



**UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
DOCTORADO EN INGENIERÍA
ÁREA QUÍMICA**



**DESARROLLO DE PIEZAS POROSAS DE TITANIO
GRADO 2, RECUBIERTAS CON HIDROXIAPATITA PARA LA
REGENERACIÓN ÓSEA FEMORAL.**

**Trabajo Especial de Grado de Doctorado
presentado ante la Ilustre Universidad de
Carabobo para optar al Título de Doctor en
Ingeniería. Área Química.**

**AUTOR: Ing. Ángel J. Meléndez
TUTOR ACADÉMICO: Dra. Sandra B. Cabello S.
TUTOR ADMINISTRATIVO: Dr. Cesar Seijas**

VALENCIA 12 DE JULIO DE 2021

ÍNDICE GENERAL

	pp.
ACTA DE DISCUSIÓN DE TESIS DOCTORAL.....	v
DEDICATORIA.....	vi
AGRADECIMIENTO.....	vii
RESUMEN.....	viii
ABSTRACT.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiv
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	xv
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	4
1.1.- Planteamiento del problema.....	4
1.2.- Formulación del problema.....	9
1.3.- Justificación de la investigación.....	11
1.4.- Antecedentes de investigación.....	12
1.4.1.- Métodos de obtención de piezas porosas de titanio y sus aleaciones.....	12
1.4.2.-Métodos de recubrimientos de piezas de titanio (Ti) con cerámicos de hidroxiapatita precipitada (Hap.), biovidrios y relacionados.....	15
1.5.- Objetivos de la investigación.....	21
1.5.1.- Objetivo general.....	21
1.5.2.- Objetivos específicos.....	21
CAPITULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	22
2.1.- Sistema óseo.....	22
2.2.- Mecanismo de formación ósea sobre biomaterial base titanio.....	25
2.3.- Desarrollo de biomateriales porosos.....	42
2.4.- Proceso de combustión del carbón superactivado.....	46
CAPITULO III. METODOLOGÍA.....	52
3.1.- Tipo de investigación.....	53
3.2.- Procedimiento (Materiales, Equipos y Métodos).....	53
3.2.1.- Determinación de la temperatura de sinterización, de la presión de compactación y el porcentaje de carbón superactivado adecuados para la obtención de piezas de titanio grado 2, con máxima cohesión	53
3.2.2.- Evaluación las propiedades mecánicas de compresión y flexión, a las piezas porosas de titanio, obtenidas por pulvimetalurgia.....	64
3.2.3.- Determinación de la influencia del carbón superactivado (CSA) en la microestructura de piezas porosas de titanio grado 2, obtenida por sinterización	68
3.2.4.- Determinación de la densidad de la pieza porosa (ρ), porosidad total (P_t) y porosidad interconectada (P_{int}).....	70
3.2.5.- Evaluación de la bioactividad de las piezas porosas de titanio obtenidas con máximo porcentaje de porosidad interconectada.....	73

CAPITULO IV. RESULTADOS y SU DISCUSIÓN.....	81
4.1.- Análisis fisicoquímico de los precursores.....	81
4.2.- Análisis del proceso pulvimetalúrgico.....	83
4.3.- Análisis de la determinación de la densidad, porosidad total y porosidad interconectada de las piezas porosas.....	87
4.4.- Análisis de la Difracción de Rayos X (DRX).....	91
4.5.- Análisis de la Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (EDAX).....	93
4.6.- Análisis microestructural de las muestras.....	98
4.7.- Análisis del comportamiento mecánico.....	108
4.8.- Análisis de bioactividad.....	116
SECCIÓN FINAL.....	125
Conclusiones.....	125
Recomendaciones.....	126
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	128
ANEXOS.....	139



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN DE ESTUDIOS PARA GRADUADOS
SECCIÓN DE GRADO



Acta de Discusión de Tesis Doctoral en atención a lo dispuesto en los artículos 147, 148, 149, del Reglamento de Estudios de Postgrado de la Universidad de Carabobo, quienes suscribimos como jurados designados por el Consejo de Postgrado de la Facultad de Ingeniería de acuerdo a lo previsto en el Artículo 146 del citado Reglamento para estudiar la tesis Doctoral Titulada:

Desarrollo de Piezas Porosas de Titanio Grado 2, Recubierta con Hidroxiapatita para la Regeneración Ósea Femoral.

Presentada para optar al grado de Doctor en Ingeniería por el aspirante **Ángel José Meléndez**, CI. 7330382.

Habiendo leído y escuchado la exposición, decidimos que la tesis cumple con la rigurosidad académica y científica, por lo que se da por: APROBADO

En Valencia, a los 12 días del mes de JULIO del 2021.

Prof. Dr. Cesar Seijas

Prof. Dr. Aarón Muñoz

Prof. Dr. Luis Ojeda

Prof. Dr. Trino Barreto

Prof. Dra. Sandra Cabello

Fecha: _____

UNIVERSIDAD DE CARABOBO/ DIRECCIÓN DE POSTGRADO

FACULTAD DE INGENIERÍA, NAGUANAGUA SECTOR BÁRBULA

Teléfonos Dirección: (0241) 8672829 – 8674268 EXT. 102. FAX – (0241) 8671655 <http://postgrado.ing.uc.edu.ve>

DEDICATORIA

Alcanzar una meta significa un hecho muy importante, tengo el placer de dedicarle este Trabajo de Grado Doctoral a los seres que más quiero por ser especial en mi vida:

A mi abuelo: Amador

A mi madre: Dorila

A mis Hijos: Ángel Eduardo y Ángel José

A la madre naturaleza por estar Dios en ella.

AGRADECIMIENTO

Tengo el placer de agradecer a:

Empresa TEXTIL COLI de Puerto Cabello.

Refinería El Palito (REP., PDVSA).

Petroquímica de Venezuela Morón, (PEQUIVEN., Morón).

Departamento de Metalurgia de la Universidad Politécnica Territorial de Puerto Cabello, (UPTPC).

Centro de Ingeniería de los Materiales y Nanotecnología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Venezolana de Vidrio (VENVÍDRIO CA.)

Universidad Experimental Politécnica “Antoni José de Sucre” (UNEXPO Barquisimeto)

En especial a **Dra. Sandra B. Cabello S.**, por el apoyo para la feliz culminación de esta Tesis Doctoral.

A todos mis compañeros de estudios, por los buenos momentos que compartimos juntos.

A todos los profesores de la Universidad de Carabobo que compartieron sus conocimientos a lo largo de mis estudios y de mi investigación.

A todos ellos, muchas gracias.



**FACULTAD DE INGENIERÍA
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
DOCTORADO EN INGENIERÍA
ÁREA QUÍMICA**



**DESARROLLO DE PIEZAS POROSA DE TITANIO GRADO 2, RECUBIERTA CON
HIDROXIAPATITA PARA LA REGENERACIÓN ÓSEA FEMORAL.**

AUTOR: Ing. Ángel J. Meléndez.

TUTOR: Dra. Sandra B. Cabello S.

RESUMEN

El titanio como biomaterial presenta limitaciones para su uso como prótesis, son más rígidas que el hueso huésped, son bioinertes, y su óxido tiene baja bioactividad. Un método para controlar la rigidez es creando poros interconectados en la prótesis metálica por proceso pulvimetalúrgico con espaciador, y la bioactividad de su óxido es incrementada recubriendo las prótesis de titanio con hidroxiapatita (Ha). El propósito de esta investigación es desarrollar piezas porosas de titanio grado 2, recubiertas con Ha, con propiedades mecánicas similares al hueso femoral, utilizando polvo de titanio grado 2 (TiG2) de 200 a 440 μm , y polvo de carbón superactivado (CSA) de 600 a 840 μm , como espaciador, mezclados a una proporción de 10, 30, 50% en peso de CSA., compactadas a 600 MPa, sinterizadas en una mufla, a temperaturas de 800, 1000, 1200°C. Se determinó: La influencia del carbón superactivado, la temperatura y tiempo de sinterización en la microestructura de las piezas porosas. El porcentaje máximo de porosidad total e interconectada en las piezas sinterizadas, utilizando el principio de Arquímedes. La resistencia a la flexión y compresión. Evaluación de la bioactividad mediante solución supersaturada de iones fosfato y calcio (SCS), y recubrimiento de las piezas con máximo porcentaje de porosidad interconectada con Ha. La caracterización se realizó a través de microscopía óptica, y microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de rayos x por dispersión de energía (EDAX), difracción de rayos x (DRX), y fluorescencia por RX. Los resultados obtenidos fueron: Porosidad interconectada de 55% y tamaños de poros entre 100 a 650 μm , recubiertos de una fase vítrea de sílice en su superficie, cuya matriz presentó cristales de titanatos de hierro y aluminio. La resistencia a la flexión y compresión de las piezas desarrolladas fue de 135 MPa y 61,02 MPa, respectivamente, valores mayores que la resistencia del hueso trabecular femoral y menores al hueso cortical. Se obtuvo una relación de $\text{Ca/P} = 1,14$, indicando alta solubilidad del recubrimiento. Los resultados sugieren que el sistema es promisorio para aplicaciones en el desarrollo de implantes femorales.

Palabras Clave: Titanio, Carbón Superactivado, Vidrio, Hidroxiapatita.

DEVELOPMENT OF POROUS PIECES OF TITANIUM GRADE 2, COATED WITH HYDROXIAPATITE FOR THE FEMORAL BONE REGENERATION.

AUTOR: Ing. Ángel J. Meléndez

TUTOR: Dra. Sandra B. Cabello S.

ABSTRACT

Titanium prostheses present limitations for their use as biomaterials, they are more rigid than the host bone; they are bioinerts, in addition to the dioxide of Titanium that is produced on its surface has low bioactivity. One method to control stiffness is to create interconnected pores in the metal prosthesis by powder metallurgical and spacer processes and bioinertia is avoided by coating the prosthetic pieces with hydroxyapatite, which is bioactive. The intention is develop porous pieces of titanium grade 2, coated with hydroxyapatite, with mechanical properties similary to the femoral bone. For this, grade 2 titanium powder (Tig2) of 200 to 440 μm , and superactivated carbon powder (CSA) of 600 to 840 μm were used, as a spacer; mixed at a proportion of 10, 30, 50% by weight of CSA., compacted at 600 MPa, sintered in a muffle, at temperatures of 800, 1000, 1200 ° C. The effect of the percentage of the spacer and the sintering temperature on the microstructure of the porous pieces was determined. Using the Archimedes principle, the maximum percentage of total and interconnected porosity in the sintered pieces was determined. The mechanical properties were determined by compression and bending tests. The pieces with the highest percentage of interconnected porosity, evaluated their bioactivity and the coating with hydroxyapatite, using supersaturated solution of calcium and phosphate ions (SCS). The sintered pieces were characterized through optical microscopy, and scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDAX), x-ray diffraction (XRD), and RX fluorescence. It was possible to develop porous pieces of titanium with 55% interconnected porosity with pore sizes between 100 to 650 μm , covered with a silica vitreous phase on its surface, whose matrix presented crystals of iron and aluminum titanates, a resistance to bending and compression of 135 MPa and 61.02 MPa, respectively, values greater than the resistance of trabecular bone, a coating of hydroxyapatite, with a bioactivity index of 1.14 Ca/P.

Key Words: Titanium, Superactivated Carbon, Glass, Hydroxyapatite.

INDICE DE FIGURA

	pp.
Figura 2.1	Esquema de las partes que constituyen el fémur..... 22
Figura 2.2	Esquema funcional de la célula osteoblástica..... 24
Figura 2.3	Interface metal fluido biológico, hueso fluido biológico..... 28
Figura 2.4	Esquema funcional de la célula osteoclástica..... 28
Figura 2.5	Estructuras cristalinas del rutilo..... 29
Figura 2.6	Superficie del óxido de titanio con configuración del plano cristalográfico(110)..... 30
Figura 2.7	Enlaces de iones hidroxilos sobre los iones de titanio en sitios de activación ácidos y básicos..... 31
Figura 2.8	Adsorción de iones hidratados sobre el sustrato de óxido de titanio..... 32
Figura 2.9	Unión de las proteínas de adhesión sobre el implante de titanio..... 32
Figura 2.10	Enlace de la superficie de la membrana reticular de la célula osteoblástica a las proteínas de adhesión..... 33
Figura 2.11	Representación bidimensional de a) Red cristalina de Si ₂ O ₃ , b) Red de Si ₂ O vítrea, amorfa, y c) Red de sílice con modificadores de red..... 35
Figura 2.12	a.- Intercambio iónico Ca ²⁺ - H ⁺ , b.- formación de silanol..... 40
Figura 2.13	Formación de fosfato de calcio amorfo. 41
Figura 2.14	Formación de hidroxiapatita carbonatada..... 41
Figura 2.15	Proceso general pulvimetalúrgico..... 43
Figura 2.16	a) Esquema de grano de carbón superactivado con aglomerantes (carbón superactivado), (b) Diferentes tamaños de poros en el carbón activado..... 45
Figura 2.17	Estructura de las arcillas tipo 2:1..... 45
Figura 2.18	Sistema Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 49
Figura 3.1	Platina y tornillo de fijación ósea..... 54
Figura 3.2	Esquema de la tamizadora y tamices ordenados de mayor (arriba) a menor apertura de tamiz (abajo) 55
Figura 3.3	Carbón superactivado peletizados..... 55
Figura 3.4	Montaje y sección transversal del Fluidímetro de Hall..... 56
Figura 3.5	(a) Prensa uniaxial del Equipo de Ensayos Universal marca TECHNOVATE y (b) Esquema de probeta rectangular a confeccionar según la norma ASTM B925-08..... 58
Figura 3.6	Tres de las veintisiete (27) probetas rectangulares en verde, de izquierda a derecha: RC, RB, RA, compactadas a 600 MPa..... 58
Figura 3.7	Esquema de las probetas cilíndricas a obtener según la norma ASTM B925-08..... 59
Figura 3.8	Mufla y cápsula cerámica..... 62

Figura 3.9	Micrografía en la zona de polvo de titanio sin CSA de Probetas a 50% de CSA sinterizadas a 800°C y a 600°C., respectivamente por 2 horas, donde se observan: (a) Partículas brillantes de titanio, (b) Dióxido de titanio que rodean a las partículas de titanio, (c) Poros.....	63
Figura 3.10	Micrografía en la zona de CSA de probetas a 50% CSA., sinterizadas a 1200°C, a 3 horas (izquierda) y a 5 horas (derecha). Donde se observa: (a) Superficie del poro, (b) Poros esféricos en la fase vítrea, (c) Compuesto en forma de barras rectangulares precipitados en la fase vítrea, (d) Compuesto globular.....	63
Figura 3.11	(a) Método de tres puntos para medir la resistencia máxima, (b) Deflexión δ obtenida al realizar la prueba de flexión.....	65
Figura 3.12	(a) Equipo de ensayos universal IUTPC, (b) Equipo de ensayos TECHNOVATE.....	66
Figura 3.13	(a) Arreglo de probeta de flexión, (b) Arreglo de la probeta para el ensayo de compresión.....	67
Figura 3.14	Secciones de la probeta rectangular fracturada por ensayo de flexión, una para extraer la muestra para la preparación metalografía, y la otra para determinar la porosidad y densidad.	68
Figura 3.15	Equipos metalográficos: a) Pulidora de probetas, b) Equipo de corte fino.....	69
Figura 3.16	Microscopios utilizados en el análisis microestructural: a) Óptico y b) Electrónico de Barrido.....	70
Figura 3.17	Arreglo de balanza y soporte de probeta, para el pesaje sumergido.....	73
Figura 3.18	Equipo bioactivador con sus respectivos reactores A, B y esquema del reactor y muestra en la solución supersaturada (SCS).....	75
Figura 3.19	Recipientes para la conservación de las muestras de solución supersaturada.....	75
Figura 3.20	Phmetro digital HANNA instruments HI 9025 con precisión de $\pm 0,01$ unidades.....	76
Figura 3.21	Espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 200.....	77
Figura 3.22	Equipo espectrofotómetro Spectronic 20.....	79
Figura 4.1	Difractograma del residuo rojizo dejado por el carbón superactivado calcinado a 1000°C, de donde C: cuarzo, A: alúmina cubica, R: rutilo...	82
Figura 4.2	Nueve (9) de 27 probetas rectangulares, post-sinterizadas, de izquierda a derecha y de abajo hacia: arriba 1RA1, 2RB1, 3RC1, 4RA2, 5RB2, 6RC2, 7RA3, 8RB3, 9RC3.....	85
Figura 4.3	Difractograma de la superficie de la muestra 5RB2 (30% CSA., a 1000°C), de donde; A: alúmina, R: rutilo, An: anatasa, E: esmectita, I: ilmenita, Ti: titanio, H: hematita, Ct: cristobalita, TiC: carburo de Titanio, PC: fosfato de calcio, F: feldespatos, Ca: calcita, M: metacaolinita, C: cuarzo.....	92
Figura 4.4	Difractograma de la sección transversal de la muestra 5RB2 (30% CSA., a 1000°C), de donde; A: alúmina, R: rutilo, An: anatasa, I: ilmenita, Ti: titanio, H: hematita, Ct: cristobalita, TiC: carburo de Titanio, C: cuarzo, TiN: nitruro de titanio.....	93

Figura 4.5	Micrografía de la probeta 2RB1, interfaz entre los granos de titanio y el grano de carbón superactivado. b) Micrografía de la probeta 1RA1, muestra la capa superficial. Las tablas de la derecha muestran los microanálisis químicos por EDAX.....	94
Figura 4.6	Micrografías de la probeta 5RB2, a) Muestra la interfaz entre los granos de titanio (derecha) y el grano de carbón superactivado (Izquierda), la tabla de la derecha muestra los tres microanálisis por EDAX., b) Micrografía de la interfaz entre dos granos de titanio del cuadro de la micrografía izquierda, la tabla de la derecha muestra cuatro microanálisis por EDAX	95
Figura 4.7	Micrografías de la probeta 6RC2, en un grano calcinado de carbón superactivado, se aprecian poros distribuidos uniformemente de color negro y partículas alargadas de color gris claro de sílice y compuesto silicoaluminoso. En la tabla de la derecha se aprecian los resultados de los cinco microanálisis por EDAX.....	96
Figura 4.8	Micrografía de la probeta 9RC3, se aprecia parte de un poro dejado por un grano de carbón superactivado. En la tabla adjunta se aprecian los resultados de los cinco microanálisis por EDAX.....	97
Figura 4.9	Micrografía de la muestra de 30% de CSA y sinterizada a 1000°C, se aprecian tres zonas de interés: (a) Zona de capa superficial, (b) Zona de Granos de Titanio (c) Zona de calcinación de los Granos de CSA, (d) Poros en el interior del grano de CSA.....	98
Figura 4.10	Micrografía de la muestra 4RA2, (10% de CSA, sinterizada a 1000°C), tomada en la zona superficial de la probeta.....	99
Figura 4.11	Micrografía de la muestra 2RB1, 30% de CSA a 800°C.....	100
Figura 4.12	(a) Micrografía de la muestra 8RB3, 30% de CSA a 1200°C, poros de color negro, heterogéneos e irregulares. (b) Micrografía de la muestra 2RC2, 50% de CSA a 1000°C, en ambas macrografías se observan canales.....	101
Figura 4.13	Micrografía de la muestra 8RB2, 50% de CSA a 1000°C, aumento 400X, (a) Residuo del carbón superactivado calcinado, (b) , dióxido de titanio de color gris, (c) Titanio metálico de color blanco brillante.....	101
Figura 4.14	Micrografía de la muestra 1RA1, 10% de CSA a 800°C, tomada en una zona cercana al centro de la muestra, (a) Poros aislados tanto en el grano de CSA como entre los granos de titanio, (b) Compuestos silicoaluminosos.....	102
Figura 4.15	(a) Micrografía de la muestra 5RB2, 30% de CSA a 1000°C, se observa poro de 50µm, aproximadamente, en el centro de la micrografía (b) Micrografía de la muestra 6RC2 microestructura típica de las probetas de 50% CSA a 1000°C, se observa poro en el centro de la micrografía.	103
Figura 4.16	Micrografía de la muestra 5RB2, 30% de CSA a 1000°C, tomada en el interior del poro, se aprecian cristales de dióxido de titanio.....	103
Figura 4.17	Micrografías de la muestra 6RC2, la de la izquierda, muestra la zona de granos de CSA calcinada, se observan (a) Fases silicoaluminosa, y (b) Mesoporos. La de la derecha muestra detalle del recuadro (c) Afloramiento de dióxido de titanio, (d) cristal de Titanato de Fe, Al.....	104
Figura 4.18	Micrografía de la muestra 9RC3, 50% de CSA a 1200°C, se observa un poro abierto de 560 µm. y (a) Múltiples poros seccionados en la matriz	

	vítrea	105
Figura 4.19	Micrografía de la muestra 9RC3, 50% de CA a 1200°C, se observa cristales de Titanato de Fe, Al, y poros esféricos en una matriz vítrea	106
Figura 4.20	Micrografía de la muestra 9RC3, 50% de CSA a 1200°C, aumento 31.127X., se observa una gota esférica de vidrio, rodeada de cristales de dióxido de titanio.....	107
Figura 4.21	Micrografía de la muestra 9RC3, (a) Dióxido de titanio aislado de forma irregular, y (b) Cristales de Titanato de Fe, Al., de formas de barras rectangulares, en una matriz vítrea.....	107
Figura 4.22	Micrografía donde se muestra la superficie de la fase vítrea después de expuesto al SCS durante 7 días.....	122
Figura 4.23	Difractograma de la superficie de las muestras sumergidas en SCS.....	123

ÍNDICE DE TABLAS

	pp.
Tabla 1.1 Peso de las sales y concentración iónica teórica en 1000 ml de disolución SCS.....	18
Tabla 2.1 Propiedades mecánicas de los huesos esponjoso y cortical del fémur humano.....	24
Tabla 2.2 Composición de los distintos grados de titanio (en %).	26
Tabla 2.3 Propiedades mecánicas de distintos grados de titanio.....	27
Tabla 3.1 Dimensiones de las probetas rectangulares, según norma.....	57
Tabla 3.2 Apreciación cualitativa de las probetas ensayadas para determinar la presión de compactación adecuada.....	59
Tabla 3.3 Dimensiones de las probetas cilíndricas.....	60
Tabla 3.4 Plan de trabajo para las probetas rectangulares (tres probetas por mezcla)...	64
Tabla 3.5 Plan de trabajo para las probetas cilíndricas (tres probetas por mezcla).....	64
Tabla 3.6 Intervalos de concentración de absorción atómica con llama convencional atomizada.....	77
Tabla 4.1 Composición química del titanio grado 2.....	81
Tabla 4.2 Dimensiones, volumen, peso y densidad global de las probetas cilíndricas en verde (Valores promedios).....	84
Tabla 4.3 Dimensiones, volumen, peso y densidad global de las probetas rectangulares en verde (Valores promedios).....	84
Tabla 4.4 Dimensiones, volumen y peso de las muestras rectangulares sinterizadas (Valores promedios).....	85
Tabla 4.5 Dimensiones, volumen y peso de las muestras cilíndricas sinterizadas (Valores promedios).....	86
Tabla 4.6 Diferencia de dimensión y de peso de las muestras rectangulares, luego de la sinterización (Valores promedios).....	87
Tabla 4.7 Diferencia de dimensión y de peso de las muestras cilíndricas, luego de la sinterización (Valores promedios).....	87
Tabla 4.8 Densidad aparente, porosidad total, porosidad interconectada, promedio, de las 27 muestras rectangulares sinterizadas a 800, 1000, 1200°C.....	88

ÍNDICE DE GRÁFICOS

	pp.
Gráfico 4.1	Variación de la densidad de las piezas porosas con la temperatura y el porcentaje de CSA..... 88
Gráfico 4.2	Variación de la porosidad total con la temperatura y el porcentaje de CSA..... 89
Gráfico 4.3	Variación de la porosidad interconectada con la temperatura y el porcentaje de CSA..... 90
Gráfico 4.4	Resistencia a la flexión de las probetas rectangulares sinterizadas a 800, 1000, 1200°C, en función del porcentaje de carbón superactivado..... 109
Gráfico 4.5	Módulo de rigidez de las probetas rectangulares sinterizadas a 1200°C, en función del porcentaje de carbón superactivado..... 110
Gráfico 4.6	Porcentaje de deflexión de las probetas rectangulares sinterizadas a 1200°C, en función del porcentaje de carbón superactivado..... 111
Gráfico 4.7	Porcentaje de deformación a la compresión de las probetas cilíndricas sinterizadas a 1200°C, en función del porcentaje de carbón superactivado..... 112
Gráfico 4.8	Resistencia a la compresión de las probetas cilíndricas sinterizadas a 1200°C, en función del porcentaje de carbón superactivado..... 114
Gráfico 4.9	Módulo de rigidez de las probetas cilíndricas sinterizadas a 1200°C, en función del porcentaje de carbón superactivado..... 115
Gráfico 4.10	Comportamiento del valor medio del pH, en función del tiempo de inmersión en SCS..... 117
Gráfico 4.11	Valores de la concentración de iones de calcio (Ca) de las muestras 50% de CSA, sinterizadas a 1200°C, en función del tiempo de inmersión en SCS..... 119
Gráfico 4.12	Valores de la concentración de iones de fósforo (P) de las muestras 50% de CSA, sinterizadas a 1200°C, en función del tiempo de inmersión en SCS..... 120

INTRODUCCIÓN

El cuerpo humano posee múltiples sistemas complejos que sufren deterioros por enfermedades, traumas o por envejecimiento. Uno de los más importantes sistemas es el óseo, este posee 206 huesos con diferentes características geométricas, tan pequeñas como el martillo y el yunque del oído, hasta largos, con altas exigencias biomecánicas, como el fémur.

El fémur está sometido a fracturas, defectos y enfermedades como el cáncer, estos traumas se han estado corrigiendo mediante la sustitución del hueso dañado con injertos óseos propios del paciente, de otros seres humanos o de animales. Estas sustituciones óseas, en la práctica médica presentan limitaciones, entre estas están: dificultad para la obtención de los injertos propios o de otros seres humanos que sean compatibles, intervenciones quirúrgicas adicionales, mayor morbilidad postoperatoria, fracasos por reabsorción, transmisión de enfermedades, rechazo inmunológico y, sobre todo, por dificultades de obtención y conservación [1]

En la actualidad se han estado usando biomateriales sintéticos como sustitutos óseos, entre estos están: el titanio comercial puro (Ti cp.) y sus aleaciones, la hidroxiapatita y los biovidrios base sílice. No obstante, estos biomateriales presentan restricciones.

Las prótesis de titanio presentan propiedades mecánicas que sobrepasan las de los huesos, así se tiene, que el módulo de rigidez muestra gran diferencia entre la del implante de titanio (110 GPa) y la del hueso humano (10-30 GPa) [2, 3] provocando el fenómeno denominado “stress shielding” o apantallamiento de esfuerzo [3]

Por otro lado, el titanio y sus aleaciones son bioinertes, lo que causa eventualmente su rechazo debido a la creación, al inicio del mecanismo de osteointegración, de una capa microfibrosa que aísla el hueso huésped, lo que evita la colonización de las células osteoblásticas encargadas de la neoformación ósea [4, 5].

El óxido de titanio en forma de anatasa, obtenida a partir de tratamientos térmicos, químicos y electroquímicos [6], es una de las fases más comunes en la superficie de estos biomateriales. La anatasa permite desarrollar bioactividad en los implantes o prótesis y mejorar la capacidad osteoinductiva del titanio y sus aleaciones, pero presenta, al inicio de la integración ósea, período de tiempo prolongado para que aparezca el enlace químico con el componente inorgánico del

hueso, dificultando su aplicabilidad como dispositivos biomédicos [7].

La hidroxiapatita (Ha) $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, es un compuesto cerámico que posee una estructura química y cristalográfica similar al hueso, su empleo ha sido excelente, con resultados muy favorables [8]. La hidroxiapatita, al igual que los biovidrios, ha mostrado ser eficaz como biomaterial, pero posee pobres propiedades mecánicas.

Por otro lado, la hidroxiapatita por sí sola muestra una baja velocidad de reabsorción, ésta es mejorada cuando es mezclada con fosfato tricálcico fase β (TCP- β), con predominio de la hidroxiapatita [8].

Las limitaciones de los biomateriales antes citados pueden corregirse usando procedimientos tecnológicos ampliamente desarrollados, así el problema de la rigidez del titanio sólido se puede reducir creando piezas porosas mediante proceso pulvimetalúrgico con adición de espaciadores (formadores de poros) como el carbón superactivado (CSA), que al calcinarse crean micro y macroporos. Los poros creados facilitan la osteointegración, permitiendo el crecimiento de células óseas en las superficies de los poros, garantizando así un anclaje mecánico fuerte [2].

El carbón superactivado (CSA) es un carbón activado aglomerado con arcilla silicoaluminosa, que en el proceso de sinterización se calcinará, creando una atmósfera reductora, los micros y macroporos en la pieza, y proveerá, por el procedimiento de síntesis térmica localizada (STL), el vidrio fundido base sílice que recubrirá la superficie de los poros.

A través del método biomimético, usando solución supersaturada de iones fosfato y calcio (SCS), se recubrirá la fase vítrea con precipitado de fosfato de calcio amorfo o/y con hidroxiapatita.

Se obtendrá así un biomaterial que facilitará la osteoconducción, la osteointegración y la biocompatibilidad, con anclajes mecanobiológicos más duraderos, basados principalmente en el crecimiento óseo de integración, que experimentará el tejido óseo en la microestructura de poros interconectados, con propiedades mecánicas cercanas al hueso femoral.

Lo bioinerte de las piezas de titanio sólido, se ha controlado recubriendo las piezas con biovidrios o hidroxiapatita mediante diferentes métodos de modificación superficial, tales como: Técnica biomimética, blastinizado, anodizado por plasma químico y tratamiento alcalino en NaOH [9,10,11], procesos físicos como la proyección y tratamientos térmicos, y electroquímicos como la electroforesis [12,13]. Transformando superficies bioinertes en bioactivas e hidrofílicas, permitiendo acelerar y mejorar los fenómenos biológicos que aseguran una rápida y duradera osteointegración [11], fomentando un enlace directo con el hueso (fijación bioactiva) evitando la

presencia de la fibrosis [9,14]. Estos tratamientos y/o recubrimientos se han realizado exitosamente en superficies de piezas porosas de titanio, pero no en la superficie de los poros internos de las piezas.

Se pretende desarrollar y evaluar biomateriales sintéticos bioactivos con estructura porosa, de excelente calidad y durabilidad y capaz de soportar cargas mecánicas similares al hueso trabecular del fémur. Para lograr este objetivo se confeccionaron 54 muestras, 27 cilíndricas y 27 rectangulares, mezclando polvo de titanio grado 2, y carbón superactivado (CSA), comprimidos y sometidos a diferentes temperaturas y tiempos de sinterización y caracterizándolas mediante: Difracción de Rayos X, (DRX), observación con el Microscopio Óptico y Electrónico de Barrido (MEB), microanálisis químico por espectroscopia de rayos x por dispersión de energía (EDAX), fluorescencia por Rx, ensayo de flexión y de compresión, y evaluación de bioactividad que medirá el grado de recubrimiento con fosfato de calcio o con hidroxiapatita.

La tesis está estructurada en cuatro capítulos y una sección final.

El capítulo I: Presenta el planteamiento del problema, formulación, y justificación de la investigación. Se describen antecedentes de investigaciones relacionadas con biomateriales porosos y recubrimiento con hidroxiapatita, biovidrios y relacionados. Se presentan el objetivo general y los objetivos específicos.

El capítulo II: Presenta el marco teórico, fundada en el sistema óseo, biomateriales metálicos y cerámicos, carbón superactivado como espaciador, biovidrio y hidroxiapatita, regeneración ósea, métodos de recubrimiento cerámico sobre metales.

El capítulo III: Describe la metodología, tipo de investigación, muestra, población, empleada para el desarrollo experimental del trabajo de investigación, describe los materiales, equipos, y procedimiento adoptada para cada método, soportado con bases teóricas y las diferentes técnicas de caracterización del biomaterial obtenido.

El capítulo IV: Se presentan en forma de Tablas, Figuras y Gráficos los resultados obtenidos, y se discuten los mismos para cada objetivo específico planteado.

Sección Final: Presenta las conclusiones relacionadas a los objetivos específicos, y las recomendaciones.

CAPITULO I. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.

1.1.- Planteamiento del Problema.

