

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DE MATERIALES VITROCERAMICOS BIOACTIVOS PARA SUS POSIBLES USOS EN IMPLANTES”

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Para optar al Título de Ingeniero Metalúrgico
Por la T.S.U. Piñero Zerpa, María Angélica

Caracas, Mayo de 2010.

© María Piñero, 2010

Hecho el Depósito de Ley.
Depósito Legal N°

PALABRAS CLAVES

- ✓ BIOMATERIALES
- ✓ VITROCERÁMICAS
- ✓ BIOACTIVIDAD
- ✓ PROPIEDADES MECÁNICAS

RESUMEN

Piñero Z. María A.

Estudio de las Propiedades Mecánicas de Materiales Vitrocerámicos Bioactivos para sus posibles usos en Implantes.

Tutora Académico: Profa. Sonia Camero. Tutora Industrial: Profa. Irene de Arenas. Tesis, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. 2010

Palabras claves: Biomateriales, Vitrocerámicas, Bioactividad, Propiedades Mecánicas

La utilización de cerámicas para la reconstrucción ósea se basa en su semejanza estructural respecto a la fase mineral del hueso. El hueso constituye el primer elemento estructural del cuerpo humano; sirve de protección a los órganos vitales internos, además de servir como un almacén para los recursos minerales del organismo. El sistema esquelético soporta cargas de diferentes tipos debido a las diversas actividades de un individuo, tanto compresivas como de tracción o de cizalladura.

La rigidez, resistencia y dureza del hueso están relacionadas con su contenido mineral. Por esta razón se desea estudiar las propiedades mecánicas de diferentes vitrocerámicas bioactivas que reaccionan con los fluidos del cuerpo, para producir hidroxiapatita compatible con el cuerpo humano y así, conocer que tan resistentes son como posibles implantes, en sustitución de huesos pequeños o en odontología.

Mediante este estudio, primeramente se realizó la fusión de los vidrios, de los cuales se obtuvieron las vitrocerámicas, de dos formas geométricas distintas, cilindros y barras, en las cuales se varió su composición química; luego se realizó el tratamiento de desvitrificación, en donde las temperaturas de tratamiento fueron obtenidas a partir del Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Las muestras cilíndricas se ensayaron cerámograficamente, para someterlas al ensayo de bioactividad y caracterizar su microestructura mediante Microscopia Electrónica de Barrido (M.E.B.) con microanálisis químico por Espectroscopia de Rayos X por dispersión en la Energía (E.D.S.) y Difracción de Rayos X (DRX), luego de un corte transversal, para observar la formación de las diferentes capas. Todas las muestras fueron ensayadas a flexión de tres puntos, compresión y microdureza Vickers.

Los resultados obtenidos fueron bastante favorables ya que a nivel microestructural, se corroboró que las composiciones estudiadas si son bioactivas, ya que observó la formación de capas de Si y apatita (Ca y P) con diferentes espesores, equivalente desde el punto de vista químico y estructural al mineral biológico del hueso. La fase cristalina desarrollada en todas las

vitrocerámicas, determinada por DRX, correspondió a la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ conocida como combeita, de estructura cristalina hexagonal (vitrocerámicas 1, 2 y 3) y rombohédrica (vitrocerámica 4). Los valores del esfuerzo de flexión oscilan entre 110-257 MPa y la resistencia a la compresión está entre 9,8-33 MPa, siendo mayores a los reportados para el hueso. Las muestras vitrocerámicas estudiadas, presentaron un valor de dureza superior a los valores reportados para el hueso esponjoso o trabecular. En general las muestras vitrocerámicas con las composiciones químicas estudiadas pueden ser usadas como biomateriales, ya que son bioactivas, poseen buena resistencia mecánica, y además son procesables fácilmente por los métodos de manufactura convencionales, lo que facilita a la hora de fabricar un implante para el cuerpo humano.

*A Dios por permitirme estar aquí.
A mis padres, hermana y a mi esposo,
por sus esfuerzos a lo largo de todos estos
años, así como comprensión y apoyo,
y ti Nati por ser la luz de cada día,
para conseguir este gran logro.*

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos, a todas aquellas personas que de una u otra forma, prestaron su ayuda y sus conocimientos en mi formación profesional.

Primeramente al personal del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido del IUT-RC, por permitirme realizar este trabajo con ustedes, a los profesores Irene y Freddy Arenas por su apote y guiatura, al profesor Esteban Barrios por estar siempre ahí y por su ayuda en cada momento y a Gustavo Castro y Rosebelyn Serrano, por compartir conmigo cada día.

A la Dra. Sonia Camero por ser tan especial conmigo desde que entre a la escuela de Metalurgia, por ser tan excelente tanto a nivel profesional como personal. Es un ejemplo de lucha y compromiso para conseguir nuestras metas.

A mis amigos y compañeros de clases que de una u otra manera me ayudaron a conseguir este logro, gracias a todos de verdad.

Al T.S.U. Jesús Batista, por su asistencia técnica prestada en la realización de los DRX.

Y por último pero no menos importante a mi gran amigo Marcos Albornoz, por ser quien es, por su ayuda prestada en todos estos años, es un excelente profesional, y he aprendido muchísimo de el.

GRACIAS A TODOS.....

INDICE

	PAG.
RESUMEN	i
DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II	
FUNDAMENTO TEÓRICO	3
II.1. BIOMATERIALES	
II.2. BIOMATERIALES PARA IMPLANTES	4
II.3. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES GENERALES DEL HUESO	8
<i>II.3.1. El Tejido Óseo</i>	9
<i>II.3.2. Influencia de la Topografía sobre el Comportamiento Biológico</i>	10
II.4.- MATERIALES VITREOS	12
<i>II.4.1. Características generales de los vidrios</i>	12
II.4.1.1. Propiedades mecánicas de los vidrios	16
<i>II.4.2. Características generales de las Vitrocerámicas</i>	20
II.4.2.1. Propiedades mecánicas de los vitrocerámicas	23
II.5. BIOACTIVIDAD DE MATERIALES VITREOS	24
CAPÍTULO III	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
III.1. OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS VITROCERÁMICAS	31
<i>III.1.1. Preparación de las mezclas</i>	31
<i>III.1.2. Fusión</i>	31
<i>III.1.3. Obtención de las Muestras de Vidrios</i>	32
<i>III.1.4. Ensayo Ceramográfico</i>	32
<i>III.1.5. Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</i>	33
<i>III.1.6. Desvitrificación de los Vidrios</i>	33
<i>III.1.7. Ensayo de Bioactividad (FSC)</i>	33

III.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	34
<i>III.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido</i>	34
<i>III.2.2. Ensayo de Difracción de Rayos X</i>	34
III.3. ENSAYOS MECÁNICOS	35
<i>III.3.1. Ensayo de Flexión de tres puntos en una Prensa Hidráulica</i>	35
<i>III.3.2. Ensayo de Compresión</i>	35
<i>III.3.3. Ensayo de Microdureza</i>	36
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS Y DISCUSIONES	37
IV.1. OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS VITROCERÁMICAS	37
<i>IV.1.1. Resultados de los Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido</i>	37
<i>IV.1.2. Desvitrificación de los Vidrios</i>	39
VI.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	40
<i>IV.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (M.E.B)</i>	40
IV.2.1.1. caracterización Microestructural de las Vitrocerámicas	40
<i>IV.2.2. Ensayo de Difracción de Rayos X (DRX)</i>	42
IV.2.1.1. Caracterización Microestructural de las Vitrocerámicas sumergidas en el Fluido Simulado del Cuerpo (FSC)	45
VI.3. ENSAYOS MECÁNICOS	56
<i>IV.3.1. Ensayo de Flexión de tres puntos en una Prensa Hidráulica</i>	56
<i>IV.3.2. Ensayo de Compresión</i>	57
<i>IV.3.3. Ensayo de Microdureza</i>	58
CAPÍTULO IV	
CONCLUSIONES	59
CAPÍTULO VI	
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

CAPÍTULO VII

ANEXOS

65

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. La estructura del hueso.	8

Figura 2.2. Ilustración esquemática de la secuencia de eventos que siguen a la implantación de un implante biomédico.	10
Figura 2.3. Transformación del estado líquido al cristalino vítreo.	
Figura 2.4. Gráfica de aumentos y disminuciones de densidad de acuerdo al incremento en porcentajes de sustancias componentes.	15
Figura.2.5. Variación de la viscosidad (en poises) de acuerdo a la composición.	16
Figura. 2.6. Gráfica de porcentajes de compresibilidad dependiente de temperaturas en los diversos tipos de vidrios.	17
Figura 2.7. Variación del módulo de Young por adición de óxidos en el vidrio que contiene 18% de Na ₂ O y 82% de SiO ₂ .	19
Figura 2.8. Capa formada sobre un vidrio bioactivo 45S5 después de 1 hora de introducido en el hueso.	25
Figura 2.9. Dependencia composicional (% peso) de la capacidad de los vidrios y vitrocerámicas bioactivas de establecer enlace con el hueso y los tejidos suaves.	27
Figura 3.1. Flujograma de las diferentes etapas del Procedimiento Experimental.	30
Figura 3.2. Ciclo térmico para la fusión de las composiciones vítreas.	32
Figura 4.1. Curvas obtenidas del ensayo de DSC para las diferentes muestras de vidrios estudiadas.	37
Figura 4.2. Fotomicrografía por M.E.B. de las distintas muestras vitrocerámicas con sus respectivos microanálisis químicos por E.D.S	41
Figura 4.3. Difractograma obtenido por la DRX de la muestra Vitrocerámica 1.	43
Figura 4.4. Difractograma obtenido por la DRX de la muestra Vitrocerámica 2.	43
Figura 4.5. Difractograma obtenido por la DRX de la muestra Vitrocerámica 3.	44
Figura 4.6. Difractograma obtenido por la DRX de la muestra Vitrocerámica 4.	44
Figura 4.7. Fotomicrografías por MEB de las muestras Vitrocerámica 1, sumergida por diferentes tiempos de exposición en el FSC, con sus respectivos perfiles composicionales por EDS.	47
Figura. 4.8. Fotomicrografías por MEB de las muestras Vitrocerámica 2, sumergida por diferentes tiempos de exposición en el FSC, con sus respectivos perfiles composicionales por EDS.	49

Figura 4.9. Fotomicrografías por MEB de las muestras Vitrocerámica 3, sumergida por diferentes tiempos de exposición en el FSC, con sus respectivos perfiles composicionales por EDS.	50
Figura 4.10. Diferentes tipos de superficies de vidrio. (I) vidrio inerte, (II) formación de capa protectora, (III) capa protectora doble, (IV) capa no protectora y (V) vidrio soluble.	51
Figura 4.11. Fotomicrografías por MEB de las muestras Vitrocerámica 4, sumergida por diferentes tiempos de exposición en el FSC, con sus respectivos perfiles composicionales por EDS.	54

INDICE DE TABLAS

	Pág.
TABLA I. Usos Clínicos de las Biocerámicas.	7
Tabla II. Constituyentes más comunes de los vidrios y su influencia en las propiedades.	14
Tabla III. Propiedades de diferentes materiales.	23

Tabla IV. Intervalo de composiciones para recubrimientos bioactivos.	28
Tabla V. Intervalos de composiciones para los componentes del vidrio.	28
Tabla VI. Composición química de las mezclas, para la obtención de los diferentes vidrios (% peso)	31
Tabla VII. Temperaturas de las muestras de vidrios obtenidas por DSC.	38
Tabla VIII. Temperaturas del Tratamiento de Desvitrificación.	39
Tabla IX. Parámetros de Red para las diversas estructuras cristalinas de la Combeita.	42
Tabla X. Espesores de las capas de reacción de las muestras vitrocerámicas, después del ensayo de bioactividad.	45
Tabla XI. Microanálisis químico puntual por EDS de la vitrocerámica 4 inmersa por 2 semanas en el FSC.	53
Tabla XII. Resultados del Ensayo de Flexión de tres puntos (S).	56
Tabla XIII. Valores del esfuerzo de Flexión obtenidos por diversos autores.	56
Tabla XIV. Valores Promedios de Resistencia a la Compresión (RC).	57
Tabla XV. Valores de Microdureza Vickers, de las diferentes muestras Vitrocerámicas.	58

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

Los intentos de sintetizar materiales sustitutos del hueso para aplicaciones clínicas, que sean fisiológicamente tolerables, biocompatibles y estables a largo plazo, hasta el momento sólo han tenido un éxito relativo.

El hueso presenta unas propiedades físicas y mecánicas poco usuales, pues es capaz de soportar su propio peso, resistir fuerzas muy agudas, doblarse sin astillarse y es flexible, sin llegar a la fractura dentro de ciertos límites predefinidos. La rigidez, resistencia y dureza del hueso están relacionadas con su contenido mineral. Por esta razón se desea estudiar las propiedades mecánicas de los vidrios y las vitrocerámicas bioactivas que reaccionan con los fluidos del cuerpo para producir hidroxiapatita compatible con el cuerpo humano y así, conocer que tan resistentes son, como posibles implantes en sustitución de huesos pequeños o en odontología.

Los biomateriales están destinados a su aplicación en seres vivos, y para su fabricación se requiere la coordinación de expertos de muy diversos campos. Este campo ha experimentado un espectacular avance en los últimos años y a su vez ha sido una motivación importante, ya que hizo que la esperanza de vida aumente de forma considerable.

Inicialmente, hace relativamente poco tiempo, durante el último tercio del siglo XX, los biomateriales eran esencialmente materiales industriales seleccionados con el criterio de que fueran capaces de cumplir ciertos requisitos de aceptabilidad biológica. Sin embargo, hoy en día muchos biomateriales son diseñados, sintetizados y procesados con el único fin de tener una aplicación en el campo médico. Los biomateriales deben cumplir con las condiciones de partida de ser biocompatibles y asegurar una determinada vida media. A su vez, tienen que aportar las prestaciones específicas que requiera la aplicación a que vayan destinados.^[1]

El desarrollo de las vitrocerámicas se inició en los años 60. Son cerámicas policristalinas obtenidas por cristalización controlada de vidrios, donde coexisten fases amorfas y cristalinas. Estas vitrocerámicas poseen excelentes propiedades térmicas y mecánicas en comparación con las cerámicas tradicionales, y en el campo de los biomateriales se sintetizan con la esperanza de mejorar las propiedades mecánicas de los vidrios, sus precursores, pero sin que el tratamiento térmico, o la adición de precipitados metálicos, afecte, o reduzca la bioactividad de los mismos.^[1]

En los materiales cerámicos y en los vítreos es fácil que ocurra la fractura, además es impredecible el momento en que esto puede suceder, por lo que, aunque presentan un alto grado de biocompatibilidad, no son muy usados en implantes. La resistencia al impacto es otra de las pruebas que tiene que pasar un material que se requiere para implantación, los requisitos sobre la medida dependerán del uso que se le dé.

Los avances en la investigación en biomateriales, utilizados para reemplazar tejidos del organismo humano, están convirtiendo a estas nuevas piezas de recambio en una alternativa cada vez más factible a los tradicionales implantes naturales, procedentes del propio paciente o de donaciones. En la actualidad un grupo de investigación de la Universidad Complutense de Madrid (UCM) se ha especializado en biomateriales para sustituir o regenerar los tejidos duros del cuerpo, huesos y dientes, a través del desarrollo y optimización de biocerámicas, principalmente.^[1]

Con el presente trabajo se hará un aporte a la rama médica y a la investigación, ya que ayudará a conocer un poco más a profundidad las propiedades mecánicas de los materiales bioactivos usados para implantes médicos, y así abrir un camino de estudio para ir aumentando el tiempo de vida de estos materiales dentro del cuerpo humano.

El interés de realizar este proceso, se debe a que la vitrocerámica puede exhibir propiedades mecánicas superiores a las del vidrio. Sin embargo, se debe tener especial atención, en no afectar la bioactividad del material, ya que al cristalizar se va a producir una estructura más estable y por ende se va a ver afectada la interacción con el ambiente que lo rodea.

Por esta razón se ha propuesto como objetivo general “Evaluar las propiedades mecánicas de vitrocerámicas bioactivas de acuerdo a su composición química”. Como objetivos específicos, se tienen:

- ✓ Determinar las composiciones químicas a estudiar
- ✓ Obtención de los vidrios mediante fusión
- ✓ Obtención de las vitrocerámicas por medio del tratamiento de desvitrificación
- ✓ Caracterizar las microestructuras presentes en las vitrocerámicas
- ✓ Verificar el grado de bioactividad de las vitrocerámicas, obtenidos a través de Microscopía Electrónica de Barrido
- ✓ Determinar como varían las propiedades mecánicas utilizando el ensayo de flexión de tres puntos (Norma ASTM C 1161-90).

CAPITULO II

FUNDAMENTO TEORICO

II.1. BIOMATERIALES

El término biomateriales comprende todos los materiales naturales o sintéticos que van a ser utilizados en aplicaciones médicas y que van a interactuar con los sistemas vivos, sobre todo en usos intracorporales, o también con otros sistemas desarrollados para usos extracorporales.^[2]

Dentro del campo de los biomateriales las biocerámicas ocupan un lugar importante como materiales substitutivos de tejidos duros. Los materiales cerámicos aunque frágiles, presentan una muy buena resistencia al desgaste y a las cargas compresivas, usando como ejemplo más representativo, los compuestos basados en óxidos, por ejemplo: la alúmina (muy utilizada en las prótesis de cadera), la zircona y el óxido de titanio. Otro factor importante que presentan las biocerámicas es la biocompatibilidad, como el grupo de los fosfatos de calcio, los cuales engloban los compuestos tales como la hidroxiapatita (HA), el fosfato tricálcico (TCP), el fosfato dicálcico dihidratado (DCPD), el fosfato dicálcico anhidro (DCPA) y el fosfato tetracálcico (TTCP). Otros grupos que presentan esta característica son los vidrios y los vitrocerámicos^[3]

Aunque hay una gran cantidad de biocerámicas, los compuestos basados en los factores de calcio son los más comúnmente utilizados, en especial HA y TCP. La razón principal es que presentan casi la misma composición química que el esqueleto (el 69% del hueso es HA), tienen una excelente biocompatibilidad, y una vez están introducidos en el cuerpo ejercen una unión química con el hueso pasado un cierto tiempo, llegando a incorporarse al tejido óseo^[4]

Cuando se implanta un material en el cuerpo humano, éste puede reaccionar en dos maneras, tóxico o no tóxico. En el caso de que el material sea tóxico, el tejido reacciona contra el implante y como consecuencia los tejidos alrededor del material implantado mueren. En el caso de que el material es no tóxico, se pueden dividir según el tipo de fijación o unión, en cuatro tipos ^{[4]:}

- Morfológicos: cerámicas inertes no porosas, se adhieren al hueso sin una unión química en la interfaz. No promueven respuesta biológica entre el material y el hueso, ejemplos de ello son la alúmina y la zirconia.
- Biológicos o porosas: son cerámicas que promueven el crecimiento del tejido dentro de los poros, llevando a una unión mecánica. como ejemplo se pueden mencionar Hidroxiapatita porosa y corales transformados en Hidroxiapatita.
- Bioactivos: el material se adhiere al hueso por una unión química en la intercara. siendo los más destacados los vidrios bioactivos, la Hidroxiapatita, y las vitrocerámicas bioactivas.^[4]
- Reabsorbibles: el material es reabsorbido por un proceso de disolución y reemplazado por hueso, es decir, el material implantado es reemplazado progresivamente con el tiempo por tejido óseo entre los más conocidos se encuentra el trifosfato de calcio, la hidroxiapatita y los corales.^[4]

Debido a su delicada función, los biomateriales deben satisfacer ciertos requerimientos en cuanto a su estructura físico-química, comportamiento mecánico, procesamiento del material e interacciones biológicas, para ser considerados como tales, a saber:

- Ser químicamente inertes.
- Presentar una estructura física deseable
- Sufrir la mínima degradación mecánica y ambiental.
- Ofrecer propiedades mecánicas satisfactorias en tensión, compresión y corte.
- Ser procesables fácilmente por los métodos de manufactura convencionales.
- No deben ser tóxicos y cancerígenos.
- Ser esterilizables, sin que sufran alteraciones en su forma o propiedades.
- No deben provocar reacciones inflamatorias ni alterar los fluidos biológicos.

El diseño, la selección de materiales y la biocompatibilidad son los tres puntos más importantes que deben ser considerados por los ingenieros de materiales para el desarrollo de materiales que serán utilizados en implantes y dispositivos biomédicos.^[2]

II.2. BIOMATERIALES PARA IMPLANTES

Los implantes pueden ofrecer una mejor calidad de vida a muchas personas que sufren ciertas enfermedades crónicas sin recursos médicos. Los materiales que se emplean para la fabricación de implantes son de naturaleza diversa; pueden fabricarse con tejidos de los mismos pacientes (autoinjerto), con tejido de un donante humano (homoinjerto) o de otras especies (xenoinjerto), así como a partir de materiales hechos por el propio hombre (aloinjerto); a estos últimos se les conoce como biomateriales.^[3]

Una parte de los biomateriales: cerámicas, vidrios y vitrocerámicas son generalmente usados para reparar o reemplazar tejidos esqueléticos conectivos, compuesto por huesos, articulaciones y dientes y al engrosamiento de tejidos suaves y duros. Se han demostrado que algunos vidrios, vitrocerámicas y cerámicas, con determinadas composiciones son capaces de formar directamente un enlace con el hueso, sin que se forme ninguna capa fibrosa en la interfaz implante-tejido.^[3]

En general, las características más importantes que debe reunir un sustituto óseo idóneo comprenden: la compatibilidad biológica, su función como molde para la formación del nuevo hueso, la radioopacidad, la posibilidad de suministro en partículas (gránulos) o bloques, la microporosidad, la elevada resistencia a la compresión y la facilidad para obtenerlo.^[2]

El sustituto clínico ideal, además de restaurar el tejido destruido por enfermedad, debe fomentar la formación de nuevo hueso y permitir que este se forme adecuadamente.^[2] Muchos materiales son utilizados en la reconstrucción de los huesos y de acuerdo con sus estructuras físico-químicas, sus modos de funcionamiento deben basarse en uno de los tres principales mecanismos de reparación ósea: ortogénesis, osteoconducción y osteoinducción.^[2]

La ortogénesis es el desarrollo del tejido óseo llevado a cabo por las células osteoprogenitoras, algunos materiales suministran un substrato adecuado que favorece la reproducción de estas células; este mecanismo es característico de los autoinjertos.^[2]

La osteoconducción es el proceso por el cual los capilares penetran en el implante y permiten la entrada de células osteoprogenitoras en el mismo, funciona como un andamio sobre el cual se va a desarrollar una nueva formación ósea.^[2]

La osteoinducción es un mecanismo activado por el estímulo de ciertas proteínas morfogenéticas, las cuales inducen la formación del hueso en los tejidos blandos.^[2]

Un sustituto óseo ideal, debe aproximarse a un autoinjerto, en cuanto a la biocompatibilidad y osteoconductividad se refiere, de manera que sea reabsorbido y reemplazado por hueso nuevo debido al proceso natural de restauración que ocurre en las células óseas.^[2]

Aunque los materiales bioactivos parecen ser los más ideales para implantes óseos en aplicaciones en las que el injerto debe soportar grandes cargas no son muy utilizados, debido a que tienen baja resistencia a la fractura. Por esta razón para realizar implantes ortopédicos y dentales se prefieren los materiales cerámicos reabsorbibles, ya que suministran al cirujano el medio más fisiológico de reparación ósea directa en el tratamiento de defectos como las faltas de unión.^[2]

Algunos de estos materiales son:

- Los vidrios bioactivos: a pesar de tener una baja resistencia, se unen rápidamente al hueso por lo que se usan para reparar defectos en los mismos.^[6]
- Los fosfatos de calcio, en particular la Hidroxiapatita (HA), representan un alto porcentaje de la composición del hueso y los dientes, por lo que es empleada como material para implantes sin efectos citotóxicos, presentando excelente biocompatibilidad con los tejidos duros, músculos y piel, además de tener la capacidad de ligarse directamente al hueso.^[7]

En general, el mejor desarrollo de HA como material para implantes se obtiene empleando piezas porosas, ya que la porosidad favorece la adhesión celular y por consiguiente la formación de enlaces físicos, químicos y biológicos entre el material y el hueso, alcanzándose un anclaje mecánico, la fijación del implante al hueso y la formación de nuevo hueso.^[8]

Otros materiales que han sido ampliamente considerados como un material alternativo en la búsqueda de sustitutos óseos son los corales. El hecho que los exoesqueletos coralinos estén compuestos por aragonita, la cual es una fase alotrópica del CaCO_3 , brinda un alto grado de compatibilidad con el tejido óseo y con sus propiedades mecánicas.^[8]

Tabla I. Usos clínicos de las Biocerámicas.^[5]

MATERIALES	APLICACIONES
Al ₂ O ₃ ZrO ₂ Polvo de vidrio bioactivo Polvo HA	Ortopédico
HA Vitrocerámicas bioactivas	Recubrimientos bioactivos
Fosfato tricálcico Sales de fosfato cálcico	Rellenos óseos
Al ₂ O ₃ HA Vidrios bioactivos	Implantes dentales
PLA- compuestos de fibra-carbón	Ligamentos y tendones artificiales
HA HA-compuestos PLA Fosfato tricálcico Sales de fosfato de calcio Vidrios bioactivos	Periodoncia
HA Vidrios bioactivos HA- compuestos	Conductos alveolares
Al ₂ O ₃ HA PE-HA compuestos Vidrios bioactivos	Reconstrucción maxilofacial
Vitrocerámicas bioactivas HA	Cirugía de columna
Vidrios de aluminosilicatos Recubrimientos de carbón pirolíticos	Tratamientos terapéuticos: tumores Válvulas artificiales para el corazón
Al ₂ O ₃ HA Vidrios bioactivos Vitrocerámicas bioactivas PE-HA compuestos	Otolaringología

En otros casos las biocerámicas son usadas como recubrimientos en diferentes sustratos o como segunda fase en un compuesto. De esta forma se combinan las

características de ambos materiales dentro de un nuevo material, alcanzando el mejoramiento de las propiedades mecánicas y bioquímicas.

