, 2003, pg. 2853-2862.
- [17] A. Bigi, S. Panzavolta, N. Roveri; "Hydroxyapatite-gelatin films: a structural and mechanical characterization"; Biomaterials vol. 19, 1998, pg. 739-744.
- [18] M. F. C. Ladd, R. A. Palmer; "Structure determination by X-ray crystallography"; Plenum Press, New York and London, 1993.
- [19] G. M. Barrow; "Introduction to molecular spectroscopy"; Mc Graw Hill, 1992.
- [20] [http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/micr\\_electr.htm#fig](http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/micr_electr.htm#fig)
- [21] W. D. Callister; "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales"; Editorial Reverté, S. A., Barcelona, España, 2000.
- [22] A. Ravaglioli, A. Krajewski; "Bioceramics (Materials, Properties and Applications)"; published by Chapman & Hall, London SE1 8HN, 1992.
- [23] G. W. Hastings, P. Ducheyne; "Macromolecular biomaterials"; CRC Press, 1984.
- [24] A. Jimeno, M. Ballesteros, L. Uguedo; "Biología"; Editorial Santillana, Marzo de 2003.
- [25] R. A. Nyquist, R. O. Kagel; "The handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Organic Salts"; Editorial Academic Press Inc., vol. 1-4, New York, 1997.
- [26] J. Gibson, M. F. Ashby; "Cellular solids structure and properties"; Second edition, Cambridge University Press, 2001.



- [27] A. Bigi, S. Panzavolta, L. Sturba, P. Torricelli, M. Fini, R. Giardini; "Normal and osteopenic bone-derived osteoblast response to a biomimetic gelatin-calcium phosphate bone cement"; Published in Wiley InterScience, 31 May 2006, pg. 739-745.
- [28] O. O. Omatete, M. A. Janney, R. A. Strehlow; "Gelcasting-A New Ceramic Forming Process"; Oak Ridge National Laboratory, Ceramic bulletin Vol. 70, No. 10, Tennessee, 1991.
- [29] T. Katsumura, T. Koshino, T. Saito; "Viscous property and osteogenesis induction of hydroxyapatite thermal decomposition product mixed with gelatin implanted into rabbit femurs"; Biomaterials vol. 19, 1998, pg. 1839-1844.
- [30] A. Sáenz, E. Rivera, W. Brostow, V. Castaño; "Ceramic biomaterials: an introductory overview"; Journal of Materials Education Vol. 21(5&6), pg. 267-276.
- [31] J. R. Woodard, A. J. Hilldore, S. K. Lan, C. J. Park, A. W. Morgan, J. C. Eurell, S. G. Clark, M. B. Wheeler, R. D. Jamison, A. J. W. Johnson; "The mechanical properties and osteoconductivity of hydroxyapatite bone scaffolds with multi-scale porosity"; Biomaterials vol. 28, 2007, pg. 45-54.
- [32] B. D. Cullity; "Elements of X-Ray Diffraction"; Second edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
- [33] I. H. A. Watanaba; "Síntesis, caracterización y desarrollo de materiales compuestos aplicados a implantaciones en hueso"; Tesis doctoral, Ensenada, Baja California, México, Enero de 1995.
- [34] E. M. R. Muñoz; "Desarrollo, descripción y análisis del método de crecimiento de hidroxiapatita sobre geles monolíticos de sílice y caracterización de esferas de hidroxiapatita con porosidad controlada para prótesis de globo ocular"; Tesis doctoral, Universidad Autónoma de México.
- [35] G. V. Nin, O. Echeverría; "Introducción a la Microscopía Electrónica de Barrido Aplicada a las Ciencias Biológicas"; Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F., 2000.
- [36] J. F. Shackelford; "Introduction Materials Science for Engineers"; Third edition, Macmillan Publishing Company, United States of America, 1992.

# ANEXOS



## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE - BASED ORGANIC - INORGANIC COMPOSITES



E. M. Rivera Muñoz\*, R. Velázquez\* and P. Muñoz-Álvarez\*  
\*Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada,  
Universidad Nacional Autónoma de México;  
A.P. 1-1010, Querétaro, Qro. 76000, México  
(email: emrivera@fata.unam.mx)

### Abstract

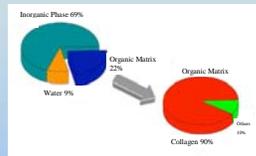
Hydroxyapatite - based materials have been widely studied in recent years due to its biocompatible properties and have been used in different applications in the field of biomaterials such as metal coatings, as filling material, etc., most of them focused in the improvement of the interface between other solid phase and the biological host. But there is difficult to mold a solid object made of this mineral who can replace a significant part of a bone tissue with proper mechanical resistance and biocompatibility. In the present work a new procedure to obtain a hydroxyapatite solid object, with controlled porosity and with excellent mechanical properties is exposed.

Porous hydroxyapatite - based, organic - inorganic composites have been successfully synthesized through the modified gelcasting process and by adding organic molecules. Composites with different concentrations of organic phase were obtained in order to establish the optimum conditions to have a maximum of compression strength. Samples were characterized by X-ray powder Diffraction (XRD), Infra Red (IR) Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques before and after gelcasting process in order to assure that chemical and physical properties remains unchanged after this process. IR Spectroscopy and SEM techniques were used to characterize samples after the introduction of organic phase in order to analyze the final morphology of samples. Mechanical characterization was made in compression mode to samples without and with different concentrations of organic phase.

### INTRODUCTION

Hydroxyapatite-based materials have been used for dental and biomedical applications. Newly developed synthesis techniques give cause to a broad field in the study of these materials and industry demands products with better properties day by day.

The purpose of the present work to show the synthesis method of hydroxyapatite-based (HAp-based), organic-inorganic composites obtained in our labs.



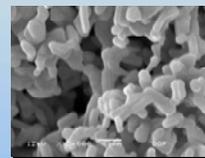
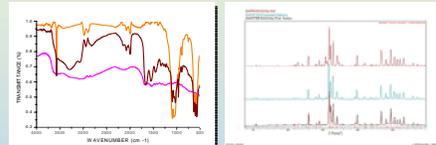
### EXPERIMENTAL

HAp-based, organic-inorganic composites were obtained by modified gel casting process and organic molecules in a gelatin solution.

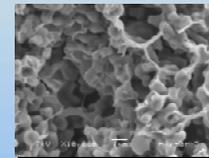


### RESULTS AND DISCUSSION

HAp-based, organic-inorganic composites were obtained by modified gel casting process and organic molecules in a gelatin solution.

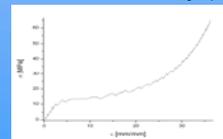
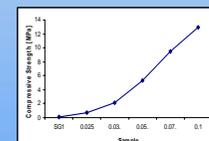


Scanning Electron Microscopy image of samples after MCGP.



Scanning Electron Microscopy image of HAp - based organic - inorganic composite.

Sample	Compressive Strength [Mpa]
SG1	0.120
0.025	0.711
0.03	2.120
0.05	5.359
0.07	9.470
0.10	12.978



### CONCLUSIONS

New HAp - based, organic - inorganic composites were manufactured successfully through the modified gelcasting process and by chemical bond of an organic phase.

The composite obtained shows dramatic improvement in compressive strength and shows a non - linear elastic behavior, probably due to the chemical bonding of the organic phase with the inorganic one.