El cuerpo humano posee sistemas complejos como el sistema nervioso, el sistema sanguíneo, el sistema linfático, el sistema óseo, entre otros, que están íntimamente relacionados.

El sistema óseo, uno de los más importantes, posee tejidos conjuntivos mineralizados duros y elásticos que proporcionan soporte, protección a los órganos, y locomoción [5,15,16]. El fémur es un hueso de las extremidades inferiores, es el más largo del ser humano, soporta altas cargas mecánicas de compresión, flexión y torsión [17], estos sufren defectos, enfermedades y fracturas que afecta la capacidad funcional del ser humano. Accidentes automovilísticos, golpes de alta intensidad o caídas de alturas considerables, ocasionan fracturas con fragmentación ósea, presentando gran dificultad para su reparación, implicando retirar los pequeños fragmentos y sustituirlos con injertos naturales o con biomateriales sintéticos.

Los defectos óseos o fracturas del fémur se han tratado con injertos óseos autólogos (huesos del propio cuerpo), o por aloinjertos de los bancos de huesos humanos, pero estas alternativas tienen tasa de éxito limitada: riesgo de transmitir enfermedades, tiempo quirúrgico alargado, pérdida sanguínea, costo adicional, riesgo de morbilidad postquirúrgica provocada por infección, dolor neurológico, hemorragia y debilidad muscular [1,18]. En la actualidad se están usando, como alternativa, biomaterial metálico, cerámico, polímeros, y materiales compuestos.

Los biomateriales de alúmina o de titanio son materiales bioinertes, y tienden a fallar por la falta de unión química entre el implante y el tejido, lo cual conlleva al desgaste y deterioro del implante con el tiempo [19] y aflojamiento. Se han usado piezas porosas de biovidrios, hidroxiapatita mezclado con fosfato tricálcico- β , con excelente bioactividad, biocompatibilidad, y osteoconductividad, pero de bajas propiedades mecánicas, limitándolas para corregir o reparar defectos óseos femorales.

Las prótesis metálicas más utilizadas han sido el titanio comercialmente puro o aleados; pero presentan gran diferencia entre la rigidez del hueso humano (10-30 GPa) y el implante de titanio (110 GPa) [2,3], esto provoca que el elemento protésico absorba todas las cargas mecánicas y el hueso resulte descargado, lo que causa la reabsorción del hueso y finalmente el aflojamiento de la prótesis, de acuerdo al fenómeno denominado “stress shielding” o apantallamiento de esfuerzo. Muchos pacientes jóvenes que fueron sometidos a implantes de titanio, y en virtud del incrementado significativo de la expectativa de vida de las últimas décadas (cercana a los 80 años), deben ser intervenidos quirúrgicamente varias veces en su vida para remplazar dichos implantes, debido al fenómeno “stress shielding”. Para evitar la osteopenia femoral asociada al uso de implantes óseos o al "stress shielding", estos biomateriales deben poseer propiedades mecánicas lo más cercanas posibles a las del fémur (compatibilidad mecánica). Una manera de reducir estas diferencias es creando materiales porosos mediante proceso pulvimetalúrgico con la variante de uso de espaciador, este proceso garantizaría un mayor control del tamaño, forma, distribución y porcentaje de poros; favoreciendo la osteointegración, gracias a la colonización de los poros por las células osteoblásticas. Este mecanismo favorece el crecimiento óseo, creando anclajes mecanobiológico fuerte [2].

En prótesis sólidas fabricadas con materiales altamente inertes (no bioactivos), como el titanio, son rodeadas de una capa fibrosa de colágeno no mineralizado, que lo aísla del hueso huésped [20]. Las características de la fibrosis dependen principalmente de la naturaleza fisicoquímica de la superficie, tipo de proteína de adhesión, condiciones de carga electrónica, condiciones del tejido receptor, extensión de la lesión creada durante la implantación y la cantidad de matriz ósea provisional generada. La mayoría de los fallos, principalmente aflojamiento, de los implantes inertes se originan en la interfaz tejido-implante, por lo que la fibrosis tiene un papel importante en dichos fallos, a medida que el espesor de la capa de tejido fibroso sea mayor, mayor influencia tendrá los micromovimientos en la estabilidad mecánica del implante e incluso su osteointegración [14]. Todo esto ha conducido a la utilización de diferentes metodologías para la modificación de la superficie de los implantes con el objetivo de mejorar la estabilidad a largo plazo, promoviendo una mejor osteointegración, fomentando enlaces directo con el hueso (fijación bioactiva o química) evitando la presencia de la fibrosis [14,21].

En materiales bioactivos porosos como biovidrios, la disolución de estos materiales comienzan simultáneamente dentro de los macroporos y microporos, desde las primeras horas de su implantación, dando lugar a dos fenómenos sucesivos: Inicialmente se detecta intercambio

iónico entre el fluido fisiológico y el implante, precipitando hidroxiapatita biológica que recubrirá la superficie de los poros y posteriormente la osteoformación, esta última detectable únicamente después de varios días de la implantación [22].

Los materiales porosos o celulares son una nueva y atractiva clase de materiales, que ofrecen una gran variedad de aplicaciones estructurales y funcionales. Estas poseen interesantes combinaciones de propiedades mecánicas y físicas, como alta tenacidad y baja densidad relativa (ρ_r), la ρ_r representa la proporción del volumen de la estructura sólida respecto al volumen de la pieza porosa (ρ/ρ_s), donde ρ es la densidad del material celular o poroso y ρ_s la del material sólido. Cuando la $\rho_r < 0.3$ (30%) la pieza se considera como espuma o sólido celular, de lo contrario, se considera como sólido poroso [23].

Se requiere de un biomaterial poroso que se pueda reabsorber pasivamente como los biovidrios, de tal manera que el frente de resorción y el frente de formación de ósea estén en contacto, además que presente una alta estabilidad ante los esfuerzos mecánicos y que se encargue de la pérdida de apoyo mecánico del hueso, para después ir reduciendo progresivamente su inestabilidad mecánica, por lo que se estimulan los procesos propios del cuerpo de remodelación ósea y, por tanto, estimulan una osteoneogénesis más rápida y con ello una reabsorción activa del material de adición ósea [24,25].

Los materiales compuestos porosos cerámica/metál, cuando estén en contacto con los fluidos corporales, tendrían la habilidad de inducir la nucleación y el crecimiento de hidroxiapatita en su superficie [3]. El requerimiento esencial para que un material implantado se enlace a un tejido vivo es la formación de hidroxiapatita, y neoformación ósea en la superficie del poro.

La formación de la hidroxiapatita es importante que pueda ser reproducible en presencia de la solución biológica simulada [26]. La bioactividad *in vivo* de un material se puede predecir evaluando la formación en la superficie del material de la hidroxiapatita en presencia de la solución fisiológica sintética o simulada (*in vitro*), así se tiene qué, si un material es capaz de formar hidroxiapatita en su superficie, al ser sumergido en la solución, podrá *in vivo* crear enlaces directos con el hueso huésped a través de la capa formada en su superficie. Existen resultados cuantitativos que muestran que el grado de formación de hidroxiapatita de los materiales inmersos en la solución sintética, permite predecir el grado de formación que se tendrá *in vivo* [26].

En la actualidad, el titanio y sus aleaciones se utilizan de forma extensiva en la fabricación de dispositivos biomédicos implantables. Sin embargo, debido a las diferencias significativas entre

la composición química y las fases presentadas por estos materiales y la del tejido óseo, la inserción en el esqueleto humano puede producir: ausencia de una unión fuerte entre el hueso y el implante, reacciones a cuerpo extraño y corrosión de la superficie del dispositivo implantado [27]. Se han ensayado varios métodos para recubrir piezas sólidas de titanio con hidroxiapatita o biovidrios bioactivos, combinando así las excelentes propiedades mecánicas del titanio con la aptitud de estas cerámicas de unirse al hueso (bioactividad).

Los biomateriales metálicos tienen propiedades mecánicas atractivas, pero tienen un alto comportamiento bioinerte y los cerámicos son bioactivos con propiedades mecánicas no satisfactorias. El camino a seguir para lograr implantes bioactivos con buenas propiedades mecánicas, que es lo buscado, es desarrollar técnicas de tratamiento superficial que permitan la obtención de recubrimientos de cerámicas bioactivas tanto en la superficie de los poros internos como en la superficie del implante metálico, de tal forma que se combine el excelente comportamiento biológico de los cerámicos con las buenas propiedades mecánicas de los metálicos [18].

El implante deberá tener, al menos, la misma resistencia mecánica que el hueso a reemplazar, por lo que un equilibrio entre porosidad y resistencia mecánica se hace absolutamente imprescindible [28].

La técnica pulvimetalúrgica resulta muy conveniente para el trabajo con titanio, pero se debe tener en cuenta, en la etapa de sinterización, su reactividad con el oxígeno, hidrógeno y carbono, por lo que debe ser procesado en atmósfera controlada, reductora, o al vacío. El trabajo con espaciador (generadores de poros) como cloruro de sodio, carbamida (úrea), carbonato de amonio, magnesio, polímeros, canfeno, hidrógeno, hielo [13], carbón, carbón activado (CA) y carbón superactivado (CSA), entre otros, son buenos complementos en el proceso pulvimetalúrgico, ya que permite obtener piezas altamente porosas.

El uso de carbón superactivado como espaciador proporciona muchas ventajas: garantiza una atmósfera reductora en el proceso de sinterización, en el proceso de su combustión produce CO y CO₂; proporciona vidrio base sílice que recubrirá las superficies de los macroporos, el carbón superactivado es un carbón activado aglomerado con arcilla bentonítica (23,86% Si, 9,28% Al, 0,56% Ti, 6,13% Fe [29] o caolinítica, que a altas temperaturas se funde, recubriendo la superficie de los poros formados. Esta fase vítrea reaccionará con la solución biológica simulada para precipitar hidroxiapatita, obteniendo así una excelente capa bioactiva.

Por otro lado, la combustión del carbón superactivado, genera la energía necesaria para la síntesis térmica localizada, fundiendo el titanio que rodea las partículas de CSA, y mediante las microporosidades, propias del carbón superactivado, permitiendo que el titanio fundido se infiltre y reaccione con el aluminio que posee el vidrio líquido silicoaluminoso, formando titanatos de aluminio-hierro, que contribuirá al mejoramiento del comportamiento mecánico, y regulando la velocidad de disolución del vidrio [30].

La hidroxiapatita ofrece enormes ventajas desde el punto de vista de la respuesta biológica para su utilización como reemplazo óseo, pero sus pobres propiedades mecánicas han limitado su aplicación clínica en situaciones en las que se requiere altas exigencias biomecánicas. Las bajas prestaciones mecánicas y la alta bioactividad de la hidroxiapatita han sido una de las principales motivaciones para utilizarla como recubrimiento de los implantes metálicos o materiales vítreos [14], con el propósito de sumar su bioactividad con la resistencia mecánica del sustrato metálico. Existen varias técnicas disponibles para aplicar recubrimientos de hidroxiapatita, electroforesis, sol-gel, electroquímicas, biomiméticas, recubrimiento en vacío (PVD), proyección térmica, entre otras [31].

Uno de los métodos más utilizados, para el recubrimiento de Ha sobre sustrato metálico no porosos, es por proyección térmica, pero este tiene limitaciones, produce una baja adherencia, debida a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de ambos, ya que el enfriamiento posterior a la proyección, puede producir una pérdida de adherencia o incluso la delaminado del recubrimiento. La excesiva acumulación de calor en las partículas de hidroxiapatita del recubrimiento, puede provocar su disociación a fosfato de calcio, el cual es más estable a altas temperatura que la hidroxiapatita [31].

La electroforesis es otro método muy usado, este es un procedimiento electroquímico que utiliza, para el transporte de moléculas o iones sobre el sustrato, voltajes de hasta 120 v [32,33]. Es importante recalcar que el sustrato debe poseer buena conductividad eléctrica, de lo contrario se generará una pobre adherencia.

Se han preparado sustitutos óseos basados en mezclas de hidroxiapatita y fosfato tricálcico- β , que evolucionan, bajo condiciones fisiológicas, a nanoapatitas carbonatadas. Estas reacciones están basadas en equilibrios entre la fase más estable, hidroxiapatita, y la más reabsorbible, fosfato tricálcico- β , que dan lugar a una mezcla que sufre una progresiva disolución en el cuerpo humano, sirviendo como núcleos de formación de hueso nuevo y aportando iones Ca^{2+} y PO_4^{3-} al fluido biológico [34].

Las diferentes modificaciones de la hidroxiapatita biológica, con sustituciones de los grupos fosfatos (PO_4^{3-}) o hidroxilos (OH^-) por grupos carbonatos (CO_3^{2-}), o sustituciones de los grupos hidroxilos por fluoruros o cloruros, así como sustituciones de los iones Ca^{2+} , por otros cationes como Na^+ , K^+ y Mg^{2+} , pueden alterar algunas propiedades físicas de los cristales, como su solubilidad [14,22,35]. La cristalización y la relación Ca/P dependen del tipo de hueso, ya sea esponjoso o cortical, así como de la edad. Los valores medios porcentual ideal son de 35.5% para el calcio y 18.5% para el fósforo, con una relación de Ca/P igual a 10/6 [36].

La medición de las propiedades mecánicas de implantes de hidroxiapatita *in vivo* fueron estudiadas por Trécant M. (1994), quien diseñó un estudio que mostró como los implantes porosos de hidroxiapatita sintético tienen bajas propiedades mecánicas al momento de colocarse en el organismo, posteriormente mejoran sus propiedades debido al crecimiento de tejido óseo, gracias a la formación de colágeno y posterior mineralización a partir de hidroxiapatita biológica.

No existe unanimidad en la literatura, en cuanto a las propiedades mecánicas de la hidroxiapatita, así, el módulo elástico puede variar entre 40 y 150 GPa., la resistencia a compresión inferior a los 500 MPa., la dureza no es superior a los 5 GPa [38]. Los valores de resistencia mecánica a compresión son superiores a los obtenidos a tracción y a flexión.

La clave del éxito del implante está en su bioactividad y en los procesos de neoformación ósea y resorción (precipitación de Ca^{2+} y PO_4^{3-} sobre el implante) simultáneas y en el tiempo en que ocurre ésta. La velocidad de reacción e integración de un sustituto óseo es muy importante, si la resorción se produce con excesiva rapidez, los osteoblastos pierden el andamiaje necesario para la neoformación ósea; pero si es demasiado lenta, no se producirá el reemplazo por tejido óseo en el tiempo adecuado [14]. Una adecuada resorción acarrearía menor tiempo de hospitalización, lo que se traduce en menores costos y una rápida rehabilitación.

1.2.- Formulación del Problema.

Desarrollar y evaluar piezas porosas a base de titanio, como andamiaje, con poros recubiertos con un biovidrio y este a su vez recubiertos con hidroxiapatita, como biomaterial para remplazo de huesos femoral, entraña grandes retos para el éxito. Aun cuando existen mejoras sustanciales en las habilidades quirúrgicas, en los equipos e instalaciones hospitalarias para llevar a cabo las cirugías y tratamientos relacionados, esto no asegura un éxito del implante sintético.

En la actualidad se está dando un progresivo deterioro de la calidad del tejido óseo y conectivo a partir de los 30 años [11]. El fémur no escapa a esta situación, estos deterioros producen la inmovilidad y por ende la libertad de actuación. Si la sección del hueso dañado es demasiado grande, la reconstrucción se hace imposible. Por lo general se utilizan prótesis metálicas como sustitutos óseos, o la amputación como última medida, aunque estas son alternativas con muchas limitaciones.

Crear un biomaterial sintético capaz de sanar el fémur o cualquier hueso largo de la misma manera que lo haría el cuerpo, podría revolucionar todo, desde el tratamiento de fracturas, hasta el tratamiento del cáncer, debido a que en muchos casos clínicos se extrae dimensiones grandes de hueso. Este biomaterial podría ayudar a los pacientes con osteoporosis, osteosarcoma (cáncer óseo) o con otras enfermedades óseas, creando un nuevo hueso de la misma manera que lo haría de forma natural.

Se pretende desarrollar y evaluar un biomaterial conformado por un soporte o andamiaje de titanio estructuralmente porosas y con superficie de poros recubiertos con biovidrio y este a su vez con hidroxiapatita, con propiedades mecánicas similar al hueso esponjoso del fémur; recreando un microambiente similar al del hueso (mimetización) y garantizando que las células óseas colonicen los macroporos creados, con el objetivo de regenerar hueso femoral, sin crear traumas en el paciente.

La introducción del carbón superactivado como espaciador, puede influir en las propiedades mecánicas a las piezas porosas de titanio grado 2 (TiG2), ¿Será que la introducción del carbón superactivado en la sinterización, dará como resultado una estructura con red metálica tridimensional, con resistencia mecánica y buen índice de bioactividad? Las altas temperaturas de sinterización de la mezcla TiG2-CSA, generaran macro y microporos y dióxidos de titanio y biovidrios en la superficie de los poros. ¿Cómo afectara el dióxido de titanio formado, en la capacidad bioactiva del biomaterial creado? Se requiere determinar si en la sinterización se formaran los microporos o macroporos adecuados para la regeneración ósea, que luego de su aplicación como implantación ósea simule el sistema haversiano del hueso humano y así favorecer la osteoconducción, osteointegración, biocompatibilidad, biofuncionalidad, y que regeneren el sistema natural de hueso largo. ¿Bajo las condiciones experimentales se logrará tamaño de poros entre 100 y 800 μm , para la proliferación de células osteoblástica humanas, para que el tejido óseo colonice esta porosidad y fije la prótesis al hueso femoral?

Las interrogantes anteriores motivan a realizar esta investigación, que den respuestas lo más certeramente y científicamente posible, aun cuando su complejidad sea alta, en virtud de las múltiples variables experimentales involucradas.

1.3.- Justificación de la Investigación.

En el año 2050, a nivel mundial, se prevé que una de cada cinco personas será mayor de 60 años, además se prevé que la cantidad de los que tienen unos 80 años se multiplicará por cinco, lo que implicará que muchas más personas sufrirán de deterioro óseo [2]. En Venezuela, un estudio realizado en el año 2000 por el **Centro de Investigaciones de Osteoporosis y Enfermedades Metabólicas** del Hospital Universitario Ángel Larralde del estado Carabobo, reveló que la población venezolana de 10 a 25 años, el Pico de Masa Ósea (PMO), era alcanzado por los hombres a los 19 años y por las mujeres a los 22 años de edad, lo que implica que el deterioro óseo comienza a muy temprana edad. Además, señala el estudio que 67 fracturas de cadera-fémur se producirán a diario en Venezuela para el año 2030 [39]. El número de fracturas relacionadas con osteoporosis se ha duplicado en la última década en el mundo, se estima que 40% del total de mujeres con más de 50 años de edad sufrirá alguna fractura osteoporótica; y que el número de fracturas de cadera aumentará a 6.3 millones en el año 2050 [39]. La disminución en la densidad ósea a partir de los treinta años de edad puede traducirse en una reducción de su resistencia mecánica hasta el 40%, sin embargo, en las mujeres puede ser aún mayor [39]. Las lesiones causadas por accidentes de tráfico o por guerras, producen una elevada demanda de dispositivos para la regeneración y reparación ósea [39].

Cada generación vive muchos más años que la anterior, esto se debe a una mayor calidad de vida, aun así, persiste los daños al sistema óseo, lo que ha impulsado un gran avance en biomateriales como remplazo, y han potenciado la investigación en este campo, si a esto se le añade las mejoras en las técnicas quirúrgicas, se puede entender el crecimiento acelerado en la utilización de prótesis, implantes, sistemas y aparatos médicos, que trabajan en contacto con los tejidos corporales.

El mercado mundial de implantes óseos afronta serios problemas debido a la crisis generada por el retiro del mercado de diversas formulaciones de biomateriales tradicionales. En Venezuela los materiales y dispositivos biomédicos en su mayoría son importados, y por ende muy costosos, resultando inaccesibles para la mayoría de los pacientes.

No cabe duda que las patologías y traumatismos relacionados con el hueso son un tema de gran impacto en la sociedad. El acceso de las poblaciones de bajo poder adquisitivo a los biomateriales, se ve dificultado por la dependencia tecnológica de los países desarrollados.

La presente investigación aportará información, resultados y conclusiones de interés para contribuir al desarrollo y conocimientos de los biomateriales compuesto cerámicos/metálicos en Venezuela.

1.4.- Antecedentes de la investigación.

1.4.1.- Métodos para obtener piezas porosas de titanio y sus aleaciones.

El estudio de piezas porosas de titanio y sus aleaciones, como una forma de reducir la diferencia de rigidez entre el implante y el hueso, ha atraído recientemente el interés de muchos investigadores. Existen varios métodos para fabricar piezas porosas o celular de titanio: Pulvimetalurgia convencional, espumado en estado sólido, método de inmersión con espuma polimérica, pérdida de polvos por sinterización (loose powder sintering), sinterización reactiva, sinterización de esferas huecas, y técnicas de gas atrapado [3,13,23]. La atomización por gas es un proceso que genera pequeñas cantidades (típicamente entre 1-5 %) de partículas huecas debido al atrapamiento de gas en los ligamentos líquidos [13] mediante métodos de separación apropiados, estas partículas pueden separarse y consolidarse para producir estructuras de esferas huecas con diámetros entre 500-1000 μm y con espesor de pared entre 100 y 300 μm [13].

Uno de los métodos más utilizados para la obtención de espumas metálicas o materiales porosos es el Self Combustion Process (proceso de autocombustión), en el que se aprovecha una reacción química muy exotérmica entre dos materiales [3]. Una posible alternativa es el uso de polvos de TiO_2 a partir de los cuales pudiese producirse titanio metálico por carbotérmia, que es la reacción térmica del óxido metálico y el carbono [40]. En la actualidad ha surgido un gran interés en el proceso Fray-Farthing-Chen (FFC) de la Universidad de Cambridge, una ruta de reducción electroquímica en estado sólido, que está siendo empleado para reducir Ti y otros óxidos metálicos [13]. La impresión tridimensional es otro proceso novedoso para crear implantes porosos con tamaño, forma y distribución de la porosidad controlada, esta tecnología de prototipado rápido (RP), usada para crear piezas complejas en tres dimensiones directamente de un modelo de la pieza creado por computadora, sin necesidad de herramientas. El RP permite controlar la interconectividad, tamaño y forma de los poros; por lo tanto, es un método

interesante para lograr el mayor avance en el diseño de prótesis con propiedades mecánicas similares a la del hueso humano. Este método tiene ciertas desventajas, son procesos lento, necesita equipos sofisticados y personal capacitado, encareciendo el costo de la pieza a producir, y la incapacidad de obtener estructuras porosas ideales.

Moncayola A., J. (2020), expone las técnicas de fabricación, tratamientos superficiales y comportamiento mecánico de las prótesis de titanio entre las técnicas señalada esta la pulvimetalúrgica con espaciadores para crear piezas porosas la cual es la más factible y la de menor costo.

Para este investigador, la porosidad favorece el crecimiento del tejido óseo en el interior de la estructura mejorando la osteointegración. Para ello, es necesario que los poros no sean demasiado pequeños, es decir, que tengan un tamaño mínimo de 100 micras y además que estén interconectados, ya que esto facilita el transporte y circulación de sangre y proteínas, células osteogénica, de esa manera, hay una mejor unión entre el hueso y la prótesis y, por lo tanto, se reduzca el tiempo de recuperación.

Resalta la importancia que tiene el control del tamaño de poro es uno de los aspectos más importantes para conseguir las características mecánicas deseadas ya que al incrementar el tamaño, las propiedades mecánicas disminuyen y, por lo tanto, el implante no cumpliría las especificaciones.

Expone los tratamientos de superficie propuestos por el **Dr. Tadashi Kokubo**, investigador japonés de la Universidad de Kioto y Chubú, para recubrir materiales inertes y aumentar su bioactividad, los cuales son tratamientos termoquímicos, y los por recubrimientos superficiales por precipitado de hidroxiapatita usando soluciones fisiológicas sintética este método llamado biomimetismo.

Concluye que los fallos por aflojamiento aséptico representan entre el 18 y el 20% de los fallos de los implantes y el 20% de los fallos en los implantes son debidos a infecciones bacterianas.

Lyu, L.; Jing, Y. et al (2020), estos investigadores analizaron las características morfológicas trabeculares del hueso osteointegrado, formado en una malla de aleación de titanio poroso impresas en 3D usada ampliamente en el tratamiento de defectos óseos causados por lesiones traumáticas y osteomielitis de los cóndilos femorales

Se descubrió a partir de imágenes de micro-tomografía computarizada que el hueso en crecimiento estaba lleno en los poros de la malla. En general, el efecto de la osteointegración se promovió mediante el cambio del microambiente mecánico en la región de la malla.

Grinschpun, L. et al. (2018). Fabrican piezas de titanio porosas a partir de la técnica pulvimetalúrgica tradicional con espaciadores, sinterizando una mezcla de hidruro de titanio y bicarbonato de amonio como espaciador. Realizaron la caracterización física de la porosidad por análisis metalográfico obteniendo porosidad promedio del 18%, y módulos de elasticidad a la compresión de 16,4 a 20 GPa.

Yáñez S., A. et al. (2018). Fabricaron piezas porosas de titanio por el método Electron Beam Melting (EBM). analizaron, por ensayos de compresión, así como con análisis por elementos finitos, diferentes tipos de estructuras comprobándose su aplicabilidad en la utilización como pieza de andamiaje en la reconstrucción de grandes defectos óseos. Obteniendo en piezas con 77,5% de porosidad un módulo de elasticidad aparente de 5,1 GPa.

Lascano F., S. K. (2012). Elabora piezas porosas de titanio por el método pulvimetalúrgico tradicional con espaciador de NaCl, uso una mezcla de 30 a 50% de NaCl, compactando entre 200 a 800 MPa., sinterizando a 1000, 1100, 1200 1300°C. Evaluó la influencia de los parámetros de presión de compactación, temperatura de sinterización y porcentaje de espaciador, sobre las características microestructurales y las propiedades mecánicas del material. La caracterización la realizó mediante las técnicas de Microscopía óptica, análisis de imágenes. Determinó porosidad total e interconectada por el método de Arquímedes con impregnación de agua destilada. El comportamiento mecánico de los compactos fue evaluado mediante ensayos de compresión monotónicos de compresión. Evaluó el módulo de Young dinámico mediante la técnica de ultrasonidos, para materiales con porosidad elevada, como un método novedoso para la determinación de las propiedades mecánicas de materiales metálicos porosos.

Obtuvo piezas porosas con porosidad homogénea, diseñadas para reducir el apantallamiento de tensiones, sin comprometer la resistencia mecánica del biomaterial.

Domínguez, S. R. (2011), desarrolló espumas de titanio basada en la necesidad de búsqueda de materiales con estructuras y propiedades lo más parecidas posible a las del hueso esponjoso a sustituir, garantizando la biocompatibilidad y la resistencia a la corrosión, tan importantes en sistemas *in vivo*. Estas espumas de titanio comercialmente puro (Ti cp.), y Ti₆Al₄V presentaban

alta porosidad gracias a las técnicas de pulvimetalurgia utilizando NaCl como espaciador. Estudió la influencia del tipo de metal base (Ti cp., y Ti6Al4V), el contenido en espaciador (60, 70 y 80%v de NaCl) y la presión de compactación (300, 400 y 500MPa) sobre las propiedades mecánicas, forma, distribución y tamaño de poros, tipo de fractura de la espuma y microestructura. Obtuvo piezas altamente porosas con propiedades mecánicas similares a las de los huesos esponjosos con porosidad bien distribuida, abierta e interconectada.

Tojal, C. et al (2010). Elaboro piezas de titanio porosa por el método pulvimetalúrgico tradicional con espaciador de bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3) compactando a 400MPa y eliminado el espaciador a 100°C, sinterizando a 1500°C en vacío.

Los resultados muestran la relación entre la porosidad y las propiedades mecánicas, indicando los casos en los que se presenta un compromiso entre la rigidez y la resistencia mecánica.

Mullen L. et al. (2009), emplearon el enfoque de celda unitaria para diseñar una estructura porosa 3D, basada en un arreglo octaédrico, usando superposición de haz de electrones (SLM). Lograron obtener espumas con una resistencia a la compresión de 15 a 35 MPa, porosidades entre 15% y 75%.

1.4.2.- Métodos de recubrimiento de piezas de titanio (Ti) con hidroxiapatita (Hap.), biovidrios (Bv.) y relacionados.

Contreras-Varga, L. et al (2021). Describe la aplicación de los métodos de obtención de un biovidrio mesoporoso base sílice, en la ingeniería del tejido óseo, señalan la importancia del tamaño del poro y la biocompatibilidad en el momento de emplearlos como sistemas de adhesión de células y liberación de fármacos.

Gómez C., M. N. (2019). En la elaboración biovidrio mesoporoso bioactivo (MBGs) ($\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$) el silicio actúa como red principal, mientras que el ion de calcio y el fósforo serían los modificadores de red, El P_2O_5 interacciona con estos iones, formando ortofosfatos, favoreciendo de este modo el desarrollo de estructuras mesoporosas mejor ordenadas. El método utilizado para la elaboración de MBGs se inicia con el método sol-gel, agregando surfactante como agente director de estructura (SDA), y por evaporación se obtiene polvo nanoestructurado. Este polvo

es mezclado con polímeros como: Ácido láctico, policaprolactona o alcohol polivinílico. Esta mezcla es utilizada para elaborar piezas porosas por impresión 3D.

Estas piezas son utilizadas para en el tratamiento de defectos óseos asociados a patologías del tejido óseo. La elevada superficie específica, estructura y contenido en calcio produce un rápido intercambio iónico (principalmente especies solubles de calcio y sílice) entre MBGs y el medio circundante, lo que da lugar a la rápida formación de una fase tipo carbonato apatita nanocristalina. La presencia de mesoporos que actúan como compuertas y el control de su disolución por la presencia de calcio, hacen de este material un excelente candidato para la liberación controlada de fármacos. El contenido en calcio no debe ser demasiado alto puesto que los MBGs se disuelven rápidamente liberando la carga de forma prematura. En sistema sensible a fosfatasa alcalina ha permitido la liberación controlada de doxorubicina, disminuyendo significativamente la viabilidad de células de osteosarcoma humano en condiciones *in vitro*. La presencia de los grupos fosfato en esta compuerta atrapa el calcio y ralentiza la bioactividad de estos sistemas, la cual se recupera en presencia del estímulo cuando se produce la rotura de la compuerta. Por su parte, el sistema sensible a enzimas proteasas producidas por bacterias ha permitido la liberación de levofloxacin de forma controlada, inhibiendo la formación de unidades formadoras de colonias de *E. Coli*.

Concluye que el MBGs presenta elevada biocompatibilidad *in vitro* y reduce la actividad de los osteoclastos, pero no inhibió la osteoclastogénesis, lo que evitaría situaciones de hueso adinámico al ser implantados. No favorece la diferenciación de los macrófagos a fenotipo pro-inflamatorio, lo que sería indicativo de que los materiales no producirían una respuesta inflamatoria prolongada en el tiempo al ser implantados *in vivo*.

Peón, E. et al. (2017), realizaron investigación para solucionar algunas limitaciones importantes de los implantes de titanio. Por un lado, el fenómeno de esfuerzo en el material, desarrollándose un sustrato de titanio poroso con buen equilibrio entre rigidez y resistencia mecánica. Por otro lado, las fallas de la biointerfase, controlándola mediante recubrimientos de hidroxiapatita (Ha) bioactiva, utilizaron la técnica sol-gel, sobre el sustrato metálico. Los implantes metálicos porosos recubiertos con materiales bioactivos, como la Ha, puede acelerar la formación del hueso en la fase inicial de osteointegración, mejorándose la fijación del injerto. Estos investigadores concluyeron que es posible depositar capas de Ha, firmemente adheridas sobre sustratos de Ti poroso por la vía sol-gel, y tratamiento térmico a solo 450 °C. Tanto la

espectroscopia FTIR como la DRX mostraron que las capas exhiben una estructura apatítica cristalina. Los recubrimientos de Hap están de manera firme unidos al sustrato de Ti, a través de un enlace mecánico y posiblemente cierto grado de unión química. La presencia de recubrimientos Ha jugó un doble papel: prevención de la liberación de iones metálicos (haciéndolo más resistente a la corrosión) y en hacer la superficie más bioactiva. Lo expuesto hace promisorio el sistema recubrimiento Ha/Ti poroso para posibles aplicaciones biomédicas como prótesis ortopédicas.