II.3. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES GENERALES DEL HUESO

El hueso es un tejido vivo que cumple diversas funciones en el organismo. En primer lugar el hueso es un almacén de calcio (el 99% del calcio está en los huesos). Mantener una concentración de calcio constante en los fluidos corporales es muy importante para algunos procesos fisicoquímicos vitales y la reserva de los huesos se asegura de esto. Otra función del hueso es como protección de algunos órganos como en el caso del cerebro. El tercer papel es su función estructural. Los huesos son los soportes de los tejidos del cuerpo.^[4] El hueso es un material nanocompuesto y está organizado jerárquicamente en distintos niveles estructurales. Está formado por pequeñas partículas minerales dispersas en una matriz orgánica. Los tres constituyentes fundamentales del hueso son: una fase mineral, principalmente pequeños cristales de hidroxiapatita deficiente en calcio carbonatada (30-40% en volumen), una fase orgánica, constituida esencialmente por fibras de colágeno (34-42% en volumen) y agua (16-27% en volumen).^[4] Desde un punto macroestructural hay dos formas del hueso maduro; hueso cortical o compacto y hueso trabecular o esponjoso. El hueso cortical se encuentra en la parte externa de los huesos, y es más denso que el hueso trabecular. Está constituido por unidades cilíndricas paralelas denominadas osteonas o sistemas haversianos. El hueso cortical es anisotrópico. El hueso trabecular es menos denso que el hueso compacto. Está formado por pequeñas varillas y placas de tejido óseo, formando una estructura con porosidad abierta, similar a una esponja.^[4]

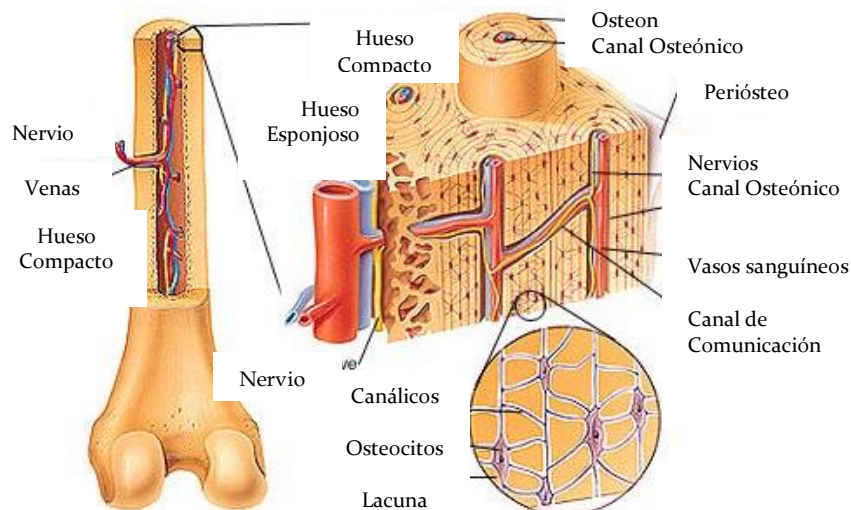


Fig. 2.1. La estructura del hueso

II.3.1. El Tejido Óseo

El tejido óseo es un tejido vivo en constante cambio con capacidad de reformación, remodelación, reparación y reabsorción. En un cuerpo sano hay un equilibrio entre la formación y la reabsorción óseas. Estas funciones son realizadas por tres tipos de células: osteoblastos (fabrica el hueso), osteocitos (osteoblastos maduros que participan en las funciones metabólicas) y osteoclastos (activos en la reabsorción ósea).^[4]

Una fractura ósea provoca una interrupción de la continuidad del esqueleto y con esto la pérdida de la función mecánica del mismo. Todas las fracturas causan un daño en el sistema circulatorio, que desencadena el proceso de la consolidación de la fractura. Este proceso pasa por tres etapas biológicas: inflamación, reparación y remodelación. La inflamación es la etapa más corta del proceso y está seguida por la reparación de la misma. El proceso de reparación es el resultado de la proliferación de células, maduración de osteoblastos, formación de matriz orgánica y la mineralización de la matriz caracterizada por depósitos de cristales de hidroxapatita. Las células responsables de este proceso son principalmente los osteoblastos. Sintetizan el componente orgánico de la matriz ósea (colágeno, proteoglicanos, proteínas no colágenas como la osteocalcina, la osteopontina y la fosfatasa alcalina y factores de crecimiento) y controlan el depósito de las sales minerales hasta producir hueso fibroso.^[4]

Los osteoblastos pasan por tres estadios funcionales: al principio proliferación celular y síntesis de los componentes orgánicos de la matriz ósea, después maduración de la matriz (cambios en la composición y organización de la matriz) y al final depósito de mineral.^[4]

La combinación de osteoblastos, matriz cartilaginosa y hueso fibroso se conoce como el callo de fractura. Este es el producto del proceso de reparación de la fractura y es la materia prima a partir de la cual tiene lugar la remodelación ósea. La remodelación es la etapa más larga del proceso de consolidación de la fractura. Durante esta etapa el hueso sufre consecutivamente reabsorción y deposición hasta obtener una estructura más organizada con las fases orgánicas y mineral mejor alineadas para resistir las tensiones locales. Paralelamente al proceso biológico el hueso experimenta una evolución en sus

propiedades mecánicas, hasta que se recuperan los valores de resistencia y módulo anteriores a la fractura.^[4]

II.3.2. Influencia de la Topografía sobre el Comportamiento Biológico

La secuencia de eventos que se produce después de incorporar una superficie en un medio biológico que contenga células es la siguiente (Figura 2.2): Las moléculas de agua son las primeras que alcanzan la superficie del biomaterial en unos pocos nanosegundos. La interacción y el enlace de las moléculas de agua dependen fuertemente de las propiedades superficiales. Estas biomoléculas solubles en agua también tienen capas de hidratación de manera que la interacción entre la capa de la superficie y la de la biomolécula influyen la cinética y la termodinámica de los procesos fundamentales en la interfaz.^[4]

Cuando las células llegan a la superficie ven una superficie recubierta de proteínas con propiedades que estarán condicionadas por la capa inicial de agua que se forme. Por lo tanto cuando se habla de las interacciones célula-superficie, se está refiriendo a la interacción entre las células y las proteínas enlazadas en la superficie. Esta biomembrana contiene en su interior receptores específicos que interactúan selectivamente (se enlazan y/o proveen de señales) con las células que se aproximan a la superficie.

El estado de la célula (forma, estructura, actividad biológica, etc.) depende de las señales que recibe desde su medio biológico, el cual está a su vez condicionado por los cambios proteicos y de otras entidades biológicas. Por lo tanto, en última instancia, la respuesta final del tejido depende de toda la cascada de procesos biológicos descritos.^[4]

Si un material biomédico se implanta en un tejido vivo se produce una cascada de reacciones, del tipo de las descritas en la parte anterior, en la interfaz entre la superficie del biomaterial y el tejido, conocida como reacción a cuerpo extraño o reacción inflamatoria.

La reacción a cuerpo extraño termina con una encapsulación del material por un tejido vascular, colágeno y de unos 50-200 micrómetros de espesor (depende del material utilizado). La presencia de esta cápsula degrada seriamente el comportamiento del biomaterial al impedir el contacto íntimo entre el implante y el tejido. La principal causa de

que los fenómenos de curación cuando se introduce un determinado biomaterial den una respuesta diferente a la que se produce normalmente en un organismo tras una herida es la adsorción no selectiva de una capa compleja (única para cada superficie) de proteínas (normalmente más de 200 tipos distintas) sobre la superficie del material. La naturaleza de la capa de proteínas adsorbida está en función de la naturaleza de la superficie (física, química y topográfica). Sin embargo, la naturaleza nunca emplea esta capa no específica de proteínas. La naturaleza usa unas pocas proteínas (a veces sólo una), en conformaciones y orientaciones específicas, para cada situación. Éstas se emplean como agentes de señalización que desencadenan la adecuada ruta de señales que llevan finalmente a la aparición en el lugar de la herida de las células específicas necesarias (fibroblastos, queratinocitos, osteoblastos, etc.).

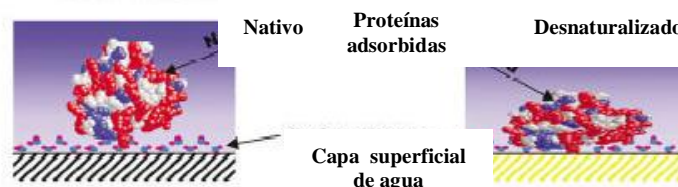
1.- Superficie + Agua

Diferentes orientaciones del enlace y resistencia del enlace



2.- Superficie + Agua + Proteínas

Confirmación Nativa o Desnaturalizada



3.- Superficie + Agua + Proteínas + Células

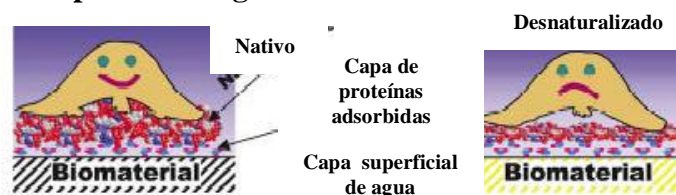


Fig. 2.2. Ilustración esquemática de la secuencia de eventos que siguen a la implantación de un implante biomédico.

En la actualidad, está aceptado que la rugosidad superficial de un implante es un factor que afecta mucho las interacciones entre el hueso y el biomaterial, desde la adsorción de proteínas hasta la mineralización de la matriz extracelular del tejido óseo, pasando por la adhesión, proliferación y diferenciación, tanto de los osteoblastos como de

los osteoclastos. Todos estos eventos pueden conducir a una mayor rapidez en los procesos de curación y, por lo tanto, una más rápida y biológicamente más eficaz osteointegración. Por ejemplo, la topografía superficial de tamaño del micrómetro fue demostrado que influye la respuesta del tejido blando al implante en un nivel celular reduciendo el número de células inflamatorias en la interfaz y reduciendo el espesor de la encapsulación del implante (50-200 μ m).^[4]

II.4. MATERIALES VITREOS

II.4.1. Características Generales de los Vidrios

Los vidrios son materiales cerámicos no cristalinos; se denominan como materiales amorfos (desordenados o poco ordenados), inorgánicos, de fusión que se ha enfriado a una condición rígida sin cristalizarse. Fabricados principalmente a partir de sílice fundida a altas temperaturas, se dice que es una sustancia amorfa porque no es ni un sólido ni un líquido, ya que aún cuando sus moléculas están dispuestas en forma desordenada tienen suficiente cohesión para presentar rigidez mecánica.^[9]

La condición fundamental para la formación del vidrio es la existencia de largas cadenas de átomos en el líquido, que previenen la orientación ordenada de los átomos. Para obtener estas cadenas se necesita que la resistencia de enlace entre los átomos sea muy fuerte, y que el número de coordinación de los átomos formadores de la red sea tan pequeño como sea posible para mantener un enlace fuerte. Esto se aplica para todo tipo de vidrios.^[10]

El vidrio es duro y resistente al desgaste, a la corrosión y a la compresión. Anteriormente la materia prima para la fabricación del vidrio eran solamente las arcillas. Con el paso del tiempo se fueron implementando nuevos elementos a la fabricación del vidrio para obtener diferentes tipos. En la actualidad muchos materiales desempeñan un papel importante, pero las arcillas siguen siendo fundamentales.

Durante el proceso de fusión al alcanzar entre 1350°C-1600°C se producen una serie de cambios físicos y químicos, aún cuando la temperatura de fusión de algunos componentes de la mezcla no haya sido alcanzada. Los cambios iniciales durante el

proceso de fusión son la evaporación del agua de hidratación, zeolítica y de constitución y la descomposición de sulfatos y carbonatos. Muchos de los componentes que funden primero ayudan en la disolución de los elementos más refractarios. La última etapa, consiste en la remoción de las burbujas de gas remanente atrapado por la alta viscosidad de la mezcla y se conoce como el refinamiento del vidrio.^[9]

Cuando el líquido es enfriado muy lentamente, ocurre un cambio abrupto en el volumen específico, a una temperatura característica. Esta temperatura a la cual el material solidifica, se llama punto de fusión. La transición del líquido al estado vítreo ocurre en un intervalo de temperatura, por lo que no se puede comparar la temperatura de transición con la del punto de fusión de un sólido cristalino.^[9]

Por debajo del punto de fusión, la forma cristalina del material tiene energía libre más baja y es por consiguiente la forma más estable aun cuando no esté en equilibrio termodinámico. Esto se debe a que el vidrio es una sustancia termodinámicamente inestable que tiende a cristalizar. La movilidad iónica aumenta con el aumento de la temperatura, en especial para vidrios de base sílice. Si un vidrio se mantiene a una temperatura en el intervalo de transformación y debajo de la temperatura del líquido, durante un tiempo muy largo comenzaran a crecer cristales. Cuando esto ocurre se dice que el vidrio fue desvitrificado. A medida que la temperatura cae por debajo de la región de transformación, el rearrreglo molecular se vuelve más difícil y a temperaturas normales, este rearrreglo se hace imposible.^[9]

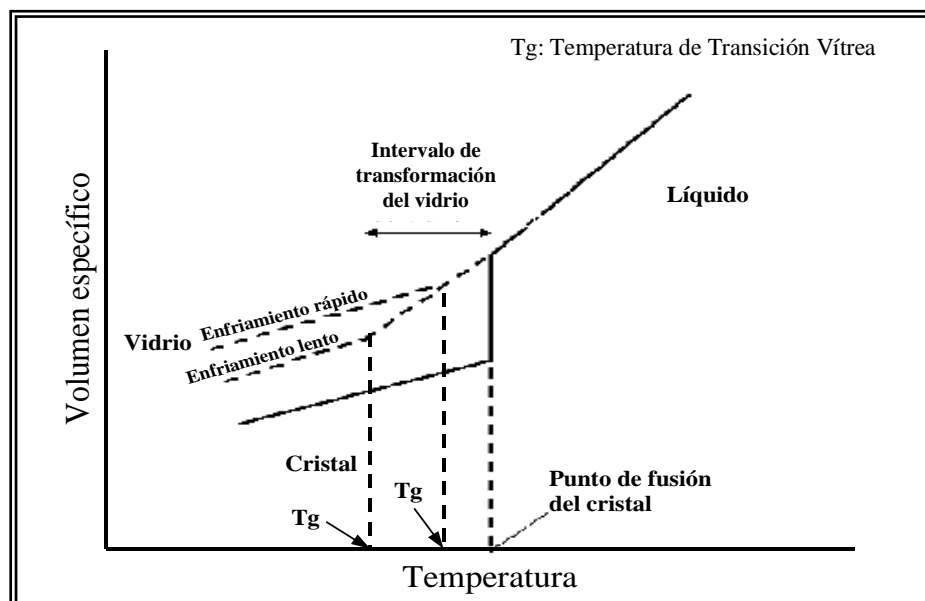


Fig.2.3. Transformación del estado líquido al cristalino vítreo

Los vidrios, están compuestos por óxidos y cada uno juega un papel importante dentro de la estructura. Estos óxidos se clasifican de acuerdo a su función dentro de la red vítrea: los óxidos formadores son aquellos que tienen la habilidad de construir una red vítrea tridimensional cuando son fundidos y enfriados. El SiO_2 es el formador de red más común, aunque el GeO_2 , As_2O_5 y P_2O_5 , también son considerados formadores de red. También están los modificadores, que interrumpen la continuidad de la red vítrea, un buen ejemplo de este tipo de óxido es el Na_2O , que al introducirlo en la red vítrea produce la ruptura de los puentes de oxígeno que forman la unión entre dos tetraedros de SiO_4 , produciendo cambios en las propiedades como la reducción de la viscosidad del vidrio y el aumento del coeficiente de expansión térmica. Un tercer tipo de óxido, son los óxidos intermedios que pueden ocupar una vacancia ó formar parte de la red, uno de los más conocidos es la Al_2O_3 . En la tabla II, se presentan diferentes óxidos que pueden conformar el vidrio, destacando su función dentro de la red vítrea.^[9]

Tabla II. Constituyentes más comunes de los vidrios y su influencia en las propiedades.^[9]

Óxido	Influencia en el vidrio.
SiO_2	Formador de vidrio. Sílice cristalina tiene un alto punto de fusión y en estado líquido una alta viscosidad. Buena durabilidad química.
B_2O_3	Formador de vidrio. Reduce viscosidad y aumenta la durabilidad.
PbO	No es un formador de red, pero puede unir tetraedros de SiO_4 . Alta resistividad, índice refractivo, costoso, necesita horno de atmósfera reducida.
Na_2O	Modificador rompen la red de vidrio. Disminuye el punto de ablandamiento.
K_2O	Modificador. Similar al Na_2O , movilidad iónica menor.
Li_2O	Modificador. Similar al Na_2O , movilidad iónica mayor. Promueve la desvitrificación.
CaO	Modificador rompen la red de vidrio. Inhibe la movilidad de los iones alcalinos, disminuye el rango de trabajo y aumenta resistividad y durabilidad.
MgO	Modificador rompen la red de vidrio. A alta temperatura puede comportarse como un formador. Es similar al CaO .
BaO	Sustituto más económico y menos tóxico que el PbO
Al_2O_3	Intermedio. Fuerte supresor de la desvitrificación, aumenta viscosidad.

La sustitución de óxidos alcalinos por óxido de boro en la red vítrea de la sílice da lugar a vidrios de más baja expansión. Cuando el B_2O_3 entra en la red de la sílice debilita su estructura y reduce considerablemente el punto de reblandecimiento de los vidrios de sílice. El efecto de debilitamiento se atribuye a la presencia de boros tricoordinados planares. Los vidrios boro-silicatados (vidrios pyrex) se usan para equipos de laboratorio, tuberías, material de cocina, como equipo para procesos químicos, hornos y faros de lámparas reflectoras.

Debido a los distintos tipos de vidrios que pueden ser fabricados, las densidades varían de acuerdo a la sustancia con la que sean complementados; normalmente un vidrio puede tener densidades relativas (con respecto al agua) de 2 a 8, lo cual significa que hay vidrios que pueden ser más ligeros que el aluminio y vidrios que puedan ser más pesados que el acero.

La densidad en un vidrio aumenta al incrementar la concentración de óxido de calcio y óxido de titanio. En cambio si se eleva la cantidad de alúmina (Al_2O_3) o de magnesia (MgO) la densidad disminuye. (Figura 2.4).

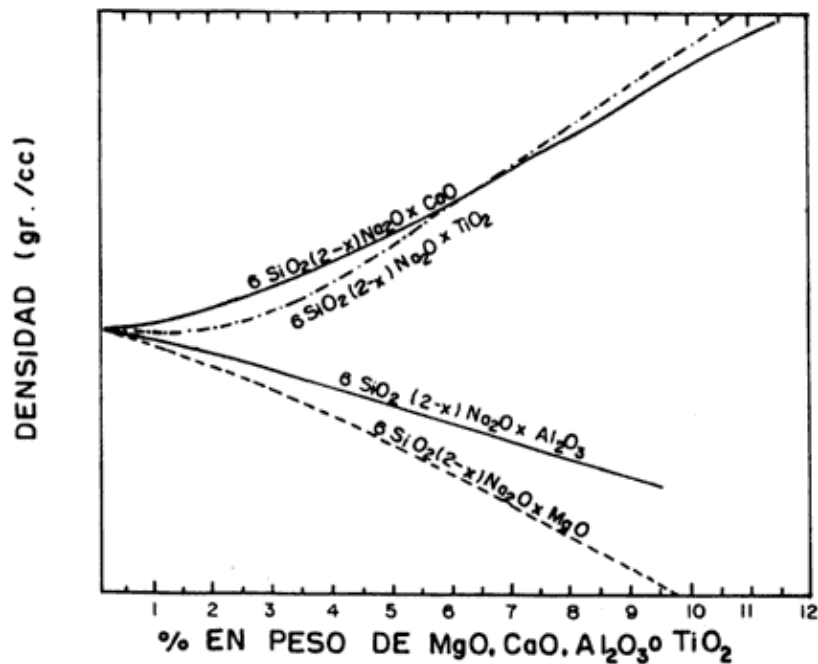


Fig.2.4. Gráfica de aumentos y disminuciones de densidad de acuerdo al incremento en porcentajes de sustancias componentes.

La viscosidad es definida como la propiedad de los fluidos que caracteriza su resistencia a fluir, debida al rozamiento entre sus moléculas; generalmente un material viscoso es aquel que es muy denso y pegajoso. La viscosidad en materia de vidrios es muy importante porque esta determinará la velocidad de fusión. La viscosidad es una propiedad de los líquidos, lo cual parecerá confuso para el estudio del vidrio, pero la realidad es que un vidrio es realmente un líquido sobreenfriado, lo cual significa es un líquido que llega a mayores temperaturas que la de solidificación. Esto se logra llevando a cabo el enfriamiento en condiciones extremas de cuidado y pureza. La viscosidad de algunos líquidos sobreenfriados comienza a aumentar violentamente a medida que la temperatura disminuye y alcanzan una consistencia tal que su endurecimiento los hace aparecer como sólidos, pero en realidad tienen la misma estructura atómica que un líquido. En general, a medida que aumenta la temperatura, las fuerzas de cohesión están más incapacitadas para competir con el creciente movimiento molecular, y por lo mismo la viscosidad disminuye.^[11]

Para tener un material con cierta resistencia es necesario que las moléculas estén unidas con una firmeza relativamente constante, lo que se traduce en tener una viscosidad invariable. La viscosidad va variando dependiendo de los componentes del vidrio (Figura 2.5). Para lograr una mayor dureza, la viscosidad debe ser invariable, que no baje ni suba, así sus moléculas tienen una atracción fija y por lo tanto dureza.^[11]

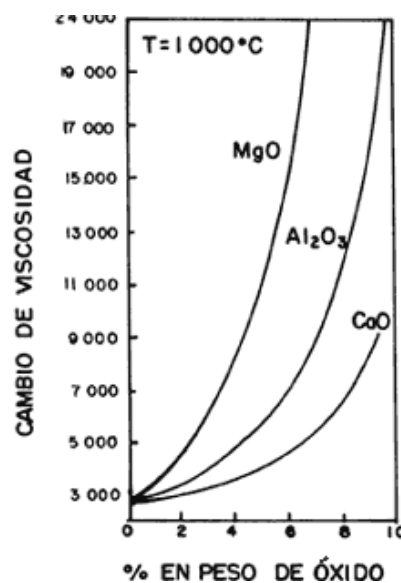


Fig.2.5. Variación de la viscosidad (en poises) de acuerdo a la composición. ^[11]

II.4.1.1. Propiedades Mecánicas de los Vidrios

a) Torsión

La resistencia a la torsión de un material se define como su capacidad para oponerse a la aplicación de una fuerza que le provoque un giro o doblez en su sección transversal. Los vidrios en su estado sólido no tienen resistencia a la torsión, en cambio en su estado fundido son como una pasta que acepta un grado de torsión que depende de los elementos que le sean adicionados.

b) Compresión

El vidrio tiene una resistencia a la compresión muy alta, su resistencia promedio a la compresión es de 1000 MPa; lo que quiere decir que para romper un cubo de vidrio de 1 cm por lado es necesaria una carga de aproximadamente 10 toneladas. La figura 2.6 indica los distintos porcentajes de compresibilidad para los distintos vidrios dependiendo de las temperaturas.

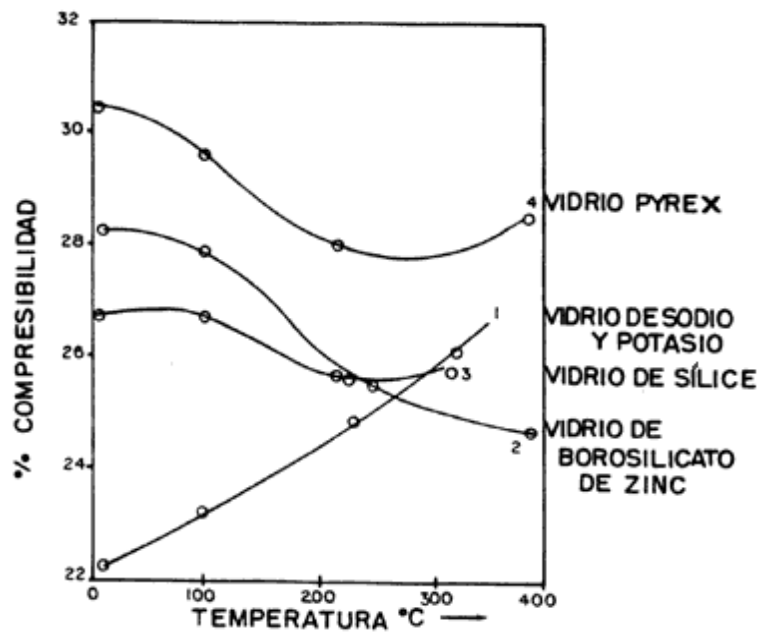


Fig. 2.6. Gráfica de porcentajes de compresibilidad dependiente de temperaturas en los diversos tipos de vidrios.

La temperatura es un factor muy importante debido a los altos valores de compresibilidad y la rapidez con la que cambia, que concuerdan con la concepción de la naturaleza líquida del estado vítreo. La compresibilidad es la acción de reducir el volumen de un material. En los sólidos y líquidos el volumen se comprime muy poco por efecto de la presión. En el vidrio sucede lo mismo, pero esta propiedad es importante porque de ella dependen las aplicaciones que se le puedan dar. En la figura 2.6 se aprecia que la compresibilidad del vidrio de Na y K aumenta casi linealmente con la temperatura, el que contiene borosilicato de cinc siempre decrece, mientras que el de sílice y el pyrex decaen para volver a crecer aproximadamente después de los 250°C.^[11]

c) Tracción

Durante el proceso de fabricación del vidrio comercial, el vidrio va adquiriendo imperfecciones (grietas), no visibles, las cuales cuando se les aplica presión acumulan en esfuerzo de tensión en dichos puntos, aumentando al doble la tensión aplicada. Los vidrios generalmente presentan una resistencia a la tensión entre 3000 y 5500 N/m², aunque pueden llegar a sobrepasar los 70000 N/m² si el vidrio ha sido especialmente tratado. La fuerza elástica en un vidrio se debe a las atracciones moleculares dentro del material cuando éste se solidifica. Si las capas de vidrio se separan ligeramente por la aplicación de una fuerza deformadora, las fuerzas moleculares se ponen en actividad para atraerlas a sus posiciones originales. Pero en el límite elástico las fuerzas moleculares dejan de ser tan efectivas a causa de las imperfecciones y de la falta de cristalinidad del material. En la figura 2.7 se presenta la variación del módulo de Young en un vidrio formado por 18% de Na₂O y 82% de SiO₂, al cual se le agregan pequeñas cantidades de diferentes óxidos metálicos para cambiar su composición. Con la incorporación de óxidos de sodio y potasio el módulo de Young disminuye, mientras que con óxidos de magnesio, hierro y calcio, aumenta. Sin embargo, al adicionar óxidos de bario, aluminio, cinc y plomo casi permanece constante. Un efecto diferente ocurre cuando el óxido es un borato (B₂O₃), porque en este caso el módulo de Young primero aumenta hasta llegar a un máximo, y después disminuye por el exceso de boro. Desde el punto de vista práctico, la composición ideal para que un vidrio tenga mayor elasticidad es con silicio, sodio, calcio y boro.^[11]

d) Flexión

La flexión de los vidrios es distinta para cada composición del vidrio. Un vidrio sometido a flexión presenta en una de sus caras esfuerzos de compresión, y en la otra cara presenta esfuerzos de tensión. La resistencia a la ruptura de flexión es casi de 40 MPa (N/m^2) para un vidrio pulido y recocido de 120 a 200 MPa (N/m^2) para un vidrio templado (según el espesor, forma de los bordes y tipos de esfuerzo aplicado). El elevado valor de la resistencia del vidrio templado se debe a que sus caras están fuertemente comprimidas, gracias el tratamiento al que se le somete.

Con respecto a las propiedades eléctricas, la conductividad eléctrica de un vidrio depende de su composición, de su temperatura y de las condiciones atmosféricas que rodean al material. A bajas temperaturas los vidrios multicomponentes son aislantes. A todas las temperaturas son conductores electrolíticos, y de 25 a 1200°C la resistividad, o resistencia a conducir la electricidad, es variable. La resistividad eléctrica del vidrio disminuye rápidamente a medida que aumenta la temperatura, y por consiguiente se dice que es un semiconductor. La conducción en este caso no se debe a que los electrones se muevan, sino a iones que emigran a través de la red vítrea.^[11]

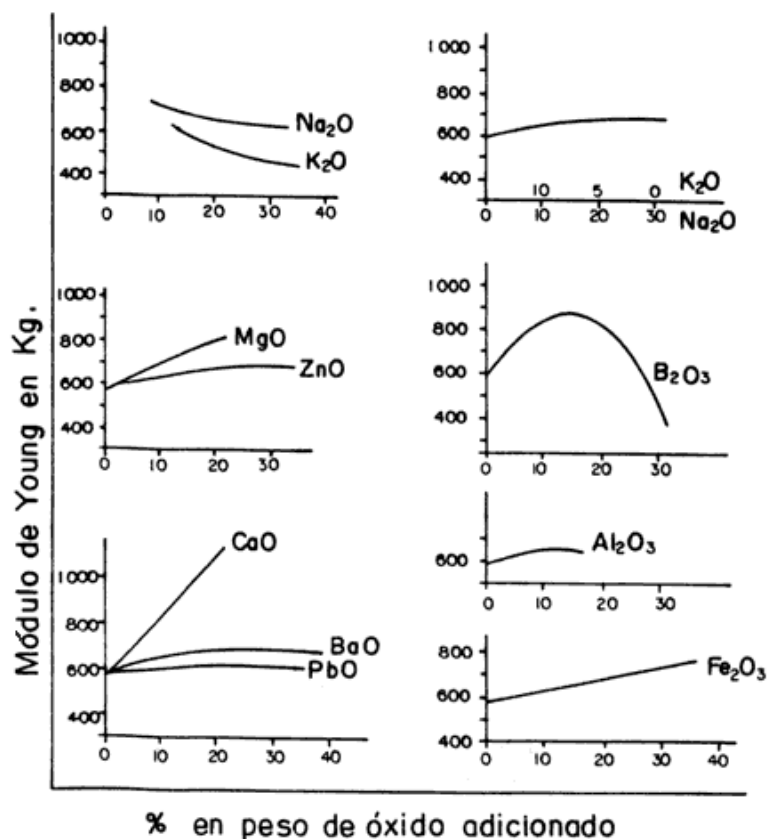


Fig. 2.7. Variación del módulo de Young por adición de óxidos en el vidrio que contiene 18% de Na_2O y 82% de SiO_2 .

Una de las vías que permite mejorar las propiedades mecánicas de los vidrios bioactivos, es la adición de B_2O_3 y Al_2O_3 , ya que forman enlaces covalentes en la estructura vítrea haciéndola más rígida y resistente ante los ataques químicos, además los enlaces covalentes fortalecen la red y aumentan la resistencia mecánica del vidrio.

La principal desventaja de los vidrios bioactivos es su baja tenacidad. La resistencia a la flexión, de la mayoría de las composiciones está en el intervalo de 40-60 MPa, por lo que no se pueden emplear en aplicaciones de carga. Pero esto, no afecta la utilidad de los vidrios bioactivos como recubrimiento, donde la resistencia interfacial entre el metal y el recubrimiento es el factor limitante, y tampoco tiene ningún efecto cuando se usan como implantes de refuerzo.^[5]

II.4.2.- Características Generales de las Vitrocerámicas

Las vitrocerámicas son obtenidas a partir de los vidrios mediante un proceso térmico de desvitrificación (cristalización), controlando las temperaturas de nucleación y crecimiento.

El proceso vitrocerámico consiste en mantener un vidrio a una temperatura específica dentro del intervalo de transformación y debajo de la temperatura del líquido, durante un tiempo muy largo, para impulsar el crecimiento de cristales. Este proceso también se conoce como desvitrificación, y consiste en aplicar tratamientos de nucleación (formación de gérmenes cristalinos) y cristalización (desarrollo de cristales) controlados, estableciendo las condiciones que favorezcan la formación de especies cristalinas estables.

[12]

Las bases científicas sobre la cristalización de líquidos subenfriados fueron establecidos por Tamman, cuyas investigaciones pusieron de manifiesto la existencia de las dos etapas principales que determinan el proceso de desvitrificación: nucleación y cristalización. De esta forma lo que en un principio eran procesos no deseables en la obtención de vidrios, ya que daban lugar a defectos, se ha transformado en un mecanismo indispensable para obtener materiales cerámicos con propiedades tecnológicas útiles.^[12]

El proceso de cristalización se hace más complejo a medida que el sistema del líquido original o del vidrio sea también más complejo. Es decir, que en lugar de una temperatura de fusión, se tendría un intervalo de temperaturas sobre el cual la cristalización ocurre progresivamente. Sin embargo, se pueden identificar dos temperaturas específicas (a una presión determinada), que serán características de la composición: temperatura de líquido, sobre la cual no existen cristales y la temperatura de sólido, bajo la cual no existe líquido.^[12]

La desvitrificación controlada de un vidrio depende, además de otros factores estructurales y composicionales, de su comportamiento termodinámico y cinético, el cual determinará los ciclos térmicos más adecuados que hay que aplicar en cada caso para llegar a obtener el material final que se desea. Esta desvitrificación se puede llevar a cabo a través de la aplicación de tratamientos térmicos adecuados dentro de un único ciclo de fusión-enfriamiento, o bien a partir de un vidrio, provocando posteriormente la desvitrificación. La diferencia entre ambos procesos se observa en las microestructuras desarrolladas. El primero se conoce como proceso petrúrgico donde se obtienen cristalizaciones de tipo eutéctico y el segundo es el proceso vitrocerámico donde la cristalización es de tipo homogénea.^[12]

El proceso Petrúrgico, consiste en obtener materiales vitrocerámicos a partir de la nucleación y cristalización de un fundido desde su temperatura líquida y durante su enfriamiento hasta temperatura ambiente (cristalización primaria de un fundido). En este caso debe haber un control riguroso de la composición química inicial, la cual debe favorecer la obtención de fundidos que favorezcan la formación de fases cristalinas, ya que la desvitrificación depende de la capacidad de los constituyentes para organizarse entre si y formar estructuras cristalinas estables. Este proceso es aplicado en la fabricación de materiales vitrocerámicos a partir de materias primas naturales (rocas y minerales) y residuos industriales como escorias de fundición. Suelen ser fundidos con cambios bruscos de viscosidad en pequeños intervalos de temperatura lo que determina una fuerte tendencia a la desvitrificación.^[12]

En ambos procesos (vitrocerámico y petrúrgico), es usual la adición de agentes nucleantes en las composiciones originales para favorecer la nucleación, sobre todo en

aquellos sistemas que dan lugar a vidrios muy estables, por lo que presentan una baja tendencia a la desvitrificación. Aunque su uso es general, éste se justifica más para el afinado de la microestructura y mejora de las propiedades. Estos aditivos, crean discontinuidades en la red vítrea actuando como centros de nucleación. Para que estos aditivos sean eficientes, deben ser sustancias con una velocidad de nucleación elevada y fácilmente solubles en el vidrio a altas temperaturas. En el enfriamiento esta solubilidad debe disminuir para permitir la segregación y formar gérmenes de núcleos estables. Estos se clasifican en dos grandes grupos: uno en el que se incluyen óxidos como el TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , y haluros, fosfatos entre otros, que actúan por diferentes mecanismos segregándose de la matriz vítrea y favoreciendo la formación de núcleos. Este tipo de nucleantes se incorporan entre el 1% y el 10%. El segundo grupo lo integran algunos sulfuros y ciertos metales en forma elemental como el Pt, Ag, Cu y Au. La baja solubilidad se soluciona aplicando procesos de fotosensibilización.^[12]

Del proceso de cristalización controlada se obtienen materiales vitrocerámicos generalmente constituidos por una o varias fases cristalinas y una fase vítrea residual procedente del vidrio de partida. La aparición de cada fase depende de la temperatura de cristalización de cada una, la cual es muy variable. El amplio intervalo de temperaturas y las dificultades propias del proceso, hacen difícil conseguir piezas homogéneas en todos sus puntos en cuanto al tipo y tamaño cristalino de las fases desvitrificadas. Igualmente, la cristalización puede ser sólo superficial o afectar a la totalidad de la masa vítrea considerada. De los productos obtenidos, los que presentan mejores propiedades, son aquellos en los que se ha conseguido una cristalización superior al 90% de la masa vítrea original con un tamaño de cristales entre 0,5 y 1 μm .^[12]

En líneas generales, para conseguir una nucleación efectiva, la temperatura óptima de nucleación se debe ubicar dentro del intervalo de temperaturas correspondientes con las viscosidades entre 10^{11} y 10^{12} dPa·s. La temperatura dentro de este intervalo a partir del cual se obtiene una nucleación óptima se determina por experimentación como una primera aproximación, pero generalmente se ubica entre la temperatura de transformación vítrea (T_g), la cual representa la frontera entre el estado rígido y el estado plástico de un vidrio y cuya viscosidad suele ser igual a $10^{13,3}$ dPa·s y una temperatura de 50°C más alta. Las tasas de calentamiento generalmente empleadas en esta etapa oscilan entre 2 y 5 °C por minuto.

El periodo de tiempo en el cual se debe mantener el vidrio bajo la temperatura de nucleación suele ser de 30 minutos a 2 horas, periodos más largos no tienen un efecto significativo.

Seguido del proceso de nucleación, se aumenta la temperatura del vidrio a una tasa controlada y suficientemente lenta para permitir que ocurra el crecimiento cristalino y se evite la deformación. La tasa de calentamiento no debe ser mayor a 5°C por minuto. La temperatura superior de cristalización o de crecimiento de los núcleos cristalinos, corresponderá al intervalo térmico donde sea posible la máxima cristalización sin que ocurra deformación del material. Por lo general, estará en función de la temperatura liquidus de la fase cristalina mayoritaria. Esta temperatura de cristalización será de unos 25°C a 50°C por debajo de la temperatura de liquidus o de fusión, ya si se emplean temperaturas superiores a ésta, se puede producir la redisolución de fases.^[13]

La temperatura de cristalización se debe mantener por no menos de una hora, pero generalmente se emplean tiempos mucho mayores, ya que es necesario para obtener el grado de cristalinidad deseado y luego de este periodo la vitrocerámica es enfriada a temperatura ambiente. La tasa de enfriamiento suele ser de 10°C por minuto y para materiales de bajo coeficiente de expansión térmica se pueden aplicar tasas mayores. A diferencia de los vidrios, las vitrocerámicas no necesitan de tratamientos térmicos posteriores para la eliminación de tensiones.

Estudios previos han demostrado que la cristalización disminuye el nivel de bioactividad, a tal punto que puede convertir un vidrio bioactivo en inerte. Li^[14] obtuvo la formación de una capa de HCA usando tests *in vitro*, sólo si la vitrocerámica contenía una alta proporción (sobre el 90 %) de fase vítrea residual. Sin embargo, Peitl ha mostrado que la cristalización del bioglass 45S5 no inhibe la formación de HCA (aún cuando esta totalmente cristalizado). Lo que varía es el tiempo de formación de la capa. La tasa de unión al hueso depende de la composición química, la cantidad de fase vítrea y la solubilidad.^[15]

II.4.2.1. Propiedades Mecánicas de las Vitrocerámicas

Las vitrocerámicas poseen excelentes propiedades térmicas y mecánicas en comparación con las cerámicas tradicionales, y en el campo de los biomateriales se sintetizan con la esperanza de mejorar las propiedades mecánicas de los vidrios, sus precursores, pero sin que el tratamiento térmico, o la adición de precipitados metálicos, afecte, o reduzca la bioactividad de los mismos.

Tabla III. Propiedades de diferentes materiales ^[16]

Materiales	Esfuerzo (MPa)		Módulo de Young (GPa)
	Compresivo	Flexión	
Bioglass (4SS5)		42	35
HA	500-1000	115-260	80-110
Vitrocerámica A-W	1080	220	118
Hueso Cortical Humano	100-200	50-150	7-30
Vidrio	1000	40	20

Los materiales cerámicos, tienen la propiedad de tener una temperatura de fusión y resistencia muy elevada. Así mismo, su módulo de Young (pendiente hasta el límite elástico que se forma en un ensayo de tracción) también es muy elevado (lo que llamamos fragilidad).

La optimización de la composición del vidrio, se hace para producir y controlar el intervalo de propiedades térmicas y químicas deseadas (Karlsson y Andersson). Uno de los factores que se debe tomar en cuenta, es la temperatura de transición vítrea (T_g) ya que es esencial para el diseño de tratamientos térmicos que permitan ya sea la liberación de tensiones, o la obtención de vitrocerámicas a partir de vidrio.^[17]

II.5. BIOACTIVIDAD DE MATERIALES VITREOS

La bioactividad es la capacidad que tiene el material de interactuar químicamente con los tejidos (blandos y duros) del organismo.

El comportamiento bioactivo de los materiales vítreos consiste en una modificación superficial del implante, mediante una reacción que permite la formación una apatita hidroxycarbonatada biológicamente activa (HCA), la cual es química y estructuralmente equivalente a la fase mineral del hueso, permitiendo la unión interfacial con los tejidos.^[18]

Es importante saber que pequeños cambios en la composición de los vidrios afectan su comportamiento drásticamente. Los vidrios pueden presentar buena bioactividad, ser reabsorbidos o permanecer inertes, dependiendo de su composición química. El comportamiento bioactivo de los vidrios consiste en un modificación superficial del implante, mediante el cual se forma una apatita hidroxycarbonatada biológicamente activa (HCA), la cual es química y estructuralmente equivalente a la fase mineral del hueso, permitiendo la unión interfacial con los tejidos. Las vitrocerámicas son obtenidas a partir de los vidrios mediante un proceso térmico de desvitrificación (cristalización), controlando las temperaturas de nucleación y crecimiento.^[19]

Un material para la reconstrucción o sustitución de tejidos es considerado bioactivo si logra una respuesta biológica específica en la interfaz del material, dando como resultado una unión entre el material y los tejidos. La base de este comportamiento, es la reactividad química de los vidrios o vitrocerámicas con los fluidos del cuerpo humano.^[20]

Una de las propiedades más resaltantes de los vidrios es su fragilidad, por lo que se pueden fracturar o romper fácilmente por accidente, provocando daños en los tejidos o vasos sanguíneos. Sin embargo, los vidrios tienen una característica muy valiosa que es la capacidad de desarrollar en su superficie una capa reactiva al entrar en contacto con los fluidos del cuerpo y los tejidos, debido a su estructura similar al gel, creando una interfase compleja entre vidrio y los tejidos.^[9]

La principal ventaja de los vidrios bioactivos, es que a través de esta interfase se desarrolla una unión estable, firme y mecánicamente fuerte con el hueso y los tejidos, debido a su rápida tasa de reacción superficial. Este tipo de uniones se obtuvo primero para ciertos vidrios bioactivos del sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ en proporciones específicas. Un ejemplo de esto se presenta en la figura 2.8, donde se observa una capa rica en Si y una capa formada por Ca y P (CaP), conocida como apatita, formada en el vidrio bioactivo

(45S5)⁽¹⁾, luego de una hora de implantado en un hueso de rata. La capa rica en Si tiene un espesor de más de 12000 Å (> 1 μm) y la capa de CaP tiene 0,8 μm. Es importante notar que la unión mixta orgánica-inorgánica ocurre dentro de una región que tiene Si, Ca y P.^[6]

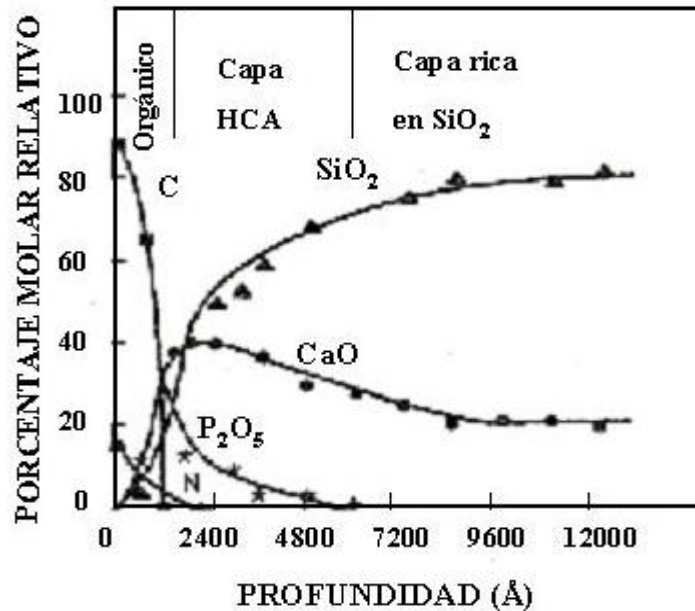


Fig. 2.8. Capa formada sobre un vidrio bioactivo 45S5 después de 1 hora de introducido en el hueso.

Existen tres características claves a nivel composicional del sistema SiO₂-Na₂O-CaO, que diferencian los vidrios bioactivos de los tradicionales^[9]:

- (1) Menos de 60% mol de SiO₂,
- (2) Alto contenido de Na₂O y CaO y
- (3) Una proporción CaO/P₂O₅ mayor que 5:1.

Estas características composicionales hacen que la superficie del vidrio sea altamente reactiva cuando se expone a un medio acuoso.

Otra de las ventajas de los vidrios bioactivos, es que se pueden controlar las propiedades químicas y la tasa de unión a los tejidos. Ya que se pueden diseñar vidrios

(1). Bioglass® 45S5, 45%SiO₂, 24,5% Na₂O, 24,4% CaO, 6% P₂O₅, % en peso.

altamente reactivos, que desarrollen una unión estable con los tejidos suaves, además de poseer propiedades específicas para una aplicación clínica determinada. Esto también se puede lograr a partir de algunas vitrocerámicas pero su microestructura heterogénea restringe su versatilidad.^[6]

La tasa de desarrollo de la unión interfacial entre el implante y el hueso está asociado a un índice de bioactividad (I_B) que es relacionado con el tiempo donde más del 50% de la superficie se ha unido al hueso ($t_{0,5bb}$), esto se expresa en la ecuación 1. Para obtener un material que garantice una unión firme y estable con el hueso y los tejidos blandos. Se debe mantener un índice de bioactividad entre 8 y 10 ^[9].

$$I_B = 100 / t_{0,5bb} \quad (\text{Ec.1})$$

En la región A, los vidrios son bioactivos y se unen al hueso, todas las composiciones en esta región tienen un 6% peso de P_2O_5 . En el medio de esta área, hay una pequeña región indicada con una línea discontinua dentro de la cual también ocurre la unión con los tejidos blandos ($I_B > 8$). Los vidrios de la región B, se comportan como materiales aproximadamente inertes que al ser implantados, son encapsulados por tejidos fibrosos no adherentes. Las composiciones en la región C, son reabsorbidos por el tejido en un lapso de 10 a 30 días.^[9]

Los vidrios bioactivos a base de sílice que contienen entre 53 y 58% molar de SiO_2 , requieren de dos a tres días para formar la capa de apatita (CaP) y la HCA, éstos forman unión con el hueso pero no desarrollan adhesión con los tejidos suaves por lo que el implante se encapsulará. En el caso de vidrios con menos de 53% molar de SiO_2 , ocurre la formación de HCA de forma rápida en la superficie del vidrio, están compuestos en un 45% de SiO_2 y tienen una proporción de Ca y P de 5 a 1. Se ha reportado, que para proporciones menores de estos elementos el material puede que no se una al hueso^[21].

Las variaciones en el contenido de Na_2O y CaO no influyen significativamente en la bioactividad y la sustitución parcial de CaO por MgO o CaF_2 y de K_2O por Na_2O , no altera significativamente el comportamiento de la unión con el hueso. Sin embargo, la adición de fluoruros reduce la tasa de disolución y afecta el límite entre las regiones A y C.

Lo que también ocurre al sustituir B_2O_3 por Al_2O_3 . El contenido de P_2O_5 también puede variar en un 2% causando poco efecto en la bioactividad.

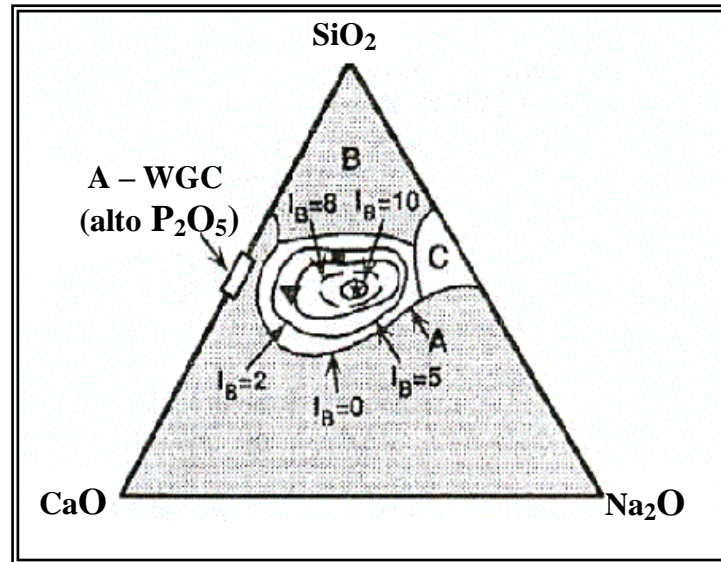


Fig. 2.9. Dependencia composicional (% peso) de la capacidad de los vidrios y vitrocerámicas bioactivas de establecer enlace con el hueso y los tejidos suaves.