Paz, A. et al. (2011), usaron un método biomimético sencillo para recubrir titanio con hidroxiapatita precipitada (Hap), usando una variante del método desarrollado por **Kokubo T. (1991)**. Mediante la realización de tratamientos químicos y/o químico-térmicos, y de inmersión en disolución supersaturada de iones de calcio y fosfato (SCS). Procedieron de la siguiente manera: pulieron las láminas de $10 \times 4 \times 1$ mm de titanio comercialmente puro (Ti cp.), empleando papel de lijas de carburo de silicio (SiC) partiendo de 120 hasta llegar a 400, con el objetivo de homogenizar la superficie. Las muestras pulidas las sometieron a un proceso de limpieza química consistente en su inmersión en una mezcla de HF 2,75 mol/l y HNO₃ 3,94 mol/l, con relación v/v 1:1, durante 2 min a temperatura ambiente, para posteriormente, extraerlas y enjuagarlas con abundante agua destilada. Las láminas fueron colocadas en un baño ultrasónico, en agua destilada, durante 30 min. Para realizar la activación superficial siguieron la variante de tratamiento propuesta por **Wang, X. X. et al. (2001)**, el cual consistía en colocar las láminas en una mezcla oxidante de H₂O₂ 8,8 mol/l y HCl 0,1 mol/l, con relación v/v 1:1, a 80°C durante 30 min., para formar una película de dióxido de titanio, al finalizar el tratamiento las enjuagaron con agua destilada. Finalmente, las sometieron a un proceso de tratamiento térmico en una mufla, utilizando un régimen de exposición de 400°C durante 1 h. de tal manera de transformar el dióxido de titanio de rutilo a anatasa. En la elaboración de la disolución con elevado contenido de iones calcio y fosfato (SCS) (**Tabla 1.1**) empleada para el método de recubrimiento con Hap propuesto por **Li, P. et al. (1994)**, dicho método permitió obtener recubrimientos apatíticos en el titanio empleando un régimen de exposición de 37°C a 24 h, esto se debió a la cinética de deposición, influenciada por la fuerza iónica de la solución [3].

Tabla 1.1: Pesos de las sales y concentración iónica teórica en 1000 ml de disolución SCS [38].

Pesos de sales en 1000 ml., de SCS (mg)	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	HCO ₃ ⁻
1000 de CaCl		10	20		
300 de NaH ₂ PO ₄	2			2,5	
126 de NaHCO ₃	2				1,5
Concentración iónica teórica (mMol/lts)	4	10	20	2,5	1,5

Paz, A. et al. (2011), señalan que la oxidación química con la mezcla de H₂O₂ y HCl, combinado con un posterior tratamiento térmico a 400°C durante 1h, posibilitó la obtención de una capa homogénea, presumiblemente de anatasa. Concluyeron que el uso de dicha disolución y de un tratamiento de activación permitió obtener una superficie oxidada con elevada bioactividad, posibilitando minimizar los tiempos de formación de los recubrimientos y a su vez depositar capas con una elevada cristalinidad y densidad. González R., J. et al. (2007), señalan que existen factores que pueden influir significativamente sobre la duración del proceso de recubrimiento, entre estos están: el pH, la temperatura de la disolución y la agitación o no de la disolución.

El método antes descrito resulta muy atractivo, debido a que conjuga un grupo de características: no se necesita de instalaciones especiales para su implementación, la tecnología de aplicación es relativamente sencilla, las materias primas necesarias para su implementación generalmente resultan asequibles y de bajo costo.

El método de Kokubo T. (1991), evaluó la bioactividad *in vitro*. Este consistió en sumergir el biomaterial en un fluido corporal simulado (Simulated Body Fluid, SBF) que es un fluido con las concentraciones de iones similares a las del plasma sanguíneo humano, NaCl, NaHCO₃, KCl, K₂HPO₄·3H₂O, MgCl₂·6H₂O, CaCl₂·2H₂O, y Na₂SO₄. Cabe destacar que la preparación de la solución SBF, no se realiza en recipiente de vidrio, ya que sobre su superficie se induce la nucleación de hidroxiapatita, en su lugar se usa recipiente de plástico con superficies lisas. La solución SBF es disuelta en agua desionizada. La inmersión del biomaterial en SBF, dura desde unas pocas horas hasta días o semanas, posteriormente es retirada, lavándola en agua destilada, y secada a temperatura ambiente. Este método es el más popular entre los investigadores, pero posee el inconveniente de requerir mucho tiempo para la bioactivación de los biomateriales

Quiroga P., S. A. (2011). Estudia la influencia que ejerce el TiO₂ sobre las características bioactivas de un biovidrio, con composición: 64 % SiO₂, 31 % CaO y 5 % P₂O₅, Preparó soles

puros y mixtos de biovidrio y TiO_2 , utilizando como precursores Tetraetil Ortosilicato (TEOS), Trietil Fosfito, Nitrato de Calcio tetrahidratado y Tetraisopropóxido de Titanio (IV). A partir de tales soles, y con ayuda de las técnicas sol-gel y dip-coating, se obtuvieron polvos de Biovidrio y TiO_2 para recubrir acero quirúrgico AISI 316-L. Estos materiales fueron expuestos a un fluido fisiológico simulado (SBF) con el fin de evaluar su bioactividad, mediante el seguimiento con el tiempo de la concentración de calcio disuelto por espectroscopia de absorción atómica. Además, los biocerámicos se caracterizaron antes y después de su exposición al SBF por FT-IR, DRX, MO y SEM-EDX. Caracterizando los recubrimientos electroquímicamente, mediante las curvas de polarización potencio dinámicas (Curvas TAFEL y RPL), con el fin de evaluar su carácter protector y/o reactividad en SBF.

Concluyó que los dos materiales puros (biovidrio y TiO_2) y el composite 50% biovidrio-50% TiO_2 son bioactivos. La adición de 10% de TiO_2 al biovidrio, convierte a este último en un material bioinerte debido, probablemente, a un efecto dopante del Ti^{4+} , que reemplaza a los iones Ca^{2+} dentro de la estructura del biovidrio, brindándole mayor estabilidad.

Yang, X. et al. (2010), aplicaron tratamiento alcalino al sustrato de titanio (48 h a 60°C en una solución de NaOH a 0,1M) y térmico a diferentes tiempos y temperaturas a la capa de apatita previamente obtenida sobre titanio. Utilizaron una electrodeposición biomimética, en la que emplearon una solución supersaturada de iones de calcio y fosfato (SCS) como electrolito, el sustrato como cátodo y platino como ánodo, durante 60 min, hasta obtener un espesor de capa de unos 20 μm , obteniendo así capas de apatita con mayor cristalinidad y adherencia al sustrato (hasta 15,6 MPa) que las referencias sin los tratamientos posteriores.

Bharati S. et al. (2009), estudiaron recubrimientos obtenidos por esmaltado sobre sustratos de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, con biovidrio (sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$), con 10, 15 y 25% en peso de polvo de Hidroxiapatita (micro o nanométrico) en la mezcla de partida. Los resultados de adherencias obtenidos por scratch test demuestran que los resultados con polvo de Ha, sobre todo al 10% en masa para el polvo micrométrico y al 15% en masa para el nanométrico, son mejores que en recubrimientos con sólo biovidrio, además de observar buenas propiedades mecánicas de estos recubrimientos.

Oviedo P. et al. (2007), desarrollaron un proceso de recubrimiento de discos de 12 mm de diámetro y 1,5 mm de espesor de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, pulidos previamente con papel de lija 600 de carburo

de silicio, mediante precipitación directa en solución acuosa, con KH_2PO_4 y $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, como precursores. Las soluciones acuosas iniciales fueron preparadas utilizando dihidrogenofosfato de potasio (KH_2PO_4) y cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en concentraciones de 3×10^{-4} M y 5×10^{-4} M, respectivamente. Para evaluar la influencia del pH, las soluciones usadas con pH de $4,3 \pm 0,2$ para el KH_2PO_4 y de $5,2 \pm 0,2$ para el $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de tal manera que al realizar la mezcla, el pH que se obtuvo de la solución estaba entre 4,5 a 5. Para el intervalo básico, mezclaron hidróxido de amonio (NH_3OH) y cloruro de amonio (NH_3Cl_2) como solución buffer, y manteniendo un pH entre 10 y 11. El método utilizado para la obtención de los recubrimientos consistió en calentar los sustratos a la temperatura de 80 y 100°C, alcanzada la temperatura, la solución se hace pasar sobre la superficie del sustrato, dando de esta forma las condiciones necesarias para la formación del recubrimiento.

Los discos fueron sometidos a un proceso de limpieza con ácido nítrico diluido a temperatura ambiente, por una hora. El proceso de precipitación dio como resultado recubrimientos de cerámicas bioactivas, en los que se encontraban presentes, entre otros, fosfato de calcio y hidroxiapatita precipitada (Hap).

Irena W. et al. (2006) citado por **Martí, A. De Pablos (2012)**, estudiaron vidrios de los sistemas $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--MgO--K}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--K}_2\text{O}$. Los resultados obtenidos indicaron que los vidrios de silicato-fosfato que contienen un solo modificador de red cristalina en la forma de iones de Mg^{2+} o Ca^{2+} tienen una habilidad relativamente baja para la cristalización, pero con el incremento en la cantidad de estos modificadores en la estructura aumenta también su habilidad para cristalizar. Observaron que los vidrios que contenían iones de Mg^{2+} como modificadores de red, su habilidad para cristalizar aparecía cuando la relación MgO/SiO_2 era 0,61 aproximadamente, y cuando existía fases cristalinas de silicato de magnesio Mg_2SiO_4 . En aquellos vidrios que tenían ion Ca^{2+} como modificador de red, su habilidad para cristalizar se observaba cuando la relación CaO/SiO_2 estaba alrededor de 0,24, y cuando se encontraba fases cristalinas de fosfato de calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y silicato de calcio Ca_2SiO_4 . La habilidad de los vidrios para cristalizar, así como su progreso y el tipo de fase cristalina formada, depende de la proporción entre los componentes formadores de red en la estructura del vidrio. La fase amorfa del vidrio es de gran importancia, debido a que la velocidad de liberación de iones favorece el intercambio con los iones de las soluciones para los ensayos de bioactividad o de recubrimiento con Hap., la liberación de los constituyentes está determinada en gran medida por su estructura.

Si la relación CaO/SiO_2 es alta, esto promoverá la formación de ortofosfatos de calcio, y el porcentaje de cristalinidad será mayor. Concluyen que la gran cantidad de MgO , CaO que tiene en su composición los sistemas planteados, puede favorecer la desvitrificación del vidrio, por lo que se requiere disminuirlas para incrementar la estructura amorfa del vidrio.

López-Esteban, S. et al. (2003), encontraron que las composiciones bajas en sílice tienen una red de estructura más abierta, lo que facilitó el intercambio de iones con la solución fisiológica, resultando en una más rápida corrosión del vidrio y precipitación de la hidroxiapatita. Hay un contenido crítico de SiO_2 alrededor del cual el recubrimiento pierde su habilidad para precipitar hidroxiapatita cuando es sumergido en SBF, en este caso el contenido crítico de sílice es de alrededor de 60% en peso, similar a lo reportado en los vidrios pertenecientes al sistema $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--CaO--P}_2\text{O}_5$ y otras composiciones relacionadas preparadas de una manera convencional [4, 58]. La composición del vidrio afecta la formación de la hidroxiapatita a través de la influencia química y/o cambios estructurales (porosidad y variaciones del área superficial) debido al contenido relativo de SiO_2 y CaO de este material [4, 58].

1.5.- Objetivos de la Investigación.

1.5.1.- Objetivo General.

Desarrollar y evaluar un biomaterial conformado por piezas porosas de titanio grado 2, creado por pulvimetalurgia, recubierta con hidroxiapatita, que sea capaz de regenerar hueso femoral.

1.5.2.- Objetivos Específicos.

- 1.-** Determinar el porcentaje de carbón superactivado como generador de poros, la presión de compactación y la temperatura de sinterización, adecuadas para la obtención de piezas de titanio grado 2, con máxima cohesión.
- 2.-** Evaluar las propiedades mecánicas de compresión y flexión, a las piezas porosas de titanio, obtenidas por pulvimetalurgia.
- 3.-** Determinar la densidad aparente y relativa, porosidad interconectada y total.
- 4.-** Determinar la influencia del carbón superactivado (CSA) en la microestructura de piezas porosas de titanio grado 2, obtenidas por sinterización.
- 5.-** Evaluar la bioactividad en las piezas porosas de titanio obtenidas con máximo porcentaje de porosidad interconectada.

CAPITULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

2.1.- Sistema óseo.

El sistema óseo posee huesos, como el fémur, que proveen los puntos de sujeción de la musculatura de las extremidades inferiores, responsable del movimiento corporal y locomoción.

El fémur es el hueso más largo y de mayores exigencias mecánicas. En él se encuentran tres regiones fundamentales: la epífisis que es el extremo del hueso, diáfisis que es el hueso central, metáfisis que es la zona entre la epífisis y la diáfisis, (**Figura 2.1**). A nivel de la diáfisis está dividido en dos tejidos óseos, el esponjoso o trabecular y cortical o compacto.

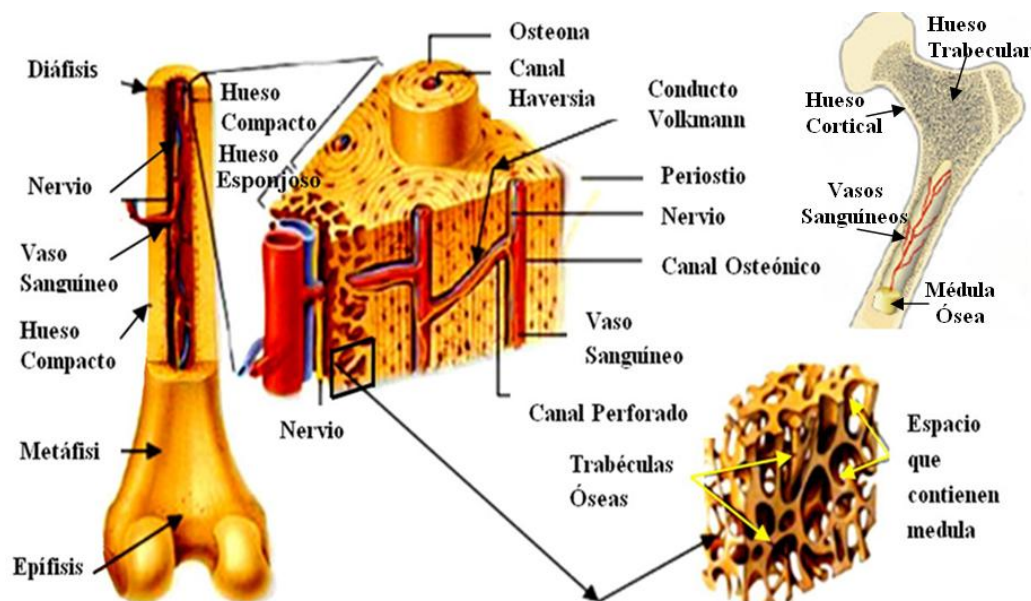


Figura 2.1: Esquema de las partes que constituyen el fémur. Modificada [24, 64].

El hueso esponjoso representa alrededor del 20% del volumen total del hueso en la región de la diáfisis, y está conformado por un entramado tridimensional de tabiques o trabéculas óseas ramificadas, limitados por un sistema laberíntico de espacios intercomunicados, ocupados por la médula ósea. Las trabéculas se orientan de manera paralela a las líneas de fuerza mecánica aplicada [65]. El porcentaje mayor de hueso esponjoso se encuentra en las epífisis y metáfisis de

los huesos largos y en los huesos planos. Este tipo de hueso tiene la capacidad de resistir fuerzas de comprensión y esfuerzos, trabajando principalmente a compresión [66].

El hueso cortical, corresponde aproximadamente al 80% del volumen total del hueso en la región de la diáfisis, está constituido por una masa sólida y continua, cruzada por una red de finos conductos longitudinales y transversales, conocidos como canales de Havers y conductos de Volkmann respectivamente, los cuales alojan vasos sanguíneos y fibras nerviosas [66]. El hueso cortical predomina en el esqueleto apendicular, conformando la diáfisis de los huesos que adopta la forma de un cilindro hueco para contener la médula ósea. Sus características particulares lo hacen resistente a las fuerzas de flexión, torsión y cizallamiento [1].

Las propiedades mecánicas de la fase mineral del tejido óseo dependen de su porosidad, para el hueso cortical es proporcionada por los canales de Havers y Volkmann y las cavidades de reabsorción, y para el caso del hueso esponjoso, por los espacios intertrabeculares [66]. Las propiedades mecánicas de los huesos trabecular y cortical se muestran en la **tabla 2-1**.

Las trabéculas del hueso esponjoso y los sistemas circunferenciales del hueso cortical están compuestas por una serie de láminas óseas paralelas entre sí. Las láminas tienen un espesor que oscila entre 3-7 μm , y están formadas por fibras de colágeno dispuestas paralelamente unas con otras [66]. En la interfaz, entre las láminas óseas, se encuentran las cavidades osteocitárias con sus correspondientes células óseas (osteocitos), cuya nutrición depende de los canalículos existentes en la matriz ósea, lo que permite el intercambio de moléculas e iones entre los capilares sanguíneos y los osteocitos. En la zona de la diáfisis se encuentran los canales haversiano que están constituido por un conjunto de láminas concéntricas, denominadas osteonas o sistemas de Havers (**Figura 2-1**), con un diámetro de alrededor de 200 μm y una longitud de 1-2 cm, que están recubiertos por células ósea osteoblásticas (**Figura 2.2**) [1, 67].

El hueso femoral con su matriz ósea y fibras de colágeno están altamente organizadas y orientadas, confiriéndole propiedades anisotrópicas, es decir, el comportamiento mecánico de esta clase de hueso varía dependiendo de la orientación de las fuerzas mecánicas aplicadas, teniendo la mayor resistencia en dirección paralela al eje longitudinal de las fibras de colágeno [68, 69].

La matriz ósea está conformada principalmente por fosfato cálcico de tipo amorfo, relativamente parecido a la hidroxiapatita mineral, la cual se presenta como pequeños cristales con forma de aguja, y estructura hexagonal de 20 a 80 nm de longitud y de 2 a 5 nm de espesor [13,16], además del fosfato cálcico, existe una pequeña proporción de iones carbonato (CO_3^{2-}) y

sodio (Na^+) [70]. Los cristales de hidroxiapatita se orientan con su eje paralelo al de las fibras de colágeno tipo I, en las que se encuentran nucleados [13].

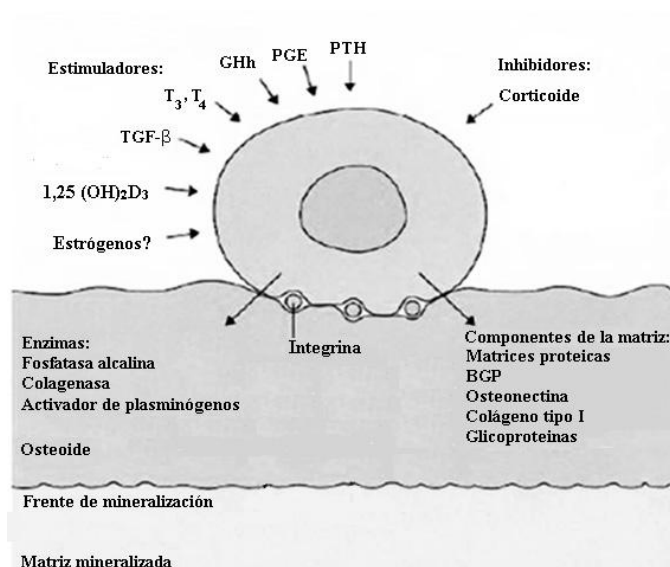


Figura 2.2: Esquema funcional de la célula osteoblástica. (BGP) proteínas morfogenéticas. TGF: factor del crecimiento transformador- β , PTH: hormona paratiroidea, PGE: Prostaglandina E₂, 1,25(OH)₂D₃: 1,25-dihidroxivitamina D₃, T: hormonas tiroideas [13].

Tabla 2.1: Propiedades mecánicas de los huesos esponjoso y cortical del fémur humano [3, 17].

Propiedades Mecánicas	Hueso Cortical Longitudinal	Hueso Cortical Transversal	Huesos Esponjoso Longitudinal
.- ζ_t , Resistencia a la tracción (MPa)	78,8-151	51-56	5-10
.- ζ_c , Resistencia a la compresión (MPa)	167-206	106-133	2-12
.- ζ_{flx} , Resistencia a la Flexión (MPa)	50-150	-----	10-20
.- E, Módulo de Young (GPa).	12-27,4	6-13	0,05-0,1
.- ζ_{cz} , Resistencia a la cizalladura MPa	-----	53.1-70	-----
.- E _{cz} , Módulo de cizalladura (GPa)	-----	3.3	-----
.- ρ , Densidad del hueso (g/cm ³)	1.8	-----	0.1-1
.- Rigidez a la compresión (GPa)	20	-----	3
.- ϵ , Deformación hasta la falla %	1-3	-----	5-7

La hidroxiapatita $[(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)]$ es un cerámico biocompatible y bioactivo, que puede obtenerse eliminando del hueso los constituyentes orgánicos tales como colágeno y mucopolisacáridos. En la actualidad, existen procesos que permiten sintetizar la hidroxiapatita, los cuales cristalizan en forma de prisma rómbico hexagonal con una relación máxima de Ca/P de 1,67 (10/6), la relación ideal es de 1,61 y de densidad igual a 3.2 g/cm^3 [30].

El desarrollo de un dispositivo implantable requiere de criterios relacionados con el diseño y selección o desarrollo de los materiales. Deben considerarse tanto la capacidad del material para adquirir la forma que debe tener la pieza final, como su biocompatibilidad y bioestabilidad. Los biomateriales restauran funciones de tejidos vivos y órganos en el cuerpo, por lo que es esencial entender las relaciones existentes entre las propiedades, funciones y estructuras de los biomateriales. El término Biomaterial, está definida como aquel material no vivo utilizado en un aparato médico y concebido para interactuar con sistemas biológicos, esta definición dada en la conferencia de Chester en 1986 fue complementada en 1991, como aquellos materiales capaces de interactuar interfacialmente con sistemas biológicos (tejidos y/o fluidos) con el fin de evaluar, tratar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del organismo [69]. Este material puede ser de origen natural o sintético, o combinación de ambos, debe estar acompañado de excelentes propiedades osteointegradoras tales como: Módulo de rigidez menor a 30 GPa, porosidad mayor a 20 %, tamaños de poros mayores a $100 \mu\text{m}$, resistencia a la flexión mayor 100 MPa, resistencia a la compresión mayor a 150 MPa [71], a fin de contribuir de manera positiva al éxito de la utilización como biomaterial.

Los biomateriales se pueden clasificar en bioinertes, biotolerables y bioactivos [72]. La respuesta típica del tejido óseo es de encapsular el implante por una capa de tejido fibroso, siendo su espesor proporcional a lo inerte del material. Entre los materiales inertes más estudiados están: la alúmina de alta densidad, polietileno de ultra alto peso molecular, aleaciones metálicas inoxidables basadas en cobalto-cromo, vanadio y titanio y sus aleaciones [72].

2.2.- Mecanismo de formación ósea sobre un biomaterial base titanio.

Los implantes a base de titanio tienen un buen comportamiento mecánico, es bien tolerado en los fluidos biológico, es más liviano que la mayoría de los metales utilizados, debido a su baja densidad atómica ($4,50 \text{ g/cm}^3$) [73]. El titanio no es tóxico para los tejidos, siempre y cuando esté recubierto por una capa de dióxido de titanio. Es ampliamente usado en implantes ortopédicos o

dentales gracias a que las células humanas como los osteoblastos se adhieren fuertemente sobre este metal, gracias a la capa protectora de óxido, hace que las proteínas se adhieran a ella rápidamente, si este óxido no existiera, como por ejemplo después del corte, el metal superficial sería muy reactivo y probablemente descompondría las proteínas u otros compuestos bioquímicos [39]. Se ha descubierto que la composición sobre la capa de óxido se ve modificada tras la adsorción de las proteínas [39].

El nivel normal de titanio iónico en los tejidos humanos es de 50 ppm., mientras que los valores de 100 a 300 ppm., son frecuentemente observados en los tejidos blandos alrededor de los implantes de titanio, ésta proporción de disolución es una de las más bajas de todos los implantes de metal pasivados y parece ser bien tolerada por el cuerpo [74]. Cuando el titanio es usado como material de implante, en ocasiones, no se observa inflamación de los tejidos ni reacción a cuerpos extraños, el tejido conectivo y las células epiteliales se desarrollan rápidamente sobre la superficie [75].

La utilización del Ti por su baja densidad, baja conductividad térmica 17 W/m.°C. [73], junto a sus buenas propiedades mecánicas y su excelente resistencia a la corrosión, dan a este metal un excelente potencial como material para implantes óseos. Su óxido, dependiendo de la estructura cristalina, posee una constante dieléctrica de 50 a 170 Faradios/metros, esta propiedad da como resultado uniones de Van der Waals; un hecho que puede ser importante para la interface bioquímica [76].

La norma ASTM B988-3, (**Tabla 2.2**), presenta cuatro grados de titanio no aleado para implantes quirúrgicos. Las diferencias entre ellos están en los contenidos de gases en solución, N, H, y O, y el C intersticial, así como el Fe residual en solución sólida, en la **tabla 2.4**, se muestran algunas propiedades del titanio según su grado.

Tabla 2.2: Composición de los distintos grados de titanio (en %) según Norma ASTM B988-13.

Grado	Fe	O	N	C	H	Ti
1	0,20	0,18	0,03	0,10	0,0125	99,47
2	0,30	0,25	0,03	0,10	0,0125	99,30
3	0,30	0,35	0,05	0,10	0,0125	99,18
4	0,50	0,40	0,05	0,10	0,0125	98,93

El titanio comercialmente puro (Ti cp.) tiene un alto punto de fusión, 1665°C y un cambio alotrópico a los 882°C, de titanio de estructura cristalina Hexagonal Compacta (α : HCP) a Cubica Centrada en el Cuerpo (β : BCC).

Tabla 2.3: Propiedades mecánicas de distintos grados de titanio
Según ASTM B988 – 13 * [13].

Grado	Dureza (Hv)	Módulo de Young E (GPa)	Límite Elástico (MPa)*	Resistencia a la Ruptura (MPa)*	Alargamiento. (%)*	Temperatura de cambio alotrópico (°C)
1	120	100-120	170-310	>240	24	882
2	145	100-120	275-410	>344	20	----
3	----	100-120	377-520	>440	18	----
4	280	100-120	480-552	>550	15	----

El titanio tiene una fuerte afinidad por el oxígeno, éste se incrementa con la temperatura y por tanto el grosor de la capa de óxido aumenta. Sin embargo, por encima de 500 °C la resistencia a la oxidación decrece rápidamente y el metal es susceptible a la fragilidad por el oxígeno, nitrógeno y el hidrógeno que se disuelven intersticialmente en el titanio, así pues, la fusión, solidificación y enfriamiento por encima de 500°C debe ser realizada en vacío, en atmósfera reductora o completamente inerte [13].

Los materiales seleccionados para implantes, deben poseer adecuadas propiedades mecánicas, fundamentalmente rigidez, resistencia (a la tracción, a la fluencia, a la fatiga, a la compresión), tenacidad (resistencia a la fractura), no sólo para soportar las cargas mecánicas a que están sometidos, sino también poder transmitir las al hueso al que están integrados [14, 77].

Cuando se coloca un implante de titanio en el hueso, para su regeneración, este entra en contacto directo con los fluidos biológicos, éste está constituido por agua, proteínas, células del sistema inmunológico, iones alcalinos, alcalinotérreos y halógenos. En esta interacción se aprecian dos interfaces (**Figura 2.3**)

Interface hueso-fluido biológico.

Las células osteoclásticas (**Figura 2.3, Figura 2.4**) están implicadas en la reabsorción de los materiales fosfocálcicos de hueso, estas son células gigantes multinucleadas que únicamente degradan al material óseo [67]. Estas células son las encargadas del mantenimiento la

homeostasis ósea, capaces de sintetizar y reabsorber, en forma limitada, componentes de la matriz ósea (osteólisis osteocítica) regulando la calcemia [24].

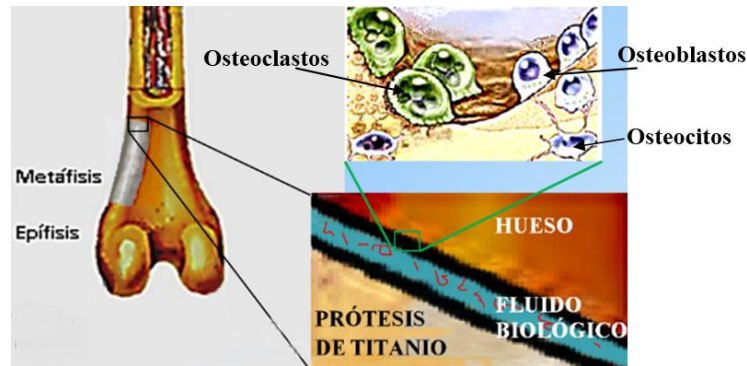


Figura 2.3: Interface metal fluido biológico, hueso fluido biológico.

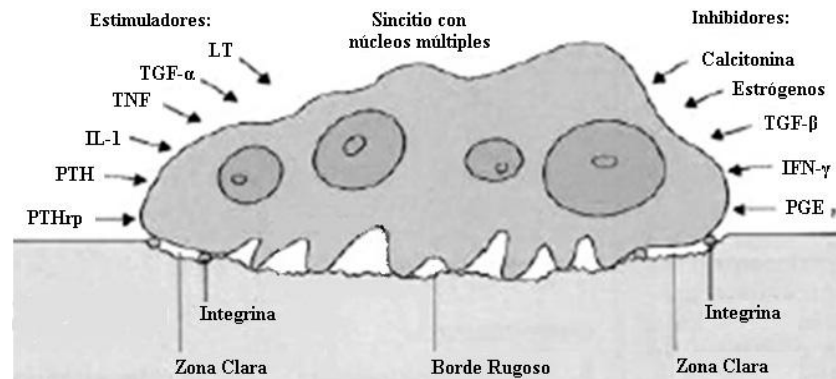


Figura 2.4: Esquema funcional de la célula osteoclástica, **TGF**: factor del crecimiento transformador (α ó β), **PTH**: hormona paratiroidea, **TNF**: Factor de Necrosis Tumoral, **PGE**: Prostaglandina E_2 , **IL-1**: Interleuquina-1, **IFN- γ** : Interferón γ [13].

Las células osteoclásticas intervienen en el proceso de remodelación del hueso cortical labrando un túnel que posteriormente se repuebla de osteoblastos (**Figura 2.3**), ambas células se les denominan unidad de remodelación ósea. Los osteoclastos actúan en la matriz como una especie de taladro, en el avance de su actividad erosiva crecen estructuras vasculares, a cierta distancia de este frente erosivo se alinean los osteoblastos, bordeando las paredes erosionadas de la matriz, que se disponen en forma progresiva para cerrar el túnel creado por los osteoclastos pero sin llegar a obliterarlo, finalmente se forma un conducto de Havers [24].

La interacción de la unidad remodeladora (osteoblastos-osteoclastos) dinamiza el proceso de reabsorción en el que se produce un descenso del pH por la acción de la anhidrasa carbónica que liberan los osteoclastos para disolver la matriz inorgánica, exponiendo la matriz orgánica

colagénica a la acción de las enzimas proteolíticas [24]. La hormona paratiroidea y la 1,25-dihidroxivitamina D3, influyen sobre los osteoblastos para inducir la activación de los osteoclastos [24]. De esta manera crece el hueso al interior del fluido biológico hasta alcanzar el frente de crecimiento óseo de la otra interface.

En el tejido óseo se ha identificado un fenómeno de remodelación ósea donde la mineralización del hueso es secundada a estímulos mecánicos de esfuerzo y deformación, así como a estímulos de hormonas, como el estrógeno, cuya inestabilidad puede ocasionar procesos como la osteoporosis [82].