Uno de los factores que influyen en el diseño de vidrios bioactivos es la solubilidad, un alto nivel de bioactividad implica una alta solubilidad pero al mismo tiempo esto representa una baja confiabilidad del material. Por esta razón lo ideal es diseñar un vidrio bioactivo con suficiente bioactividad y tan baja solubilidad como sea posible, para ello hay que desarrollar un modelo bastante complejo. Andersson^[22], desarrolló una descripción fenomenológica basada en el comportamiento *in vivo* del sistema $SiO_2 - Na_2O - CaO - P_2O_5 - B_2O_3 - Al_2O_3$. En esta descripción se consideró tanto la respuesta del tejido como las reacciones dentro del vidrio, éstos fueron clasificados cuantitativamente en orden creciente de la reactividad y la respuesta del hueso. A partir de esta clasificación, fue posible desarrollar un modelo que predice cuantitativamente las reacciones dentro del vidrio, al igual que el tipo de interfase desarrollada en el hueso. Si se dispone de modelos seguros para las propiedades de interés, estos pueden usarse por predicciones simples de las propiedades de composiciones dadas. Para el diseño de prótesis sería sumamente importante y útil poder predecir la respuesta bioactiva de un vidrio.^[9]

El Número de Reacción (RN) considera, no sólo la biocompatibilidad del implante, sino que también se diferencia entre un implante aceptable (RN = 4) y una unión firme (RN > 5). Es importante notar, que el Bioglass 45S5 (encontrado por Hench^[6]) tiene un RN = 6.

$$\begin{aligned} \text{RN} = & 88,3875 - 0,0116272[\text{SiO}_2]^2 - 0,980188[\text{Na}_2\text{O}] - 1,12306[\text{CaO}] \\ & - 1,20556[\text{P}_2\text{O}_5] - 0,560527[\text{B}_2\text{O}_3] - 2,08689[\text{Al}_2\text{O}_3] \end{aligned} \quad (\text{Ec. 2})$$

Tabla IV. Intervalo de composiciones para recubrimientos bioactivos.^[6]

COMP	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
% PESO	38 – 65	15 – 30	10 - 24	0 – 8	0 – 3	0 – 3

Andersson^[23] encontró que los vidrios podrían dividirse en tres grupos: vidrios inertes con RN ≤ 3, los vidrios compatibles con RN = 4 y los vidrios verdaderamente bioactivos con RN ≥ 5.

La relación entre la actividad superficial del vidrio *in vivo*, y su composición también puede describirse a través del índice de actividad superficial (ISA) el cual está descrito por la ecuación 3.^[24]

$$\begin{aligned} \text{ISA} = & -8,4 + 79,0 \cdot [(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2] - 1,8 \cdot [(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})^2/\text{SiO}_2] - \\ & 11,6 \cdot [\text{MgO}/\text{SiO}_2] - 9,2 \cdot [\text{CaO}/\text{SiO}_2] - 84,8 \cdot [\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2] + 24,1 \cdot [(\text{B}_2\text{O}_3)^2/\text{SiO}_2] + \\ & 21,9 \cdot [\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2] - 4,5 \cdot [(\text{P}_2\text{O}_5)^2/\text{SiO}_2] \end{aligned} \quad (\text{Ec. 3})$$

La reacción *in vivo* de los vidrios, está relacionado a un valor numérico tal que un valor de ISA = 1 corresponde a vidrios inertes, ISA = 2 representa aquellos vidrios que desarrollan una capa rica en sílice, ISA = 3 son vidrios que desarrollan una estructura de capas, y un ISA = 4 corresponde a vidrios bioactivos. Los porcentajes límites para cada uno de los componentes están dados en la tabla V.

Tabla.V. Intervalos de composiciones para los componentes del vidrio.^[9]

COMP	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
% PESO	38 – 65	15 – 30	0 –15	10 – 24	0 – 5	0 – 8	0 – 3	0 – 3

La adición de alúmina a un vidrio bioactivo podría hacerlo bioinerte, ya que existe una fuerte tendencia a formar complejos. Los experimentos han mostrado que cuando el contenido de alúmina excede de 1,5%, el vidrio comienza a ser bioinerte. El efecto inhibitor del aluminio, puede ser explicado por el reemplazo de Al³⁺ por Ca²⁺, dando un enlace más covalente. Este tipo de enlace es más fuerte por lo que proporciona una mayor resistencia química y mecánica al material.^[25]

La alúmina es importante para controlar la solubilidad de la superficie del vidrio y las características de fusión y formación, pero puede inhibir la unión con el hueso. La cantidad de alúmina que se puede incorporar sin afectar la bioactividad depende de la composición del vidrio, pero generalmente está por el orden de 1 a 1,5% en peso, cantidades mayores pueden añadirse sólo en vidrios de alta bioactividad. La adición de más de 1,5-3% de iones multivalentes (Al₂O₃, B₂O₃ entre otros), usualmente hace al vidrio inactivo. Es decir, que solo un pequeño porcentaje de cationes multivalentes son necesarios para hacer un vidrio no bioactivo. Es deseable producir vidrios bioactivos de solubilidad reducida. La forma tradicional de controlar la solubilidad del vidrio, es a través de adiciones de Al₂O₃.^[6]

Para vidrios relativamente poco solubles, la alúmina puede estabilizar la estructura e inhibir completamente la acumulación de Ca y P, y en vidrios de alta solubilidad, va a ocurrir una estabilización parcial. Estudios anteriores demuestran que cationes de impurezas con cargas 3+,4+ y 5+ tales como Al³⁺ y Ta⁵⁺, pueden inhibir la formación de una capa de apatita hidroxí-carbonatada (HCA), en el vidrio y destruir su bioactividad. El límite composicional para las impurezas, varia para cada elemento, pero el efecto comienza a ser significativos a concentraciones mayores a 1%. Entonces un límite para el contenido total de impurezas representadas por cationes multivalentes esta alrededor de 0,5%, el cual admite un margen de error.^[6]

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura 3.1 se presenta el flujograma del procedimiento experimental utilizado para la realización de este trabajo y posteriormente se describe detalladamente cada una de las etapas involucradas.

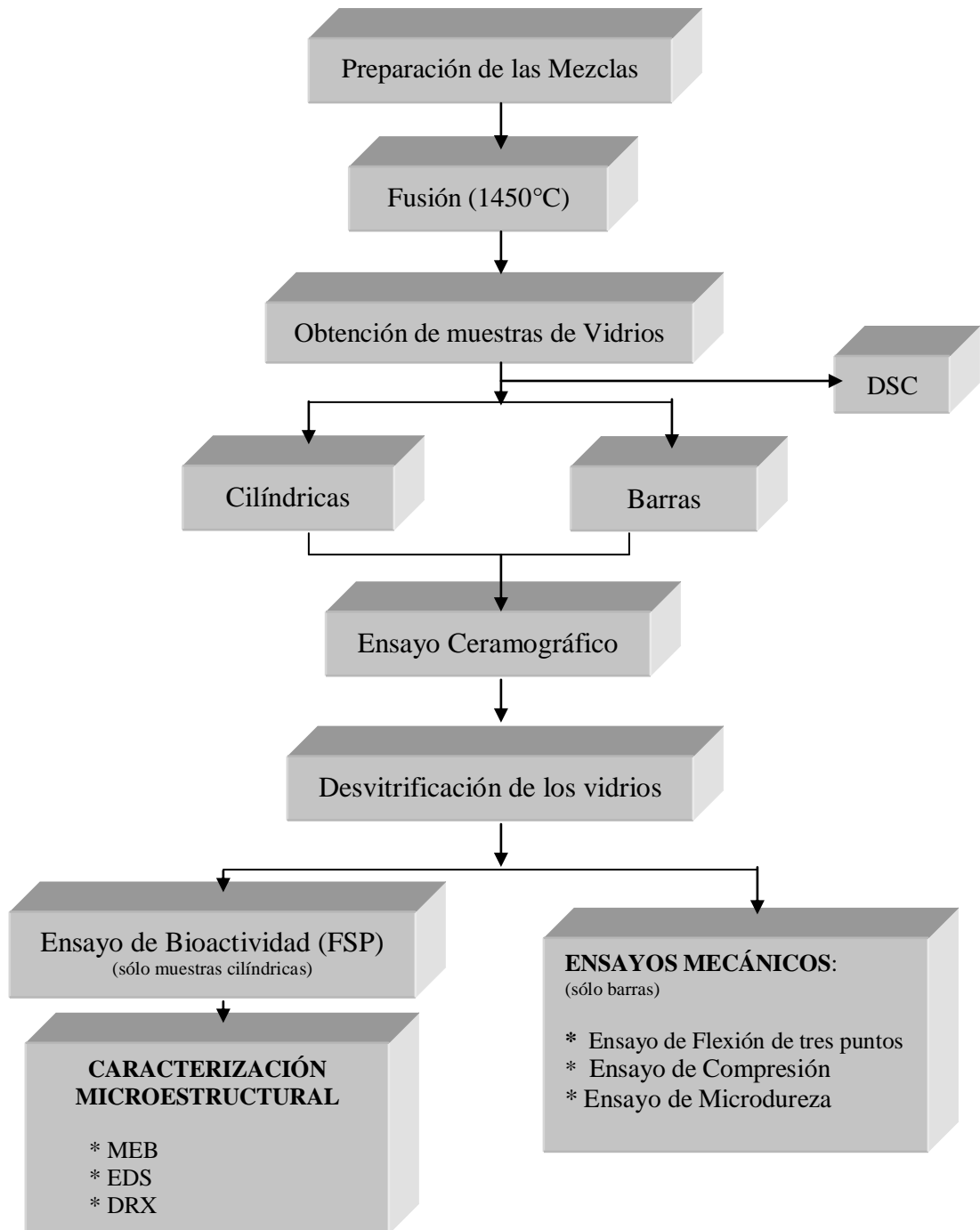


Fig.3.1. Flujograma de las diferentes etapas del Procedimiento Experimental.

III.1. OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS VITROCERÁMICAS

III.1.1. Preparación de las Mezclas

Las materias primas utilizadas fueron SiO_2 , CHNaO_3 , CaO , P_2O_5 , B_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O y MgO , con un tamaño fino de partículas $< 5\mu\text{m}$, de marca Sigma, con un grado de pureza superior al 99%.

En la tabla VI se muestra la composición química de los diferentes vidrios realizados. Se prepararon 150 gr de cada composición; se procedió a mezclar durante 4 horas. En el caso del Na_2O y del CaO , se tomó en cuenta el exceso necesario debido a que se encontraban en forma de carbonatos. El P_2O_5 y K_2O se agregaron al momento de colocar el crisol en el horno por ser higroscópicos.

Tabla VI. Composición química de las mezclas, para la obtención de los diferentes vidrios (% peso)

	COMPOSICIONES			
	1	2	3	4
SiO_2	49,00	49,00	48,00	48,00
Na_2O	23,60	23,80	24,90	20,00
CaO	22,00	21,60	20,80	20,00
P_2O_5	4,00	3,80	3,50	2,00
B_2O_3	0,50	0,60	1,00	1,00
Al_2O_3	0,90	1,20	1,80	1,50
K_2O	0,00	0,00	0,00	4,00
MgO	0,00	0,00	0,00	3,50

III.1.2. Fusión

El proceso de fusión se realizó en un horno eléctrico de alta temperatura, marca Thermolyne 46200, con una duración total de 6 horas y 20 minutos, cumpliendo con una meseta de 30 minutos a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, para garantizar la pérdida total del CO_2 y el resto de los

gases que se producen durante la fusión, producto de las diferentes reacciones de descomposición.

Posteriormente se mantuvo a una temperatura de 1450 °C por 1 hora tal y como se indica en el ciclo térmico mostrado en la Figura 3.2, esto para asegurar la fusión y homogeneidad completa del vidrio; la velocidad de calentamiento empleada fue de 5 °C/min.

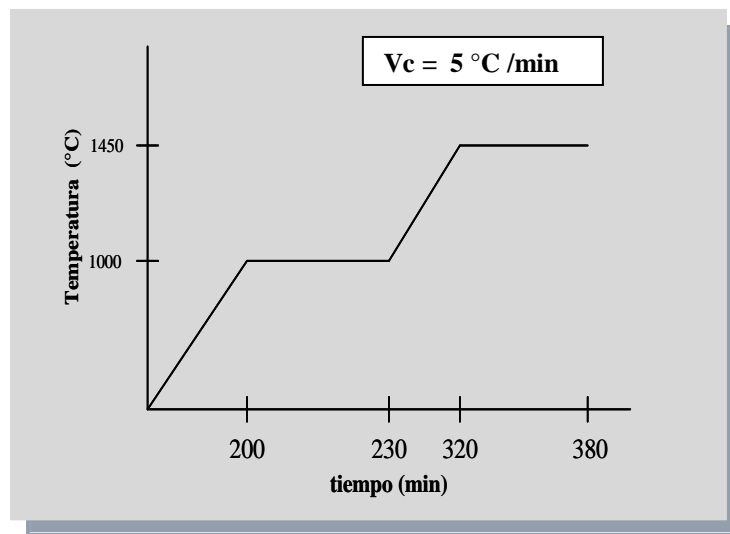


Fig. 3.2. Ciclo térmico para la fusión de las composiciones vítreas.

Para cada fusión, se prepararon aproximadamente 30 gr de mezcla, debido a la capacidad del crisol de platino. El P_2O_5 , fue pesado e incorporado a la mezcla al momento de la fusión debido a su fuerte higroscopía.

III.1.3. Obtención de Muestras de Vidrios

El vidrio fundido fue colado en un molde de grafito precalentado a 600 °C en una mufla Thermolyne 48000, para disminuir el choque térmico. Se obtuvieron 5 muestras cilíndricas por colada. Y en el caso de las muestras rectangulares se obtuvieron 4 por colada. Luego del vaciado, y luego de la colada el molde fue introducido nuevamente en el horno, para un enfriamiento progresivo del vidrio, que permitiera la liberación de la mayoría de las tensiones residuales por choque térmico, presentes en las piezas.

III.1.4. Ensayo Ceramográfico

Las muestras fueron desbastadas en un equipo Struers Labopol – 21 con papel de carburo de silicio de grano 80, 120, 320, 500, 1000 y 4000; y pulidas en un equipo Struers Labopol-5 con pasta de diamante de 3 y 1 μm , aplicando ocasionalmente lubricante. Luego se colocaron en el ultrasonido Buehler Ultramet-2003, para su limpieza.

III.1.5. Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Es una técnica termoanalítica en el que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura.

Luego de la preparación de los vidrios, se molió aproximadamente 1 gramo, de cada composición, para la elaboración de un compacto cilíndrico de 0,5 mm de diámetro por 0,5 mm de alto, por medio del cual se obtuvo la temperatura de transición vítrea (T_g), la cual permitió establecer las temperaturas de nucleación (T_n) y crecimiento (T_c), para realizar la desvitrificación de los vidrios. Se utilizó un equipo modelo Setsys 16/18.

III.1.6. Desvitrificación de los vidrios

Este tratamiento se realizó con la finalidad de obtener posteriormente las muestras vitrocerámicas a estudiar. (Anexo 1)

Una vez determinadas las temperaturas de nucleación y crecimiento por medio del DSC, se escogió el ciclo de tratamiento para obtener las vitrocerámicas. El tratamiento se realizó en una mufla Thermolyne 48000.

III.1.7. Ensayo de Bioactividad (FSP):

El fluido simulado de plasma (FSP) se preparó de acuerdo a las proporciones especificadas en el anexo 2, empleando los mismos reactivos indicados en estudios anteriores.^[31]

Los reactivos fueron pesados y disueltos en 1 lt de agua destilada ajustando su pH a 7,25 con la adición de 50 mM de trisma (tris(hidroximetil)-aminometano ($\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$) y 45 mM de ácido clorhídrico (HCl). La temperatura del fluido se mantuvo a $36,5 \pm 5$ °C, utilizando una resistencia y un termostato incorporado a la misma. El sistema se mantuvo bajo agitación leve, para mantener el fluido fresco sobre la muestra. (Anexo 3).

Se sumergieron 12 muestras de cada composición por un tiempo de cuatro semanas; cada semana se extrajo del fluido 3 muestras de cada composición. Luego de este tiempo, las probetas se limpiaron cuidadosamente, y se embutieron en resina en frío, para luego ser cortadas transversalmente con un disco diamantado, en una cortadora Minim Struers. Y se procedió a la preparación ceramográfica descrito en el paso III.1.4. Luego las muestras fueron recubiertas con una película de grafito en un equipo de metalización de marca Sputter Coater Bal – Tec SCD 050, para ser caracterizadas por MEB y EDX.

III.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUTURAL

III.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido

Se evaluó la microestructura antes y después del ensayo de bioactividad por medio del Microscopio Electrónico de Barrido marca Philips XL 30, así como su composición química por medio de un Espectrómetro de Rayos X por dispersión de energía, marca EDAX DX4, con ventana ultradelgada (UTW) incorporado al MEB. El MEB se usó en modo de electrones retrodispersados (BSE). Se realizó un perfil composicional a las muestras cortadas transversalmente para obtener la distribución de los elementos a lo largo de la vitrocerámica hasta la resina y así determinar si es bioactiva o no.

III.2.2. Ensayo de Difracción de Rayos X

Para determinar las fases cristalinas que se desarrollaron durante el tratamiento térmico de desvitrificación, se realizaron ensayos de Difracción de Rayos X a las vitrocerámicas de cada una de las composiciones químicas estudiadas.

Se utilizó un equipo de difracción de rayos X, marca PW 1840 Philips. Las condiciones del ensayo empleadas fueron: radiación $\text{CuK}\alpha$, voltaje con un intervalo de medición de 25-65°.

III.3. ENSAYOS MECÁNICOS

III.3.1. Ensayo de Flexión de tres puntos en una Prensa Hidráulica

El ensayo de flexión permite determinar el módulo de rotura de la vitrocerámica, que es el esfuerzo de flexión que desarrolla la muestra antes de romperse.

El ensayo se realizó siguiendo la norma ASTM C1161-90^[26], por medio del cual se determinó el módulo de rotura de las vitrocerámicas (barras), realizado en una prensa hidráulica marca MTS con 25 toneladas de carga máxima, aplicando una velocidad de carga de 0,42 Kg/(mm²*min). Se ensayaron diez (10) muestras de cada composición. Las muestras rectangulares miden aproximadamente 25x2x1,5 mm. (Anexo 4)

El módulo de rotura para las muestras rectangulares, se determinó por medio de la ecuación extraída de la norma ASTM C1161-90^[26]

$$S = 3PL/2bd^2 \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde:

S= Módulo de rotura

P= Carga de falla

L= separación entre cargas adyacentes y soportes

b= ancho de la muestra

d= espesor de la muestra

III.3.2. Ensayo de Compresión

El ensayo de compresión consistió en someter una probeta a una carga monoaxial gradualmente creciente, que ejerce una acción aplastante, lo cual hizo que la muestra se

deformara. Para realizar este ensayo en materiales cerámicos se siguió el procedimiento especificado en la norma ASTM C773-88^[27]. Las muestras ensayadas eran cilíndricas y median aproximadamente 10 mm de diámetro por 10mm de alto.

Se utilizó una prensa hidráulica marca MTS con 25 toneladas de carga máxima, la velocidad de aplicación de la carga fue de 0,02 mm/min.

III.3.3. Ensayo de Microdureza

Con el fin de conocer la dureza de las vitrocerámicas se prepararon cuatro muestras siguiendo la técnica ceramográfica convencional. Las muestras fueron embutidas con resina en frío y después de obtener una superficie plana, se realizó el ensayo de microdureza VICKERS según la norma ASTM E384-89^[28]. Se utilizó un microdurómetro marca Leitz la carga aplicada fue de 100 gf y el tiempo de aplicación de 15 segundos. El valor de la microdureza obtenido corresponde al promedio de cinco mediciones por cada una de las muestras.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados del análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), la evaluación de la bioactividad, la caracterización microestructural mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX), así como los resultados obtenidos a partir de los ensayos mecánicos, realizado a las diferentes muestras vitrocerámicas estudiadas.

IV.1. OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS VITROCERÁMICAS

IV.1.1. Resultados de los Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la figura 4.1. se presenta la variación de la temperatura con respecto al flujo de calor, para cada uno de las diferentes muestras de vidrios estudiadas. El ensayo se hizo hasta 1000°C con una velocidad de calentamiento de 5°/min.

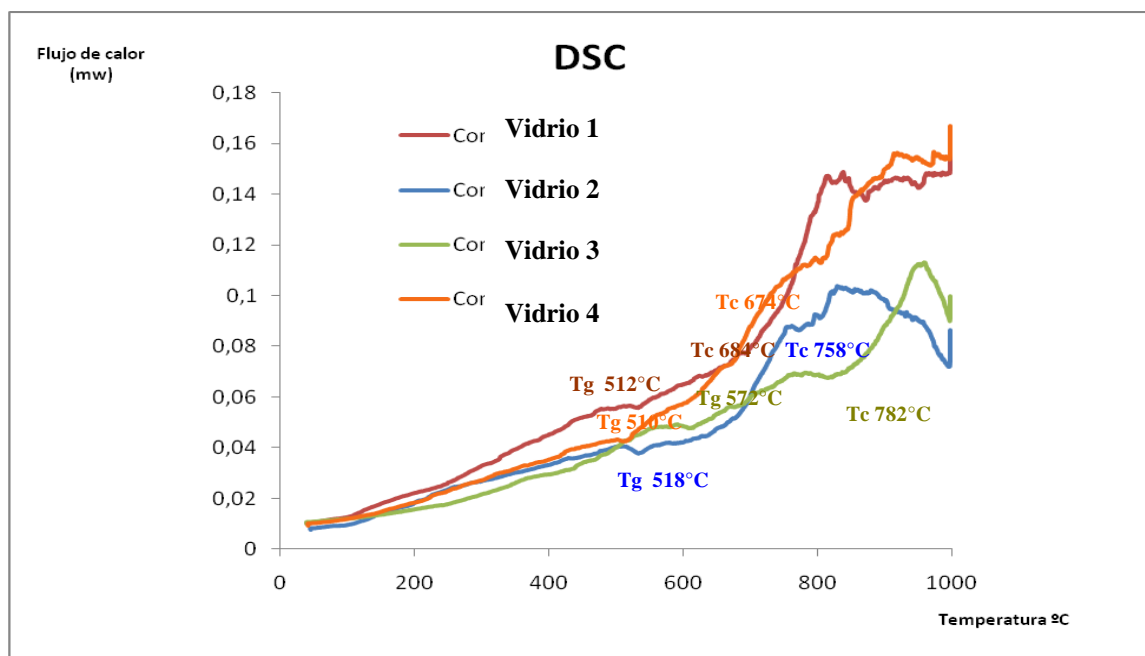


Fig.4.1. Curvas obtenidas del ensayo de DSC para las diferentes muestras de vidrios estudiadas.

En la tabla VII se resumen las temperaturas de transición vítrea (T_g), el flujo de calor para cada una de las muestras de vidrios obtenidas, así como las temperaturas de cristalización (T_c), las cuales se establecen a temperaturas más altas que la temperatura de transición vítrea, por la aparición de picos exotérmicos en las curvas DSC, permitiendo delimitar el campo de trabajo entre los 550°C y los 760°C .

Tabla VII. Temperaturas de las muestras de vidrios obtenidas por DSC.

Vidrios	Temperatura de Transición Vítrea (T_g °C)	Flujo de Calor (mw)	Temperatura de Cristalización (T_c °C)	Flujo de Calor (mw)
Vidrio 1	512	0,056	684	0,077
Vidrio 2	518	0,040	758	0,087
Vidrio 3	572	0,048	782	0,069
Vidrio 4	510	0,042	674	0,074

Durante el calentamiento se observa que hasta 500°C , casi todas las curvas se han mantenido con la misma pendiente, a excepción de la curva correspondiente a la muestra de vidrio 1, que se mantiene siempre por encima de las otras curvas, lo cual sugiere que se necesita mayor cantidad de flujo de calor para alcanzar la temperatura de transición vítrea. Las muestras de vidrio 2, 3 y 4, presentan pendientes similares, por lo tanto requieren de menor flujo de calor para alcanzar la temperatura de transición vítrea.

En cuanto a la temperatura de cristalización, se puede decir que la muestra que requiere más flujo de calor para alcanzar esta temperatura, corresponde a la muestra de vidrio 2, mientras que el menor flujo de calor es requerido por la muestra de vidrio 3.

Es importante resaltar, que la muestra de vidrio 3 presenta mayor temperatura de transición vítrea (T_g) y de cristalización (T_c), esto puede deberse, a que esta muestra contiene mayor cantidad de Al_2O_3 y B_2O_3 en comparación con las otras muestras de vidrio, tal y como lo indica el análisis químico presentado en la tabla VI. Por otra parte, es sabido que el B_2O_3 muestra un comportamiento poco predecible dentro de la estructura, el cual varía de acuerdo a la presencia de otros elementos, pudiendo disminuir el efecto

estabilizante de la alúmina y requiriendo así un menor flujo de calor, para alcanzar temperaturas mayores.

IV.1.2. Desvitrificación de los vidrios

Por encima de la temperatura de transición vítrea se puede elegir cualquier intervalo de tratamiento. Por lo tanto, se seleccionó el ciclo de desvitrificación mostrado en la tabla VIII, debido a que ya había sido experimentado en trabajos anteriores, dando buenos resultados.^[29] Paucar y Castrillón^[30] demostraron que a temperaturas entre 625 °C y 675 °C, se favorecen los procesos de nucleación, mientras que a temperaturas más altas como 700 y 725 °C se favorecen principalmente el crecimiento y la transformación de los cristales. Se ha señalado que ciertos intervalos favorecen este proceso, tales como una temperatura de nucleación entre 25 y 50 °C por encima de la temperatura de transición vítrea y una temperatura de cristalización máxima entre 25 y 50 °C por debajo de la temperatura de fusión.

Tabla VIII. Temperaturas del Tratamiento de Desvitrificación

Tratamiento	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Nucleación	550	30
Crecimiento	760	60

A pesar de que la muestra de vidrio 3 presentó una temperatura de transición vítrea ($T_g \approx 572^\circ\text{C}$) superior a la observada en las otras muestras, se trabajó con el mismo ciclo de tratamiento, para hacer una comparación de su grado de bioactividad y de sus propiedades mecánicas y no introducir una variable nueva, que sería proponer otro ciclo de tratamiento para esa composición vítrea en específico.

Hay que tomar en cuenta, que los vidrios luego de la desvitrificación presentan una coloración blanquecina, algunos cristalinos con vetas blancas, otros casi completamente blancos o con pocos puntos blancos, lo que significa que no son homogéneas a nivel físico

y a nivel estructural, lo cual es de esperarse dada las diversas variables involucradas en el proceso de obtención de las vitrocerámicas, tales como: composición química, mezclado de las muestras, tratamiento de desvitrificación, entre otras.

VI.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUTURAL

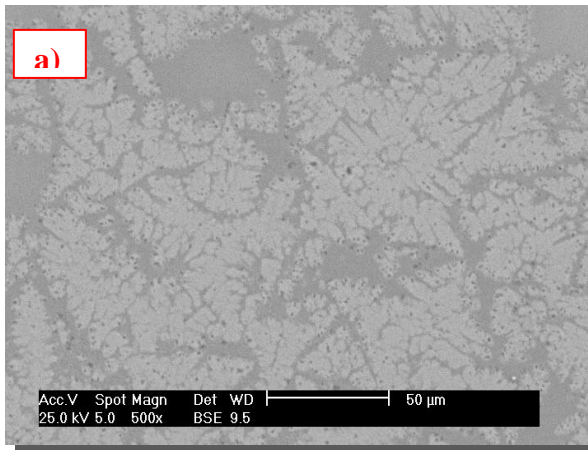
VI.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (M.E.B)

VI.2.1.1. Caracterización Microestructural de las Vitrocerámicas

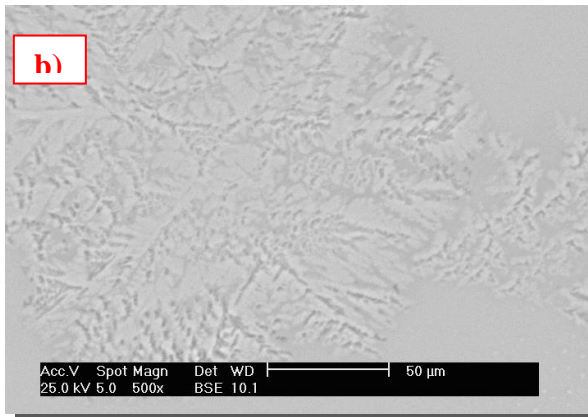
La Figura 4.2 (a-d) corresponde a fotomicrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido, de las diferentes muestras de vitrocerámicas en estudio, con sus respectivos microanálisis químicos por Espectroscopia de Rayos X por Dispersión en la Energía (E.D.S.). A partir de esta figura se pueden observar las diferentes morfologías que en general presentan las muestras de vitrocerámicas, resaltando la presencia de una fase cristalina de estructura dendrítica (fase clara) y una fase vítrea residual (gris oscura) (Fig. 4.2 a,b,d). A excepción en la Figura 4.2 c., que pertenece a la muestra de vitrocerámica 3, en la cual no se aprecia una fase cristalina definida. Esto puede deberse posiblemente a que el tratamiento efectuado no realizó ningún cambio a nivel microestructural, es decir, se conservó la matriz vítrea original.

El análisis microestructural ilustra claramente el efecto del tratamiento de desvitrificación sobre las muestras de vidrio caracterizadas, a excepción de los vidrios de la composición 3, en la cual no se observó ninguna zona cristalizada como se mencionó anteriormente.

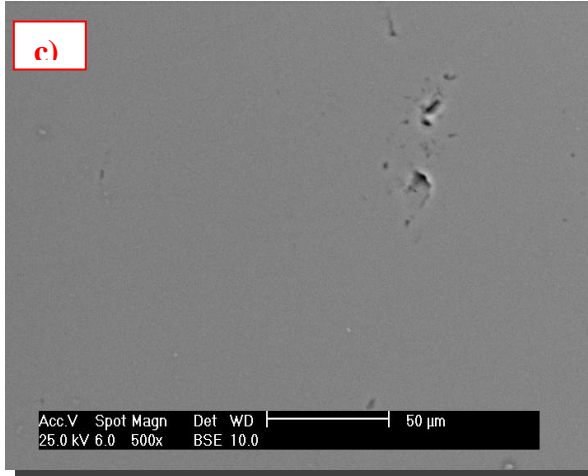
Para la identificación de la composición química elemental de las fases desarrolladas en las diferentes muestras de vidrio, se realizaron microanálisis químicos por E.D.S. (Anexo 5) a cada una de las muestras vitrocerámicas estudiadas, siendo los elementos mayoritarios presentes: Si, Na y Ca, lo que quiere decir, que la fase cristalina que se formó posee prácticamente estos elementos y que posteriormente se caracterizarán mediante la Difracción de Rayos X (DRX).



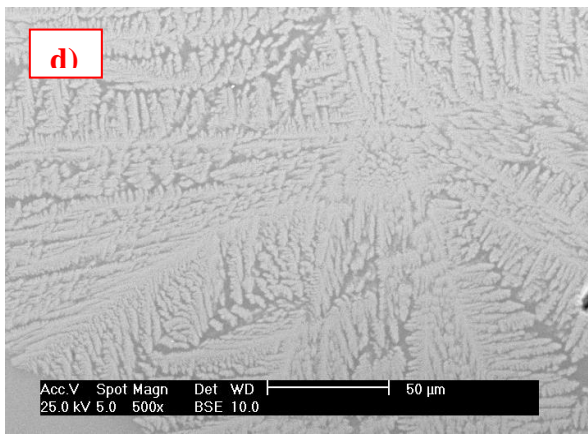
Elemento	%Peso	%Atómico
O	34,05	47,94
Na	17,24	16,89
Al	1,31	1,10
Si	28,62	22,95
P	3,52	2,56
Ca	15,25	8,57
Total	100	100



Elemento	%Peso	%Atómico
O	36,74	50,83
Na	16,91	16,28
Al	1,32	1,08
Si	27,47	21,65
P	2,87	2,05
Ca	14,68	8,11
Total	100	100



Elemento	%Peso	%Atómico
O	35,57	50,42
Na	10,32	10,18
Al	2	1,68
Si	33,26	26,85
P	1,27	0,93
Ca	17,59	9,95
Total	100	100



Elemento	%Peso	%Atómico
O	34,40	48,08
Na	16,68	16,22
Al	1,75	1,45
Si	29,09	23,15
P	1,70	1,28
Ca	11,88	6,63
Mg	1,61	1,76
K	2,51	1,44
Total	100	100

Fig. 4-2. Fotomicrografía por M.E.B. de las distintas muestras vitrocerámicas con sus respectivos microanálisis químicos

VI.2.2. Ensayo de Difracción de Rayos X (DRX)

Para determinar cual es la fase cristalina que se formó durante el proceso de cristalización, se realizaron ensayos de Difracción de Rayos X (DRX) a cada una de las vitrocerámicas obtenidas.

En las Figuras 4.3 a la 4.6, se presentan los difractogramas obtenidos de las muestras vitrocerámicas en estudio. En la región del espectro a $2\theta = 25-65^\circ$, se puede observar señales o bandas difusas, lo cual es característico de materiales amorfos, no existe un ordenamiento estructural como en el caso de los cristales. Sin embargo, como se trata de vitrocerámicas aparecen algunas reflexiones (picos), asociadas a la presencia de fases cristalinas en el retículo vítreo.

A partir de espectros obtenidos por DRX y la información obtenida de los microanálisis químicos por EDS, se conoce que la fase cristalina desarrollada está compuesta principalmente por silicio, calcio y sodio. Al comparar los espectros, con las fichas de DRX de referencia, se encontró que los picos de mayor intensidad corresponde a la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ conocida como combeita, destacando que en el caso de la composición 4, la diferencia que se reporta para los dos picos de mayor intensidad, se debe a una diferencia en la estructura cristalina. En todas las vitrocerámicas se obtuvo combeita hexagonal (JCPDF 75-1687), a excepción de la composición 4 donde se identificó combeita rombohédrica (JCPDF 75-1686).^[31] La tabla IX muestra los parámetros reticulares para la fase Combeita, en sus diversas estructuras cristalinas. (Anexo 6)

Tabla IX. Parámetros de Red para las diversas estructuras cristalinas de la Combeita

Combeita Hexagonal	Combeita Rombohédrica
a = 10,46 A	a = 10,42 A
b = 10,46 A	b = 10,42 A
c = 13,17 A	c = 13,14 A

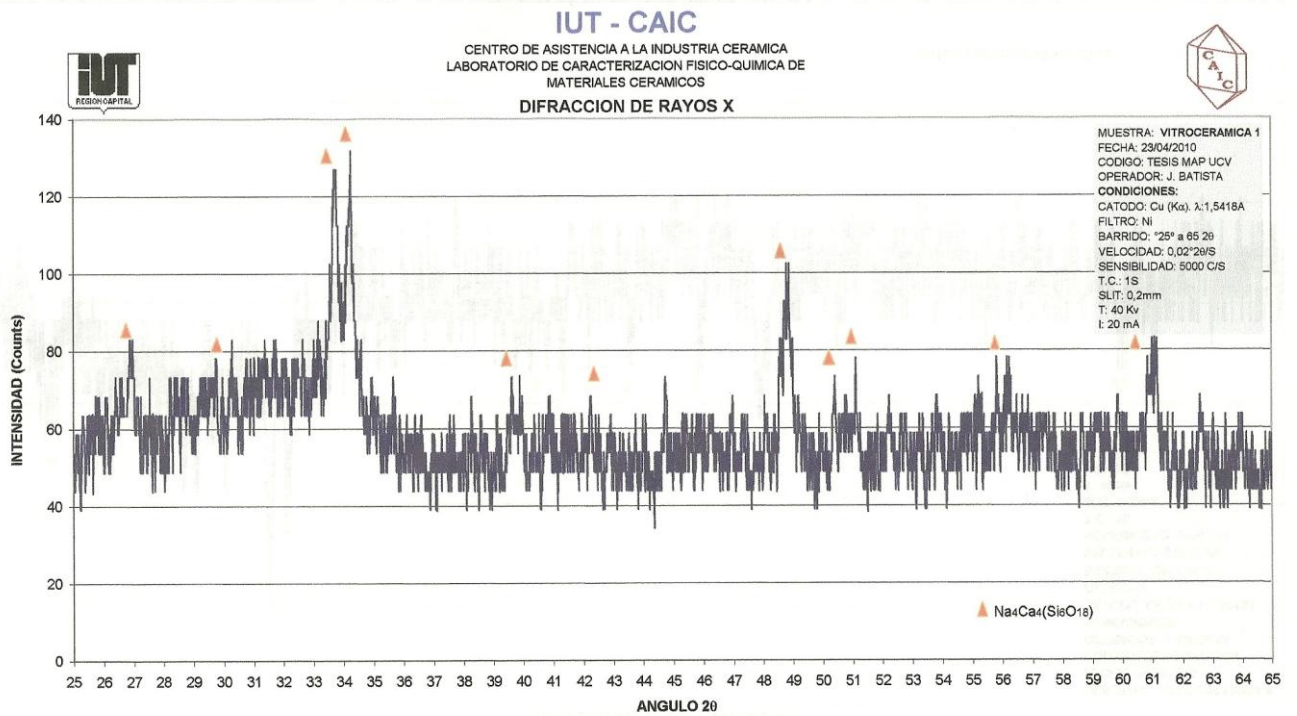


Fig. 4.3. Difractograma obtenido por la DRX de la muestra Vitrocerámica 1.

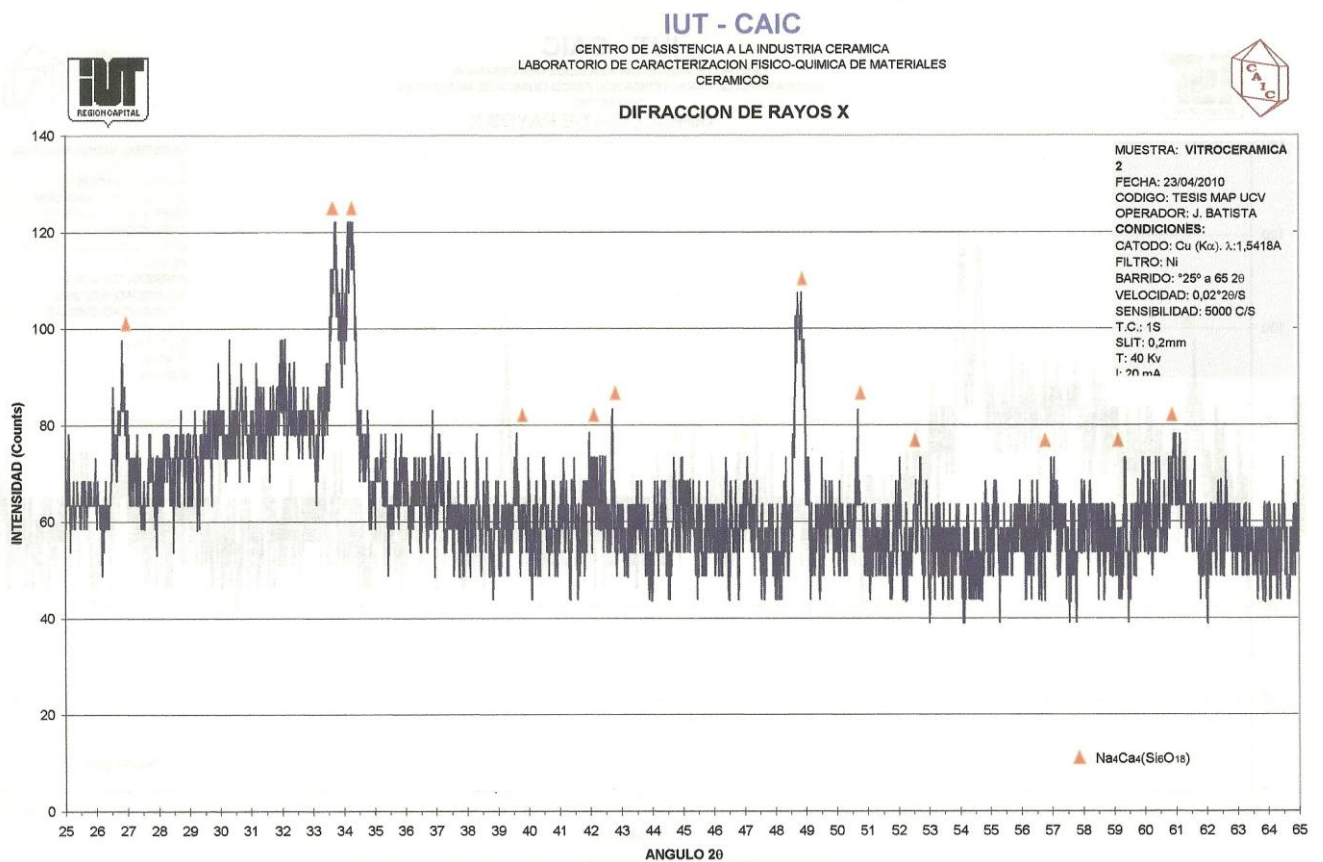


Fig. 4.4. Difractograma obtenido por la DRX de la muestra Vitrocerámica 2.

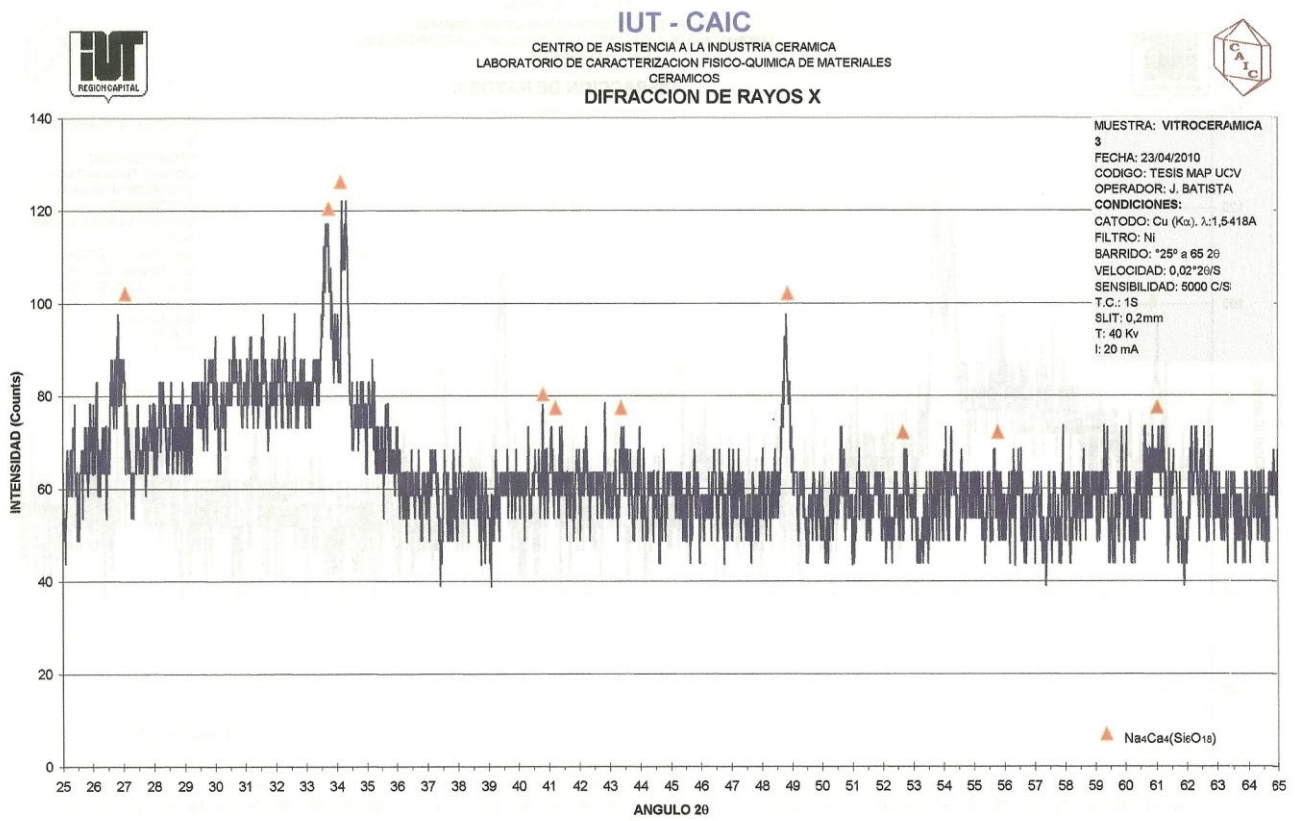


Fig. 4.5. Difractograma obtenido por la DRX de la muestra Vitrocerámica 3.

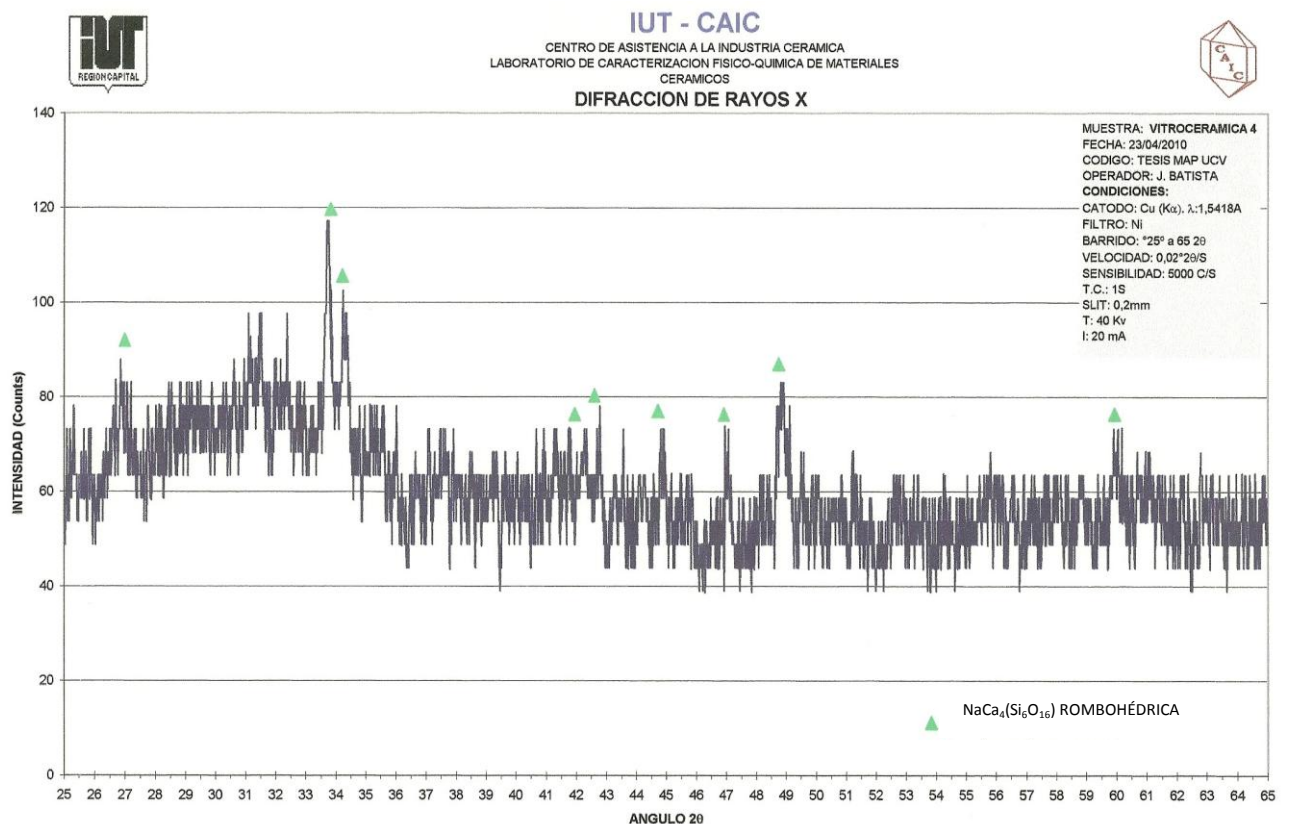


Fig. 4.6. Difractograma obtenido por la DRX de la muestra Vitrocerámica 4.

VI.2.1.2. Caracterización Microestructural de las Vitrocerámicas sumergidas en el Fluido Simulado del Cuerpo (FSC).

En la tabla X se muestran los resultados obtenidos del estudio de la capacidad bioactiva de las vitrocerámicas, basado en la naturaleza química de las capas formadas y sus espesores, luego de ser expuestas a una solución de fluido simulado corporal (FSC), durante diferentes tiempos seleccionadas (1,2,3 y 4 semanas).

Tabla X. Espesores de las capas de reacción de las muestras vitrocerámicas, después del ensayo de bioactividad

Vitrocerámica	Semanas		1		2		3		4	
	Capa (µm)		Si	CaP	Si	CaP	Si	CaP	Si	CaP
	RN	ISA								
1	5,65	4,63	5,31	21,83	10,91	16,52	26,11	21,83	8,26	29,20
2	5,46	4,84	8,7	17,4	6,97	8,14	32,45	16,08	7,67	35,55
3	5,3	5,18	8,7	17,11	38,35	-	10,47	38,35	10,34	100
4	5,4	4,8	5,4	3,44	35,69	-	12,24	16,22	7,08	28,17

Es bien conocido ^[32], que cuando una vitrocerámica reacciona con una solución fisiológica se producen cambios químicos y estructurales en su superficie. La acumulación de productos de disolución provoca cambios en la composición química y pH de la solución. La formación de fosfato de calcio tipo apatita sobre la superficie de un material en medio fisiológico (FSC) es el requerimiento esencial para que sea considerado bioactivo. Dado que la apatita formada es equivalente química y estructuralmente a la hidroxiapatita que compone la fase mineral del tejido óseo, logrando una adecuada unión interfacial.

La Figura 4.7 corresponde a las fotomicrografías de las muestras vitrocerámicas 1 sumergidas a los diferentes de tiempo en el FSC (1,2,3 y 4 semanas). En todas las Figuras 4.7.a. a 4.7.d, se observan claramente dos zonas bien definidas por el contraste composicional, como lo indica el barrido lineal por EDS realizado sobre cada una de las muestras. Se observa una primera capa rica en Si, adherida al substrato. Seguidamente, se aprecia una segunda capa constituida por Ca y P, asociada a la formación de apatita.

En la Figura 4.7.c. (tres semanas de exposición al FSC) se observa que la muestra presenta una capa de Si poco uniforme, con un espesor de 26,11 μm y seguida de una capa de Ca y P bastante porosa y de poca uniformidad que presenta un espesor de 21,83 μm . En la Figura 4.7.d. (4 semanas) se observa el desarrollo de una doble capa, diferenciada por el contraste. Mediante esta fotomicrografía y el perfil composicional por EDS de esta muestra, se determina que la capa más cercana al sustrato, rica en Si, homogénea y poco porosa, presentó un espesor de 28,02 μm , luego se observó la formación de una capa rica en Ca y P, con un espesor menor de 9,73 μm , seguida de una capa constituida por Si con un espesor 8,26 μm y por último se reveló la presencia de una capa más externa rica en Ca y P, con un espesor 29,20 μm .