El contenido de magnesio favorece la cinética de osteointegración, posiblemente por una acción estimulante sobre el incremento de osteoblastos y, por ende, sobre la secreción de proteínas capaces de generar una matriz ósea; la Hap, no posee todas las características necesarias para ser un perfecto sustituto biomimético de la parte mineral del tejido óseo natural, puesto que su estructura carece, o tiene cantidades despreciables, o porcentajes inadecuadas de iones Mg^{2+} , por lo que se necesita de un sustituto óseo biomimético con una porosidad análoga a la del hueso humano y que además contenga la cantidad optima de iones Mg^{2+} [83].

Interface titanio-fluido biológico.

Lo primero que toca este fluido biológico es el óxido que recubre el metal. La compleja metalurgia del titanio, tiene como propiedad formar capas muy delgadas de dióxido de titanio, con diferentes estructuras cristalinas: El rutilo (Tetragonal), anatasa, (Tetragonal), brookita (Ortorrómbico), de éstas, el rutilo (**Figura 2.5**), es el más estable y usado bajo condiciones fisiológicas, y es calificado como biocompatible [76].

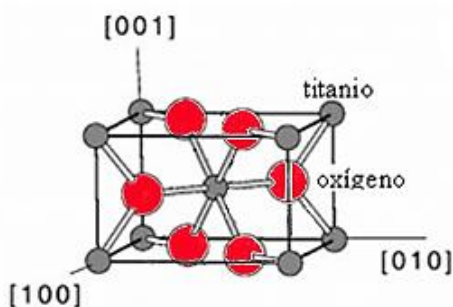


Figura 2.5: Estructuras cristalinas del rutilo

La estructura cristalina del rutilo posee varios planos cristalográficos, como: el (100), (010), (001), pero el más importante e interesante es el (110), que es el plano diagonal que pasa por los

dos átomos de oxígeno superior e inferior de la estructura cristalina. Este plano posee 5 átomos de titanio que actuarán como sitios de actuación. Lo ideal sería que la superficie del implante de titanio estuviese cubierta con este plano (**Figura 2.6**), pero no es posible debido a que el titanio es policristalino, y cada grano presenta su propio plano cristalográfico.

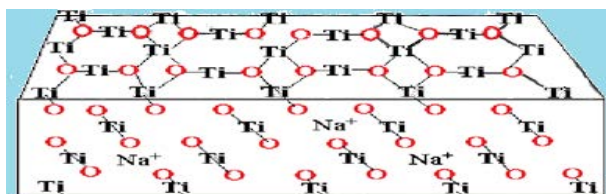


Figura 2.6: Superficie del óxido de titanio con configuración del plano cristalográfico (110).

Un mismo compuesto químico puede presentar diferente cristalinidad y estructura cristalina, modificando con ello su solubilidad. La cristalinidad, propiedad que refleja el tamaño y la perfección de los cristales, también modifica la solubilidad de estos biomateriales. Los cristales de tamaños pequeños presentan defectos de red cristalina, lo cual hace que se disuelvan más rápidamente en relación con los cristales sin defectos los cuales están mejor estructurados cristalográficamente.

El titanio comercialmente puro, así como sus aleaciones, es fácilmente pasivado, formando una superficie estable de TiO₂ que hace al metal resistente a la corrosión, en este estado la proporción de disolución del TiO₂ es extremadamente baja, con el tiempo, pequeños cambios pueden ser vistos en la superficie del implante del metal, aunque una acumulación de titanio en los tejidos puede ser observada [74]. Este óxido de titanio hace que el implante sea inerte, una forma de disminuir su estado inerte es mediante tratamiento termoquímico, el cual consiste en sumergir el implante en una solución de NaOH al 6M, para luego hacer un tratamiento térmico a 450°C, esto hace que se forme titanato de sodio, el cual deforma la red cristalina del óxido, aumentando la energía superficial, aumentando la osteointegración. Por otro lado, cuando esta superficie termoquímicamente tratada entra en contacto con los fluidos biológicos, el sodio difundirá a la solución fisiológica creando un desbalance de carga, lo que hace que los iones de hidrógeno sean atraídos a la superficie.

El titanio y sus aleaciones por ser bioinertes, pueden desarrollar tanto fibrointegración (uniones biológicas) como osteointegración (uniones químicas). La modificación superficial de estos materiales puede incrementar sus prestaciones y aumentar sus aplicaciones como biomaterial, así que el uso de diferentes tecnologías láser puede mejorar la bioactividad del

titanio o mejorar su pobre resistencia al desgaste, además, la presión de oxígeno como gas activo generada en el proceso, permiten obtener una superficie rugosa formada por $\text{Ti}+\text{TiO}_2$, cuya osteointegración es mayor que la de la superficie no tratada o incluso la de otros implantes cuya rugosidad ha sido aumentada mecánicamente [78]. El incremento de la rugosidad genera una superficie bioactiva tenaz, que mejora el anclaje, facilita la mojabilidad de los líquidos biológicos y acelera la respuesta celular, favoreciendo la formación de hidroxiapatita y fosfato tricálcico- β , responsables de la proliferación celular.

El siguiente mecanismo fue propuesto por **Dr. Bengt Kasemo** [20], investigador suizo de la Universidad de Gothenburg. Señala que cuando se implanta un biomaterial de titanio en el cuerpo humano (*in vivo*), las primeras biomoléculas que alcanzan la superficie son las moléculas de agua, lo hacen en nanosegundos, adhiriéndose a la superficie para formar una monocapa o una bicapa. El agua interacciona de manera diferente con las superficies de la prótesis de acuerdo a sus propiedades de mojabilidad. En superficies hidrofílicas las moléculas de agua pueden disociarse formando una superficie terminada en grupos OH^- o bien se adhieren fuertemente en forma de H_2O (**Figura 2.7**). Mientras que, en una superficie hidrofóbica, las moléculas de H_2O sin disociarse se adhieren débilmente a la superficie [20].

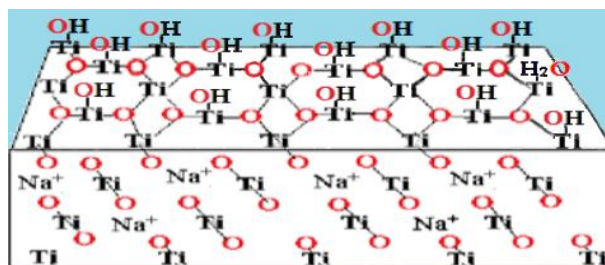


Figura 2.7: Enlaces de iones hidroxilos sobre los iones de titanio en sitios de activación ácidos y básicos.

Los iones hidratados presentes en el fluido biológico, tales como Na^+ y Cl^- se incorporan para formar una doble-capa (**Figura 2.8**), cuya extensión depende de las propiedades electrostáticas entre la solución, la superficie del implante y de los sitios de activación ácidos y básicos. En pocos minutos se forma una monocapa de proteínas de adherencia en la superficie [79] como fibronectina, vitronectina, albúmina, osteopontina, entre otras (**Figura 2.9**)

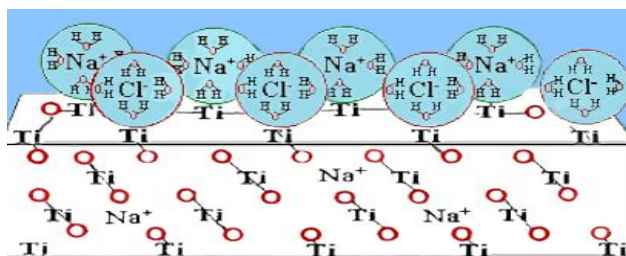


Figura 2.8: Adsorción de iones hidratados sobre el sustrato de óxido de titanio.

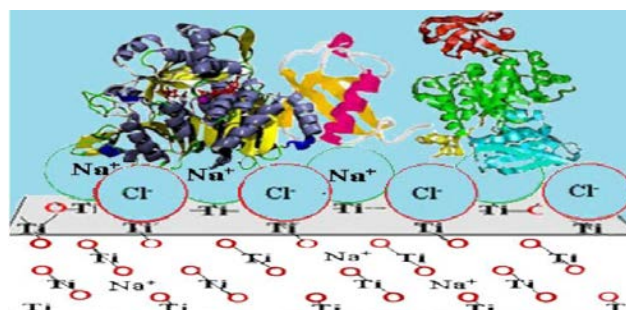


Figura 2.9: Unión de las proteínas de adhesión sobre el implante de titanio.

Las propiedades fisicoquímicas de la superficie del implante determinan la naturaleza de las proteínas adsorbidas [14]. El resultado de los procesos celulares originados por la naturaleza de las proteínas adsorbidas es lo que se conoce como “reacción a cuerpo extraño”, que es una forma especial de inflamación no específica. La etapa posterior de reacción a cuerpo extraño está determinada fundamentalmente por la forma y la topografía de la superficie del biomaterial [14].

Las células osteoblástica dependen de las proteínas de adherencia específicas adsorbidas para su unión y comunicación (**Figura 2.10**). Estas interacciones dependen de las características superficiales del material, de la composición química o la energía superficial, esto determina la naturaleza de la adsorción proteínica y particularmente, la orientación y conformación de las proteínas adsorbidas. Además, las características fisicoquímicas, como las cargas electrónicas superficiales y/o la energía superficial del material, así como su topografía, pueden influenciar indirectamente (a través de la capa proteínica) y/o directamente en el comportamiento celular [79]. La capacidad de adsorción está definida con base en las isothermas de adsorción en disolución, esta es la relación de dependencia, a una temperatura constante, de la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio. Una de las hipótesis más útiles en adsorción, es la del **Dr. Irving**

Langmuir, investigador estadounidense de la General Electric Company, postuló que en la adsorción, donde predominan las fuerzas de tipo químico, se forman capas monomoleculares del adsorbato sobre el sustrato adsorbente y se fundamenta sobre ciertas suposiciones: Que la superficie sea homogénea, que ambos, el soluto y el solvente, ocupen la misma área por molécula adsorbida o por sitio interfacial, que no existan interacciones laterales, es decir que la energía de desorción sea constante y que la adsorción máxima corresponda a una monocapa monomolecular [79].

Después de esta etapa (adsorción de proteínas) es cuando los neutrófilos y los macrófagos (células que intervienen en primera instancia en todos los procesos de inflamación) [79], llegan a la superficie del material. Este proceso constituye la respuesta biológica que, en función de las células “reclutadas” posteriormente, llegará a la aceptación del biomaterial en el tejido, o a su rechazo [79]. El factor que determina la bioactividad de estos materiales *in vivo*, es su degradación en el medio, la cual se produce por dos vías: disolución por contacto con fluidos biológicos (biodegradación) y disolución mediada por células (biorreabsorción) [80].

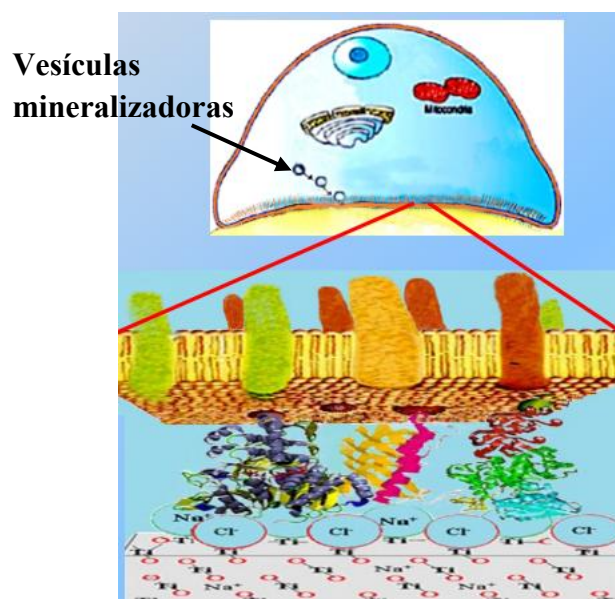


Figura 2.10: Enlace de la superficie de la membrana reticular de la célula osteoblástica a las proteínas de adhesión.

En la tercera etapa del mecanismo de formación ósea sobre un biomaterial *in vivo*, se inicia cuando las células mesenquimatosas pluripotenciales (células madre) se diferencian directamente en el seno del tejido conjuntivo en respuesta a las proteínas de adhesión y los factores solubles de señal [81]. Generando así los osteoblastos, los osteoclastos y los fibroblastos.

Los osteoblastos se generan mediante la estimulación de células ya programadas por parte de sustancias osteopromotoras, proceso que se conoce con el nombre de osteoconducción, el cual requiere de absoluta inmovilización del implante y de oxígeno en el sistema vascular [33]. Los osteoblastos son células polarizadas diferenciadas que sintetizan el colágeno y las sustancias minerales (Hidroxiapatita carbonatada), participan en el proceso de mineralización de la matriz orgánica (Colágeno), mediante las vesículas de matriz (**Figura 2.10**), que acumulan iones calcio y fosfato, y son ricas en fosfatasa alcalina y pirofosfatasa, enzimas que inducen la creación de centros de nucleación para el depósito de las sales minerales basada en la hidroxiapatita [24]. Una vez que la matriz ósea madura, se organizará de modo tal que sus canales de Havers tendrán la capacidad de responder a las cargas funcionales con remodelado propio [24]. Todo este proceso ocurre en la matriz ósea, compuesta por colágeno fibrilar (tipos I, II, III, V y VI), no fibrilar (tipo IV) y colágenos de triple hélice interrumpida, además de glicoproteínas que modulan la adherencia celular y median en la calcificación de la matriz orgánica para regular la entrada de las células que expresan factores solubles como las proteínas morfogenéticas (BMPs), protegiendo y facilitando su liberación según los requerimientos, proporcionando dureza y resistencia a las fuerzas compresivas que recibe el hueso [24].

La Hapc depende del pH del fluido fisiológico, de modo que, en un ambiente ácido, la corrosión aumenta (como en el caso de una inflamación) [67]. El carbonato vuelve al tejido óseo más "dinámico", es decir, estequiométricamente inestable, y de este modo más fácilmente reabsorbible por parte de los osteoclastos [67].

La última etapa de remodelación ósea es la transformación de hueso esponjoso a hueso compacto, esto debido al aumento de espesor de las trabéculas con la progresiva invasión de los espacios medulares por parte del tejido mineralizado que causa una reducción dimensional de las cavidades preexistentes, este proceso se ejecuta de una manera más lenta, tiene una disposición más ordenada y los ases de colágeno se encuentran paralelos entre sí [24].

Biovidrios

Lamentablemente persiste el encapsulamiento por fibras de colágeno (Fibrosis), esto hace que el implante con el tiempo se afloje, por lo que se ha implementado recubrir el titanio con materiales cerámicos bioactivos

Entre los materiales cerámicos bioactivos utilizados como recubrimientos del titanio están: la hidroxiapatita y los biovidrios o vidrios bioactivos. Un material bioactivo es aquel que provoca

una respuesta biológica en la interfaz del material lo cual resulta en la formación de un enlace entre el tejido y el material [84].

Los biovidrios se puede considerar como un sólido no cristalino, es decir, un sólido donde los átomos, iones o moléculas, no están dispuestos con un orden geométrico y una periodicidad espacial, se disponen de una forma irregular resultando una estructura distorsionada. Se trata de las mismas unidades estructurales que presentan cierto orden de corto alcance, pero sin llegar a la organización de largo alcance característica de los cristales (**Figura 2.11**).

Los biovidrios contienen un elemento con estado de oxidación elevado, capaz de formar una red tridimensional infinita, que recibe el nombre de formadores de red (Si_2O , Al_2O_3 , P_2O_5 , B_2O_3), siendo el silicio el más común. La estructura de los biovidrios de silicato está formada por tetraedros de $(\text{SiO})^{4-}$ unidos por los vértices. Mientras que la sílice cristalina muestra una disposición uniforme de estos tetraedros (**Figura 2-11a**), la sílice amorfa no muestra la misma disposición, presentando una formación más desordenada. (**Figura 2-11b**).

Una característica común tanto a las estructuras cristalinas como a las amorfas es que cada oxígeno une dos tetraedros, aunque formando una disposición más abierta en la sílice amorfa. Esta estructura facilita la inclusión de cationes conocidos como modificadores de red (Na_2O , K_2O , CaO , MgO , TiO_2), permitiendo obtener un amplio rango de composiciones de biovidrios, como SiO_2 (46-63%), Na_2O (7-24%), K_2O (2-8%), CaO (9-20%), MgO (0,1-2%), Al_2O_3 (0,1-2%), P_2O_5 (4-8%) [19].

Los biovidrios reaccionan con el fluido biológico formando una especie de gel hidratado en la superficie, el cual es rico en iones de Ca y P, esta capa cristalizada conlleva a la formación de hidroxiapatita carbonatada precipitada (Hacp) y por lo tanto a la unión con el hueso; la capa es similar tanto química como estructuralmente a la fase mineral del hueso, es por esto que se da la unión interfacial hueso–implante, y se promueve la osteointegración [4, 85].

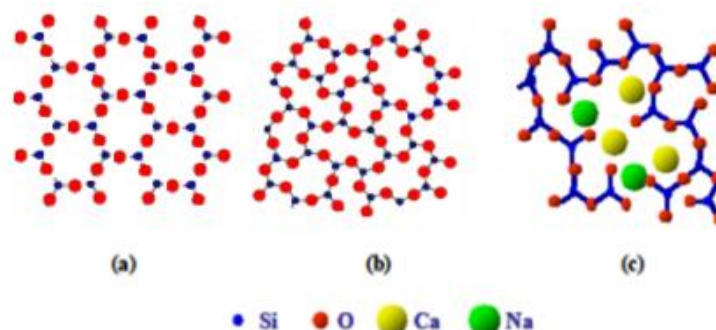


Figura 2.11: Representación bidimensional de a) Red cristalina de Si_2O , b) Red de Si_2O vítrea, amorfa, y c) Red de Sílice con modificadores de red [Modificado 19,86].

El biovidrio del sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ (45S5) contiene 2,6% de P_2O_5 , que reacciona con el hueso, formando una interfaz de hidroxiapatita y gel de sílice después de su exposición a los fluidos del organismo. Las formas cerámicas de fosfato tricálcico- β , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ son reabsorbibles, mientras que las formas de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) su reabsorción es muy lenta. Como materiales de implante, tanto si es denso o poroso, se produce enlaces interfacial entre el hueso (apatito biológico) y el fosfato tricálcico o la hidroxiapatita [28].

El desempeño de los implantes mejora si se utiliza materiales porosos fabricados a partir de óxidos metálicos, polímeros y cerámicos, los cuales proveen una fijación interfacial por crecimiento del tejido en los poros superficiales o a lo largo del implante, este enlace es llamado fijación biológica [19]. Los implantes con estructuras porosas poseen gran área superficial, dando una fijación más firme que en implantes no porosos. Los biomateriales porosos proveen un enlace interfacial más fuerte por fijación biológica con el tejido, sin embargo, su biocompatibilidad o tolerancia al tejido puede no ser suficiente para aplicaciones en personas con tejido dañado, enfermo, o de la tercera edad.

La biocompatibilidad la controla la razón Ca/P y la porosidad condiciona la penetración y colonización de las células óseas, y la reabsorción de los constituyentes químicos. La ventaja potencial de este tipo de material es la de combinar la alta resistencia de los materiales biocerámicos inertes con la reactividad química superficial que favorece el enlace al tejido, obteniendo una mayor flexibilidad en el diseño y en la fabricación [28].

Los biovidrios tienen varias aplicaciones en la reparación y reconstrucción de tejidos enfermos y dañados, especialmente tejidos duros (hueso cortical), estos presentan diferencia con los cerámicos bioactivos y vitrocerámicas, debido a que es posible controlar un intervalo de propiedades químicas, las composiciones de vidrios más reactivos desarrollan enlaces Interfaciales estables con el tejido blando [19].

En experimentos en materiales bioactivos como hidroxiapatita y biovidrios porosos in vivo, a nivel de los macroporos, el biomaterial se disuelve por biodegradación, acompañada por una actividad celular de biorreabsorción, al mismo tiempo, las apatitas neoformadas por precipitación, son responsables de una modificación en la actividad celular ósea, dando como resultado una reducción en la formación y actividad de los osteoclastos, y la proliferación de osteoblastos en la superficie de los macroporos, dando origen a la colonización ósea del implante, sin la interposición de tejido fibroso, formando inicialmente sobre la superficie del implante una

matriz no mineralizada, seguido de una etapa secundaria de mineralización y finalmente la formación de hueso lamelar [67].

Los biovidrios pueden ser los materiales más apropiados para ser implantados en el cuerpo, especialmente por el tipo de porosidad que pueden formar, que normalmente se considera un requisito previo para el crecimiento óseo y de mantenimiento de esta estructura. El biovidrio debe tener un tamaño de poro máximo de 500 μm y un tamaño de interconexión en la región de 200 μm , ya que pueden permitir la formación de apatita en la superficie y que pueden ser degradados. Las diferentes reacciones superficiales que el material del implante crea dan la medida de la bioactividad. La adhesión del biovidrio en un tejido sufre diversas reacciones superficiales resultantes en la formación de la capa de apatita. La evidencia sugiere que la formación de matriz extracelular y mineralización pueden ser inducidas por la porosidad de los vidrios bioactivos bajo ciertas circunstancias [87].

Las células óseas se unen más fácilmente a materiales como el vidrio, de elevada tensión superficial y con superficies amorfas [28]. La topografía superficial promueve el crecimiento interno del tejido vivo, es por eso que el control de la microestructura sea muy importante en un biomaterial y se debe conseguir poros de suficiente tamaño que permita el crecimiento del tejido óseo, así como mantener el aporte sanguíneo y nutritivo suficiente [28].

Con respecto a la rugosidad de la superficie, una rugosidad de 4 a 6 micras en los implantes produce mucho más crecimiento óseo, que en los implantes de superficies pulidas [88].

El biomaterial debe exhibir dos características para inducir la formación de hueso: (a) una superficie microporosa y (b) una estructura macroporosa [72]. La solubilidad y las propiedades mecánicas de los cerámicos de fosfatos de calcio dependen de la relación Ca/P y de su microestructura, en especial la porosidad. Una porosidad alta, aumenta la solubilidad del material y con ello su actividad biológica, pero si es muy alta, deteriora las propiedades mecánicas. Las variaciones en la microporosidad tienen mayor influencia en la resistencia a la tracción que a la compresión. Tanto la resistencia a la tracción, como a la compresión y a la fatiga, dependen del volumen total de porosidad del material.

Los biovidrios son frágiles, por lo que no pueden emplearse en áreas sometidas a fuerzas de torsión, flexión y cizalladura muy altas, por lo que estos inconvenientes deben ser neutralizados mediante la neoformación ósea (osteosíntesis), hasta que se incremente su resistencia mecánica a niveles similares a la del hueso contiguo.

La formación de hueso a través de los osteoblastos, así como generación de fibras del hueso (colágeno) y el material que lo constituye (hidroxiapatita) no se producirá a menos que se den una serie de circunstancias en la interfaz: un cambio en la razón Na/K, un crecimiento importante de calcio, fósforo, un cambio cíclico de pH, una variación de la presión del oxígeno, así como el desarrollo de un potencial eléctrico negativo [28].

Los biovidrios en contacto con el tejido óseo presentan una transformación fisicoquímica de hidroxilación que finalizan con la formación de un lecho de gel de sílice sobre el cual se produce el recubrimiento de cristales de hidroxiapatita y de tejido conjuntivo que sirven de guía para la neoformación de tejido osteoide. El biovidrio se reabsorbe completamente y no interfiere en el proceso de remodelación ósea. La reabsorción de la hidroxiapatita precipitada es mucho más lenta, perdurando años como se ha demostrado en estudios en cadáver [89].

Una estrategia utilizada para disminuir la liberación de iones es la modificación superficial de los implantes metálicos por medio de recubrimientos inorgánicos, cerámicos o vítreos. Estos recubrimientos sirven para dos propósitos: mejorar la osteointegración de los implantes y proteger el metal contra la corrosión de los fluidos del cuerpo, así como a los tejidos de los productos de corrosión de las aleaciones [19].

Una característica común de los vidrios bioactivos es la formación de una capa de hidroxiapatita precipitada (Hap) e hidroxiapatita carbonatada precipitada (Hacp) sobre la superficie en contacto con los fluidos corporales, la cual proporciona una unión en la interfaz con los tejidos circundantes; se asume entonces que la bioactividad *in vivo* de los vidrios bioactivos está correlacionada con su habilidad para formar una capa reactiva *in vitro* [4].

El comportamiento bioactivo de un biovidrio depende de la composición, pero también está determinada por la reactividad química de su superficie. Cuánto más alta es la solubilidad de varios de los óxidos del biovidrio en la solución, más fácil es la precipitación de la capa responsable de la bioactividad. La solubilidad de la estructura vítrea es conocida por ser alta, por lo tanto, es más fácil liberar cualquier catión de una estructura vítrea que de un arreglo cristalino. Así, la contribución de cierto elemento a la reactividad superficial de un material no puede ser evaluada sin conocer el arreglo estructural en el cual participa. La fase vítrea en los biovidrios controla la velocidad de formación de la hidroxiapatita precipitada (Hap) puesto que la fase cristalina tiene una velocidad de disolución muy baja. Así mismo, la rugosidad superficial es muy importante en las propiedades bioactivas de los biovidrios [19].

Los mecanismos involucrados en la respuesta de los tejidos a los biomateriales presentan una elevada complejidad debido a la gran variedad de factores relacionados con la naturaleza del material, especialmente la topografía superficial y la estructura vítrea de la matriz, y con el medio fisiológico circundante [90].

Las propiedades bioactivas de un material son determinadas por la velocidad de la formación de la capa de Hapc en su superficie. El tiempo requerido para la formación de esta capa depende de muchos factores además de la composición y estructura del vidrio, entre ellos están la geometría del biovidrio, composición de la solución y relación entre el área de la superficie y el volumen de la solución [91].

Los biovidrios pueden tener un amplio intervalo de composiciones en los sistemas sílice–alcalis. El intervalo de composiciones de biovidrios puede tener hasta un 50% molar de óxidos alcalinos. Con adiciones de óxidos alcalinos, se puede obtener biovidrios de composición similar a la eutéctica lo cual usualmente reduce la temperatura de *líquidus*, por lo tanto, incrementa la estabilidad de los vidrios. Sin embargo, aún en sistemas ternarios perfectamente puros (Na_2O - CaO - SiO_2), los iones alcalinos pueden no ser distribuidos uniformemente a través de la estructura. A pesar de que algunos vidrios presentan apariencias homogéneas, los iones alcalinos tienden a formar microsegregaciones. Una separación en una fase rica en álcali y rica en SiO_2 facilitaría la lixiviación de la fase rica en álcali en agua o aire. Este tipo de solubilidad es un requisito para las reacciones bioactivas, pero pueden comprometer la confiabilidad mecánica del material a largo plazo.

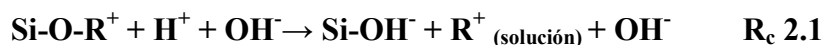
La presencia de cationes modificadores y/o de grupos OH^- y la presencia de poros en la matriz vítrea juegan un importante papel en las propiedades fisicoquímicas del biovidrio, esto permite aumentar la solubilidad del vidrio en medio fisiológico, el cual determina su carácter bioactivo [90].

Una posible explicación del buen comportamiento de los biovidrios, es el desarrollo de la capa superficial de fosfato, la cual facilita la incorporación de estructuras orgánicas, haciendo que las células óseas colonicen el hueso. La mineralización o cristalización del fosfato cálcico en la capa gelatinosa, coadyuvan en la formación simultánea de hidroxiapatita en el hueso. Ambos frentes de mineralización se entrecruzan con la formación de una unión interfacial fuerte [28]

El mecanismo de recubrimiento de la capa de hidroxiapatita carbonatada sobre la superficie de los vidrios bioactivos fue propuesta por primera vez en 1971 por el **Dr. Larry Hench**, investigador estadounidense de la Universidad de California [87], los resumen en:

a.- Lixiviación y formación de silanoles.

Lixiviación de la capa superficial del vidrio base sílice, rápido de iones R^+ ($R^+ = Na^+, K^+, Ca^{2+} \dots$) del vidrio con los iones H^+ (Protones) o H_3O^+ (Hidronio) de la solución, según la ecuación siguiente:



Inicialmente, los iones de sodio o potasio se filtran desde la superficie del vidrio y son reemplazados por iones de hidrógeno a través de una reacción de intercambio iónico (**Figura 2.12.- a**). El calcio se encuentra en estado sólido, pero es igualmente extraído [28].

Esta disminución alcalina conduce a la formación de una capa rica en sílice (silanol) (**Figura 2.12.- b**).

Migración del Si soluble en la solución, debido a la ruptura de los enlaces Si-O-Si y formación de grupos Si-OH y $Si(OH)_4$ en la interfaz vidrio sílice/solución.

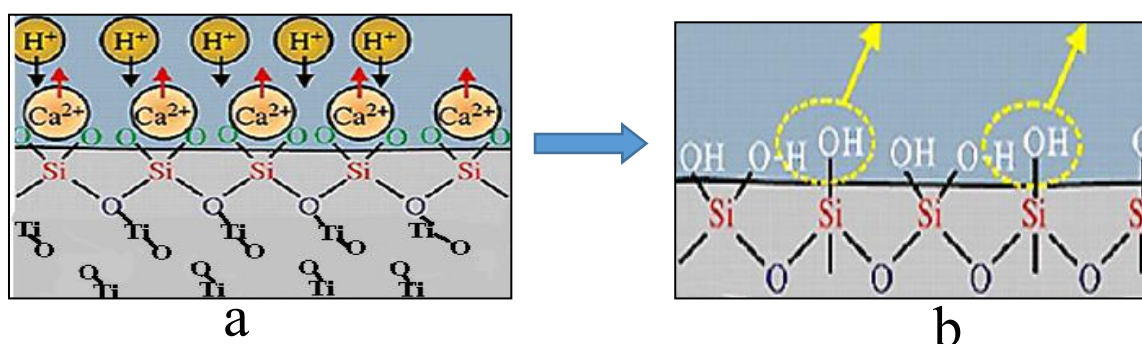
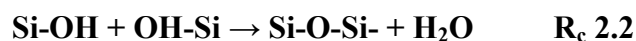


Figura 2.12.- a.- Intercambio iónico $Ca^{2+} - H^+$, b.- formación de silanol.

b.- Policondensación de silanoles para formar un gel de sílice hidratada

Condensación y repólimerización de los grupos Si, con la formación de una capa rica en SiO_2 en la forma de un gel sobre la superficie pobre en cationes alcalinos y alcalinotérreos (**Figura 2.12.- b**), según la ecuación siguiente [19]:



c.- Formación de una capa de fosfato de calcio amorfo

Migración de los grupos Ca^{2+} y PO_4^{3-} a la superficie a través de la capa rica de gel de SiO_2 (**Figura 2.13**).

Formación de una capa rica en $CaO-P_2O_5$ en la superficie del vidrio a través de la incorporación de calcio y el fósforo de la solución y posterior cristalización de la película amorfa de $CaO-P_2O_5$ en la superficie del vidrio con la incorporación de aniones OH^- , CO_3^{2-} o F^- u otro, de la disolución para formar una capa de hidroxicarbonato de fluorapatita. Este material

(hidroxicarbonato de fluorapatita), también llamada capa apatítica, es semejante al encontrado en la fracción mineral del hueso, la cual representa un 65% de su composición y está constituida por agua, hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, Si y los iones CO_3^{2-} , F^- , Na^+ , Cl^- o Mg^{2+} . Además, el hidroxicarbonato de fluorapatita es nanocristalino y no estequiométrico [92].

Cese del ataque y formación de una capa rica en sílice de 2 a 3 micras, por debajo de la capa rica en Ca y P.

Formación de una capa rica en CaO - P_2O_5 sobre la capa de gel vítrea.

Crecimiento del gel vítreo por intercambio de iones alcalinos.

Crecimiento de la capa amorfa rica en CaO - P_2O_5 por incorporación de los fosfatos de calcio solubles de la solución.

Crecimiento de una película superficial de fosfato cálcico procedente de los iones Ca y P presentes en disolución.

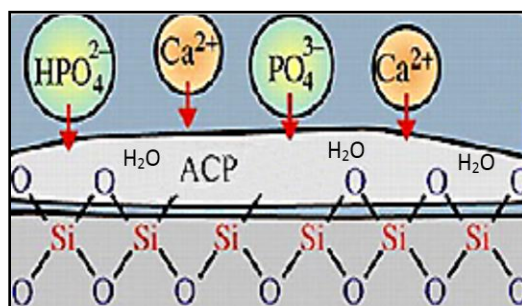


Figura 2.13.- Formación de fosfato de calcio amorfo.

d.- Cristalización de la película de Hapc.