Se puede observar que a medida que la muestra de vitrocerámica 1 aumentó su exposición en la solución de FCS, ocurren cambios superficiales en el material, apreciándose la formación de las diferentes capas descritas con variaciones significativas en los espesores. La capa de Si se formó cuando ocurre un intercambio iónico entre los iones alcalinos del vidrio (Na^+) y los iones hidrógeno de la solución. Luego de esta etapa hay una disolución interfacial de la red, lo que provoca la ruptura de los enlaces Si-O-Si, creándose luego enlaces Si-OH (Silanol) en la superficie de la vitrocerámica en contacto con la solución FSC. Ocurriendo luego la condensación y repolimerización del Si, que da paso a la formación de una capa rica en Si, mientras que las capa de Ca y P se debe a la migración de iones de Ca^{2+} y PO_4^{2-} de la fase vítrea que posee la vitrocerámica, a través de la capa rica en Si, el cual actúa como centro de nucleación preferencial del Ca y P. La capa de Ca y P, crece posteriormente debido a la incorporación de los iones Ca^{2+} y PO_4^{2-} provenientes de la solución. Además, la migración de los iones de Ca y P, se ve favorecida por las vacancias dejadas por los iones de sodio.^[20]

Era de esperarse que las muestras de la vitrocerámica 1 mostraran un comportamiento bioactivo, ya que poseen un número de respuesta (RN) mayor a 5 y un índice de actividad superficial (ISA) mayor que 4, como lo explicó Andersson^[23] en su clasificación, los vidrios podrían dividirse en tres grupos: vidrios inertes con $\text{RN} \leq 3$, los vidrios compatibles con $\text{RN} = 4$ y los vidrios verdaderamente bioactivos con $\text{RN} \geq 5$. Y la relación ISA muestra la actividad superficial del vidrio *in vivo* relacionada con la composición.^[24] (Anexo 7 y 8)

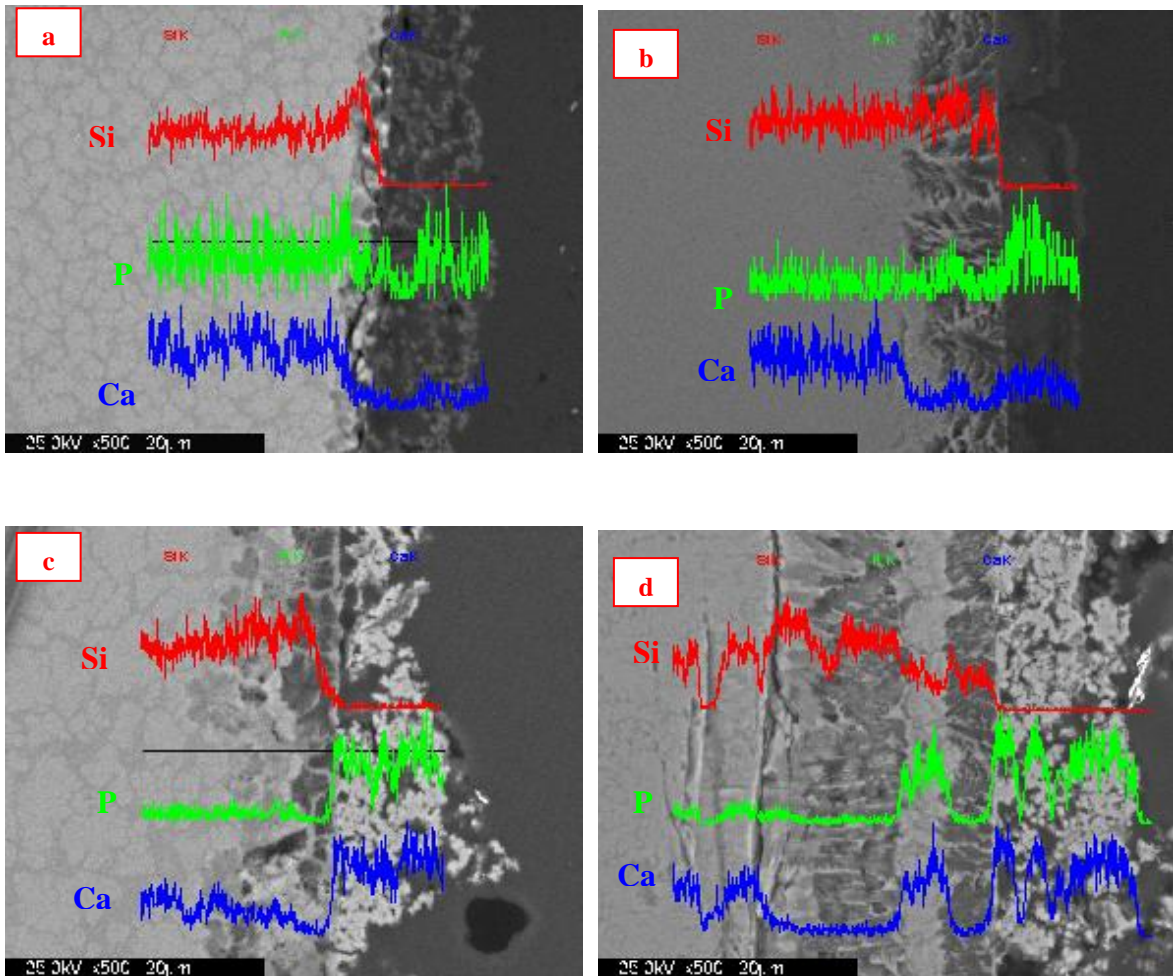


Fig. 4.7. Fotomicrografías por MEB de las muestras Vitrocerámica 1, sumergida por diferentes tiempos de exposición en el FCS, con sus respectivos perfiles composicionales por EDS: a) Semana 1, b) Semana 2, c) Semana 3 y d) Semana 4.

En todas las fotomicrografías de la Figuras 4.8, correspondientes a las muestras vitrocerámicas 2, se observan también las dos capas presentes en las muestras anteriores. Se realizó un barrido lineal a las vitrocerámicas y muestran un aumento de la capa de silicio y de Ca y P con respecto al tiempo de inmersión en el FCS.

La Figura 4.8.a., correspondiente a la muestra vitrocerámica 2 (1 semana de exposición) muestra la formación una capa de Si porosa con un espesor de 8,7 μm , seguida de una capa muy porosa, de Ca y P con un espesor de 17,4 μm . Mientras que la Figura 4.8.b, perteneciente a la muestra vitrocerámica 2 (2 semanas de exposición), presenta una capa seguida del sustrato rica en Si, bastante porosa, pero uniforme, con un espesor de

6,97 μm , seguida de una capa de Ca y P, se presenta con poros y con un espesor de 8,14 μm . Se observa que esta capa se ha desprendido, posiblemente debido a la preparación ceramográfica o al corte transversal que se le realizó a la muestra.

En la Figura 4.8.c., correspondiente a la muestra de vitrocerámica 2 (semanas 3), se observa una capa de Si agrietada con un espesor de 32,45 μm , pero bastante homogénea al igual que la capa de Ca y P, con un espesor de 16,08 μm .

En la Figura 4.8.d. perteneciente a la muestra vitrocerámica 2 (semanas 4), se revela también el desarrollo de la doble, tanto de Si como de Ca y P. La capa de Si adherida al substrato es bastante continua y presenta un espesor de 17,11 μm , seguida por una capa de Ca y P compacta con un espesor de 4,42 μm . Nuevamente aparece una capa de Si homogénea, pero de menor espesor que la anterior (7,67 μm), y por último se observa una capa de Ca y P bastante uniforme con un espesor de 35,55 μm .

Considerando el análisis de las capas presentes en las muestras vitrocerámicas 2 ensayadas, se define igualmente un comportamiento bioactivo, asociado a la presencia de la capa de apatita (rica en Ca y P) y Si. Este comportamiento bioactivo, no solo se determina por la capa obtenida, sino también por el valor del número de respuesta (RN), que en este caso es mayor a 5. El valor del índice de actividad superficial (ISA) mayor a 4, corresponden a valores que son característicos de este tipo de comportamiento.

Cable y Parker ^[25] plantearon un modelo matemático, el cual establece una relación entre el número de reacción (RN) y el porcentaje en peso de cada uno de los óxidos añadidos. En dicho modelo se considera, no sólo la biocompatibilidad del implante, sino también, establece la diferencia entre un implante aceptable (RN= 4) y una unión firme (RN>5).

La reacción *in vivo* de los vidrios, está relacionado a un valor numérico tal que un valor de ISA = 1 corresponde a vidrios inertes, ISA = 2 representa aquellos vidrios que desarrollan una capa rica en sílice, ISA = 3 son vidrios que desarrollan una estructura de capas, y un ISA = 4 corresponde a vidrios bioactivos.^[24]

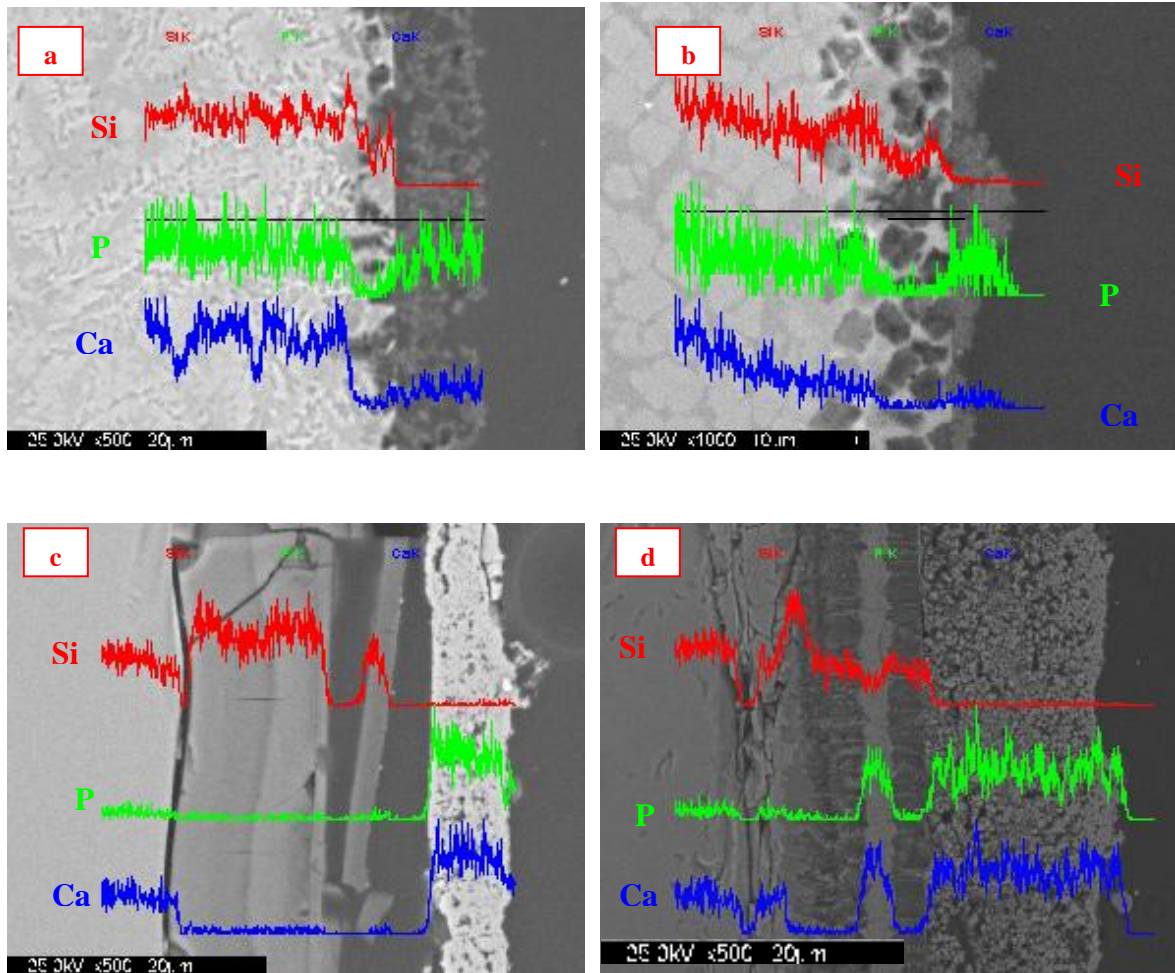


Fig. 4.8. Fotomicrografías por MEB de las muestras Vitrocerámica 2, sumergida por diferentes tiempos de exposición en el FSC, con sus respectivos perfiles composicionales por EDS: a) Semana 1, b) Semana 2, c) Semana 3 y d) Semana 4.

En las fotomicrografías de la Figuras 4.9, correspondientes a las muestras vitrocerámicas 3, se observan dos zonas diferenciadas por su contraste composicional. El barrido lineal por EDS realizado sobre la superficie de la muestra, reveló la formación de una capa de silicio uniforme y con poca porosidad ($8,7 \mu\text{m}$) y una capa de Ca y P bastante porosa con un espesor de $17,11 \mu\text{m}$, para la primera semana de inmersión (figura 4.9.b), luego para la segunda semana de exposición (figura 4.9.b) se observó una capa de Si con un espesor de $38,35 \mu\text{m}$, se observa que está agrietada y es compacta, seguida de una capa de Ca y P, constituida por porciones segregadas, que evidencian indicios de su formación.

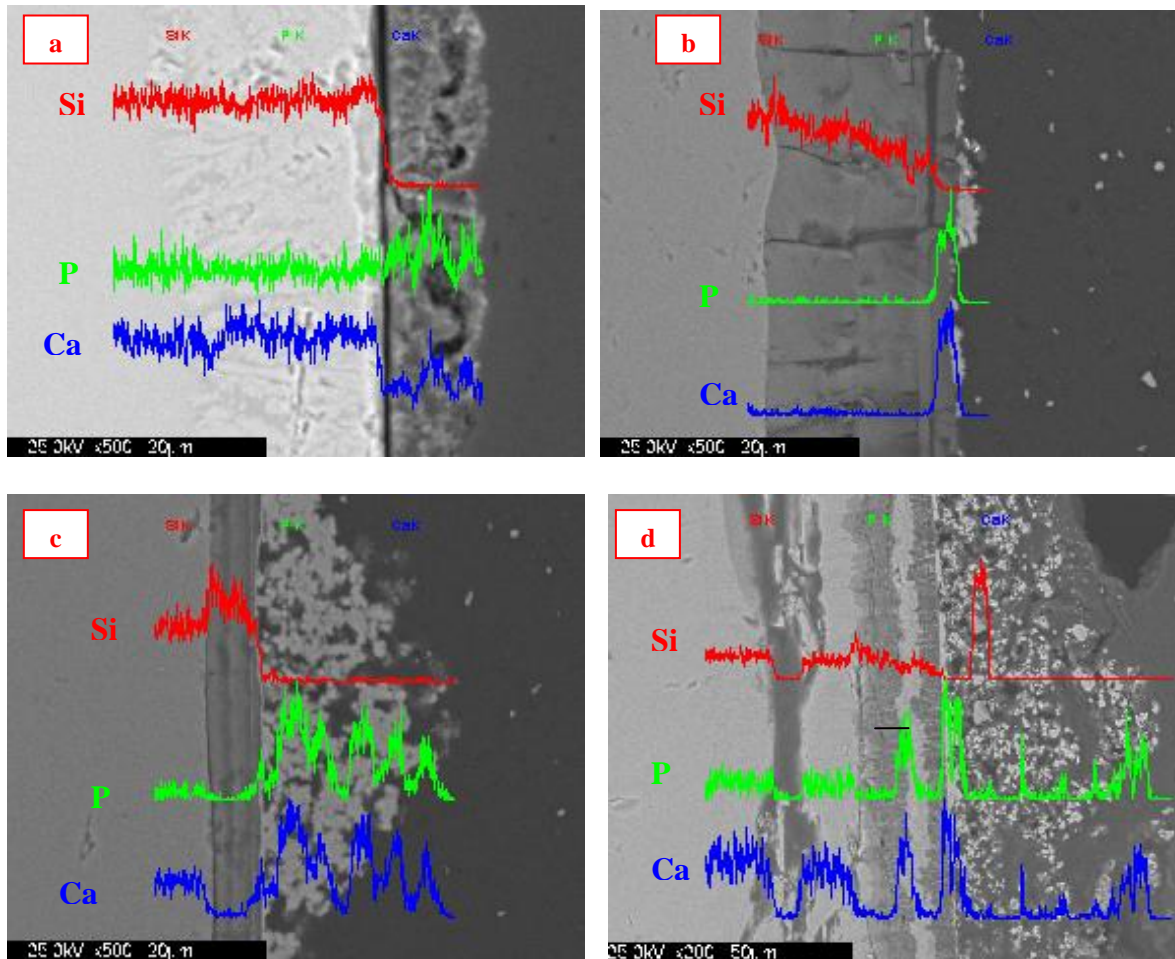


Fig. 4.9. Fotomicrografías por MEB de las muestras Vitrocerámica 3, sumergida por diferentes tiempos de exposición en el FSC, con sus respectivos perfiles composicionales por EDS: a) Semana 1, b) Semana 2, c) Semana 3 y d) Semana 4.

Este proceso de disolución se puede explicar mediante la clasificación descrita por Hench^[9] de las capas superficiales en vidrios en contacto con soluciones de FSC. (Figura 4.10). El tipo I, corresponde a vidrios que únicamente desarrollan una capa hidratada ($< 50 \text{ \AA}$), que tiene prácticamente la misma composición que la de la masa vítrea. Este tipo de capa se forma en vidrios silicatos expuestos a soluciones de pH neutro.

En la superficie tipo II, se presenta una capa protectora rica en sílice debido a la eliminación selectiva de iones alcalinos. Esto corresponde a vidrios con alto contenido de alcalinos, que sufren un proceso de disolución y su durabilidad química es buena en soluciones de $\text{pH} < 9$. La superficie tipo III, muestra la formación de una doble capa protectora. La adición de Al_2O_3 ó de P_2O_5 en la composición del vidrio, resulta en la

formación de una capa de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ó $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ respectivamente, que cubre la capa rica en silicio, siendo ésta última característica de los vidrios bioactivos. Estas películas se forman por disolución ó por modificación estructural al contacto con una solución.

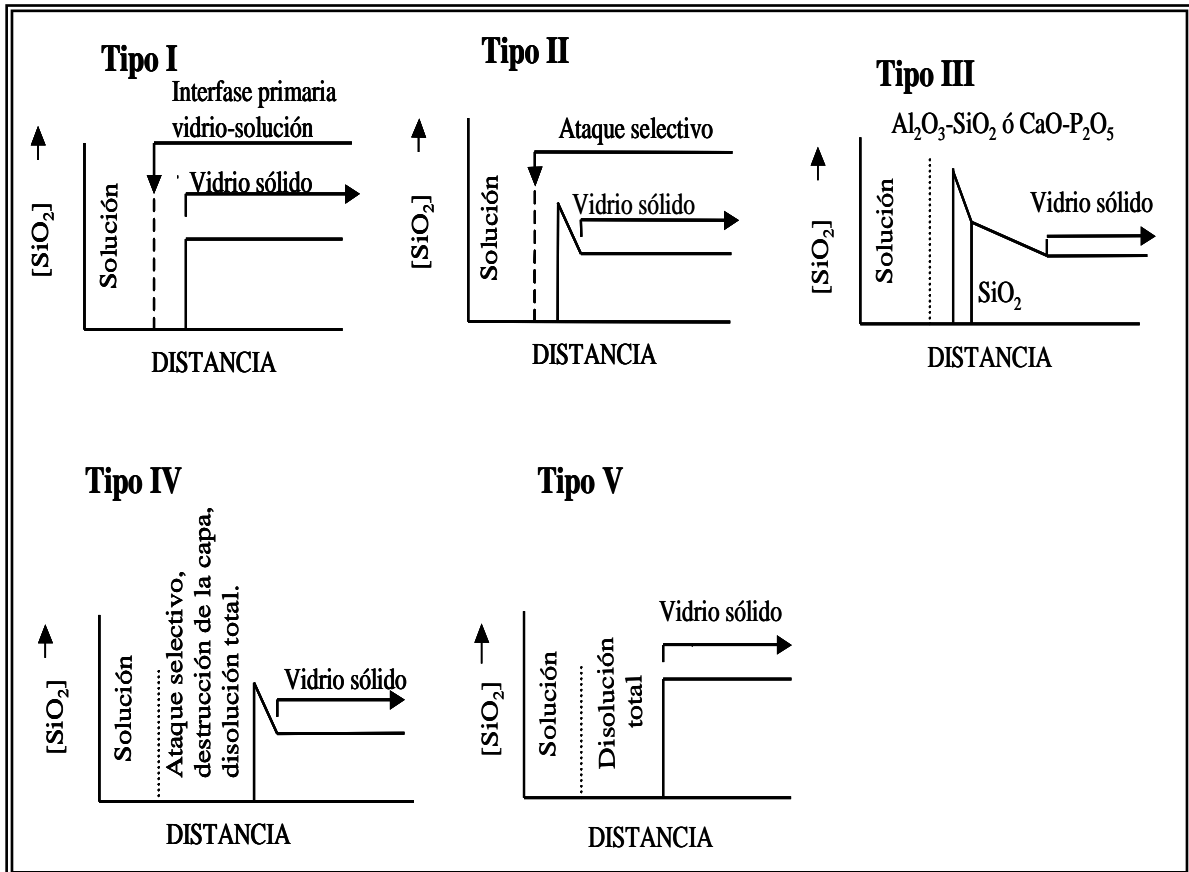


Figura 4.10. Diferentes tipos de superficies de vidrio. (I) vidrio inerte, (II) formación de capa protectora, (III) capa protectora doble, (IV) capa no protectora y (V) vidrio soluble. ^[9]

En el caso de la superficie tipo IV, el enriquecimiento superficial en SiO_2 no es suficiente como para proteger el vidrio contra la disolución. El tipo V, se debe a una disolución uniforme de alcalinos y sílice en proporciones equivalentes, manteniendo la composición de la superficie constante con respecto a la composición interna. Sin embargo, casi todos los vidrios expuestos a soluciones con $\text{pH} > 10$ sufren un comportamiento del tipo V. ^[9]

Considerando los diferentes tipos de superficies de vidrio, se puede decir que esta muestra de vitrocerámica 3, sumergida por 2 semanas en el FSC, entra en la clasificación tipo II, ya que presenta la capa rica en Si y la disolución de la capa de Ca y P. Esto era de esperarse ya que esta vitrocerámica posee en su composición, mayor cantidad de alúmina que las demás, este es un óxido que tiende a estabilizar la estructura vítrea y por ende retarda ó inhibe la formación de la capa de apatita, es decir, que influye sobre la capacidad bioactiva del material hasta convertirlo en un vidrio totalmente bioinerte.^[25]

Autores^[25] han reportado, que la cantidad de alúmina que se puede incorporar sin afectar la bioactividad depende de la composición química del vidrio, pero generalmente está por el orden de 1 a 1,5% en peso. Cantidades mayores pueden añadirse sólo en vidrios de alta bioactividad. En este caso la muestra vitrocerámica 3 sobrepasa el contenido de alúmina (tabla VI), pero no se ve afectada su bioactividad.

En la muestra expuesta durante 3 semanas (Figura 4.9.c), se observa primeramente la capa de Si uniforme y sin poros, con un espesor de $10,47\mu\text{m}$, seguida de una capa de Ca y P, no uniforme, porosa y con un espesor de $38,35\mu\text{m}$.

En la Figura 4.9.d. (4 semanas de exposición) se observa también el desarrollo de la doble capa. Primeramente se observó una capa de Si $15,17\mu\text{m}$, luego una capa de Ca y P ($11,38\mu\text{m}$), seguida de una capa de Si ($10,34\mu\text{m}$) y por último se observó la presencia nuevamente de una capa de Ca y P ($100\mu\text{m}$). Este tipo de superficie también se puede clasificar del tipo III. Igualmente se puede decir que estas muestras presentan un comportamiento bioactivo, ya que formaron la capa de apatita (rica en Ca y P) y silicio; y además poseen un número de respuesta (RN) mayor a 5 y un índice de actividad superficial (ISA) mayor que 4.

En las fotomicrografías de la Figuras 4.11, correspondientes a las muestras vitrocerámicas 4, se observan las mismas capas descritas en las otras muestras de vitrocerámicas. Las fotomicrografías y el barrido lineal por EDS, mostró la formación de una capa de silicio bastante porosa ($5,4\mu\text{m}$) y una capa de Ca y P homogénea con un espesor de $3,44\mu\text{m}$, para la primera semana de inmersión (figura 4.11.a).

Para las muestras expuestas por dos semanas (figura 4.11.b) se observó la formación de la capa de Si compacta, con un espesor de 35,69 μm , mientras que la capa de Ca y P, se disolvió dejando indicios de que estuvo presente en la superficie, tal y como lo indica el microanálisis químico puntual por E.D.S. (Tabla XI), en estas regiones.

Tabla XI. Microanálisis químico puntual por EDS de la vitrocerámica 4 inmersa por 2 semanas en el FSC. (Anexo 9)

Elemento	O	Na	Al	Si	P	Ca	Total
%Peso	37,24	1,64	0,78	0,94	21,96	35,36	100
%Atómico	56,25	1,73	0,7	0,81	17,13	21,32	100

La fotomicrografía 4.11.b., correspondiente a la muestra de vitrocerámica 4 con 2 semanas de inmersión en el FSC, presenta el mismo efecto que la composición anterior en cuanto a la clasificación de la superficie, por lo tanto se puede decir que esta muestra entra en la clasificación de superficie tipo II, ya que presenta la capa rica en Si y se evidencia la disolución de la capa de Ca y P.

Con un tiempo de inmersión de 3 semanas (figura 4.11.c), se observa la formación de una capa de Si continua y uniforme con un espesor de 12,24 μm , seguida de una capa homogénea de Ca y P (16,22 μm).

En la Figura 4.11.d. (4 semanas de exposición), se observa también el desarrollo de la doble capa de Si (28,17 μm) y de una capa de Ca y P (7,82 μm), luego se formó una capa de Si (7,08 μm) y por último una capa de Ca y P (28,17 μm), siendo bastante porosa y se observa que se desprende con facilidad. Se puede decir que esta muestra presenta superficie tipo III..