Cristalización de la capa amorfa de CaO - P_2O_5 , por incorporación de los aniones OH^- , CO_3^{2-} o F^- de la solución conduciendo a la formación de una capa mezcla de hidroxiapatita, apatita carbonatada y de fluorapatita (**Figura 2.14**).

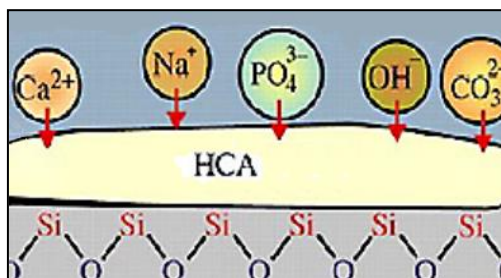


Figura 2.14.- Formación de hidroxiapatita carbonatada.

e.- Biocompatibilidad de cerámicas bioactivas.

Aglomeración y formación de un enlace químico entre los cristales de hidroxiapatita, las fibras de colágeno y otras proteínas producidas por los osteoblastos y los fibroblastos.

La reabsorción o biodegradación de las cerámicas de fosfatos cálcicos puede ser originada por disolución fisicoquímica, que depende del tipo de material y del pH del medio, y por desintegración física en forma de pequeñas partículas a causa de un ataque químico. Los factores que aumentan la tasa de biodegradación de estos materiales son: aumento del área superficial, disminución de la cristalinidad, homogeneidad de los cristales, disminución del tamaño del grano y las sustituciones iónicas con CO_3^{2-} , Mg^{2+} o Sr^{2+} . Los factores que disminuyen la biodegradación son: existencia de flúor en la hidroxiapatita, presencia de Mg^{2+} en el fosfato tricálcico y la disminución de la relación Hap/ β -TCP en los compuestos bifásicos. Todo lo anterior hace necesario tener un buen control de la microestructura, el estado de las fases y la composición química de las cerámicas de fosfatos de calcio para obtener la tasa de reabsorción requerida. A pesar de la capacidad de estos materiales de desintegrarse progresivamente, sus características mecánicas se ven mejoradas luego de su implantación, debido a: (1) la precipitación de apatitas biológicas dentro de los microporos, (2) el desarrollo de tejido óseo neoformadas dentro de los macroporos, así el aumento de las funciones de células óseas es dependiente de las características morfológicas de la superficie de los materiales y su interacción química [93]. Los tejidos del hueso crecen dentro de los poros de un implante cuando estos tienen un diámetro superior a 100 micras, asegurando una firme adherencia entre el hueso y el implante [28].

2.3.- Desarrollo de biomateriales porosos.

El proceso pulvimetalúrgico con la variante del espaciador (**Figura 2.15**), es el más indicado para el desarrollo de piezas porosas. Este comienza con el acopio de polvos del metal, mezclándolo luego con los polvos de un material espaciador apropiado para generar los poros. Esta mezcla es compactada en una matriz que posee la forma de la pieza deseada, obteniendo la pieza en verde, esta es sinterizada a temperaturas adecuadas para eliminar el espaciador y darle cohesión a la pieza. En la creación de piezas totalmente porosas, el método de espaciadores se presenta como una alternativa altamente viable. Entre los agentes generadores de poros más utilizados están: Carbamida (urea), carbonato de amonio, magnesio, polímeros, canfeno, carbonato de amonio, hidrógeno, cloruro de sodio [13], carbón, carbón activado (CA) y carbón

superactivado (CSA). Estas partículas tienen forma, tamaño y superficie, totalmente diferentes, por lo que su selección es importante para obtener resultados óptimos, en cuanto a tamaño y forma de poros deseados.

En el proceso de compactación uniaxial, las irregularidades superficiales de las partículas provocan que la fluidez y densidad de empaquetamiento resulten reducidas, aun así, se produce mayor adherencia, permitiendo la manipulación de las piezas en verde, para su posterior sinterización.

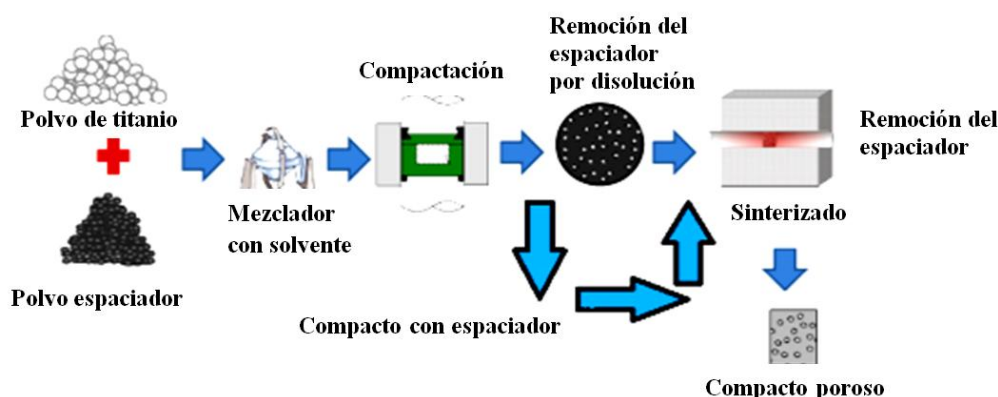


Figura 2.15: Proceso general pulvimetalúrgico. Modificado [13].

En la etapa de sinterización el espaciador es eliminado por descomposición química, evaporación, disolución o fusión. Algunos ejemplos de elementos espaciadores que se descomponen al elevar la temperatura son los polvos de magnesio (a 1000°C), polvos de urea (200°C) o los de bicarbonato de amonio (100°C). En el caso del NaCl, basta con disolverla en agua, lo que no es necesario pasarlo por el horno para su retiro [3]. Se crean dos tipos de porosidad, en función del tamaño de poro, una creada por el espaciador y otra inherente al proceso pulvimetalúrgico, creándose pequeños poros en el material conocidos como porosidad Kirkendall [3], estas porosidades crean una baja densificación de la pieza.

El principal parámetro a controlar en el proceso de sinterización del titanio y sus aleaciones, es la velocidad de calentamiento, la cual debe ser lenta, entre 10-15°C por minuto [23]. Al llegar a los 882°C, para titanio comercialmente puro [13], se debe mantener durante un tiempo predeterminado, en esta meseta de permanencia ocurre la homogeneización estructural, ya que a ésta temperatura es cuando se produce la transformación de fase del titanio alfa (hexagonal compacto) a beta (cúbico centrado en el cuerpo). Tras esto se continúa con el calentamiento hasta alcanzar la temperatura máxima a la que se producirá la sinterización, la cual está entre 50 y 80%

de la temperatura de fusión del titanio [3]. Cabe destacar que el titanio grado 2 no presenta cambios alotrópicos, permanece como titanio alfa (hexagonal compacto) hasta 1830°C, aproximadamente, que es donde comienza a fundirse, según el diagrama de equilibrio titanio-oxígeno del **anexo A**. Finalmente se deja enfriar en el horno hasta temperatura ambiente, todo ello en una atmósfera de vacío de al menos 10^{-4} bares [23], o atmósfera reductora.

Con esta técnica se pueden obtener microporos con tamaños que van entre 1-10 nm de diámetro, y macroporos con diámetros entre 100-600 μm [66]. Usando compuestos químicos que actúan como espaciadores o generadores de poros se pueden obtener tamaño, forma y distribución de poros controlados. La forma y tamaño de las partículas de la mezcla, deben ser la principal característica a considerar, pues estas determinan la velocidad de flujo, la compactación, la densidad aparente, la compresibilidad y la sinterabilidad.

El uso del carbón superactivado (CSA) como espaciador es muy importante, este es un material que se obtiene, generalmente, aglomerando las partículas de carbón activado altamente porosas con arcilla caolinítica o bentonítica (**Figura 2.16a**).

La porosidad en el carbón activado se clasifica de acuerdo al tamaño de poros formados (**Figura 2.16b**), los macroporos que poseen un tamaño de poro mayor a los 50 nm, mesoporos entre 50 a 2 nm y finalmente los microporos con un tamaño menor a los 2 nm. [94]. Usualmente el área específica de un carbón superactivado puede variar entre 500 y 1.500 m^2/g [95].

En la **figura 2.17**, se muestra la representación estructural de las arcillas, en ella se muestra una capa de anillos hexagonales de tetraedros cuya celdilla unitaria es el $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$. La unión y distribución interna de varios tetraedros origina una estructura laminar, constituida principalmente por capas de Si (Silicio) en coordinación tetraédrica (T) y por capas de Al y/o Mg en coordinación octaédrica (O) [92].

Bajo ciertas circunstancias el átomo de silicio (Si) del tetraedro puede ser reemplazado por metales de menor carga electrónica, como el aluminio o titanio. Esta deficiencia de carga positiva, o exceso de carga negativa en el tetraedro, permite atraer a otros cationes para compensarse, este mecanismo proporciona a los silicatos propiedades superficiales únicas de acidez y de intercambio iónico, dichas propiedades tan importantes en los procesos catalíticos [96].

El apilamiento de capas tetraédricas y octaédricas forman láminas, donde la primera capa está asociada a entidades tetraédricas de silicatos en una disposición de hexágonos, unidos a una capa

octaédrica en la cual, un catión de aluminio (Al^{3+}) o magnesio (Mg^{2+}) está rodeado por 6 grupos hidroxilos o átomos de oxígeno [92].

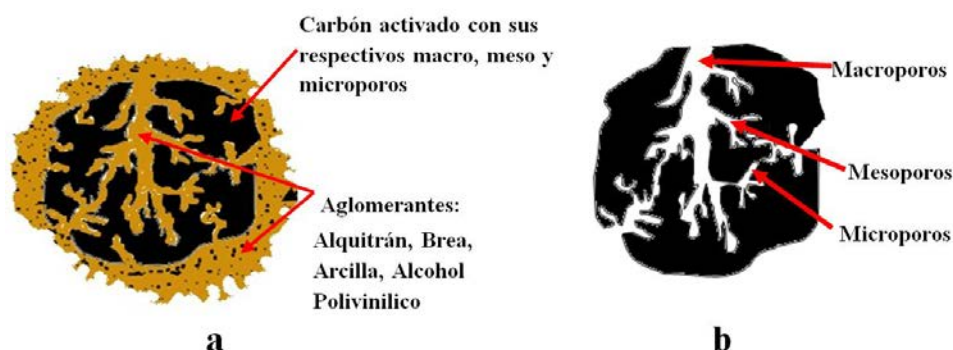


Figura 2.16: (a) Esquema de grano de carbón activado con aglomerantes (carbón superactivado), (b) Diferentes tamaños de poros en el carbón activado.

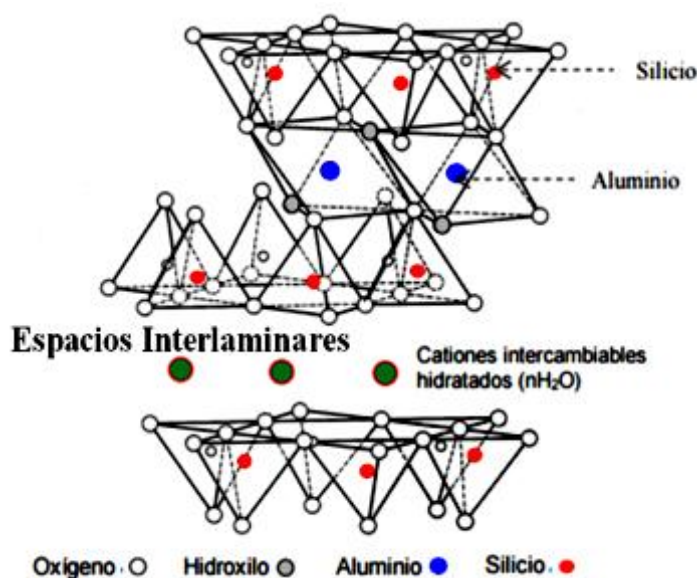


Figura 2.17: Estructura de las arcillas tipo 2:1. Modificada [92].

Si la estructura está conformada por una secuencia de capa tetraédrica, capa octaédrica y otra tetraédrica, formará una estructura T:O:T, también conocida como mineral de arcilla tipo 2:1 (familia de las esmectita) como la arcilla caolinítica [92].

Los minerales tipo 2:1 se caracterizan por su sensibilidad a sufrir sustituciones isomórficas en las capas T y O (por ejemplo, el Al^{3+} puede ser remplazado por Mg^{2+} o Fe^{2+} en la capa octaédrica; Si^{4+} es remplazado por Al^{3+} , Ti^{4+} en la capa tetraédrica) generando cargas parciales negativas. El balance de carga se mantiene por la presencia en el espacio interlaminar de cationes

o cationes hidratados como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} [97]. Cuando el porcentaje de alúmina disminuye por debajo de 15%, la tendencia es a formar estructuras tipo T:O (1:1), (familia monmorillonita) como las arcillas bentoníticas [98].

La presencia de Al_2O_3 en vidrios de silicotitanato da lugar a una competencia entre los iones Ti^{4+} y los Al^{3+} por los oxígenos, de modo que la presencia de Al_2O_3 cambia la función estructural del titanio, probablemente la adición de Al_2O_3 obliga a los iones Ti^{4+} a situarse como modificadores de red con mayores números de coordinación, así, cuando el porcentaje de TiO_2 es superior al 5 % en peso, éste actúa como modificador de red [99]. El dióxido de titanio se usa comúnmente como agente nucleante en los sistemas Fe_2O_3 - TiO_2 - Al_2O_3 [100].

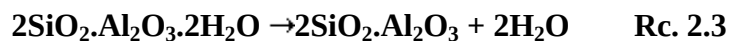
A 1308°C las fases que aparecen como compatibles en estado sólido son el titanato de aluminio y hierro y la hematita, si se tiene en cuenta la existencia de sílice, y despreciando los alcalinos y alcalinotérreos en el sistema Fe_2O_3 - TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 [101].

2.4.- Proceso de combustión del carbón superactivado.

El carbón superactivado (CSA), posee: una estructura porosa que facilita la movilización del oxígeno y un alto contenido de carbono y de otros elementos, esto contribuye, en el proceso de combustión debido a la alta energía térmica generada, produciendo reacciones muy complejas de descomposición y transformaciones fisicoquímicas muy interesante. Es muy importante el tamaño de las partículas en la combustión del carbón superactivado, con granulometrías muy reducidas mayor es su reacción, y mayor es la superficie de contacto con el oxígeno.

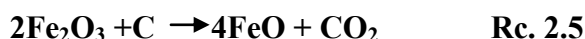
En la combustión del carbono y la descomposición o transformaciones de los compuestos inorgánicos dejan cenizas como residuos, estos sólidos pueden ser de color blanco, gris o rojizo, dependiendo de la cantidad de Fe_2O_3 (hematita) [102].

Las cenizas sufren múltiples reacciones químicas, como la deshidratación del caolín ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), y la disociación parcial de los carbonatos (CaCO_3), que teóricamente se pueden representar por las ecuaciones [110]:



Las cenizas del carbón superactivado están constituidas por los residuos resultantes de la descomposición de silicatos, carbonatos y otros minerales debido a la energía térmica generada en la combustión, su composición química suele expresarse en óxidos, los cuales se emplean

como guía para identificar los tipos de minerales presentes originalmente en el carbón superactivado, tales como: SiO_2 : 30 – 55%; Al_2O_3 : 15–35%; Fe_2O_3 : 2 – 20%; CaO : 2–15%; MgO : 1–4%; $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$: 1 – 4%; TiO_2 : 0,5 – 2%, en menor porcentaje aparece fósforo, manganeso, bario, y trazas de numerosos metales como plomo, zinc, cobalto, germanio y zirconio [102], además de estos óxidos, quedan en las cenizas, partículas de carbón superactivado sin reaccionar. Cabe destacar que las cenizas a altas temperaturas se funden y forman vidrios, en algunos casos se forman esferas huecas de paredes delgadas (cenosferas) como consecuencia de la expansión de los silicatos fundidos al desprenderse CO_2 por la reacción siguiente [103]:



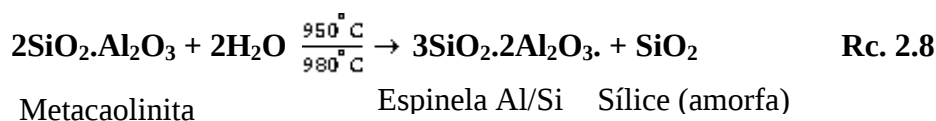
Cuando se calcina el carbón superactivado, desarrolla un incremento localizado de la temperatura de las partículas del CSA., producto de la energía térmica de combustión del carbono, favoreciendo la disolución de los compuestos silicoaluminosos ($\text{Si}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$), propio de las arcillas caoliníticas y bentoníticas. El calor produce transformaciones fisicoquímicas que modifican la estructura química y cristalina de las arcillas de forma irreversible y genera una movilidad atómica. La evolución del CO_2 tiende a crear una estructura porosa en los vidrios formados por la fusión de las arcillas [104]. La porosidad total aumenta gradualmente debido a la evolución de la mayor cantidad de CO_2 , aún a los 1150°C , este se transporta a través del vidrio fundido [104].

En la combustión del carbón superactivado, el aglomerado arcilloso irá sufriendo una serie de cambios de acuerdo a la temperatura que vaya alcanzando, apareciendo un cambio fundamental en la estructura interna.

A 100°C , corresponde a la temperatura de pérdida de agua adsorbida en la muestra.

170°C y 240°C , la cristobalita α , forma cristalina del SiO_2 , se transforma reversiblemente a la variedad β , con una variación de volumen comprendida entre el 3 y el 7%.

370°C , los carbonatos ferrosos se descomponen a óxido férrico y a alta temperatura se forma magnetita (Fe_3O_4) de color negro. El cuarzo se transforma en presencia de un catalizador, entre 367 y 1470°C , primero en cristobalita y después en tridimita, siendo el paso de cristobalita a tridimita muy lento, ya que no puede realizarse sin el paso por el estado amorfo. Estas transformaciones son muy difíciles a partir de los cristales puros y exigen la presencia de agentes mineralizadores que actúen como catalizadores permitiendo un paso intermedio, generalmente amorfo, que hace posible el reagrupamiento de los átomos. La cristobalita tiene una transformación, α a β que se realiza con un aumento de volumen del 3%. La variación tiene lugar



La mullita es un constituyente de los productos arcillosos muy importante (**Figura 2-18**), se caracteriza por sus largos cristales aciculares, que enlaza la estructura entre sí dándole cohesión y resistencia mecánica gracias a su forma de cristalización y buena estabilidad térmica [108]. La mullita se obtiene cuando el SiO_2 y Al_2O_3 reaccionan entre sí al aumentar la temperatura, dando lugar a un compuesto único estable de fórmula $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, que funde incongruentemente a 1810°C [109]. La mullita presenta alta refractariedad, baja expansión térmica, baja conductividad térmica y es formada generalmente de la metacaolinita. Las variables que pueden afectar la formación de mullita están: el contenido de caolinita, el comportamiento durante el calentamiento, presencia de pirofilita $(\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2)$ y posible presencia de óxidos alcalinos y alcalinotérreos [105].

La mullita se encuentra en todos los productos silicoaluminosos cocidos por encima de 1000°C y en los cuales existen cantidades suficientes de sílice y de alúmina para su formación [109].

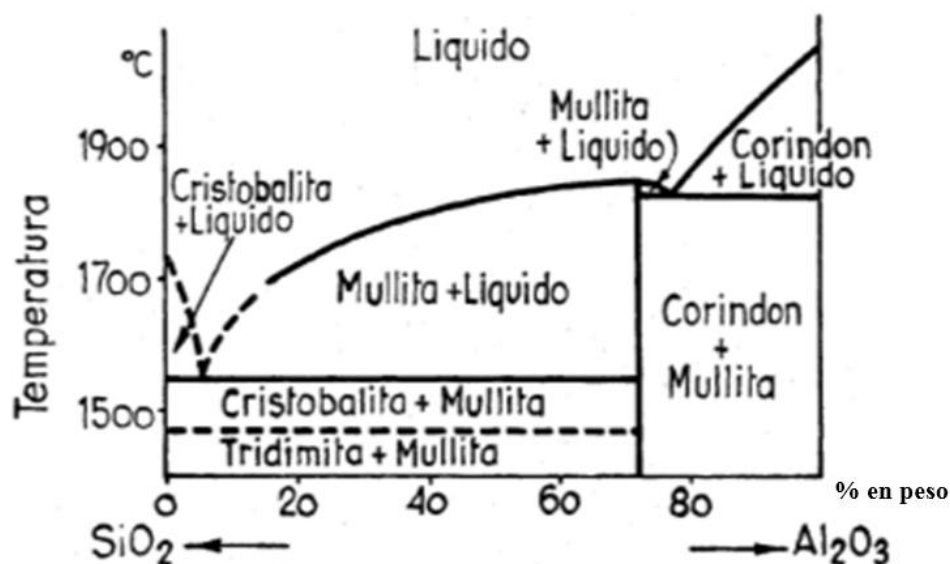
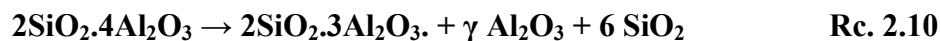


Figura 2.18: Sistema Al_2O_3 - SiO_2 [101].

A 900°C comienza la cristalización primaria de la mullita, en virtud de reacciones en estado sólido; en general, tienen lugar reacciones de recombinación, fusión parcial y recristalización. Si la temperatura es suficientemente alta y prolongada, se produce algo de vidrio (sílice amorfa), mullita primaria y alúmina γ [105], según las reacciones siguientes:



La estructura característica de la mullita hace posible la introducción de iones trivalentes y tetravalentes, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{4+} , Ge^{4+} , Zr^{4+} ; especialmente de metales de transición. Su introducción en la estructura puede afectar las propiedades térmicas de la mullita, y las relacionadas con las propiedades ópticas de la mullita dopada, en el campo de los materiales luminiscentes y pigmentantes, especialmente el efecto del Cr^{3+} [110].

900 a 1000°C: El dióxido de sílice amorfo y alúmina se unen nuevamente para formar silicato aluminico anhidro. Se forma primero espinela de sílice ($3\text{SiO}_2.2\text{Al}_2\text{O}_3$) y posteriormente mullita ($2\text{SiO}_2.3\text{Al}_2\text{O}_3$) quedando sílice liberado en forma de vidrio y pasando al estado pétreo de forma totalmente irreversible. La descomposición de la metacaolinita, a una temperatura entre 980 y 1000°C, produce un material amorfo a partir del cual cristaliza la mullita [111]. La transformación de la caolinita a metacaolinita es coherente con estudios, reportados por Milton (1956); Flank (1970); Murat et al. (1990) citados por **Torres J. (2011)**.

En este intervalo de temperatura, la cristobalita, producto de la descomposición del metacaolín, se sinteriza con el óxido de magnesio y con la alúmina para formar el silicato y la espinela de magnesio. El óxido de magnesio es altamente reactivo, generando la corderita e impidiendo la formación de mullita; a más alta temperatura, a partir de los 920°C y bajo la acción de mineralizadores, el cuarzo- β da cristobalita α , con un aumento de volumen del 14.3 % [110].

>1000°C: El cuarzo está presente en todas las temperaturas de cocción, aunque la intensidad de los picos en estudios por difracción de rayos x (DRX), decrece por encima de los 1100°C, indicando una disolución parcial con la formación de la fase líquida [105]. Con alto contenido de SiO_2 se observa la presencia de cristobalita desde los 1050°C, a esta temperatura la fase amorfa disminuye como consecuencia de la recristalización de la sílice amorfa para formar la cristobalita, la cual tiene un aumento muy brusco y también hace que la mullita se forme a esa temperatura [105]. A esta temperatura los silicatos cristalizan en agujas.

La presencia de plagioclasa cálcica (anortita) es favorecida por la alta concentración de calcita (CaCO_3) en la arcilla. Esta fase puede inhibir la formación de mullita lo que se puede explicar porque la formación de anortita disminuye la cantidad de mullita dado que la reacción entre

sílice, alúmina y calcio se combinan para dar anortita que ocurre a más bajas temperaturas con respecto a la temperatura característica para formación de mullita [105].

Las arcillas poseen cuarzo y presentan altos contenidos de óxidos de hierro (hematita >8%), estos producen la coloración rojiza desarrollada después de la calcinación, este color rojo es cada vez más oscuro con el aumento de la temperatura debido a la alta concentración de contenidos de óxidos de hierro, y a la liberación de hierro de los minerales de arcilla descompuestos, mientras la cantidad de cuarzo disminuye debido a la fusión de este en la matriz [105].

1000 a 1300°C: A partir de los 1050°C, las piezas muestran un incremento de la contracción lineal, debido al comienzo de la vitrificación. En el proceso de sinterización y vitrificación la presencia de una fase líquida viscosa contribuye a reducir la porosidad, debido a que la fase líquida fluye a los poros y los sella, ésta rodea las partículas más refractarias, y baja las fuerzas de la tensión superficial creada por los finos poros, aproximando las partículas y aumentando la contracción, y reduciendo la porosidad del producto. Para una cocción satisfactoria la cantidad y viscosidad de la fase amorfa debe ser tal que permita una densificación apropiada con un ciclo de cocción razonable sin que se produzcan deformaciones [105].

1300 a 1500°C: en este intervalo de temperatura se incrementa la densificación y la resistencia mecánica, y baja la porosidad [112].

≥1800°C: Fusión completa del material. Los compuestos de magnesio actúan como fundentes reduciendo la refractariedad de las arcillas [105,112].

CAPITULO III. METODOLOGÍA

Los seres humanos poseen huesos de variados tamaños y formas, hay huesos largos como el fémur y el húmero, cortos como los del tarso y carpo, (pies y manos) y planos como los del cráneo.

Esta investigación se centró en los huesos largos de las extremidades, específicamente en el fémur, los cuales sufren traumas, fractura o defectos que en muchos casos son tratados y corregidos con prótesis sintéticas. La investigación pretende desarrollar un biomaterial compuesto (cerámico/metálico) poroso mediante procesos pulvimetalúrgico y espaciadores como generadores de poros, con rigidez próxima a la del hueso trabecular femoral.

El material usado para la confección de las piezas fue polvo de titanio grado 2, por ser este un material fácil de conseguir en el mercado y estar ampliamente aceptado como biomaterial, el espaciador que se usó fue el carbón superactivado, este se consideró ventajoso frente a otros, por su bajo costo, facilidad de adquisición, factibilidad de su eliminación en la etapa de sinterización por la reacción de combustión entre el carbono y el oxígeno presente en los compuestos oxigenados propios del CSA y por el oxígeno atrapado entre los granos de los polvos compactados en la etapa de confección de las probetas.

En la combustión se produce gases (CO - CO_2 principalmente) que son expulsados a la atmósfera que rodea las probetas, generando una atmósfera reductora que protege al titanio de una acentuada oxidación. La expulsión de los gases coadyuva en la creación de poros interconectados, además este espaciador proporcionará el vidrio que cubrirá la superficie de los poros cuando la fase silicoaluminosa es fundida.

La granulometría del espaciador ha de ser tal, que la porosidad generada sea de un tamaño que esté entre 100 y 800 μm , además debe crearse microporos menores a 2 nm, y canales intercomunicadores de poros menores a 100 μm , de tal manera que se facilite la osteointegración y la vascularización en la implantación femoral.

Las piezas porosas desarrolladas deberán tener un módulo de rigidez mínimo de 3 GPa, una porosidad mínima del 20%, con tamaño de poro superior a 100 μm , así como una resistencia a la

flexión y a compresión mínima de 2-12 y 10-20 MPa respectivamente, propiedades mecánicas típicas del hueso trabecular.

3.1.- Tipo de Investigación.

Esta investigación es de tipo experimental, tomando como variables independientes: la temperatura de sinterización y porcentaje de carbón superactivado, como variables dependientes: Porcentaje de poros interconectados, densidad aparente, densidad global, resistencia a la flexión, resistencia a la compresión, e índice de bioactividad, y como parámetros: la presión de compactación, composición química de los precursores, granulometría y forma de los polvos precursores.

Estuvo apoyada en revisiones bibliográficas (base documental), sobre tipos de biomateriales metálicos y cerámicos, estudios e investigaciones relacionadas con el comportamiento mecánico de los biomateriales y su bioactividad, tanto en biovidrios, hidroxiapatita y titanio. Para la etapa experimental, se confeccionó 54 probetas de una mezcla de titanio grado 2 y carbón superactivado como espaciador, en proporciones variadas, y sinterizadas a diferentes temperaturas. Las probetas fueron caracterizadas mediante: Difracción de Rayos X (DRX) observación con el Microscopio Óptico (MO) y Electrónico de Barrido (MEB), microanálisis elemental por espectros de energías de rayos X dispersados (EDAX), Fluorescencia por RX, Ensayos de flexión y de compresión, y Evaluación de Bioactividad *in vitro* en solución saturada de iones de calcio y fosforo (SCS), comparándolas con las propiedades mecánicas y características fisicoquímica del hueso femoral.

3.2.- Procedimiento (Materiales, Equipos y Métodos).

3.2.1.- Determinación de la temperatura de sinterización, de la presión de compactación y el porcentaje de carbón superactivado adecuados para la obtención de piezas de titanio grado 2, con máxima cohesión.

Este procedimiento está basado en el proceso pulvimetalúrgico. Cabe destacar que se realizaron ensayos de ajuste para determinar las variables y parámetros de investigación más adecuados, basados en ensayos y error. El intervalo de porcentaje de carbón superactivado a investigar fue de 5, 10, 30, 50, y 70%, presiones de compactación de 200, 400, 600, 700 MPa, para elegir la que genere una buena cohesión que permitiera la manipulación de las probetas en verde, temperatura de sinterización 600, 800, 1000, 1200°C, que no produzca exceso de

oxidación de la muestra y vitrifique las cenizas dejadas por el carbón superactivado, y tiempo de sinterización 1, 2, 3, 4, 5 horas, que no genere globulización de precipitados, crecimiento de granos, coalescencia de poros, entre otras.

El proceso pulvimetalúrgico comenzó por el acopio de polvos del metal y del espaciador, para luego mezclarlos, compactarlos y finalmente sinterizarlos.

a.- Acopio de materiales precursores.

El procedimiento comenzó con el acopio de los materiales de partida (precursores). Existen diferentes métodos de obtención de polvos metálicos: reducción química, proceso mecánico, y por atomización, estos procesos se caracterizan por obtener una gran rugosidad superficial en las partículas; los obtenidos por atomización, tienen un grado de rugosidad superficial más fino, pues son del tipo redondeada en lugar de aguda e irregular [13].

La naturaleza de la topografía superficial influye en las fuerzas de fricción entre las partículas. Esto es importante cuando las partículas del polvo están fluyendo durante la compactación. La cantidad de contacto real entre partículas durante el sinterizado se verá afectada por la naturaleza de la rugosidad superficial, así como la reactividad química del polvo, la que aumentará con el aumento de su rugosidad superficial, especialmente si es de tipo irregular [13].

El polvo de titanio grado 2, (Tig2), se obtuvo por un proceso mecánico, limando piezas de desechos de titanio grado 2 de la empresa TEXTIL COLI, ubicada en la ciudad de Puerto Cabello, Estado Carabobo, dedicada a la producción de tornillos y platinas de fijación ósea (**Figura 3.1**); para esto se usó una lima de acero, cuyas dimensiones fueron: 0,8 x 3 x 35 cm.



Figura 3.1: Platina y tornillo de fijación ósea.

Este polvo fue pasado por un campo magnético, para eliminar las posibles virutas de aceros de la lima, y tamizado (**Figura 3.2**) a una granulometría entre 200 a 440 μm .

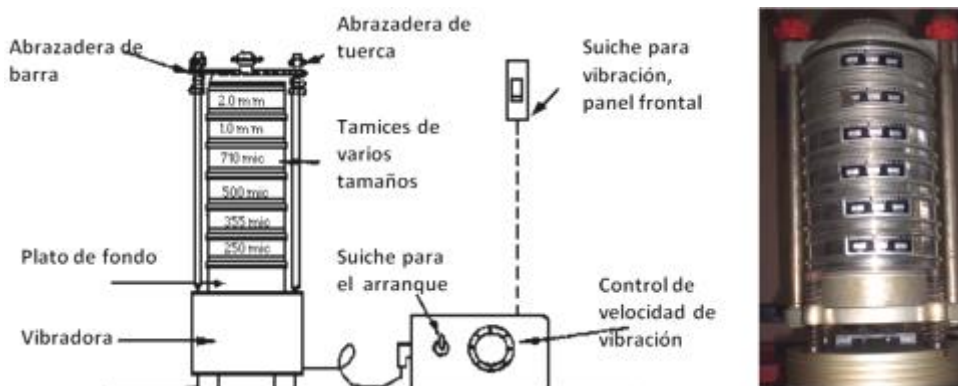


Figura 3.2: Esquema de la tamizadora y tamices ordenados de mayor (arriba) a menor apertura de tamiz (abajo).

El espaciador de carbón superactivado (CSA), es un producto peletizado (**Figura 3.3**), de la empresa RESUN de fabricación China, utilizado para control de micóticos y bacterias en aguas de peceras, o en la acuicultura. Este espaciador fue fragmentado y triturado en un mortero de ágata, de forma manual a bajo impacto, tamizado a una granulometría entre 600 a 840 μm .

Se tomaron muestras del polvo de Ti-g2., para observación físico, determinación de la densidad relativa, análisis químico, para éste, se tuvo que preparar, por compactación a 400 MPa, una probeta de 10 mm de diámetro por 10 mm de longitud, y mediante el espectrómetro identificador de metales marca OYORD, modelo ALL-MET 8000, se determinó la composición química.



Figura 3.3: Carbón superactivado peletizados.

La densidad relativa es la cantidad de masa de polvo por unidad de volumen, incluyendo los espacios que quedan entre las partículas, el cálculo consistió en colocar 59 g de polvo en el Fluidímetro de Hall (**Figura 3.4**).

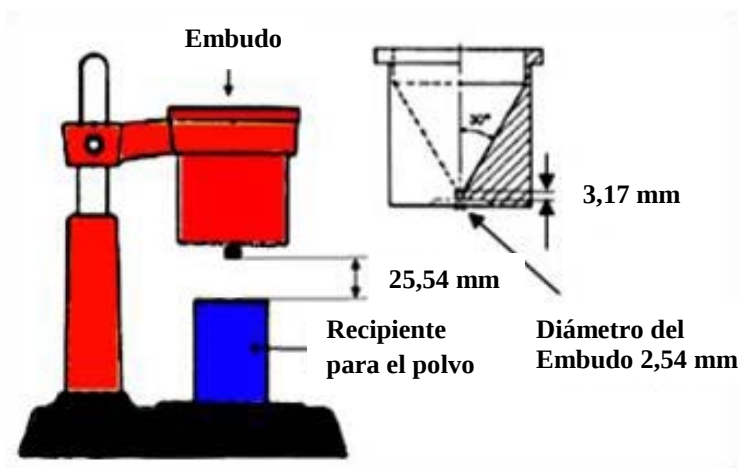


Figura 3.4: Montaje y sección transversal del Fluidímetro de Hall.

Luego se deja caer el polvo en el envase cilíndrico, de 25 cm^3 de capacidad, de 30 mm de diámetro, y 35,5 mm de altura, separados de 25,54 mm de altura del Fluidímetro, tal como se muestra en la **figura 3.4**, cabe destacar que antes de dejar caer en el envase el polvo, se pesó el cilindro vacío. Una vez que el polvo llenó completamente el envase, esta se enrasó, de forma que la superficie quedara plana. Se pesó el cilindro con el polvo y restando el peso del cilindro, esta diferencia se dividió por el volumen del cilindro, obteniendo de esta forma el valor de la densidad relativa del polvo.

El porcentaje de carbono y cenizas presente en el CSA., fue determinado según la norma ASTM D2866; para esto se calcinó una muestra de 1 g, de polvo ya tamizado de CSA., a una temperatura de 100°C por una hora, luego se aumentó la temperatura a 500°C por una hora, hasta que se llevó a 850°C , por 2 horas, en atmósfera oxidante, se pesó el residuo. El porcentaje de carbono se determinó por diferencia de peso.

Las cenizas se caracterizaron por difracción de Rx, utilizando un equipo marca Philips PW1250, con radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) y una resolución de $0,002^\circ$ en 2θ , para determinar estructuras cristalinas presentes.

Se realizó análisis químico global a muestras de polvo de CSA., mediante fluorescencia por Rx a través del equipo Shimadzu modelo LC-10A.

b.- Procedimiento de mezclado.

El polvo de titanio se mezcló con el polvo de carbón superactivado en porcentajes de 5, 10, 30, 50, y 70%. El mezclado se llevó a cabo mediante un proceso de baja energía. Se realizó la agitación manual mediante varilla de vidrio, en envase de acero inoxidable, esto para evitar que

los granos del espaciador, ya tamizados, no sufran fragmentación durante este procedimiento y se perdiera la granulometría. Los polvos precursores fueron mezclados con alcohol Isopropílico, como aglomerante, hasta que la mezcla quedara homogénea.

c.- Proceso de compactación.

La compactación en matriz flotante de acero es el método más simple, consiste básicamente de tres fases: Llenado de la matriz con el polvo a compactar, movimiento del punzón compactador para aumentar la presión sobre la mezcla hasta producir la geometría final con la densidad deseada. Finalmente: retiro del punzón y expulsión de la pieza de la matriz.

Para determinar la presión de compactación adecuada, que permita la manipulación de las probetas en verde, se confeccionaron 20 probetas rectangulares de 31,8 mm de largo, 12,7 mm de ancho y 6,35 de alto (**Figura 3.5b, Tabla 3.1**), según la norma ASTM B925-08, con matriz flotante y mezclas previamente preparadas de 5, 10, 30, 50, 70%, de CSA, en peso, y 0,16 cc de alcohol/g por mezcla de alcohol Isopropílico, compactadas a presiones manométricas de 200, 400, 600, 700 MPa, de modo uniaxial con el equipo de ensayos universal marca TECHNOVATE (**Figura 3.5a**). Toda esta información se llevó a la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.1: Dimensiones de las probetas rectangulares, según norma.

Especificaciones	Dimensiones	
	En pulgadas (pulg.)	En milímetros (mm)
W: Ancho	0,50	12,7
L: Largo	1,25	31,8
R: Radio de las esquinas	0,01	0,3
T: Espesor (probetas delgadas)*	0,250 +/- 0,005	6,35 +/- 0,13
T: Espesor (probetas gruesas)*	0,500 +/- 0,005	12,70 +/- 0,13

Fuente: Norma ASTM B925–08 (**Anexo B**)

* Las superficies del espesor debe estar en paralelo a 0,005 pulg. (0,13 mm).

De la **Tabla 3.2**, se aprecia que a 600 MPa., las probetas compactadas con porcentaje de CSA de 10%, 30%, 50% resultaron con excelente cohesión, facilitando su manipulación. Se concluyó, del procedimiento de ajuste, que la presión de compactación y porcentaje de CSA., adecuados fue: 600 MPa, y 10, 30, 50 % de CSA, respectivamente.

Utilizando estos valores se confeccionaron 54 probetas, 27 de sección rectangular (**Figura 3.6**), tomando 9 de la experiencia anterior (3 de 10% de CSA, 3 de 30% de CSA y 3 de 50% de CSA), y confeccionando las restantes dieciocho (18) con las dimensiones de la experiencia

anterior, se compactaron y 27 de sección circular, según la norma ASTM 925-08 08 (**Figura 3.7**), con dimensiones de 25,4 mm de diámetro y 7,11 mm de altura (**Tabla 3.3**).

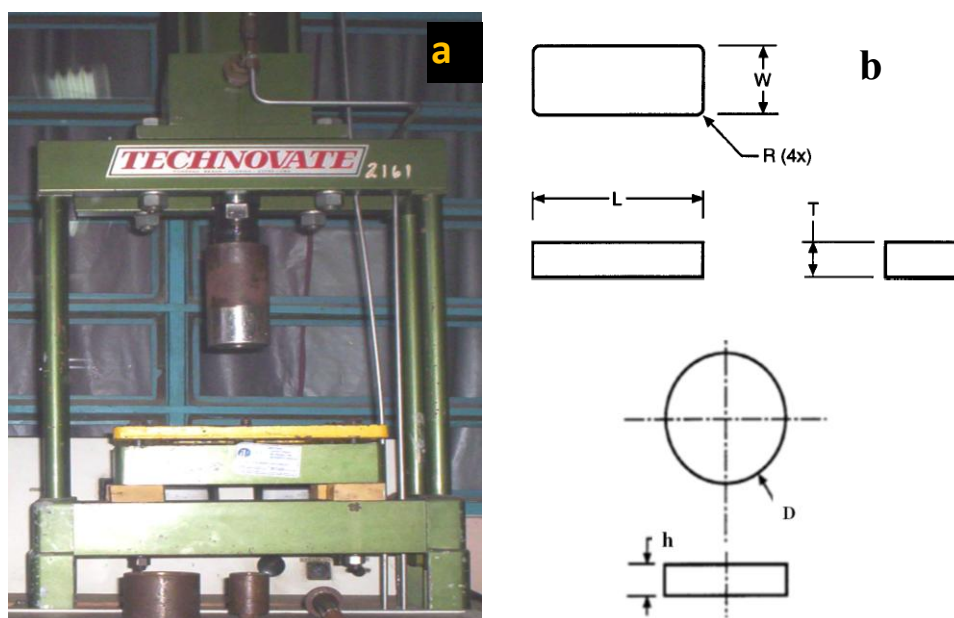


Figura 3.5: (a) Prensa uniaxial del equipo de Ensayos Universal marca TECHNOVATE y (b) esquema de probeta rectangular y cilíndrica a confeccionar según la norma ASTM B925–08.

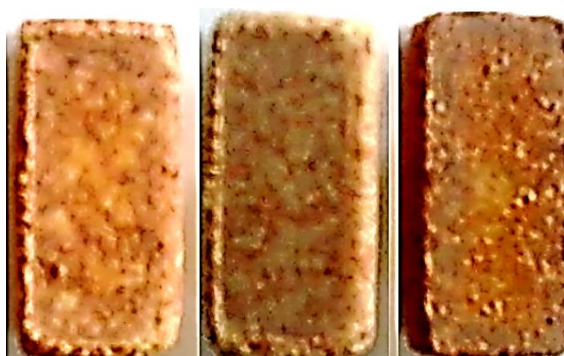


Figura 3.6: Tres de las veintisiete (27) probetas en verde rectangulares, de izquierda a derecha: RA, RB, RC, compactadas a 600 MPa.

Tabla 3-2: Apreciación cualitativa de las probetas ensayadas para determinar la presión de compactación adecuada.

Probeta	% de CSA.	Presión de Compactación MPa.	Observaciones
1	5	200	No se compacta en la matriz, cuando se extrae la muestra con el punzón se destruye.
2	5	400	Se compacta en la matriz pero cuando se extrae la muestra con el punzón se destruye.
3	5	600	Se extrae de la matriz, buena cohesión, se puede manipular.
4	5	700	Se extrae de la matriz, buena cohesión, se manipula.
1	10	200	No se compacta en la matriz, cuando se extrae la muestra con el punzón se destruye.
2	10	400	Se destruye al tacto, pobre cohesión.
3	10	600	Buena cohesión, se puede manipular, granos de CSA., bien distribuidos.
4	10	700	Buena cohesión, se puede manipular, granos de CSA., bien distribuidos, demasiado polvo en la superficie.
1	30	200	No se compacta en la matriz, cuando se extrae la muestra con el punzón, se destruye.
2	30	400	Se destruye al tacto, pobre cohesión.
3	30	600	Buena cohesión, se puede manipular con granos de CSA, bien distribuidos, homogéneas.
4	30	700	Buena cohesión, se puede manipular, granos de CSA., bien distribuidos, demasiado polvo en la superficie.
1	50	200	No se compacta en la matriz, cuando se extrae la muestra con el punzón, solo sale polvo.
2	50	400	Se destruye al tacto, pobre cohesión.
3	50	600	Buena cohesión, se puede manipular con granos de CSA., bien distribuidos, homogénea
4	50	700	Regular cohesión, se destruye al tacto
1	70	200	No se compacta en la matriz, cuando se extrae la muestra con el punzón, solo sale polvo.
2	70	400	Se compacta en la matriz pero cuando se extrae la muestra con el punzón se destruye.
3	70	600	Baja cohesión, se destruye al tacto.
4	70	700	Se compacta en la matriz pero cuando se extrae la muestra con el punzón se destruye.



Figura 3.7: Tres de las veintisiete (27) probetas en verde cilíndricas, de izquierda a derecha: CA, CB, CC, compactadas a 600 MPa.

Tabla 3.3: Dimensiones de las probetas cilíndricas.

	Dimensión	
	Pulgadas (pulg.)	Milímetros (mm)
D: Diámetro	1,00	25,4
T: altura del compacto	0,280 +/- 0,010	7,11 +/- 0,25

Fuente: ASTM B925–08.

Se estableció una codificación para las probetas confeccionadas, así, por ejemplo, para la muestra 1RA1, el primer número señala la correlación, en este caso primera probeta, la R representa probeta rectangular, y la C cilíndrica, la segunda letra significa el porcentaje de CSA., A es 10%, B es 30%, y C es 50%, el último número representa la temperatura de sinterizado, 1 es 800°C, 2 es 1000°C, y 3 es 1200°C.

d.- Proceso de sinterizado.

En el proceso de sinterización se produce aumento de contacto entre los granos de titanio, ganando así cohesión, este aumento de contacto entre partículas sigue creciendo gracias, fundamentalmente, a la transferencia de masa por difusión, de modo que lentamente las partículas individuales empiezan a formar parte de un conjunto del que ya no se pueden identificar fácilmente las partículas originales. La sinterización del polvo de titanio entraña grandes dificultades, si se sinteriza por debajo de los 1200°C, éste adquiere propiedades mecánicas muy bajas, y por encima de 1400°C o tiempos de sinterización prolongados [3]. Se produce un crecimiento de grano considerable, causando fragilidad. A temperaturas próximas a 500°C aparecen los mecanismo de difusión superficial, se producen movimiento de átomos de titanio, enlazando aún más los granos de titanio, sin producir cambios de tamaño de las piezas, por encima de 835°C, comienzan la difusión de átomos de titanio a través de imperfecciones como dislocaciones y vacancias, consiguiendo un aumento de los puentes de enlace entre los granos de polvo de titanio y del redondeo de los poros, a temperaturas muy altas de sinterización, tiene lugar fenómenos de fusión y solidificación incipiente del titanio, lo que produce el redondeo de los poros a partir de la disminución de las zonas convexas y aumento de las cóncavas [3].

La densidad se incrementa, pero si las piezas a sinterizar poseen compuestos que se evaporen, ésta disminuirá por la creación de poros. Debido a procesos de difusión y a la tendencia a la mínima energía superficial, se produce una coalescencia de poros, desde su forma original irregular hacia la final esférica o equiaxiales, produciendo cambios de densidad y dimensionales.

La cinética de reacción entre el carbono del carbón superactivado, y el titanio que posee las piezas a sinterizar, con el oxígeno del aire atrapado, depende de la velocidad de calentamiento. Esta reacción genera gases de CO-CO₂, cuya presión aumentará en función de la velocidad de calentamiento, este aumento súbito compromete la integridad física de las probetas, por lo que la velocidad de calentamiento de las probetas debe ser lo más lento posible, para no generar fisuras en la probeta.

Por otro lado, el calentamiento a alta velocidad obliga a dilatar los granos de CSA, provocando tensiones que pueden deteriorar o fracturar las probetas.

Las velocidades más usadas para la sinterización del titanio, están entre 10 a 15°C/min, con meseta de permanencia, para el cambio alotrópico, a 800°C, para titanio comercialmente puro [3, 23], y sin espaciadores. Para monolitos de carbón activado se han utilizado velocidades de calentamiento que van desde 2 a 10°C/min [113]. Por lo que se consideró, para esta investigación, un calentamiento de 5°C/min, sin mesetas intermedias, debido a que el titanio grado 2, no presenta cambios alotrópicos, como se aprecia en el diagrama de equilibrio Ti-O (**anexo A**), de tal manera que el calentamiento sea lo más lento posible y evitar una brusca combustión del carbón superactivado, producir una expansión lenta y homogénea, evitando microfisuras en el compacto. Es necesario sinterizar en un horno al vacío o con atmósfera controladas para reducir la posibilidad de reactividad química o difusión de los elementos presente en el aire atrapado interparticular, como oxígeno, hidrógeno, vapor de agua, nitrógeno, en los granos de titanio [3, 23,13].

Antes de realizar la sinterización definitiva, se realizó una sinterización de ajuste, para esto se utilizó 20 probetas rectangulares, de 50% de CSA en peso, se tomó éste por ser el de mayor porcentaje y por ende el más crítico, compactadas a 600MPa. Se tomó nueve confeccionadas en la experiencia anterior y se confeccionó las once (11) restantes.

El sinterizado se llevó a cabo bajo las siguientes temperaturas: 600, 800, 1000, 1200°C., y en un tiempo de permanencia a esas temperaturas de 1, 2, 3, 4, 5 horas, por probeta, en una mufla marca HERON, a velocidad de calentamiento de 5°C/min y enfriamiento en el horno, sin meseta de permanencia. De esta experiencia se observó que todas las probetas sinterizadas poseían una capa de óxido color marrón en la superficie, además las probetas tenían dificultad para su manipulación, se destruían con facilidad al tacto. En virtud de la persistencia a la oxidación, las probetas fueron colocadas en una cápsula cerámica (**Figura 3.8**), con sus respectivas tapas, para minimizar la entrada de aire, las tapas cerámicas se sellaron con arcilla.

Se repitió el procedimiento anterior, observando que las piezas poseían una capa de óxido de color dorado. Se realizó metalografía convencional a las probetas, y se observó, a través de un microscopio marca y modelo Micromaster Fisher Scientific, que la capa de óxido era superficial, no penetraba al interior de las probetas, protegiendo las probetas de la oxidación acentuada.



Figura 3-8: Mufla y cápsula de cerámica.

Se constató que no existía ninguna variación microestructural entre las sometidas a 800°C y las de 600°C, pero sí existía diferencia con la de 1000 y 1200°C, además, se pudo observar en todas las probetas sinterizadas a 1 hora como a 5 horas, granos brillantes que se presumen sean de titanio, con una capa de óxido a su alrededor (**Figura 3.9**), y poros entre los granos de titanio irregulares en la de 1, 2, horas, para todas las temperaturas y redondeados en las de 4 y 5 horas, para 1200°C, en la superficie de los poros dejados en la calcinación del CSA. Se observó, en probetas sinterizadas a 3 horas, una matriz vítrea de color claro con presencia de un precipitado cristalino en forma de barras en la matriz figura 3-10 izquierda, en las probetas sinterizadas a 5 horas, los precipitados cristalinos obtenidos a 3 horas se observaron globulizados. (**Figura 3.10 Derecha**).

Se concluye que el tiempo óptimo para la sinterización de las probetas rectangulares es de 3 horas. Las superficies irregulares y rugosas en los implantes producen mucho más crecimiento óseo, mientras que las superficies lisas son más susceptibles a formar tejido fibroso [89], así que se prefieren superficies rugosas y no lisas, como se puede observar en la figura 3-10 izquierda. A tiempos prolongados de 5 horas, la fase que precipitó como barras rectangulares en la capa

superficial interna del poro, se transformó en una microestructura segregada globular, con una capa lisa en la superficie interna de los poros.

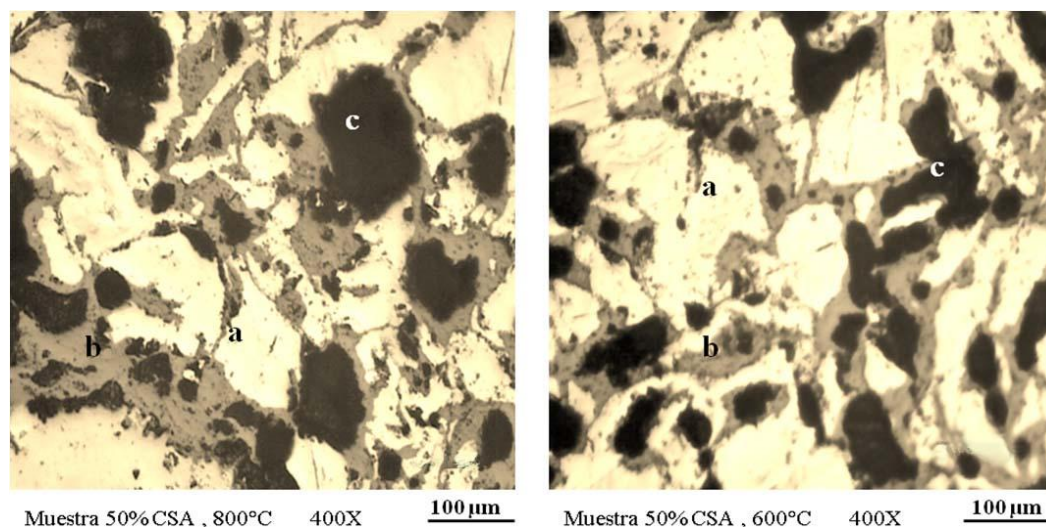


Figura 3.9: Micrografías en la zona de polvo de titanio sin CSA de Probetas a 50% de CSA sinterizadas a 800°C (Izquierda) y a 600°C (Derecha), respectivamente por 2 horas, donde se observan: (a) Partículas brillantes de titanio, (b) Óxido de titanio que rodean a las partículas de titanio, (c) Poros entre los granos de titanio.

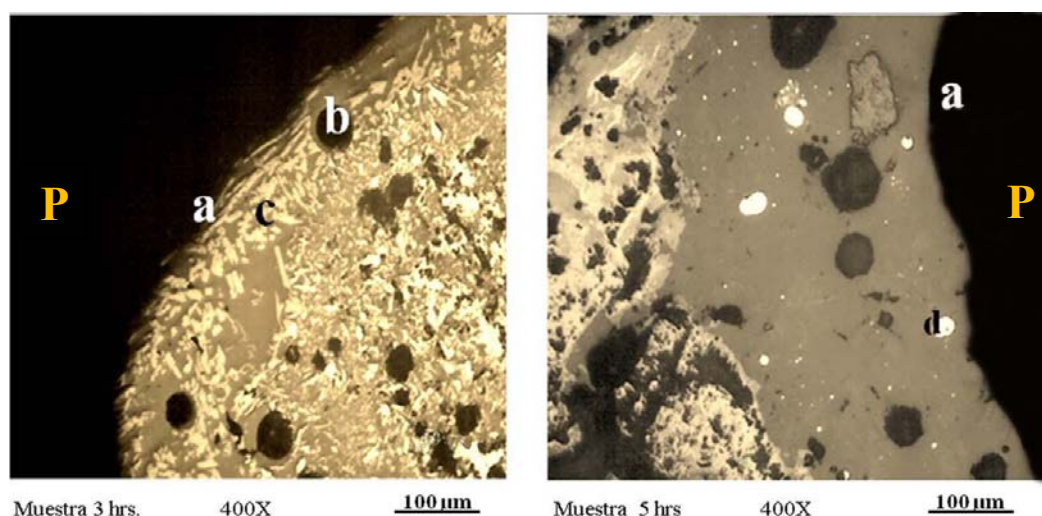


Figura 3.10: Micrografías en la zona de CSA de probetas a 50% CSA., sinterizadas a 1200°C, 3 horas (izquierda) y 5 horas (derecha). Donde se observa: (a) superficie del poro (P) donde estaba el CSA, (b) poros esféricos en la matriz vítrea, (c) compuesto en forma de barras rectangulares precipitados en la matriz vítrea, (d) compuesto globular.

Para las probetas cilíndricas, se tomó 2 horas, ya que estas son, aproximadamente 75% del peso de las rectangulares. Una vez sinterizadas las probetas en verde, las rectangulares fueron utilizadas para el ensayo de flexión y las cilíndricas para el ensayo de compresión. De las experiencias anteriores, se generó el plan de trabajo que se muestra en las **Tablas 3.4 y 3.5**.

Tabla 3.4: Plan de trabajo para las probetas rectangulares (tres probetas por mezcla).
(Ensayo de flexión)

Probetas Rectangulares	Cantidad de Carbón Superactivado (%peso)	Presión de Compactación (MPa)	Temperatura de Sinterización (°C)	Tiempo de Sinterización (h)
1RA1	10	600	800	3
2RB1	30			
*3RC1	50			
4RA2	10	600	1000	3
5RB2	30			
*6RC2	50			
7RA3	10	600	1200	3
8RB3	30			
*9RC3	50			

*Estas probetas fueron obtenidas en el procedimiento de ajuste, por lo que no se confeccionaron para esta etapa.

Tabla 3-5: Plan de trabajo para las probetas cilíndricas (tres probetas por mezcla).
(Ensayo de Compresión)

Probetas Cilíndricas	Cantidad de Carbón Activado (%peso)	Presión de Compactación (MPa)	Temperatura de Sinterización (°C)	Tiempo de Sinterización (h)
1CA1	10	600	800	2
2CB1	30			
3CC1	50			
4CA2	10	600	1000	2
5CB2	30			
6CC2	50			
7CA3	10	600	1200	2
8CB3	30			
9CC3	50			

Las probetas sinterizadas están compuestas de carbón superactivado como espaciador, éste generara cambios microestructurales desconocidos que influyen en las propiedades mecánicas o en las características fisicoquímicas de las probetas, por lo que se hizo una evaluación exhaustiva de la influencia del carbón superactivado en la microestructura y en las propiedades mecánicas.

3.2.2.- Evaluación de las propiedades mecánicas de compresión y flexión, a las piezas porosas de titanio, obtenidas por pulvimetalurgia.

Con el objetivo de evaluar las propiedades mecánicas de la piezas porosas de titanio, obtenidas por pulvimetalurgia, fue necesario determinar la resistencia a la flexión, la resistencia a la compresión, el módulo de rigidez, porcentaje de deformación a la flexión y a la compresión,

estas proporcionarán información de las propiedades mecánicas soportadas por las piezas desarrolladas, y compararán con las propiedades mecánicas del hueso trabecular femoral, como: Resistencia a la flexión entre 10 a 20 MPa, resistencia a la compresión entre 2 a 12 MPa, módulo de rigidez a la flexión entre 0,05 a 0,1 GPa, módulo de rigidez a la compresión 3 GPa, deformación a la flexión de 5 a 7%. Los valores obtenidos de las piezas ensayadas deben ser lo más cercanos a las propiedades mecánicas de los huesos trabecular femorales, de tal manera de evitar el fenómeno de apantallamiento de tensiones [3].

Se escogió el ensayo de flexión a tres puntos según la norma UNE-EN ISO-3325, para obtener la máxima resistencia y la rigidez a flexión, y para el ensayo de compresión se tomó en cuenta las recomendaciones de las normas ASTM E9-89a. Ambos ensayos son representativos del comportamiento mecánico del biomaterial en uso como prótesis femoral.

a.- Ensayos mecánicos de flexión

El ensayo de flexión permite hallar el esfuerzo máximo soportado por materiales porosos, para esto se utilizó el método de tres puntas como se muestra en la **figura 3.11**. Este método consiste en aplicar carga en tres puntos provocando esfuerzo en un punto opuesto al lugar de aplicación de la fuerza hasta llegar a la fractura.

El valor de la resistencia a la flexión del material se puede obtener por medio de la siguiente ecuación, según la norma ASTM D790:

$$\sigma_{flexión} = \frac{3FL}{2wh^2} \quad \text{Ec. 3-1}$$

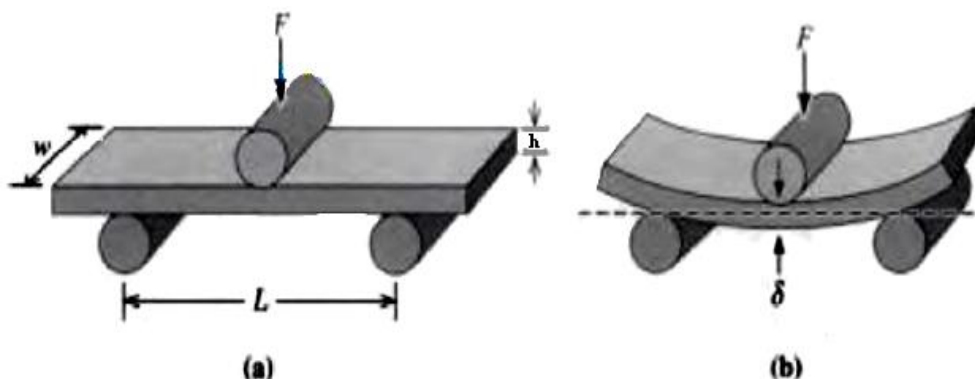


Figura 3.11: (a) Método de tres puntos para medir la tensión máxima, (b) deflexión δ obtenida al realizar la prueba de flexión [114].

Donde F es la carga de fractura, L (20 mm), representa la distancia entre los dos puntos de apoyo, w (12,7 mm) y h (6,35 mm), indican respectivamente el ancho y la altura de la probeta. El módulo de rigidez del material se calculó a partir de la ecuación:

$$E_{flexión} = \frac{FL^3}{4\delta wh^3} \quad \text{Ec. 3-2}$$

Se habla de rigidez y no de módulo de elasticidad porque para piezas porosas se produce una baja plasticidad en el tramo elástico.

Donde δ indica la deflexión o flecha de la muestra (desplazamiento del centro de la probeta) cuando se le aplica una fuerza F , como se observa en la **figura 3.11(b)**, el soporte inferior posee un diámetro de 3 mm y al igual que el soporte superior.

Los ensayos de flexión a tres puntos se llevaron a cabo de la siguiente manera:

Las probetas sinterizadas a 800 y 1000°C, (en total 18 rectangulares), se ensayaron con el equipo TECHNOVATE (**Figura 3.12b**), el cual es un equipo de ensayos universal para ensayos de tracción, compresión y extrusión, cabe destacar que para el ensayo de flexión se le adicionó la base (**Figura 3.13a**). Sólo se obtuvo las presiones manométricas que soportaron las probetas, este dato se llevó a la tabla del **anexo C**.

Las probetas restantes sinterizadas a 1200°C (9 rectangulares), se ensayaron de acuerdo con la norma UNE-EN ISO-3325 en la máquina ensayos universal Modelo: ELID-50/W (IBERTEST), velocidad del ensayo: entre 0.01 y 200 mm/s, mordazas: Cabezales con sistema de cierre en cuña modelo CTV. Grado de exactitud: Desplazamiento: 0.001 mm, Fuerza: 10000 N, Esfuerzo: 0.001 MPa, Software de medición: Wintess Ibertest. Se tomó para la velocidad de ensayo de 0,5 mm/min.

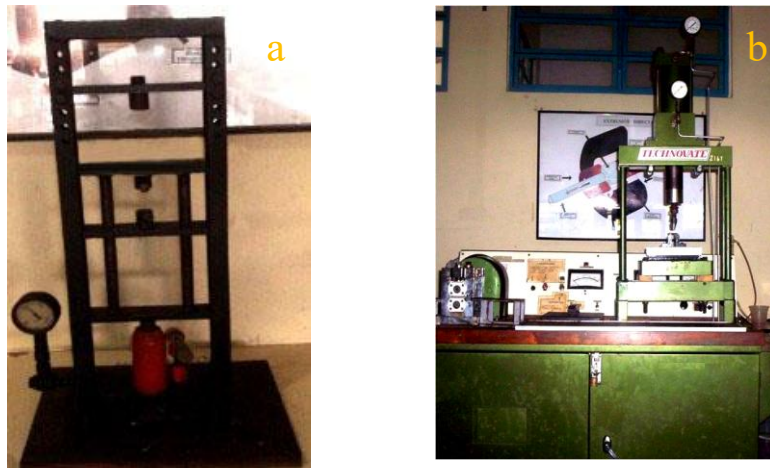


Figura 3-12: (a) Equipo de ensayos universal IUTPC, (b) Equipo de Ensayos TECHNOVATE.

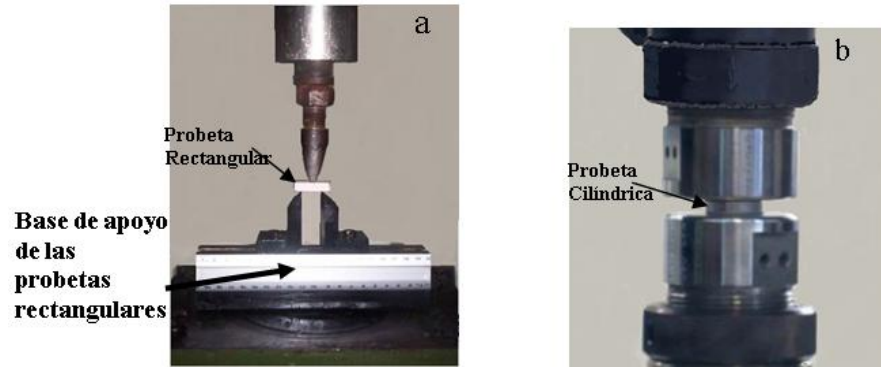


Figura 3-13: (a) arreglo de probeta de flexión, (b) arreglo de la probeta para el ensayo de compresión.