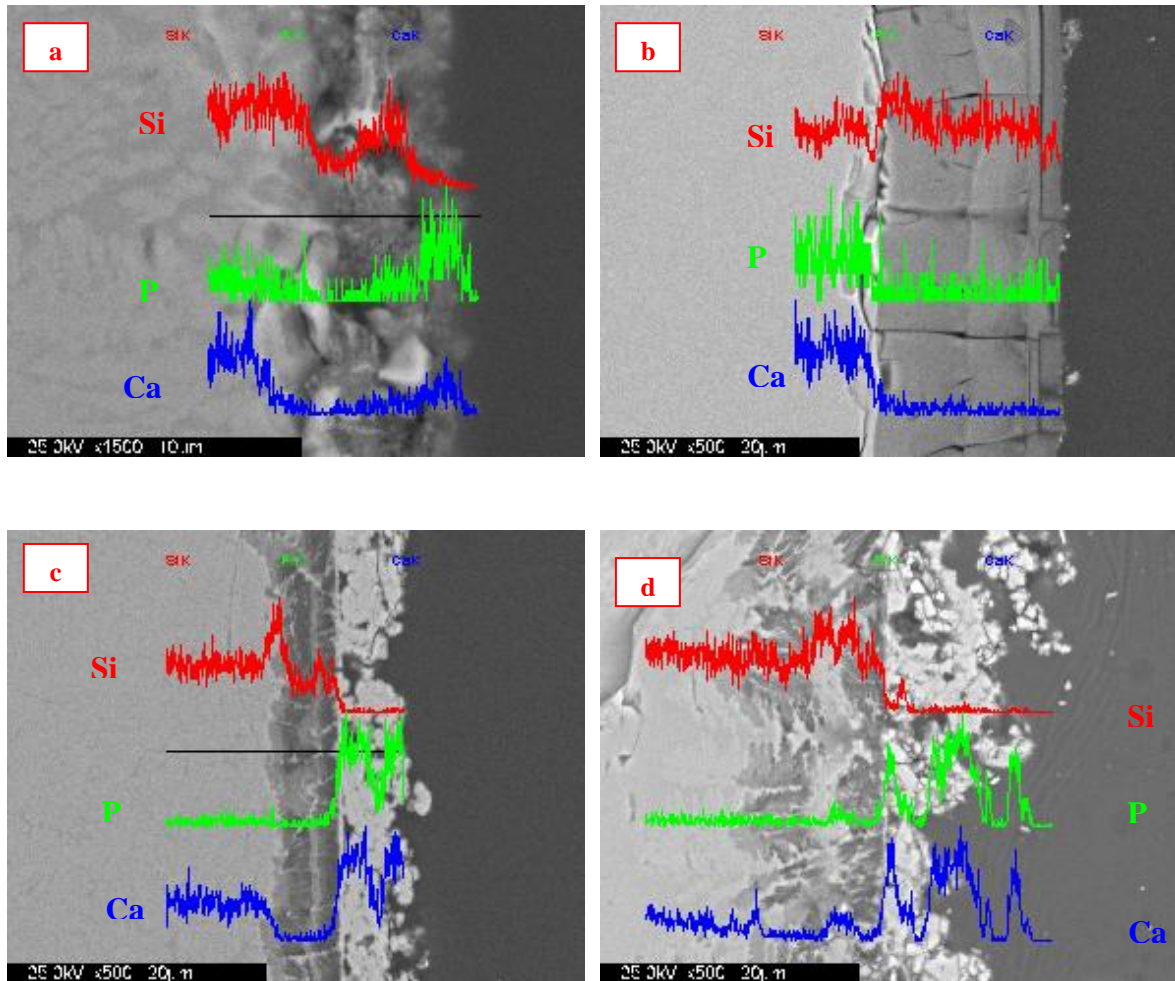


Fig. 4.11. Fotomicrografías por MEB de las muestras Vitrocerámica 4, sumergida por diferentes tiempos de exposición en el FSC, con sus respectivos perfiles composicionales por EDS: a) Semana 1, b) Semana 2, c) Semana 3 y d) Semana 4.

En general se puede corroborar con los valores obtenidos de RN, los cuales se encuentran por encima de 5, que todas las vitrocerámicas podrían mostrar un comportamiento bioactivo. Esta capacidad bioactiva también fue estimada a través del índice de actividad superficial (ISA), en este caso, un todos los valores dieron por encima de 4, lo que es un indicativo de que el material va a exhibir un comportamiento bioactivo.

En las diversas muestras vitrocerámicas estudiadas se aprecia un cambio, revelado por el contraste composicional, desde la interfase de la vitrocerámica (substrato) hasta su superficie, lo cual se detecta fácilmente con las variaciones en el contraste de grises de las fotomicrografías.

Los vidrios bioactivos, deben su propiedad a la formación de una capa de hidroxiapatita (HAP) debido a un proceso, el cual consiste en el intercambio de iones alcalinos del vidrio (Na^{2+}) con H^+ de la solución fisiológica. En esta etapa inicial de intercambio, el resto de los componentes del vidrio no se ven afectados y es una fase que ocurre con cierta facilidad, ya que los iones Na^{2+} no forman parte de la estructura vítrea del material. Luego se forma una segunda fase de disolución interfacial de la red vítrea, la cual provoca la ruptura de los enlaces Si-O-Si con la creación posterior de enlaces silanol (Si-OH) en la superficie del material que se encuentra en contacto con la solución fisiológica. Esto induce a un proceso de condensación y repolimerización del silicio, con formación de una capa rica en sílice, la cual favorece la migración de iones Ca^{2+} y PO_4^{2-} a través de la misma. La migración de estos iones, promueve el depósito sobre la superficie de una capa de fosfato de calcio, que crece debido a la incorporación de más iones a partir de la solución. La migración de los iones de calcio y fosfato a través del vidrio, se ve favorecida por las vacancias dejadas por los iones alcalinos.^[33]

Al analizar el efecto de la adición de Al_2O_3 y B_2O_3 por separado, se puede apreciar que la alúmina tiene un mayor efecto sobre la estabilidad a nivel de la estructura de la red, por lo que disminuye su capacidad de reaccionar con el ambiente circundante, lo que se traduce en un material con tendencia a ser bioinerte. Por otro lado, se podría sostener la idea de que el boro a pesar de ser un ión multivalente, parece no afectar la capacidad bioactiva del material, por el contrario pareciera tener un efecto beneficioso, además, al adicionarse en combinación con la alúmina en proporciones específicas, compensa en cierto grado el efecto inhibitorio de la alúmina. Esto es muy posible, ya que se conoce que el comportamiento del B_2O_3 depende del papel que tenga dentro de la estructura vítrea, lo cual varía de acuerdo al porcentaje adicionado y de como este combinado con los demás óxidos presentes dentro de una composición.^[9]

Es posible que el tratamiento de cristalización, le haya conferido más estabilidad a la red y por eso en las muestras de vitrocerámicas estudiadas si se observa un comportamiento bioactivo, por lo tanto se puede decir que las capas prácticamente aumentaron su espesor a medida que fue transcurriendo el tiempo de inmersión en el Fluidos Simulado Corporal (FSC).

VI.3. ENSAYOS MECÁNICOS

VI.3.1. Ensayo de Flexión de tres puntos en una Prensa Hidráulica

En la tabla XII se resumen los valores obtenidos mediante el ensayo de flexión de tres puntos con su respectiva desviación estándar. Se nota que la desviación estándar para los valores del módulo de rotura son bastante altos, lo que posiblemente se deba, a que el número de muestras seleccionadas para el ensayo (10 muestras) no fue el adecuado, ya que lo recomendado por la norma ASTM C 1161-90^[26] es un mínimo de 10 muestras y máximo 30, debido a la gran dispersión de los valores que presentan este tipo de material.

Tabla XII. Resultados del Ensayo de Flexión de tres puntos (S)

Vitrocerámicas	Módulo de rotura (Mpa) S Prom \pm desviación estándar
1	204,545 \pm 41,455
2	257,634 \pm 30, 090
3	174,080 \pm 26,559
4	110,816 \pm 16,916

Al comparar los valores obtenidos para estas vitrocerámicas, con los reportados por otros autores para vitrocerámicas con composiciones similares, se observa que los valores de la resistencia mecánica están dentro del intervalo establecido. En la tabla XIII se muestran los valores de esfuerzo de flexión para sistemas similares, reportados por diversos autores.

Tabla XIII. Valores del esfuerzo de Flexión obtenidos por diversos autores

Muestra	Esfuerzo de Flexión (MPa)	Autor
Vitrocerámicas del sistema MgO-CaO-SiO ₂ -P ₂ O ₅	178-213	Tadashi Kokubo y colaboradores ^[34]
Vitrocerámicas con 3%MgO	116	P Alizadeh ^[35]
Vitrocerámicas del sistema Na ₂ O/K ₂ O-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CaO-P ₂ O ₅ -F	140 - 220	W. Vogel y colaboradores ^[36]
Vitrocerámica A-W	220	Tadashi Kokubo y colaboradores ^[37]

Al hacer una comparación con el esfuerzo de flexión del hueso cortical humano, reportado en la tabla III, se puede decir que las vitrocerámicas estudiadas presentan valores superiores.

VI.3.2. Ensayo de Compresión

En la tabla XIV se resumen los valores de resistencia a la compresión obtenidos al ensayar seis (6) muestras de vitrocerámicas de cada una de las composiciones estudiadas.

Se observa que las muestras de la vitrocerámica 4 fueron las que presentaron mayor resistencia a la compresión en comparación con las otras muestras, lo cual podría estar asociado a la presencia de MgO en su composición química y a la formación de la fase cristalina Combeita, determinada por la técnica de DRX.

Tabla XIV. Valores Promedios de Resistencia a la Compresión (RC)

Vitroc�er�micas	Resistencia a la compresion Prom. (MPa) ± Desviacion S.
1	9,820 ± 2,587
2	11,030 ± 1,524
3	23,782 ± 3,606
4	33,243 ± 4,126

Rohl et al ^[38]., en un estudio con 60 especimenes de hueso esponjoso humano, determino que la resistencia a la compresion esta en el intervalo comprendido entre 0,51-0,560 (MPa), reportando un valor promedio de 22 Kg/cm². Estos valores son indicativos de que las vitrocerámicas pueden reemplazar una parte del hueso esponjoso debido a que presentan mayor resistencia a la compresion que el hueso.

Se presenta una desviacion estandar tan elevada, debido a que la cantidad de muestras ensayadas no son suficientes para obtener valores similares en la resistencia a la compresion de este tipo de muestras, es decir, para muestras cerámicas es difícil obtener una desviacion estandar baja, debido a que las muestras no son homogéneas debido al tratamiento térmico aplicado, aunque se haya realizado el mismo procedimiento.

III.3.3. Ensayo de Microdureza

La microdureza que presentaron las muestras vitrocerámicas son reportadas en la tabla XV. El valor mayor, lo presentó la vitrocerámica 1 en cuanto a la fase vítrea, y en cuanto a la fase cristalina lo obtuvo la vitrocerámica 2, lo que quiere decir que posee una resistencia mayor a la penetración que las demás.

La muestra de vitrocerámica 1 reportó el valor más alto de dureza en cuanto a la fase vítrea, este valor es 396 Vickers lo que es equivalente a 3,98 Gpa. Y en cuanto a la fase cristalina este valor lo presentó la muestra de vitrocerámica 2 (513 Vickers \approx 5,15 Gpa).

Rho et. al. ^[39], ha reportado que la dureza del hueso esponjoso en la dirección transversal es 0,59 GPa y en dirección longitudinal es de 0,56 GPa, aunque estos valores de dureza son variables entre individuos y dependen de ciertos factores como la edad, sexo, raza, etc. Estos valores han sido promediados con un bioestadístico y lleva a concluir que las vitrocerámicas poseen mayor dureza que el hueso esponjoso.

Con lo expresado anteriormente, se puede decir que todas las muestras vitrocerámicas estudiadas, presentaron mayor valor de dureza que la presentada para el hueso esponjoso o trabecular.

Tabla XV. Valores de Microdureza Vickers, de las diferentes muestras Vitrocerámicas

Vitrocerámica	Fase Vítrea	Fase Cristalina
1	396 \pm 31,4	482 \pm 87,9
2	342 \pm 29,54	513 \pm 54,09
3	141 \pm 5,77	314 \pm 88,9
4	224 \pm 40,42	456 \pm 108,66

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- A partir de los ensayos por Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), se estableció la temperatura de transición vítrea y la temperatura de cristalización de las cuatro composiciones de vidrio estudiadas, las cuales resultaron ser muy similares, logrando establecer la temperatura de nucleación en 550°C y la de cristalización en 750°C.
- El tratamiento de desvitrificación permitió obtener las vitrocerámicas deseadas a partir de las composiciones químicas vítreas formuladas.
- La caracterización microestructural por M.E.B. y los microanálisis químico por E.D.S. de las diferentes muestras de vitrocerámicas, reveló la presencia significativa de fases cristalinas con regiones amorfas, constituida principalmente por: Si, Ca y Na.
- La difracción de Rayos X permitió caracterizar la fase cristalina combeita - $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ desarrollada en todas las muestras vitrocerámicas, la cual presenta una estructura cristalina hexagonal, a excepción de la composición 4, donde se identificó la misma fase pero con una estructura cristalina rombohédrica.
- Las vitrocerámicas estudiadas exhibieron un comportamiento bioactivo, asociado a la formación de una capa de hidroxiapatita carbonada, equivalente desde el punto de vista químico y estructural al mineral biológico del hueso.
- Los valores del esfuerzo de flexión obtenidos para las muestras vitrocerámicas en estudio, oscilan entre 110-257 MPa, siendo estos valores mayores a los reportados para el hueso cortical.
- La resistencia a la compresión de las muestras de vitrocerámicas estudiadas está entre 9,8-33 MPa, siendo mayor que los reportados para el hueso esponjoso. La

muestra de vitrocerámica 4 presentó mayor resistencia a la compresión, asociado a la mayor cantidad de fase cristalina formada.

- Las muestras vitrocerámicas estudiadas, presentaron un valor de dureza superior a los valores reportados para el hueso esponjoso o trabecular.
- En general las composiciones químicas de las muestras vitrocerámicas estudiadas pueden ser usadas como biomateriales, ya que son bioactivas, poseen buena resistencia mecánica, y además son procesables fácilmente por los métodos de manufactura convencionales, lo que facilita a la hora de fabricar un implante para el cuerpo humano.

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

1. Realizar el tratamiento de desvitrificación a las muestras de vidrio tres, tomando en cuenta las temperaturas obtenidas en el Ensayo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

2. Evaluar por un periodo de tiempo mayor la bioactividad de las muestras vitrocerámicas.

3. Realizar probetas de flexión de huesos humanos, según la norma seguida para la realización de este trabajo, para así poder comparar con más certeza los valores arrojados por las vitrocerámicas.

CAPÍTULO VII

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VALLET REGÍ, MARÍA. “*Biomateriales para Sustitución y Reparación Ósea*”. Departamento de química inorgánica y Bioinorgánica. Facultad de Farmacia, Universidad Complutense. MADRID-España. pp 2, 9
- [2] ALVAREZ K. “*Estudio de una Especie Coralina Natural para ser Empleada como Biomaterial*”. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Metalurgia. Universidad Central de Venezuela U.C.V. Caracas, (1999). pp 4,9-12.
- [3] OHMAN, CAROLINE. “*Caracterización superficial de un cemento de fosfato de calcio*”. Universidad Politécnica de Catalunya. España, (2005). pp 7-10, 16-17.
- [4] ASENSIO, L. “*Estudio de diferentes formulaciones de fosfato de cálcico para regeneración ósea*”. Proyecto final de carrera por la Universidad Politécnica de Catalunya. España, 2004. pp 98-99.
- [5] HENCH, LARRY. “*Bioceramics*”. Journal of the American Ceramics Society. Vol. 81, N°7, London, (1998). pp 1716
- [6] HENCH, LARRY & WILSON, JUNE. “*An Introduction to Bioceramics*”. Word Scientific. (1993). pp 1-8, 18, 41-47, 50, 54, 58-59, 63-64, 78, 81, 242-245, 322, 327-329.
- [7] Suchanek W, Yoshimura M. *J. Mater. Res.*; Vol.13, N° 1.(1998). pp. 94-117.
- [8] GINEBRA, M.P. “*Desarrollo y caracterización de un cemento óseo basado en fosfato de tricálcico-a para aplicaciones quirúrgicas*”. Memoria de tesis por la Universidad Politécnica de Catalunya. (1996).pp.7-8,12.
- [9] SCHATTNER CAROL, VASQUEZ MARITZA. “*Bioactividad de Materiales Vítreos*”. Proyecto de grado Universidad Simón Bolívar. Mayo 2001, pp 8-15

[10] KUAN-HAN SUN. “*Fundamental Condition of Glass Formation*”. Journal of the American Ceramics Society. Vol. 30, N° 9, pp. 227-281.

[11] <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/volumen3>

[12] VICENTE-MINGARRO, I., CALLEJAS, P., RINCÓN, M. “*Materiales Vitrocerámicos: El Proceso Vitrocerámico*”. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol. 32, N° 3. (1993). pp 157-167.

[13] MC MILLAN. “*Conversion of glass to a microcrystalline Ceramic*”. Glass-Ceramics. pp 89

[14] LI, P., ZHANG, F., KOKUBO, T. J. Mater. Sci. Mater. Med. Vol. 3. (1992) pp. 452.

[15] PEITL, O., DUTRA, E., HENCH, L. “*Highly bioactive P2O5-Na2O- CaO-SiO2 glass ceramics*”. J. Non-Cryst. Solids. (2001) pp 115-126.

[16] KOKUBO, T., KIM, H., KAWASHITA M. “*Novel Bioactive Materials with different Mechanical Properties*”. Department of Material Chemistry, Faculty of Engineering. (2003)

[17] BRINK MARIA. “*The influence of alkali and alkaline earths on the working range for bioactive glasses*”, J. Biomed. Mater. Res. Vol. 36, N° 1. (1997). pp 109-117.

[18] KOKUBO, T., ITO S., HUANG, ZT., HAYASHI, T., SAKKA, S., KITSUGI, T., YAMAMURO, T. J. Biomed. Mater. Res. Vol. 24, N° 3. (1990) pp.331-343.

[19] DEL REAL, R. P., ARCOS, D., VALLET-REGÍ. “*Implantable Magnetic Glass-Ceramic Base don (Fe, Ca) SiO3 Solid Solutions*”. Chem. Mater. Vol.14. (2002) pp. 64-70.

[20] BARRIOS DE ARENAS I.; SCHATTNER C.; VASQUEZ M. “*Bioactividad de vidrios modificados del sistema Na2O.CaO.SiO2.P2O5*”. Rev. Latin Am. Met. Mat. Vol. 21.(2001) pp 90-95.

- [21] ASM International. *“Medical and Scientific Products”*. Engineered Materials Handbook. Vol 4., pp 1007-1012
- [22] ANDERSSON, H., KARLSSON, H., KANGASNIEMI, K., YLI-URPO, A. *“Models for Physical Properties and Bioactivity of Phosphate Opal Glasses”*. Glastechn. Ber. (1988). pp 300-305.
- [23] ANDERSSON, Ö. H., LIU, G., KARLSSON, K. H., NIEMI, L., MIETTINEN, J., JUHANOJA, J. *“In vivo Behaviour of Glasses in the $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ System”*. J. Mater. Sci.: Materials in Medicine. (1990). pp 219-227.
- [24] BRINK, M., TIA T., RISTO-PEKKA H., ANTTI Y. *“Compositional dependence of bioactivity of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-MgO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ”*. J. Biomed. Mater. Res. Vol. 37, Iss. 1 (1997). pp 114-121.
- [25] CABLE, M., PARKER, J.M. *“High-Performance Glasses”*. Blackie and Son Limited. Glasgow. Reino Unido. (1992). pp. 155-156.
- [26] ASTM C1161-90: *Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*.(1990). pp
- [27] ASTM C773-99: *Standard Test Method for Compressive Strength of Fired Whiteware Materials*.(1999). pp
- [28] ASTM E384-89: *Standard Test Method for Microhardness of Materials*.(1989). pp
- [29] BARRIOS DE ARENAS, I., VÁSQUEZ, M., SPADAVECCHIA, U., CAMERO, S., GONZÁLEZ, G. *“Estudio comparativo de la bioactividad de diferentes materiales cerámicos sumergidos en fluido simulado del cuerpo”*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 25, N°1. (2005). pp 25
- [30] PAUCAR C., CASTRILLÓN M. *“Transformaciones de fases durante la desvitrificación del sistema amorfo $\text{MgO-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-3,5SiO}_2$ ”*. Boletín de Ciencias de la Tierra. N°18. Medellín (2006), pp 47-48.

[31] JCPDF-Win

[32] CORREA D., BRITO L., J. DELGADO, GARCÍA R., MARTÍNEZ S., AVILA G., JORDÁN R.

“*Obtención de un Material Vítreo Bioactivo como Sustituto del Tejido Óseo*”. VII Congreso de la Sociedad Cubana de Bioingeniería. Habana 2007. pp 3

[33] SUAREZ N, ARENAS I Y COLABORADORES. “*Caracterización Biológica empleando células osteoblásticas de vidrios del sistema $SiO_2-Na_2O-CaO-K_2O-MgO-P_2O_5$ modificados con $Al_2O_3-B_2O_3$* ”. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol 23 N°1. pp 82-88

[34] KOKUBO, TADASHI. “*Surface Chemistry of Bioactive Glass-Ceramics. Journal of Non-Crystalline Solids*”. North Holland. (1990). pp138-143.

[35] ALIZADEH P., MARGHUSSIAN V. “*Mechanical properties and bioactive characteristics of glass-ceramics*”. American Ceramic Society Bulletin, Vol 81, N°3. (2002). Pp 22-26.

[36] VOGEL W, HOLLAND W. AND NAUMAN K. “*Development of machineable bioactive glass ceramics for medical uses. Journal of non –crystalline Solids*”. Amsterdam. (1986) pp. 45-46.

[37] KOKUBO T., ITO, S., SHIGEMATSU M., SUMIO S. “*Mechanical properties of a new type of apatite- containing glass-ceramic for prosthetic application*”. Journal of materials science 20. Japan (1985). pp 2002-2004.

[38] ROHL L, LARSEN E, LINDE F, ODGAARD A, JORGENSEN J. “*Tensile and Compressive Properties of Cancellous Bone*”. Journal of Biomechanics, Vol 24, N°12.(1991). pp. 1143-1149

[39] RHO J.Y., TSUI T.Y., PHARR G.M. “*Elastic Properties of Osteon and Trabecular Bone Measured by Nanoindentation*”. Journal of Biomechanics, Vol. 31, N°1.(1998). pp. 213-215

Otros

- RIZKALLA, A., JONESS D, CLARKE D. AND HALL G. “*Cristallization of experimental bioactive glass compositions*”. Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 32, (1996). pp.119-123.
- CAO WANPENG & HENCH LARRY L.. “*Bioactive Materials*”. Ceramis International 22. Elsiever.gran Bretaña. (1996). pp 494-498.
- MARTÍNEZ A, IZQUIERDO I, VALLET- REGÍ M. “*Bioactivity of CaO-SiO₂ Binary Glasses System*”. Chem. Mater. Vol 12, N°10. Madrid (2000). pp3080-3088.

CAPÍTULO VIII.

ANEXOS

ANEXO 1. Muestras vitrocerámicas de las diferentes composiciones obtenidas del Tratamiento de Desvitrificación



ANEXO 2. Tabla de Reactivos para la preparación del FSC N° 9.

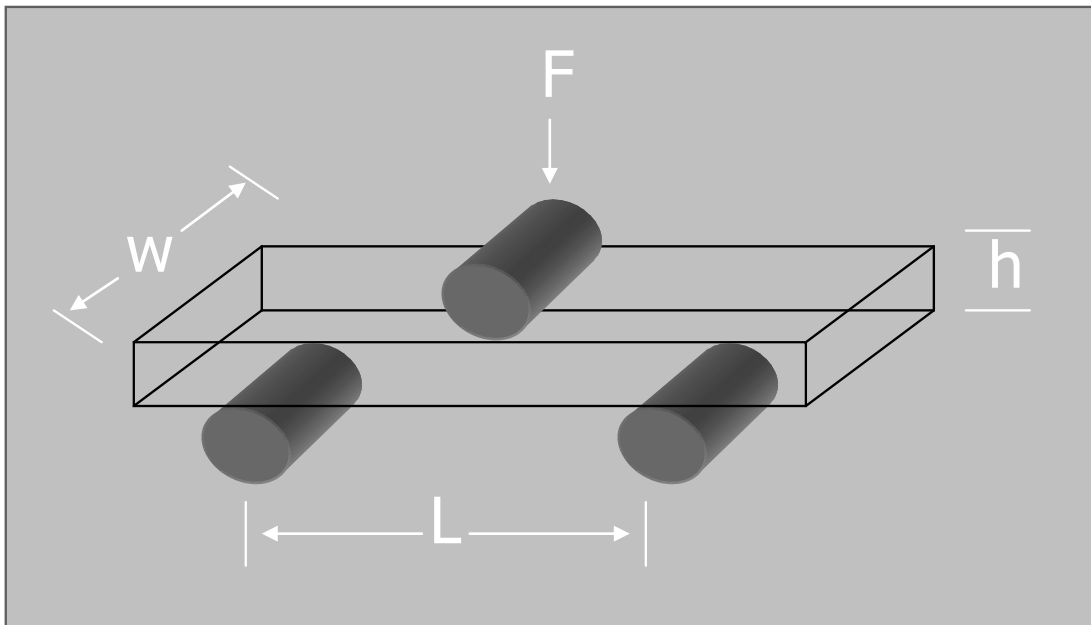
Orden	Reactivo	Pureza	Cantidad
1	NaCl	Para trabajo biológico	7,996 gr.
2	NaHCO ₃	Certificado A.C.S.	0,350 gr.
3	KCl	Certificado A.C.S.	0,224 gr.
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	99 + %	0,228 gr.
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	99,7 %	0,305 gr.
6	1N-HCl	40 ml (cerca del 90% del total de HCl añadido)	
7	CaCl ₂	99,6 %	0,278 gr.
8	Na ₂ SO ₄	Certificado A.C.S.	0,071 gr.
9	NH ₂ C(CH ₂ OH) ₃	100,1 %	6,057 gr.