El cálculo de la deformación se realizó de acuerdo a la Ecuación 3-3

$$\epsilon = \frac{6h\delta}{L^2} \quad \text{Ec. 3-3}$$

Toja C. et al. (2010), investigaron sobre los valores teóricos de la máxima resistencia a flexión y de la rigidez para el ensayo de flexión a tres puntos de medidos sobre piezas densa (sin espaciador) de titanio comercialmente puro, obteniendo 1.432 MPa resistencia a flexión y 29.013 MPa para la rigidez. Teniendo en cuenta esta información se pudo relativizar los valores obtenidos para las piezas porosas de titanio respecto a las piezas densas y conocer así la reducción de propiedades alcanzada con el método de espaciadores.

b.- Ensayo mecánico de compresión

Las probetas sinterizadas a 800 y 1000°C, (en total 18 cilíndricas), se ensayaron con el equipo de ensayos universal IUTPC (**Figura 3-12: (a)**), sólo se obtuvo las presiones manométricas que soportaron las probetas, este dato se llevó a la tabla del **anexo D**.

Las probetas restantes sinterizadas a 1200°C (9 rectangulares), se ensayaron de acuerdo con la norma ASTM E9-89, en la máquina ensayos universal Modelo: ELID-50/W (IBERTEST), velocidad de 0,2 mm/min. Las curvas se presentan en el **anexo D**.

El módulo de rigidez a la compresión ($E_{rigcop.}$) es la proporcionalidad entre Esfuerzo y deformación, o lo que es equivalente, entre fuerza y desplazamiento. La resistencia a la compresión (ζ_c) es la relación de la fuerza entre el área transversal de la probeta a ensayar. La fuerza final alcanzada en el ensayo se asocia con el punto más elevado de la curva, pero ha de tenerse en cuenta que como el ensayo se detiene cuando comienza a aparecer las primeras grietas, antes de que la probeta colapse, estos valores considerados “máximos” no son los máximos de

resistencia real de los compactos, pero están cercanos. Cabe destacar que se realizaron los ensayos por triplicado por cada porcentaje de CSA y temperatura de sinterización, tanto para el ensayo de compresión y de flexión. Para obtener un promedio, y así disminuir los errores de los valores obtenidos en los ensayos.

3.2.3.- Determinación de la influencia del carbón superactivado (CSA) en la microestructura de piezas porosas de titanio grado 2, obtenida por sinterización.

El conocimiento de la microestructura y la cantidad, forma y distribución de los poros deberá proporcionar un mayor conocimiento del comportamiento mecánico de los materiales, crear una opinión sobre la idoneidad del material para facilitar el crecimiento de los osteoblastos en su interior, además de evaluar el efecto de concentrador de esfuerzo creado por las partículas del carbón superactivado.

Se realizó una preparación metalográfica para determinación de la influencia del carbón superactivado (CSA) en la microestructura, para esto se tomó una muestra de la zona central (**Figura 3-14**). Una de las dos secciones dejadas por las probetas rectangulares que fueron sometidas al ensayo de flexión. Se escogen estas probetas debido a que la deformación que sufren durante el ensayo es mínima y sólo afecta a las cercanías de la superficie de fractura, las probetas ensayadas en compresión tuvieron deformación generalizada.

La otra sección se usó para determinar la porosidad interconectada, porosidad total y densidad aparente.

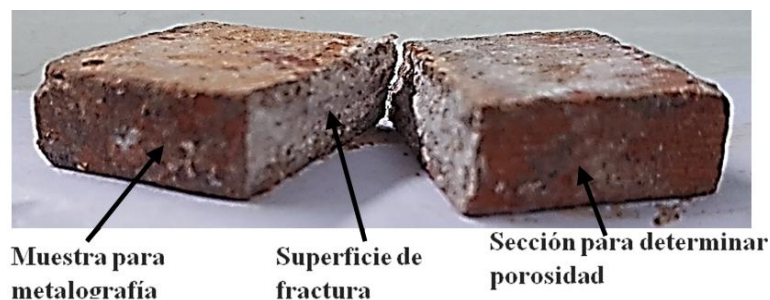


Figura 3-14: Secciones de la probeta rectangular fracturada por ensayo de flexión, una para extraer la muestra para la preparación metalográfica, y la otra para determinar la porosidad y densidad.

Fue necesario, realizar un corte en la sección dejada por el ensayo de flexión para extraer la superficie de fractura y un segundo corte que permitió extraer la sección para la preparación metalográfica, y la sección para determinar la porosidad y densidad. Se consideró conveniente

que el corte fuese de precisión para proporcionar una superficie lisa sobre la que posteriormente realizar el desbaste y pulido de una manera más fácil.

Se procedió al corte transversal de las probetas rectangulares fracturadas en el ensayo de flexión, mediante el equipo Marca: BUEHLER modelo ISOMET, con cuchilla IsoMet de 4 pulg., y líquido refrigerante IsoCut (**Figura 3.15b**), para extraer las muestras para la preparación metalográfica, según norma ASTM E3, para la observación microestructural.

El proceso metalográfico comienza con el desbaste grueso se realizó mediante papel de lija de carburo de silicio, humedecida con agua para evitar el efecto del calor por roce, estas lijas fueron: 80, 120, 240, 320, para el desbaste fino se utilizó el papel de lija: 400, 500, 600, 1200, 1500, 2000, para el pulido, se usó el equipo marca BUEHLER, modelo ECOMET, (**Figura 3-15a**), se usaron suspensiones de alúmina de 1 y 0,05 $\mu\text{m.}$, en agua oxigenada, para evitar acentuada oxidación, se utilizó el paño MASTERTEX de la marca BUEHLER, para el pulido. El ataque metalográfico se realizó mediante el reactivo Kroll's (3 ml de HF, 6 de HNO₃ y 100 ml de agua) durante 13 segundos.



Figura 3-15: Equipos metalográficos: **a)** Pulidora de probetas, **b)** Equipo de corte fino.

Se utilizó un microscopio óptico marca y modelo MICROMASTER FISHER SCIENTIFIC (**Figura 3.16a**), para la observación de la microestructura a bajo aumento (100 y 400x). Asimismo, se realizó microscopía electrónica de barrido, empleando el equipo marca FEI, modelo INSPECT F50, (**Figura 3.16b**). Este microscopio lleva incorporado una unidad de microanálisis elemental por espectros de energías de rayos X dispersados (EDS), modelo EDAX.

La caracterización microestructural de las probetas se realizó para evaluar la consolidación entre los granos de los polvos que forman las probetas, así como para observar la microestructura que presenta, el tamaño de grano y fases formadas. Esto a su vez requirió de una preparación metalográfica previa para su posterior observación de las zonas: titanio base, interfaz titanio base,

superficie del CSA, y superficie de poro proporcionado por la calcinación del CSA, a través de microscopía óptica y electrónica de barrido (MEB, con EDAX acoplado).



Figura 3.16: Microscopios utilizados en el análisis microestructural: **a)** Óptico y **b)** Electrónico de Barrido con EDAX acoplado.

El análisis de la microestructura resulta conveniente para evaluar la difusión de elementos y precipitación de fases durante el sinterizado, tanto en los granos del polvo de CSA, como entre los granos del polvo de titanio; así como estudiar la presencia, forma y distribución de los poros.

3.2.4.- Determinación de la densidad de la pieza porosa (ρ), porosidad total (P_t) y porosidad interconectada (P_{int}).

La temperatura de sinterización, el tamaño, forma y porcentaje del CSA., influyen en la microestructura y morfología de los poros en las piezas sinterizadas, y ésta a su vez influye en las propiedades mecánicas, por lo que resultaría importante tener un conocimiento de la porosidad en cuanto a su proporción, forma y distribución. Con el fin de generar osteointegración el componente debe tener una porosidad mínima del 60%, siendo esta porosidad interconectada y con un tamaño de poro comprendido entre 100 y 400 micrómetros [73]. Para conseguir la adhesión de las células óseas es conveniente la creación de componentes con cierta rugosidad superficial [13]. La creación de materiales porosas consigue una fijación biológica mediante crecimiento de hueso en el interior de los poros, lo cual ancla el implante y aumenta la superficie de transmisión de cargas entre el implante y el hueso. El diámetro mínimo promedio de los macroporos ha de ser de 100 μm para conseguir el adecuado crecimiento hacia su interior de yemas vasculares y frentes osteoblásticos, el tamaño comercial habitual varía entre 100 y 400 μm . [13].

Se requiere determinar cómo influye el porcentaje de CSA., y la temperatura de sinterización en la densidad de la pieza porosa, porosidad total y porosidad intercomunicada; para llevar a cabo este objetivo, se tomaron los extremos de las piezas dejadas en el ensayo de flexión (**Figura 3-14**). El cálculo de la densidad de la se realizó según el procedimiento de Arquímedes, de acuerdo a la norma ASTM C 373 – 88. La determinación de la porosidad total y la interconectada, se basó en la norma UNE-EN ISO 2738.

Por observación directa al microscopio óptico se pudo constatar que las probetas sinterizadas a 1200°C, tenían poros de tamaños superiores a 300 µm de diámetros promedios, por lo que fue necesario utilizar el método de Arquímedes en parafina, con esto se evaluó la densidad aparente, porosidad total y porosidad interna, por comparación con una densidad de referencia, de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 2738. Las probetas sinterizadas a 800 y 1000°C, se utilizó el método de Arquímedes en agua.

Una primera aproximación al cálculo de la densidad aparente se realizó por el método geométrico que simplemente relaciona el peso con el volumen dimensional de la probeta en verde. El método de Arquímedes para obtener el volumen por desplazamiento de agua, de acuerdo con la norma ASTM C 373 – 88, se utilizó para las probetas sinterizadas.

La densidad de la pieza porosa, porosidad total, porosidad interconectada, se obtuvo por el método de Arquímedes de acuerdo con las Ecuaciones 3-4, 3-5, 3-6. En estas ecuaciones se encuentran conceptos tales como: peso inicial del material poroso en estado seco, la densidad del agua a la temperatura a la que se está realizando los ensayos, el peso de la muestra saturada en parafina, y el peso de la muestra saturada sumergida en agua.

Para los cálculos se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\rho = \frac{P_0 * \rho_{H_2O}}{P_{sat} - P_{sum}} \quad \text{Ec. 3-4}$$

$$P_{int} = \left[\frac{(P_{sat} - P_0) * \rho_{H_2O}}{P_{sat} - P_{sum}} \right] * 100 \quad \text{Ec. 3-5}$$

$$P = \left[\frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \right] * 100 \quad \text{Ec. 3-6}$$

Donde P_{int} es porosidad interconectada, P es porosidad total, ρ_0 es densidad del metal base, ρ es la densidad del metal poroso, P_0 es el peso inicial de la muestra seca, ρ_{H_2O} es la densidad del

agua, $P_{sat.}$, es el peso de la muestra saturada de agua o parafina, $P_{sum.}$ es el peso de la muestra saturada sumergida en agua destilada.

Para la obtención de la porosidad total fue necesario tener un patrón de referencia sin porosidad para poder comparar la densidad y obtener así la porosidad total, para este caso se utilizó $4,50 \text{ g/cm}^3$ [115], que es la densidad del titanio. Para las probetas sinterizadas a 1200°C , el cálculo de la porosidad interconectada es conveniente recurrir al método de Arquímedes que está basado en la medida indirecta de la densidad a partir de inmersión de la probeta saturada con los poros sellados con parafina, este medio es el más conveniente cuando las muestras presentan macroporosidad; con poros muy grandes ocurre bajo efecto de capilaridad si se utiliza agua como medio de saturación. Antes de realizar el procedimiento de saturación, se removió la capa superficial de las probetas y se eliminó por completo la humedad que podían contener. El secado se realizó en el horno mufla Thermolyne Furnatol II., y se procedió al pesado de las muestras en una balanza analítica marca Adventures Ahaus (**Figura 3.17**).

Para las probetas sinterizadas a 800 y 1000°C se colocaron sobre una malla de acero y este arreglo en un envase de acero inoxidable con agua a 80°C ., inicialmente el agua toca la superficie inferior de las probetas, cada $\frac{1}{2}$ hora se le agregó agua a 80°C , hasta cubrir el 25% de la altura de la probeta, a las dos horas se suministró más agua hasta cubrir la probeta completamente, se dejó media hora más, y se dejaron enfriar por 24 horas, posteriormente se sacaron y se limpiaron con un papel absorbente, se pesaron sumergiéndola en agua destilada a temperatura ambiente, el arreglo de la balanza y recipiente se muestra en la (**Figura 3.17**).

Para las probetas sinterizadas a 1200°C , se sumergieron en parafina a 105°C , durante 1 hora en un envase de acero inoxidable y suspendido en una malla de acero galvanizado. En el calentamiento se mantuvo levemente agitada la parafina. Pasado este tiempo se extrajo y se limpió el exceso de parafina, se dejaron en reposo suspendidas en el aire, a temperatura ambiente, durante 25 min, posterior se pesaron saturadas de parafina y sumergido en agua destilada (**Figura 3.17**).

La temperatura del agua destilada se midió para tenerla como referencia en el cálculo del empuje realizado por el agua en función de su densidad. La determinación de la porosidad total también se realizó siguiendo la metodología de Arquímedes en parafina.



Figura 3.17: Arreglo de balanza y soporte de probeta, para el pesaje sumergido.

El cálculo de las densidades y porosidad interconectada se utilizó las Ecuaciones 3-4 y 3-5, respectivamente. La Ecuación 3-3 por su parte se utilizó para el cálculo de la porosidad total a partir de los datos del método de Arquímedes en parafina. Además, se calculó la densidad relativa (ρ_r), la cual representa la proporción del volumen de la estructura sólida respecto al volumen de la probeta y está definida como ρ^*/ρ_s , donde ρ^* es la densidad de la pieza porosa y ρ_s la del material que forma el sólido. En caso que la $\rho_r < 0.3$ (30%), la pieza se considera como sólido celular (Espuma), en caso contrario se considera como sólido poroso [23].

3.2.5.- Evaluación de la bioactividad de las piezas porosas de titanio obtenidas con máximo porcentaje de porosidad interconectada.

Un material bioactivo permite una respuesta biológica específica en la interfaz con el tejido vivo, posibilitando la formación de una unión entre el tejido óseo y el biomaterial [72]. El tejido es capaz de interactuar íntimamente con el biomaterial, depositándose directamente sobre la superficie del mismo, sin la intervención de la capa de tejido fibroso. Los materiales bioactivos mejor conocidos son: los biovidrios, las vitrocerámicas bioactivas y las cerámicas basadas en fosfato de calcio como la hidroxiapatita (Ha) [4, 72].

La capa de óxido que se forma en el titanio y sus aleaciones permite desarrollar bioactividad superficial en los implantes o prótesis [48]. No obstante, dicha bioactividad resulta limitada y las superficies requieren de un período de tiempo considerable para que se produzca su enlace químico efectivo con el componente inorgánico del hueso, limitando su aplicabilidad en la confección de dispositivos biomédicos. Es por ello que se han desarrollado investigaciones

destinadas a mejorar la bioactividad, surgiendo nuevos tratamientos o combinaciones de estos. La mejora de la capacidad osteoinductiva del titanio y de sus aleaciones mediante la formación de una capa de óxido en forma de anatasa es una de las fases más comunes en las superficies recubiertas, esta se obtiene a partir de tratamientos térmicos, químicos y electroquímicos [7].

La formación de geles, donde la fase de TiOH es importante, es otra de las variantes empleadas para mejorar la bioactividad del titanio. Conjuntamente con los hidróxidos de titanio pueden aparecer combinaciones con sodio y calcio [7].

Existen muchos métodos para el recubrimiento con hidroxiapatita, como se mencionó en los antecedentes, basados en la unión física de la Hap con el Ti y sus aleaciones o sobre cerámicos bioactivos. Estos métodos incluyen la deposición electroforética, la proyección por plasma, el bombardeo por haz iónico o radiofrecuencia [26]. Ninguno de ellos produce enlace químico eficientes con el sustrato, son tecnológicamente inviables por sus altos costos, requieren tiempos muy prolongados en la inmersión en la solución fisiológica simulada, siendo necesario, en algunos casos, de hasta dos meses, como en el método biomimético desarrollado por Kokubo Tadashi. (1991), además de requerir un tratamiento térmico posterior para mejorar la calidad de los recubrimientos [26]. Se han desarrollado numerosos trabajos de investigación destinados a reducir el tiempo de inmersión, entre estos está el procedimiento donde se aplica tratamiento de activación de las superficies a recubrir y solución de alta concentración de iones calcio y fosfato (SCS) [44].

a.- Preparación de la solución supersaturada de iones de calcio y fosforo.

Para realizar el recubrimiento de hidroxiapatita se preparó una solución con elevado contenido de calcio y de fósforo, disolviendo 1110 mg de CaCl_2 , 609 mg de NaH_2PO_4 y 126 mg de NaHCO_3 en un litro de agua destilada y desmineralizada.

De la probeta de Ti-CSA de mayor porcentaje de poros interconectados, se extrajo, por corte transversal, dos muestras que se desbastaron hasta que tuvieron las siguientes dimensiones: 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor, puliéndolas con papel abrasivo hasta #600, y sometidas a un proceso de limpieza con ácido nítrico diluido a temperatura ambiente por una hora, se limpiaron y secaron a temperatura ambiente. Una vez secas, se anudaron con un hilo fino de algodón, por uno de sus extremos y se introdujeron en posición vertical dentro de los reactores A y B, que contenía 500 ml de la solución supersaturada (**Figura 3.18**).



Figura 3.18: Equipo bioactivador con sus respectivos reactores A, B y esquema del reactor y muestra en la solución supersaturada (SCS).

Las muestras en los reactores estuvieron 168 h a una temperatura de 37°C, y solución agitada a una velocidad de 80 rpm. Se tomaron 7 muestras de 30 ml por reactor en el inicio, a 2, 6, 12, 48, 96, 168 horas (**Figura 3.19**). Cumplido el tiempo programado, las muestras fueron lavadas con agua destilada y secadas a temperatura ambiente.

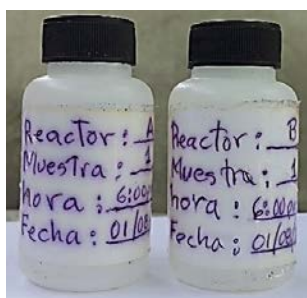


Figura 3.19: Recipientes para la conservación de las muestras de solución supersaturada.

b.- Determinación del carácter bioactivo (recubrimiento con Hap).

b.1.- Determinación del Ph.

Los valores de pH de la solución fueron medidos antes y durante el proceso de recubrimiento, para esto se utilizó un Phmetro digital marca HANNA instruments, modelo HI 9025, con una precisión de $\pm 0,01$ unidades (**Figura 3.20**). Se tomaron 7 muestras, con la siguiente distribución de tiempo: inicio, 2, 6, 12, 48, 96, 168 horas, se tomó esta distribución de tiempo debido a que las reacciones más críticas ocurren a las 12 primeras horas [48].

b.2.- Determinación del calcio.

La determinación del calcio se realizó por espectrofotometría de absorción atómica, según la NORMA COVENIN 2122-84.

. - Preparación de la solución de lantano.

Se disolvió 58,65 g de La_2O_3 en 250 ml de ácido clorhídrico concentrado, el ácido se agregó lentamente hasta que el La_2O_3 se disolvió, posteriormente se diluyó la solución La_2O_3 y ácido clorhídrico concentrado, con 1000 ml de agua desmineralizada.

. - Preparación de la solución de reserva de calcio

Se pesaron 2,4972 g de carbonato de calcio, se disolvieron en 50 ml de agua y se le añadió en forma de gotas un volumen mínimo de ácido clorhídrico concentrado (alrededor de 10 ml) para ayudar a la disolución. Se diluyó con 1000 ml de agua, (1 ml es igual a 1 mg de Ca).



Figura 3.20: Phmetro digital HANNA instruments HI 9025 con una precisión de $\pm 0,01$ unidades.

. - Preparación de las soluciones patrones.

Fueron preparadas una serie de soluciones patrones de calcio, en un intervalo de concentraciones optimas, señaladas por el fabricante del equipo Perkin Elmer modelo AAnalyst 200 (**Figura 3.21**), mediante dilución de las soluciones de reserva, con agua que contenga 1,5 ml., de ácido nítrico concentrado por litros.

. - Operación del instrumento

Se instaló la lámpara adecuada al calcio al equipo Perkin Elmer, se colocó la longitud de onda de acuerdo a la **Tabla 3.6**, se alineó la lámpara y se colocó la abertura.



Figura 3.21: Espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 200.

Tabla 3.6: Intervalos de concentración de absorción atómica con llama convencional atomizada.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Llama Gases*	Límite de detección	Sensibilidad (mg/l)	Intervalo concentración óptima. (mg/l)
Ca	422,7	A-Ac	0,003	0,08	0,2 - 20

Fuente: NORMA COVENIN 2122

- . - Se energizó el equipo y se dejó estabilizar la energía (10 a 20 min.)
- . - Se abrió el paso del aire y se ajustó la velocidad de flujo y posteriormente el de acetileno, se ajustó la velocidad de flujo, hasta obtener el nivel máximo de absorción del calcio, se encendió el mechero.
- . - Se atomizó agua destilada desmineralizada acidificada con 1,5 ml. de ácido nítrico y se verificó la velocidad de aspiración durante 1 min., se ajustó a una velocidad de 3 a 5 ml/min.
- . - Se aspiró una solución patrón y se ajustó la velocidad de aspiración del rociador para obtener una máxima sensibilidad.
- . - Se atomizó una de la solución patrón (debe estar cerca del centro del intervalo de trabajo) y se ajustó la posición del quemador para obtener la máxima respuesta.
- . - Se registró la absorbancia de la solución patrón anterior, cuando está preparado, el registro de la medida se hace con una lámpara cátodo hueco.
- . - Deberá hacerse referencia al dato anterior en determinaciones subsiguientes del mismo elemento para verificar la disposición correcta del instrumento, y el envejecimiento de la lámpara de cátodo hueco y del patrón.

. - Una vez finalizado el análisis, la llama se apagó, cerrando primero el flujo de acetileno y luego el de aire

Preparación de la curva de calibración.

- . - Se seleccionó cuatro soluciones patrón de calcio, que se acerquen a la cantidad de calcio en la solución a investigar.
- . - Para la calibración, se mezcló 100 ml de solución patrón con 10 ml de solución de lantano, antes de la aspiración.
- . - Se aspiró la solución Blanco (agua acidulada) y se llevó a cero el instrumento
- . - Se aspiró cada una de las soluciones patrones del calcio (1, 5, 10, 15 ml de solución patrón más solución de lantano) dentro de la llama, y se registró la absorbancia.
- . - La recta de calibración se obtuvo graficando en papel milimetrado la absorbancia contra las concentraciones de las soluciones patrones.
- . - Se verificó los patrones y la recta, periódicamente durante la medición, por aspiración de al menos una solución patrón después de completar el análisis de un grupo de muestras.

Análisis de la solución a investigar.

- . - Se lavó el nebulizador por aspiración con una solución de un litro de agua y 1,5 ml de ácido nítrico concentrado.
- . - Se atomizó el instrumento con agua acidulada y se lleva a cero.
- . - Se tomaron 7 muestras de 30 ml cada una, con la siguiente distribución de tiempo: inicio, 2, 6, 12, 48, 96, 168 horas, se tomó cada muestra, se diluyó y mezcló con 3 ml de solución de lantano, se procedió a la atomización de la mezcla, y finalmente se registró la absorbancia.
- . - Se analizó los patrones al principio y al final de la corrida y a intervalos, durante mediciones largas. Entre cada muestra o solución patrón se corrió un blanco para verificar la estabilidad de la línea base.
- . - Se determinó la concentración del calcio a partir de la recta de calibración.

b.3.- Determinación del fósforo.

La determinación del fósforo se realizó mediante el equipo espectrofotómetro Spectronic 20 (**Figura 3.22**). El método se basó en la reacción del ion fosfato con molibdato (MoO_4^{2-}) que da lugar a fosfomolibdato ($[\text{PO}_4\text{12MoO}_3]^{3-}$). Este último por reducción con ácido ascórbico, originó un compuesto denominado “azul de molibdeno”.

Soluciones necesarias

- . - Solución de molibdato: Se preparó disolviendo 12.5 g de molibdato amónico en 100 ml de agua destilada, añadiendo 150 ml de H_2SO_4 (5M) y diluyendo a 500 ml con agua. Se mantuvo en frasco de vidrio cerrado, para mantenerla estable.
- . - Solución reductora: Se preparó disolviendo 1 g de ácido ascórbico en 100 ml de agua.
- . - Solución patrón (50 ppm de P): Se preparó disolviendo 1 g de NaH_2PO_4 en agua destilada, añadiendo 2 ml de HCl concentrado y diluyendo a 1 litro con agua destilada

Preparación de la recta de calibración.

Se tomó 5 matraces de 50 ml, se pipeteó la cantidad de 1, 2, 3, 4, 5 ml de solución patrón de fosfato y se vertió respectivamente en cada matraz. A continuación, con cuidado y sin dejar de agitar se añadió 5 ml de solución de molibdato y 3 ml de solución reductora. Se enrasó con agua y se agitó la mezcla para homogeneizarla, dejándola reposar por unos 6 minutos, para todos los matraces. Seguidamente se midió la absorbancia a 660 nm, iniciando con 3 ml de un blanco de una solución preparada de igual manera, pero sin analito (punto cero) y luego con 3 ml de solución de cada matraz. La recta de calibración se obtuvo graficando en papel milimetrado la absorbancia contra las concentraciones de las muestras.



Figura 3.22: Equipo espectrofotómetro Spectronic 20.

Se tomaron 7 muestras de 30 ml cada una, con la siguiente distribución de tiempo: inicio, 2, 6, 12, 48, 96, 168 horas, se tomó 3 ml de cada muestra y se sometió al procedimiento anterior. Se determinó el contenido en fósforo en la muestra problema a partir de la recta de calibrado.

Cabe destacar que, para la determinación de la variabilidad del pH, calcio y fosforo, se tomaron dos muestras por cada intervalo de tiempo para obtener un promedio y su desviación estándar.

b.4.- Cambios químicos y morfológicos del recubrimiento.

El recubrimiento de la muestra del reactor (A) fue evaluado por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un microscopio marca FEI, modelo INSPECT F50. Asimismo, se

determinó la composición química de los recubrimientos utilizando una sonda dispersiva en energía (EDAX) acoplada al microscopio electrónico. El recubrimiento de la muestra del reactor (B) se utilizó para determinar las fases presentes por difracción de Rayos X (DRX). Para ello se utilizó un equipo marca Philips PW1250, con radiación de Cu-K α ($\lambda=1.5406$ Å) y una resolución de $0,002^\circ$ en 2θ . La identificación de las fases presentes en el recubrimiento se realizó empleando la base de datos del International Center Diffraction Database (ICDD), **anexo E**.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN.

4.1.- Análisis fisicoquímico de los precursores.

a.- Polvo de titanio grado 2.

Se pudo observar que los granos de los polvos de titanio obtenidos mecánicamente, tenían formas alargada y de textura irregular. Con respecto al análisis químico del polvo de titanio compactado (**Tabla 4.1**), se aprecia que estos se aproximan al titanio grado 2, según la norma ASTM B988-13.

Los tornillos y platinas de titanio reciclados presentaron tendencia a calentarse durante el proceso de limado, aproximadamente a 40°C, y el polvo a contaminarse con acero de la lima. Cuando se reunía cierta cantidad de polvo de titanio, empleando un campo magnético se extraía las partículas de acero residual, sin embargo, permanecía cierta cantidad de Fe, aún después de aplicar el campo magnético, éste presentó una diferencia de 0,29% de hierro como se demuestra en el análisis químico.

Por otro lado, se observó un aumento del porcentaje de oxígeno de 0,15%, esto se debe a la oxidación del polvo de titanio cuando se calentaba las piezas en el proceso de limado al aire. Cabe destacar que la oxidación de titanio se da por debajo de 500°C [13].

Tabla 4.1: Composición química del titanio grado 2.

Elementos	Porcentaje de elementos en el Titanio reciclado	Porcentaje de elementos en el Titanio Grado 2, según ASTM B988-13
Nitrógeno	0,033	0,03
Carbono	0,098	0,10
Hidrogeno	0,017	0,015
Hierro	0,59	0,30
Oxigeno	0,40	0,25
Aluminio	0	0
Vanadio	0	0

b.- Carbón superactivado.

Morfológicamente las partículas del polvo de carbón superactivado presentaron forma redondeadas con superficie irregular, con fractura frágil.

De acuerdo al ensayo de calcinación el porcentaje de carbono se encontraba por el orden del 30%, el otro 70% correspondió a un residuo de color rojizo, al cual se le realizó un análisis por difracción de Rx, obteniendo el difractograma que se muestra en la **Figura 4-1**. En él se observó picos con baja intensidad, representando un bajo grado de cristalinidad de las fases.

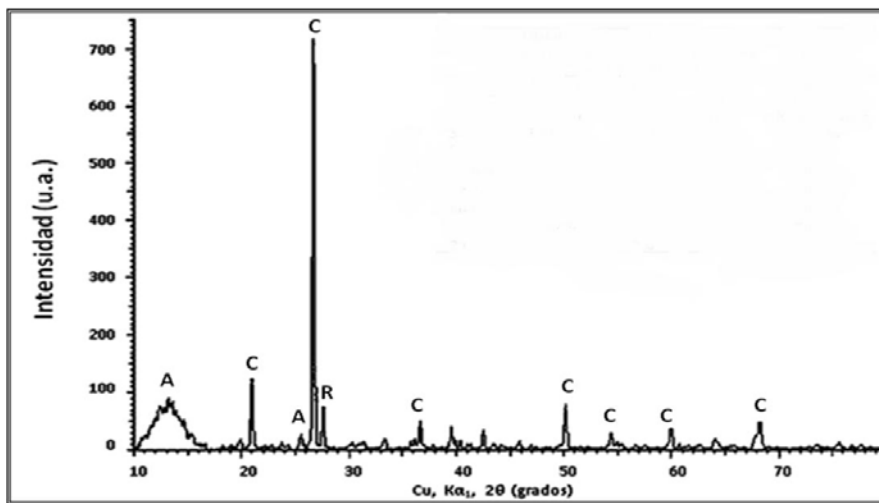


Figura 4.1: Difractograma del residuo rojizo dejado por el carbón superactivado calcinado a 1000°C, de donde C: cuarzo (ficha patrón 89-1961), A: alúmina cubica (ficha patrón 43-1484), R: rutilo (ficha patrón 44-1294).

Fuente: Anexo F, Anexo G.

Las fases cristalinas presentes se identificaron comparando estas con difractogramas de distintas fichas patrones de difracción de elementos o compuestos. Las reflexiones de mayor intensidad a ángulo 2θ eran 26.710, y 20.947, pertenecen a la fase cristalina cuarzo (SiO_2), al igual que las reflexiones menores, a ángulos 2θ : 27.565; 68.327; 60.079; 54.361. Los ángulos 2θ : 13.129 y 25.517, pertenecientes a alúmina de estructura cubica, lo que en cierta manera corrobora que los componentes básicos del residuo rojo dejado por la calcinación del carbón superactivado son los compuestos propios de las arcillas [23,105]. Los óxidos que constituyen las arcillas, básicamente son: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , y en menores proporciones MgO , TiO_2 , y álcalis (Na_2O y K_2O), es posible que los picos de los álcalis y los óxidos de hierro, magnesio, calcio, sean de baja cristalinidad por lo que no se aprecian en el difractograma.

Se observó cierta cantidad de rutilo, variación cristalográfica del dióxido de titanio, este óxido pertenece por naturaleza de las cenizas del carbón vegetal [116], además el rutilo también está

presente en las arcillas bentoníticas [117]. Es probable que haya grafito en la muestra consecuencia de la transformación del carbón amorfo, por la carbonización en el proceso de calcinación a 1000°C, pero no se aprecia en el difractograma por ser baja su cristalinidad.