ANEXO 3. Montaje del Ensayo de Bioactividad



ANEXO 4. Modelo del Ensayo de Flexión de 3 puntos

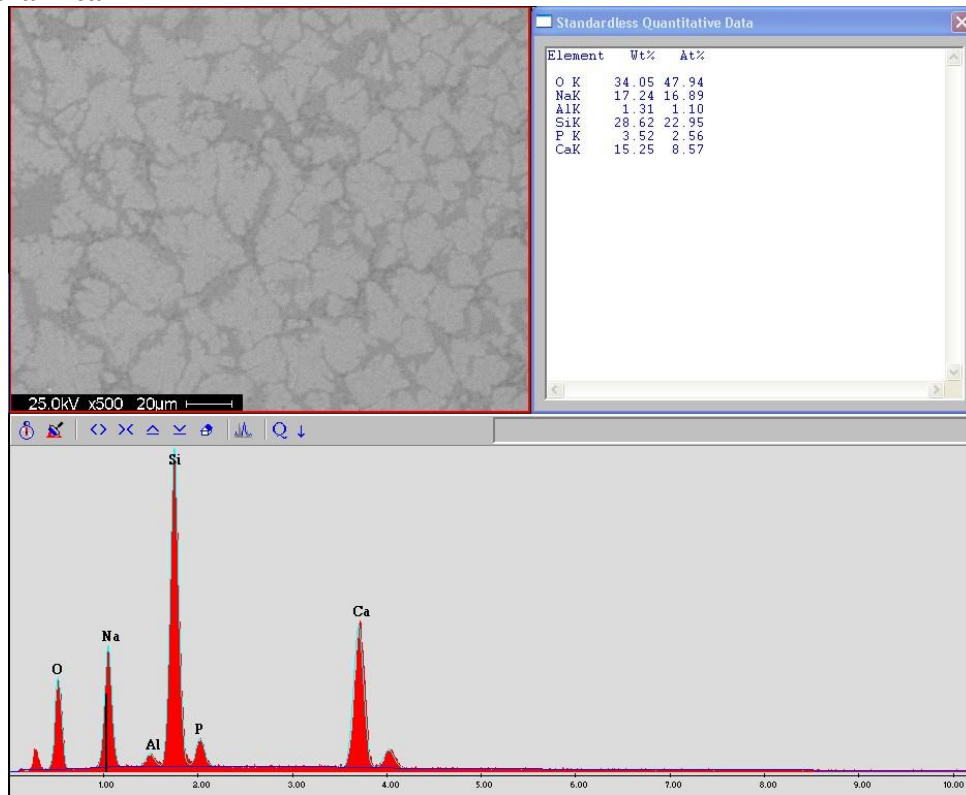
Resistencia a la flexión = $\frac{3FL}{2w(h)^2}$
Unidades=MPa
Según norma ASTM C1161-90



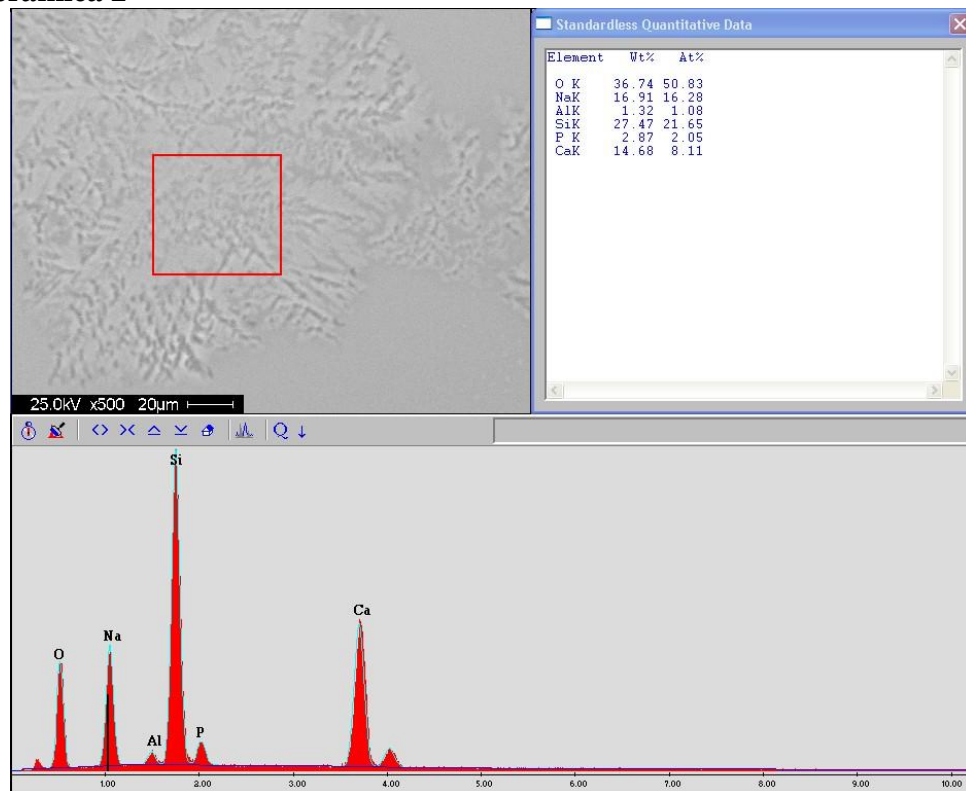
w= Ancho de la probeta
h= Altura de la probeta
L= Distancia entre 2 puntos de apoyo

ANEXO 5. Microanálisis químico generales por EDS a las diferentes muestras Vitrocerámicas

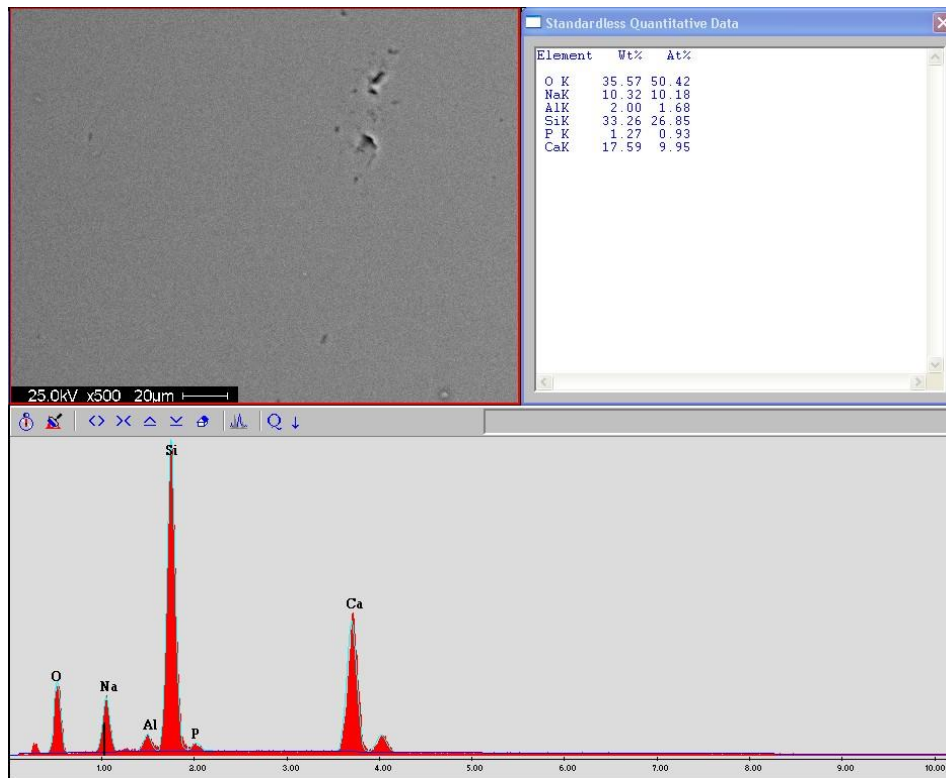
Vitrocerámica 1



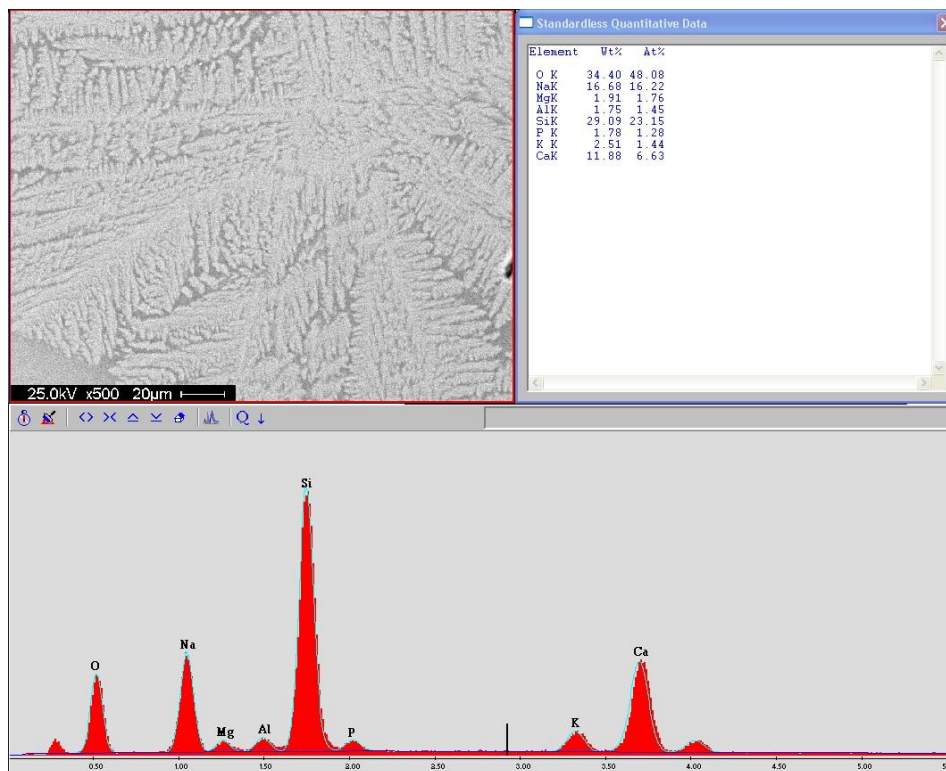
Vitrocerámica 2



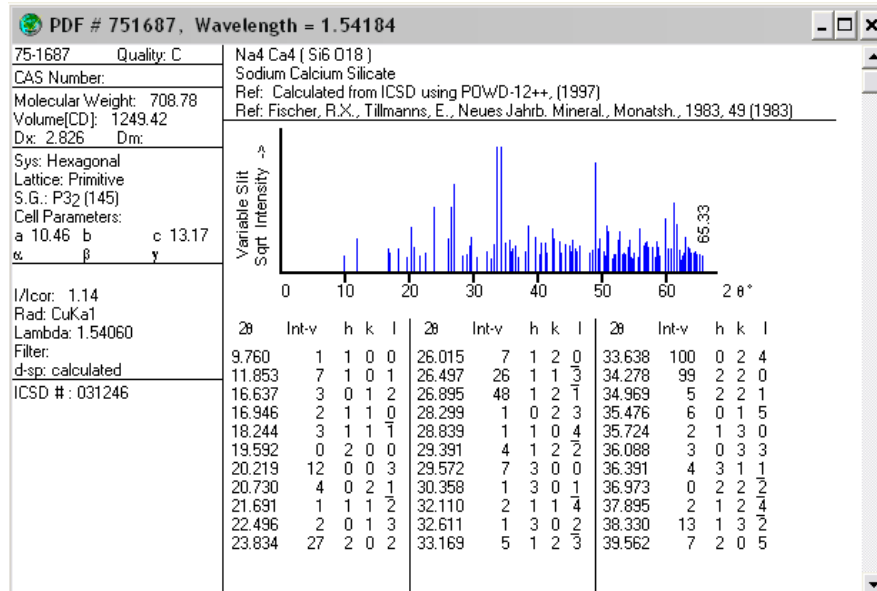
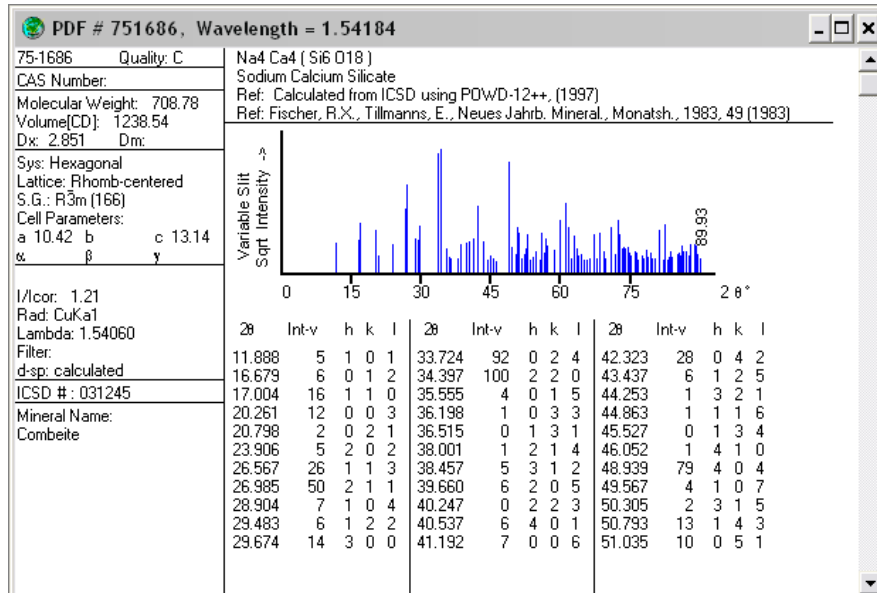
Vitrocerámica 3



Vitrocerámica 4



ANEXO 6. Fichas obtenidas por JCPDF para la identificaciones de las fases presentes, en los espectros obtenidos por DRX



ANEXO 7. Cálculo del índice de reactividad (RN), ejemplo realizado para la Vitrocerámica 1

Composición 1:

$$\text{SiO}_2 = 49\text{gr.}$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 23,60 \text{ gr.}$$

$$\text{K}_2\text{O} = 0 \text{ gr.}$$

$$\text{CaO} = 22 \text{ gr.}$$

$$\text{MgO} = 0 \text{ gr.}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 4 \text{ gr.}$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 = 0,50 \text{ gr.}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,90 \text{ gr.}$$

Cálculo de RN:

$$\begin{aligned} \text{RN} = & 88,3875 - 0,0116272[\text{SiO}_2]^2 - 0,980188[\text{Na}_2\text{O}] - 1,12306[\text{CaO}] \\ & - 1,20556[\text{P}_2\text{O}_5] - 0,560527[\text{B}_2\text{O}_3] - 2,08689[\text{Al}_2\text{O}_3] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{RN} = & 88,3875 - 0,0116272[49]^2 - 0,980188[23,60] - 1,12306[22] - 1,20556[4] - \\ & 0,560527[0,50] - 2,08689[0,90] = \mathbf{5,65} \end{aligned}$$

ANEXO 8. Cálculo del índice de actividad superficial (ISA), realizado para la Vitrocerámica 1

Composición 1:

$$\text{SiO}_2 = 49\text{gr.}$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 23,60 \text{ gr.}$$

$$\text{K}_2\text{O} = 0 \text{ gr.}$$

$$\text{CaO} = 22 \text{ gr.}$$

$$\text{MgO} = 0 \text{ gr.}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 4 \text{ gr.}$$

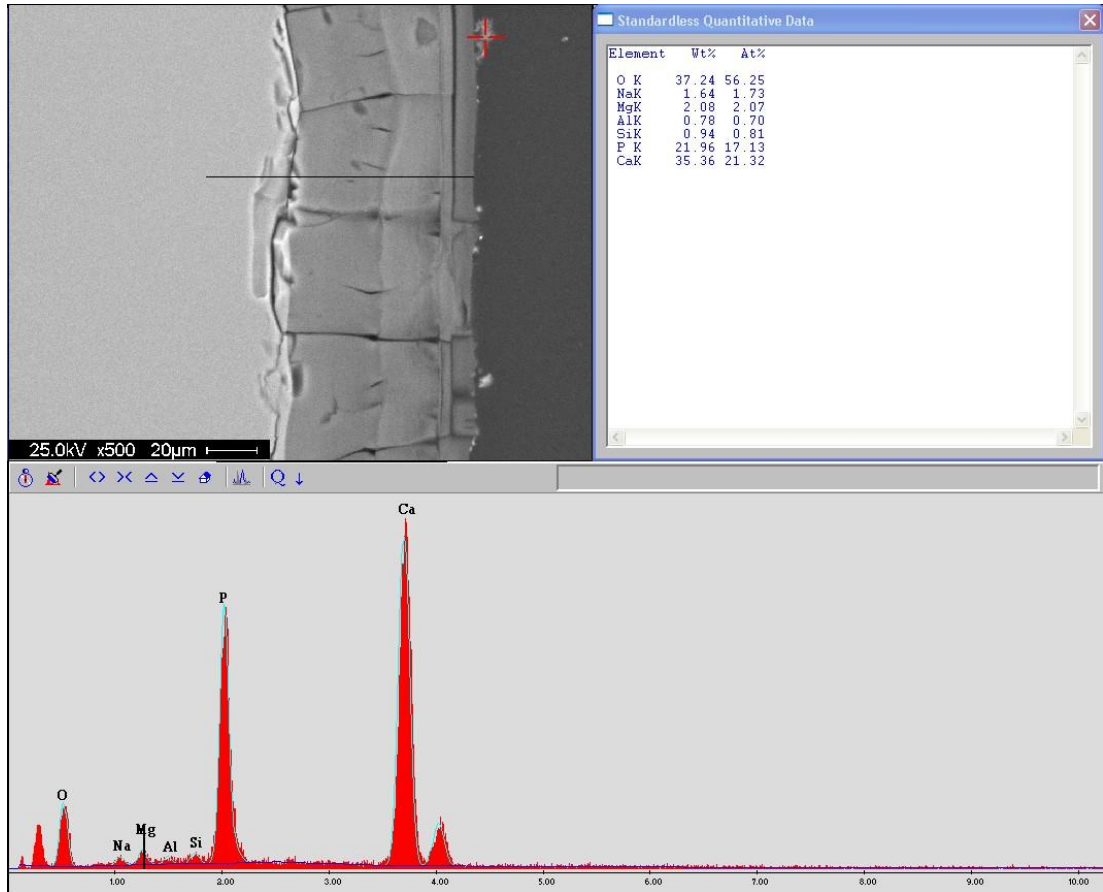
$$\text{B}_2\text{O}_3 = 0,50 \text{ gr.}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,90 \text{ gr.}$$

$$\begin{aligned} \text{ISA} = & -8.4 + 79.0 \cdot [(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2] - 1.8 \cdot [(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})^2/\text{SiO}_2] - 11.6 \cdot [\text{MgO}/\text{SiO}_2] - \\ & 9.2 \cdot [\text{CaO}/\text{SiO}_2] - 84.8 \cdot [\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2] + 24.1 \cdot [(\text{B}_2\text{O}_3)^2/\text{SiO}_2] + 21.9 \cdot [\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2] - \\ & 4.5 \cdot [(\text{P}_2\text{O}_5)^2/\text{SiO}_2] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ISA} = & -8.4 + 79.0 \cdot [(23,60+0)/49] - 1.8 \cdot [(23,60+0)^2/49] - 11.6 \cdot [0/49] - 9.2 \cdot [22/49] - \\ & 84.8 \cdot [0,50/49] + 24.1 \cdot [(0,5)^2/49] + 21.9 \cdot [4/49] - 4.5 \cdot [(4)^2/49] = \mathbf{4,63} \end{aligned}$$

ANEXO 9. Microanálisis químico por EDS de la muestra vitrocerámica 4, con un tiempo de exposición de dos semanas en el FSC.



ANEXO 10. Resultados del Ensayo de Flexión de Tres puntos en una Prensa Hidráulica

VITROCERAMICA 1							
	Longitud	Ancho	Espesor	A*E ² (m ³)	Presión (KN)	S (MPa)	
1	0,026	0,002	0,002	9,2E-09	37,500	122,283	
2	0,026	0,002	0,002	5,175E-09	33,750	195,652	
3	0,026	0,002	0,002	5,888E-09	38,250	194,888	
4	0,024	0,002	0,002	6,647E-09	35,625	160,787	
5	0,026	0,002	0,002	5,888E-09	41,250	210,173	
6	0,025	0,002	0,002	7,128E-09	50,500	212,542	
7	0,026	0,003	0,002	7,514E-09	52,750	210,607	
8	0,025	0,002	0,002	5,8368E-09	49,500	254,420	
9	0,027	0,002	0,002	6,647E-09	48,250	217,767	
10	0,025	0,002	0,002	5,632E-09	50,000	266,335	
						204,545	S Promedio
						41,455	Desviación

VITROCERAMICA 2							
	Longitud	Ancho	Espesor	A*E ² (m ³)	Presión (KN)	S (MPa)	
1	0,025	0,002	0,002	5,4E-09	51,750	287,500	
2	0,026	0,002	0,002	5,888E-09	55,750	284,052	
3	0,026	0,002	0,002	4,95E-09	40,500	245,455	
4	0,025	0,002	0,002	6,144E-09	46,250	225,830	
5	0,025	0,002	0,002	5,175E-09	41,750	242,029	
6	0,025	0,002	0,002	5,175E-09	44,000	255,072	
7	0,025	0,002	0,001	4,508E-09	44,500	296,140	
8	0,026	0,002	0,002	5,4E-09	39,750	220,833	
9	0,025	0,002	0,002	4,725E-09	46,250	293,651	
10	0,025	0,002	0,002	5,78E-09	43,500	225,779	
						257,634	S Promedio
						30,090	Desviación

VITROCERAMICA 3							
	Longitud	Ancho	Espesor	A*E^2 (m3)	Presión(KN)	S (MPa)	
1	0,025	0,003	0,002	5,625E-09	34,750	185,333	
2	0,025	0,002	0,001	5,25696E-09	30,000	171,202	
3	0,025	0,003	0,002	5,625E-09	38,500	205,333	
4	0,025	0,003	0,002	6,4E-09	33,250	155,859	
5	0,025	0,003	0,002	6,4E-09	40,750	191,016	
6	0,025	0,003	0,002	5,625E-09	32,750	174,667	
7	0,025	0,003	0,002	6,4E-09	31,500	147,656	
8	0,025	0,002	0,001	4,1472E-09	30,500	220,631	
9	0,024	0,003	0,001	5,476E-09	26,000	142,440	
10	0,024	0,002	0,002	4,5E-09	22,000	146,667	
						174,080	S Promedio
						26,559	Desviación

VITROCERAMICA 4							
	Longitud	Ancho	Espesor	A*E^2 (m3)	Presión (KN)	S (MPa)	
1	0,025	0,003	0,002	5,929E-09	25,500	129,027	
2	0,025	0,002	0,002	5,175E-09	19,250	111,594	
3	0,026	0,002	0,002	5,888E-09	22,000	112,092	
4	0,025	0,003	0,002	5,85E-09	26,500	135,897	
5	0,025	0,003	0,002	5,625E-09	20,500	109,333	
6	0,026	0,003	0,002	6,4E-09	18,000	84,375	
7	0,027	0,003	0,002	5,85E-09	18,750	96,154	
8	0,026	0,003	0,002	5,625E-09	17,500	93,333	
9	0,025	0,002	0,002	5,4E-09	23,500	130,556	
10	0,025	0,002	0,002	5,175E-09	18,250	105,797	
						110,816	S Promedio
						16,996	Desviación

ANEXO 11. Resultados del Ensayo de Compresión

	VITROCERAMICA 1			Presión KN	Compresión MPa	
	Altura	Diámetro	Área m ²			
1	0,009	0,012	0,000112	0,848	7,576	
2	0,009	0,013	0,000121	1,058	8,765	
3	0,009	0,013	0,000113	1,398	12,362	
4	0,009	0,013	0,000119	1,565	13,162	
5	0,009	0,013	0,000111	1,150	10,348	
6	0,009	0,013	0,000117	0,790	6,752	
					9,828	RC Prom.
					2,587	Desviación

	VITROCERAMICA 2			Presión KN	Compresión MPa	
	Altura	Diametro	Area m2			
1	0,010	0,013	0,000129	1,618	12,588	
2	0,010	0,012	0,000119	1,160	9,722	
3	0,009	0,013	0,000120	1,413	11,730	
4	0,010	0,013	0,000132	1,673	12,677	
5	0,008	0,014	0,000111	1,155	10,408	
6	0,009	0,012	0,000110	1,000	9,058	
					11,030	RC Prom.
					1,524	Desviación

VITROCERAMICA 3				Presión	Compactación	
	Altura	Diametro	Area m2	KN	Mpa	
1	0,008	0,013	0,000098	2,198	22,538	
2	0,009	0,013	0,000117	3,363	28,686	
3	0,008	0,014	0,000110	3,085	28,035	
4	0,008	0,015	0,000112	2,373	21,236	
5	0,007	0,015	0,000109	2,245	20,638	
6	0,007	0,015	0,000104	2,250	21,558	
					23,782	RC Prom.
					3,606	Desviación

VITROCERAMICA 4				Presión	Compactación	
	Altura	Diámetro	Área m²	KN	MPa	
1	0,007	0,013	0,00009	3,258	35,182	
2	0,006	0,014	0,00009	3,135	35,209	
3	0,006	0,014	0,00009	2,893	32,282	
4	0,008	0,014	0,00001	3,338	32,169	
5	0,007	0,015	0,00001	2,808	28,268	
6	0,007	0,013	0,00009	3,308	36,346	
					33,243	RC Prom.
					2,969	Desviación