La muestra tomada de carbón superactivado presentó la siguiente composición química global: SiO₂: 63,43%, Al₂O₃: 31,07%, Fe₂O₃: 2,032 %, CaO: 1,95%, TiO₂: 0,36%, K₂O: 1,14 %, obtenida por ensayo de Fluorescencia de Rx (**Anexo H**).

De lo anterior se concluye que el espaciador utilizado para generar los poros, efectivamente es carbón superactivado, el cual proviene del carbón activado vegetal mezclado con arcilla y peletizado.

Se calculó la densidad aparente por medio del flujómetro de hall, tanto para el polvo de titanio como al de CSA, este procedimiento arrojó que el polvo de dióxido de titanio obtenido mecánicamente era de 3,78 g/cm³, y la del CSA era de 0,4 g/cm³.

4.2.- Análisis del proceso pulvimetalúrgico.

a.- Compactación de la mezcla Ti-CSA

Para confeccionar las probetas, se requirió compactar la mezcla Ti-CSA en una matriz rectangular y cilíndrica, usando un punzón de igual configuración, se aplicó una presión de 600 MPa para vencer la fuerza de roce entre la mezcla de polvos con la pared de la matriz de acero, obligando al desplazamiento vertical de los granos de Ti-CSA, produciendo en la superficie de la probeta ciertas fracturas de los granos de CSA y deformación de los granos de titanio.

La irregularidad de las partículas de la mezcla provocó que la fluidez y densidad de empaquetamiento resultaran reducidas. La densidad global de las probetas en verde disminuyó en función del porcentaje de CSA, 10, 30, 50%, a mayor porcentaje de CSA, menor es la densidad (**Tabla 4.2, y 4.3**), esta densidad depende del peso y del volumen de la probeta. Se observó una disminución del peso de las probetas, debido a que la densidad aparente de los granos de CSA utilizado es de 0,4 g/cm³, el cual es mucho menor que la densidad aparente del Ti (3,78 g/cm³), por lo que a mayor porcentaje de CSA menor era su peso, así las muestras CC y RC, pesaron menos que las CA y RA, por lo que su densidad global fue menor.

El titanio grado 2 posee una deformación del 20%, por lo que se deformaron con facilidad en el proceso de compactación, entrelazándose con las partículas de CSA, y del propio titanio, dando uniones mecánicas; mecanismo propuesto por **Blesa, M., M^a J., (2002)**.

Las probetas confeccionadas mantuvieron su integridad física, lo que permitió su manipulación sin deteriorarse.

Tabla 4.2: Dimensiones, volumen, peso y densidad global de las probetas cilíndricas en verde (Valores promedios).

Muestra	Altura (mm)	Diámetro (mm)	Volumen (cm ³)	Peso (g)	Densidad global (g/cm ³)
1CA	7,10	25,40	3,60	9,10	2,53
2CB	7,11	25,40	3,60	8,25	2,29
3CC	7,12	25,40	3,61	8,10	2,25
4CA	7,11	25,40	3,60	9,15	2,54
5CB	7,11	25,40	3,60	8,30	2,30
6CC	7,11	25,40	3,60	8,09	2,25
7CA	7,11	25,40	3,60	9,13	2,53
8CB	7,11	25,40	3,60	8,12	2,25
9CC	7,12	25,40	3,61	8,10	2,25

Fuente: Anexo I.

Se puede observar que la densidad global en verde era relativamente baja, rondando los valores del 2,25 g/cm³, equivalente al 50 % de la densidad teórica del titanio (4,50 g/cm³), para las probetas rectangulares, y 1,99 g/cm³, equivalente al 44,2 % para las cilíndricas, lo que implicó una alta densidad de poros entre los granos.

Tabla 4.3: Dimensiones, volumen, peso y densidad global de las probetas rectangulares en verde. (Valores promedios).

Muestra	Long. (mm)	Ancho (mm)	Esp. (mm)	Volumen cm ³	Peso (g)	Densidad Global (g/cm ³)
1RA	31	15	6,56	3,05	6,62	2,17
2RB	31	15	6,52	3,03	6,12	2,02
3RC	31	15	6,50	3,02	6,02	1,99
4RA	31	15	6,60	3,07	6,63	2,16
5RB	31	15	6,53	3,04	6,17	2,03
6RC	31	15	6,51	3,03	6,08	2,01
7RA	31	15	6,54	3,04	6,63	2,18
8RB	31	15	6,49	3,02	6,13	2,03
9RC	31	15	6,48	3,01	5,59	1,86

Fuente: Anexo J.

b.- Sinterización.

Las probetas sinterizadas, tanto cilíndricas como rectangular, mostraron buena cohesión, bien compactadas y con distribución de poros superficial homogénea. A 1200°C se observó poros superficiales redondeados en la zona del grano de CSA calcinado y con mínima irregularidades.

Las probetas rectangulares presentaron tonalidades que iban en aumento desde un amarillo claro, naranja pálido, a un marrón oscuro, en las cilíndricas iban de un amarillo claro, dorado a marrón oscuro, cuando aumentaba la cantidad de CSA., 10, 30, 50% y la temperatura de 800, 1000, 1200°C, (**Figura 4.2**), igual comportamiento se obtuvo para las probetas cilíndricas.

El color básicamente depende de las distintas sustancias que entran en su composición, y especialmente por óxidos metálicos como el óxido de hierro y del carbono no calcinado, éstos proporcionan una coloración amarilla, rojo pálido, pardo, gris, marrón más o menos intensas [116,119].

En las **Tablas 4.4 y 4.5**, se observa que la densidad global disminuyó a medida que aumentaba el CSA., como se aprecia, la densidad de las piezas sinterizadas aumentó con relación a la densidad de las probetas en verde, como era de esperar, tanto para las probetas cilíndricas como las rectangulares. La menor densificación la obtuvo las muestras 9RC3, y 9CC3, y la máxima las muestra 7RA3, 4CA2.

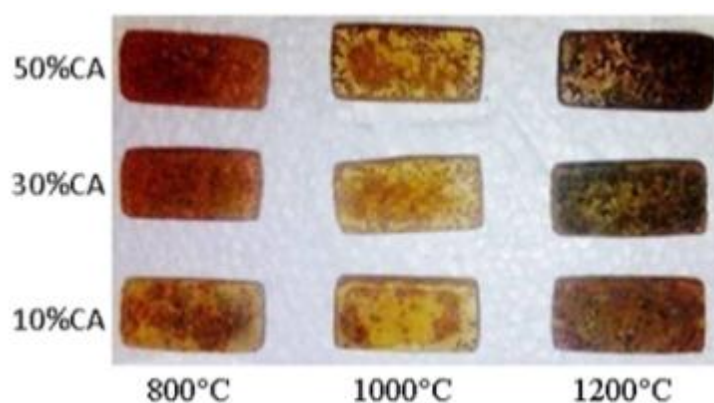


Figura 4.2: Nueve (9) de 27 probetas rectangulares, post-sinterizadas, de izquierda a derecha y de abajo hacia: arriba 1RA1, 2RB1, 3RC1, 4RA2, 5RB2, 6RC2, 7RA3, 8RB3, 9RC3.

Tabla 4-4: Dimensiones, volumen y peso de las muestras rectangulares sinterizadas. (Valores promedios)

Muestra	Long. (mm)	Anch. (mm)	Esp. (mm)	Vol. (cm ³)	Peso (gr.)	Densidad Global (gr./cm ³)
1RA1	32,00	11,00	6,50	2,29	7,35	3,21
2RB1	32,00	11,00	6,20	2,18	6,45	2,96
3RC1	32,00	11,00	6,25	2,20	6,10	2,77
4RA2	32,00	11,00	6,54	2,30	8,20	3,56
5RB2	32,00	11,00	6,24	2,20	7,87	3,58
6RC2	32,50	11,50	6,25	2,34	7,00	3,00
7RA3	32,00	11,00	6,49	2,28	8,36	3,66
8RB3	32,00	11,00	6,35	2,24	7,06	3,16
9RC3	32,00	11,00	6,22	2,19	5,65	2,58

Fuente: Anexo K.

En la **tabla 4.6**, se aprecia que el largo de las probetas aumento, y las contracciones volumétricas se acentúan a medida que aumenta el porcentaje de CSA., esto se debe a que el carbono cuando se calcina genera alta cantidad de calor, aumentando la densificación del material, por lo que el ancho, el espesor y el diámetro, disminuyó.

Por otro lado, hay un aumento de peso de las muestras sinterizadas, tanto en las probetas rectangulares como en las cilíndricas, (**Tabla 4.6, 4.7**), debido, fundamentalmente a la reacción del titanio con el oxígeno del aire contenido en la capsula, y en los intersticios dejados entre los granos (Titanio-CSA).

Tabla 4-5: Dimensiones, volumen y peso de las muestras cilíndricas sinterizadas. (Valores promedios)

Muestra	Altura (mm)	Diámetro (mm)	Vol. (cm ³)	Peso (gr.)	Densidad Global (gr./cm ³)
1CA1	7,60	22,96	3,15	9,83	3,12
2CB1	7,62	22,90	3,14	8,58	2,73
3CC1	7,62	22,85	3,12	8,18	2,62
4CA2	7,70	22,44	3,05	10,72	3,52
5CB2	7,70	22,40	3,03	9,60	3,16
6CC2	7,70	22,00	2,93	9,01	3,08
7CA3	7,70	22,99	3,20	10,86	3,40
8CB3	7,70	22,89	3,17	9,05	2,86
9CC3	7,62	22,98	3,16	8,41	2,66

Fuente: Anexo L.

Se aprecia que, a mayor temperatura, menor es el peso de las muestras, y esta es proporcional al porcentaje de titanio, e inversamente proporcional al aumento del contenido de CSA., debido a su calcinación. Cuando el porcentaje de Ti disminuye, menor será el porcentaje de oxidación del titanio, y menor es el peso de la probeta, así las muestras 3RC1, 6RC2, 9RC3, 3CC1, 6CC2, 9CC3 pesaron menos. Se aprecia que la altura de las muestras aumenta, causado por la oxidación progresiva de los granos de titanio que se rodea de una capa de óxido de titanio que se incrementa a medida que aumenta la temperatura hasta 500°C [13], el oxígeno proviene del aire atrapado en los intersticios de los granos en el proceso de compactación, mayor longitud de la probeta, mayor área que recorrer, mayor transformación, mayor crecimiento.

Se observó una contracción volumétrica uniforme homogénea en todas las muestras rectangulares, entre 29,59 a 38,92%, esto da una idea más general de la contracción total sufrida en la etapa de sinterizado. Cabe destacar que la contracción es mucho mayor en la probeta RB1,

la cual fue sinterizada a una temperatura de 800°C, por lo que este valor de contracción se debe tomar como importante para las evaluaciones de la contracción del material propuesto como biomaterial de Tig2-CSA. La contracción volumétrica de las probetas cilíndricas está entre 11,28% a 18,75%, lo que es mucho menor que los valores de las probetas rectangulares, lo que implica que el factor de forma influye en la contracción volumétrica.

Tabla 4-6. Diferencia de dimensión y de peso de las muestras rectangulares, luego de la sinterización (Valores promedios).

Muestra	Δ Long. (mm)	Δ Anch. (mm)	Δ Esp. (mm)	Δ Vol. (cm ³)	Contracción. Volumétrica. (%)	Δ Peso (gr.)
1RA1	1	-4	-0,06	-0,76	-24.99	0.73
2RB1	1	-4	-0,32	-0,85	-28.02	0.33
3RC1	1	-4	-0,25	-0,82	-27.21	0.08
4RA2	1	-4	-0,06	-0,77	-24.99	1.57
5RB2	1	-4	-0,29	-0,84	-27.66	1.70
6RC2	1,5	-3,5	-0,26	-0,69	-22.83	0.92
7RA3	1	-4	-0,05	-0,76	-24.88	1.73
8RB3	1	-4	-0,14	-0,78	-25.93	0.93
9RC3	1	-4	-0,26	-0,82	-27.34	0.06

Fuente: Anexo M.

Tabla 4.7: Diferencia de dimensión y de peso de las muestras cilíndricas, luego de la sinterización (Valores promedios).

Muestra	Δ Altura (mm)	Δ Diámetro (mm)	Δ Volumen (cm ³)	Contracción Volumétrica (%)	Δ Peso (gr.)
1CA1	0,50	-2,44	-0,45	-12.58	0.73
2CB1	0,51	-2,50	-0,46	-12.89	0.48
3CC1	0,50	-2,55	-0,48	-13.43	0.08
4CA2	0,59	-2,96	-0,56	-15.47	1.57
5CB2	0,59	-3,00	-0,57	-15.73	1.30
6CC2	0,59	-3,40	-0,68	-18.72	0.92
7CA3	0,59	-2,41	-0,41	-11.28	1.73
8CB3	0,59	-2,51	-0,43	-12.09	0.93
9CC3	0,50	-2,42	-0,45	-12.36	0.31

Fuente: Anexo N.

4.3.- Análisis de la determinación de la densidad, porosidad total y porosidad interconectada de las piezas porosas.

La **tabla 4.8**, muestran que el parámetro que ejerce principalmente control sobre la porosidad, y consecuentemente sobre la densidad aparente, es el porcentaje de CSA., y la temperatura.

Tabla 4.8: Densidad aparente, porosidad total, porosidad interconectada, promedio, de las 27 muestras rectangulares a la temperatura de sinterización de 800, 1000, 1200°C.

MUESTRA	Densidad de las piezas porosas (g/cm ³)	Porosidad total (%)	Porosidad Interconectada (%)	Densidad relativa (g/cm ³)
1RA1	3,20	40,82	10,87	0,71
2RB1	2,92	54,19	15,84	0,65
3RC1	2,72	65,25	31,25	0,61
4RA2	3,52	27,87	25,75	0,78
5RB2	3,58	25,79	30,45	0,79
6RC2	2,98	51,07	43,83	0,66
7RA3	3,62	24,34	31,60	0,80
8RB3	3,12	44,05	35,84	0,69
9RC3	2,53	77,61	55,16	0,56

Fuente: Anexo Ñ.

A mayor porcentaje de CSA y mayor temperatura de sinterización mayor es el porcentaje de porosidad, y como consecuencia menor densidad, así se tiene que para la probeta 9RC3, resultó con una porosidad total de 77,61 y una interconectada de 55,16. Se observó que la densidad relativa estuvo entre 71 a 56%, correspondiendo la más baja a la probeta 9RC3, por lo que se considera a este material como sólido poroso y no celular, ya que para que este sea celular o espuma la densidad relativa debe ser menor a 30% [23]

El **gráfico 4.1**, muestra la variación de la densidad respecto a la temperatura de sinterización y porcentaje de CSA, se observó que la tendencia es a la disminución uniforme para todas las temperaturas, exceptuando las sinterizadas a 1000°C, que aumentan de 3,52 a 3,58 g/cm³, considerando esta variación de 0,06 no significativa, y luego cae a 2,98.

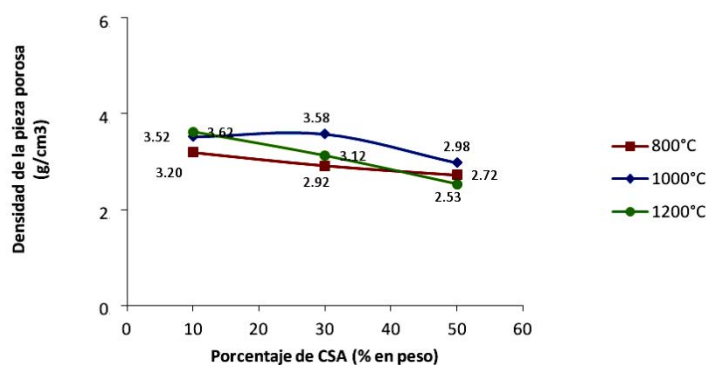


Gráfico 4.1: Variación de la densidad de la pieza porosa rectangular con la temperatura y el porcentaje de CSA.

Fuente: Anexo Ñ.

Estos valores son promedios de tres probetas, es posible que si se aumenta el número de probetas esta diferencia sería estadísticamente despreciable. La **gráfica 4.1** muestra que la densificación de $3,62 \text{ g/cm}^3$, para la probeta 7RA3, es mayor a la poseída por la probeta 4RA2 ($3,52 \text{ g/cm}^3$).

El **gráfico 4.2**, muestra la variación de la porosidad total con respecto a la temperatura de sinterización y porcentaje de CSA, la tendencia es de aumentar la porosidad total para todas las temperaturas, sobre todo las probetas sinterizadas a 1200°C , con una porosidad total máxima de $77,87\%$.

A porcentajes de 30 y 50% de CSA y a temperaturas de sinterización de 1200°C , el residuo de carbono del CSA, se terminó de calcinar, generando poco monóxido de carbono (CO) (atmosfera reductora), y energía térmica. Bajo estas condiciones, el efecto de la atmosfera reductora disminuye por lo que se propicia las condiciones para la descomposición del carbonato de calcio residual, generando CO_2 . A temperaturas tan altas como 1200°C , el dióxido titanio reacciona con el CO, produciendo titanio metálico, por carbotermia, y CO_2 . El CO_2 total que se produce escapa a través de la probeta.

El aumento de la temperatura de la probeta ocasionó que los compuestos silicoaluminosos se fundieran y fluyera a través de los granos de titanio cercanos a los granos de CSA, el CO_2 producido atravesó el vidrio fundido dando como consecuencia poros abiertos y por ende un aumento de la porosidad.

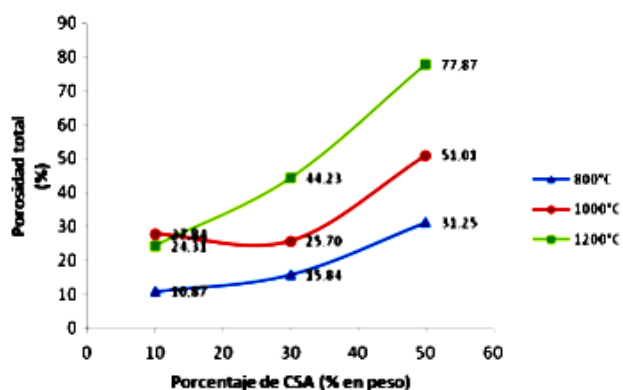


Gráfico 4.2: Variación de la porosidad total con la temperatura y el porcentaje de CSA.
Fuente: Anexo Ñ.

A porcentajes de 10 y % de CSA y a temperaturas de sinterización de 1200°C, no se aporta suficiente gas de combustión o de reacción para atravesar del vidrio fundido, quedando atrapado en los poros, disminuyendo así la porosidad (24,31%).

La **gráfica 4.3**, muestra como el incremento de CSA., y de la temperatura, no es proporcional al porcentaje de porosidad intercomunicada, existe una tendencia exponencial. La muestra 9RC3, (50% de CSA., 1200°C), se produce una porosidad de 55%, la cual es relativamente alta, aun cuando existe fenómeno de contracción o de densificación, este incremento se debe al hecho de la generación de gases como CO₂, producto de la combustión del carbono del CSA., o por descomposición del carbonato de calcio, que atraviesa las muestras por los poros dejados entre los granos de titanio, crean canales y por ende mayor porosidad interconectada, haciendo menos denso las probetas. La sinterización promueve la aparición mínima de poros como consecuencia de la disminución de la energía superficial, esto provoca una densificación natural [69]; pero en este caso la generación de gases en el proceso de sinterización produce todo lo contrario.

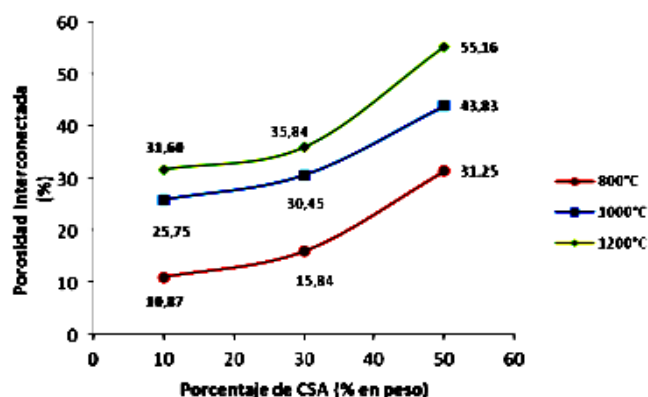


Gráfico 4.3: Variación de la porosidad interconectada con la temperatura y el porcentaje de CSA.

Fuente: Anexo Ñ.

A la presión de compactación de 600 MPa, los valores de porosidad permanecen cercanos a los valores del porcentaje de espaciador que contenía las muestras en verde, con excepción de las muestras sinterizadas a 1200°C, que están por encima. La porosidad abierta es el principal componente de la porosidad total, pero incluso trabajando con elementos altamente porosos todavía existe una pequeña fracción de poros no interconectados. La presión de compactación contribuye a la densificación y a su vez aporta estabilidad dimensional. Existe influencia muy marcada del CSA., en cuanto a la contracción y a la densificación, se observó cómo los valores son muy bajos en todos los casos. La influencia de factores como la temperatura de sinterizado o

la granulometría del CSA., son muy destacados en la muestra 9RC3, con un porcentaje de 50% de carbón superactivado en la mezcla y una temperatura de sinterización de 1200°C, obteniendo porosidades intercomunicadas de alrededor de 55%. Al aumentar la temperatura se aumenta la energía libre del sistema por lo que hay mayor facilidad para que se den los procesos de difusión en estado sólido, y una mayor integridad de los elementos químicos presentes en las probetas, controlando de esta manera el tamaño, la distribución y la forma de los poros.

En la fase vítrea formada (sistema $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), la incorporación de TiO_2 reduce el coeficiente de dilatación, presentando estructuras más compactas en las cuales los iones Ti^{4+} pueden localizarse en entornos tetraédricos $[\text{TiO}_4]$, actuando como formadores de red, o bien adoptar coordinaciones octaédricas $[\text{TiO}_6]$ si son modificadores de red [99]. Por tanto, se coordina con seis oxígenos formando unidades. La presencia de TiO_2 reduce el tiempo de inducción cristalina y aumenta la velocidad de crecimiento de núcleos cristalinos, por lo que dicho óxido se usa comúnmente como agente nucleante [99]. El aumento de la densidad está relacionado con la separación de fases, a la que induce el TiO_2 . En las fases separadas, este óxido da lugar a grupos estructurales con pequeña energía de enlace, en los que el Ti^{4+} adopta una coordinación mayor que 4. Por otra parte, la sustitución equimolar de SiO_2 por TiO_2 supone un aumento del peso molecular medio de la fase vítrea y, por consiguiente, también de su densidad.

4.4.- Análisis de la Difracción de Rayos X (DRX)

En el difractograma de la **Figura 4.3** de la pieza sinterizada a 1200°C y 50% CSA, se observa que el pico de máxima intensidad a ángulo (2θ): 27.373 perteneciente a la fase rutilo (R) (ficha patrón 21-1276), el cual es una de las estructuras cristalina del óxido de titanio, al igual que los ángulos (2θ): 41,184; 68,957, también se observa pico de alta intensidad correspondientes al titanato de aluminio (TA) [100], a ángulos (2θ): 26.585, cuarzo (C) (ficha patrón 89-1961), a ángulos (2θ): 20,747; 36,698; 39,752; 40,207; 50,088; 59,857; 67,787, cristobalita (Cr) (ficha patrón 391425), a ángulos (2θ): 42,635; 44.708; 54,272; 69.762, titanio α (Ti) (ficha patrón 44-1294), a ángulos (2θ): 62,687. Cabe destacar que estos compuestos poseen una buena cristalinidad, en virtud de la forma fina de la línea de los picos. Existen otros picos anchos y difusos de baja intensidad, lo que implica pobre cristalinidad: Metacaolinita (A) (ficha patrón 43-1484), a ángulos (2θ): 12,169; 32,970; 34.789; titanato de hierro (TH) (ficha patrón 89-2811), a ángulos (2θ): 23,789; 53.67; anortita (Ant) (ficha patrón 090465), a ángulos (2θ): 27,909; olivino (O) [29], a ángulos (2θ): 56.587.

Es conveniente mencionar que los picos de titanio están levemente desplazados hacia la izquierda de los picos patrones, es decir hacia valores menores del ángulo de difracción de Bragg $[2\theta]$; es causado por la disolución del oxígeno, aluminio, carbono, silicio, o del calcio, en el titanio, provocando la distorsión en el parámetro de red. El microanálisis presentado por el EDAX, punto 1, de la micrografía de la **figura 4.6b**, se aprecian los porcentajes de los elementos antes mencionados.

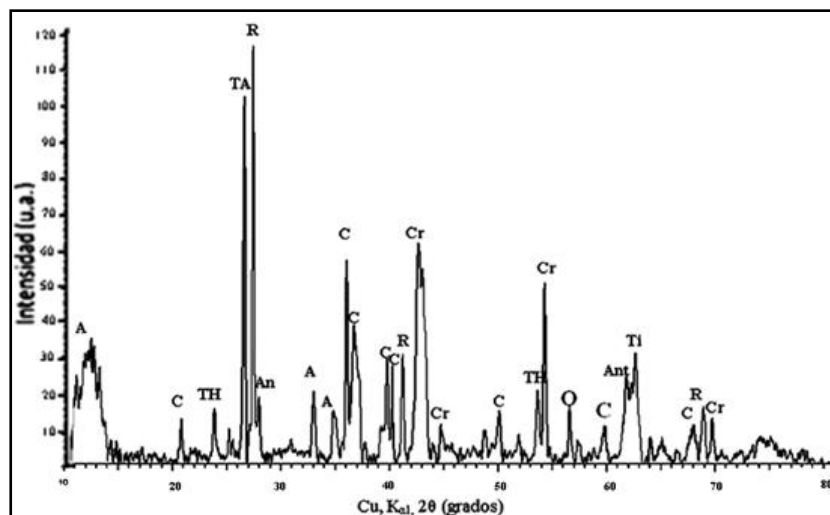


Figura 4.3: Difractograma de la superficie de la muestra 5RB2 (30% CSA., a 1000°C).
Anexo O.

La medida de los índices de las otras fases (rutilo), puede estar afectada por modificadores red como iones de Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Ti^{4+} , o cuarzo o fases amorfas de los óxidos de Fe y Si [120].

La baja intensidad de los picos característicos de metacaolinita (A), titanato de hierro (TH), anortita (Ant) y olivino (O), indica que su presencia en forma cristalina es mínima, y sólo está presente en los granos de carbón superactivado. En este punto es importante aclarar que ninguno de los componentes de las muestras ha alcanzado un estado totalmente cristalino, por lo cual la estructura interna de cada una de ellas está dada por una serie de fases cristalinas en una matriz vítrea.

El difractograma de la **figura 4.4**, pertenece a la sección transversal de la probeta 5RB2, en ella se observa que el pico de mayor intensidad a ángulo (2θ) : 35.981 y por ende de mayor cristalinidad pertenece al precipitado de carburo de titanio.

También presenta compuesto de anatasa con un pico de máxima intensidad a ángulo (2θ) : 54.309, se observa compuestos de baja intensidad, rutilo (27.370, 69.769, 68.99, 39.152), cuarzo

(26.130, 50.201), ilmenita (41.168), hematita (62.702, 61.543, 33.132, 64.094), alúmina (12.972, 43.992), cristobalita (56.645), titanio α (76.554), nitruro de titanio (46.963).

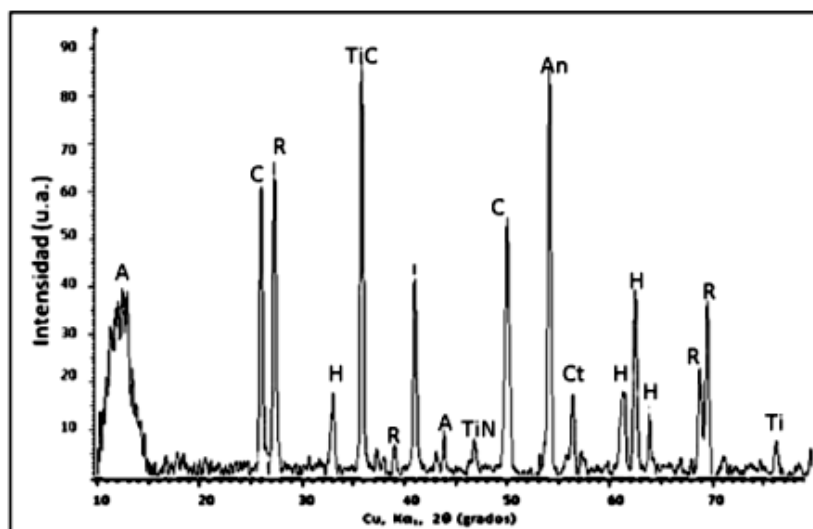


Figura 4.4: Difractograma de la sección transversal de la muestra 5RB2 (30% CSA., a 1000°C), de donde; A: Metacaolinita (ficha patrón 81-166), R: Rutilo (ficha patrón 21-1276), An: Anatasa (ficha patrón 21-1272), I: Ilmenita (ficha patrón 89-2811), Ti: Titanio (ficha patrón 44-1294), H: Hematita (ficha patrón 89-2811), TiC: Carburo de titanio (ficha patrón 73-0472), C: Cuarzo (ficha patrón 89-1961).

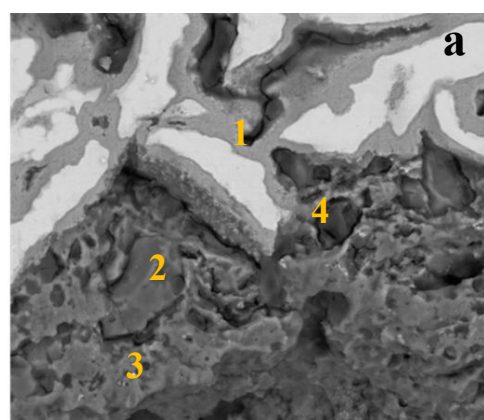
Fuente: Anexo E, Anexo P.

Se concluye que la presencia de carburo de titanio, anatasa, titanio, cuarzo (SiO_2), titanato de hierro (TH), anortita (Ant), olivino, principalmente, corrobora nuevamente los resultados obtenidos en los espectros indicados en las micrografías de las **figuras 4.6**. La baja intensidad de los picos, indica bajo grado de cristalinidad. Se observó, principalmente, la presencia de titanio alfa, dióxido de titanio como rutilo. Es probable que exista metacaolinita, pero en muy baja proporción. Este es un compuesto silicoaluminoso activado térmicamente, que se obtiene cuando se calcina el caolín, compuesto este propio de las arcillas caolíníticas, a temperaturas aproximadas a 550°C [121, 122].

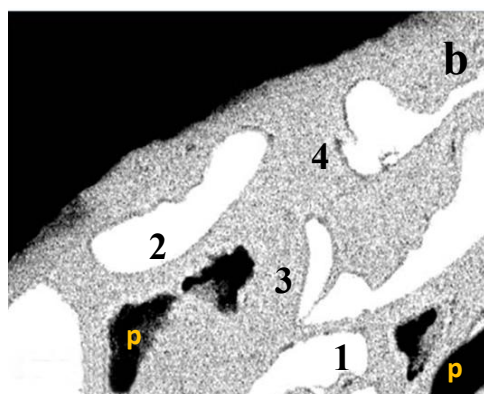
4.5.- Análisis de la Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (EDAX).

En la **figura 4.5**, muestran dos micrografías, la micrografía (a), donde se muestra la microestructura y los puntos de análisis por EDAX (tabla de composición química adjunta) de la probeta 2RB1, (30% CSA., 800°C), se observa, en la interfaz grano calcinado de CSA (zona inferior) y granos de titanio (zona superior); granos blanco brillante pertenecientes al titanio rodeados por su óxido (punto 1). Los puntos 2, 3, y 4, fueron tomados en la zona de calcinación del CSA., se observa poca presencia de Ti, 0.43, 1.89, 1.24%, respectivamente, lo que indica baja

difusión del titanio en la zona de CSA, debido a la baja energía térmica proporcionada a 800°C, que no fue suficiente para este fenómeno. Se observa, también, granos grises de compuesto silicoaluminoso de metacaolinita, ($2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), punto 2, y 3. El punto 4, muestra grano más oscuro, posee un incremento del nitrógeno, oxígeno, carbono, calcio, lo que indica la existencia de carbón superactivado sin calcinar. Se aprecian poros distribuidos menores a 25 μm de diámetros aproximadamente.



Muestra 2RB1 1000X 100 μm



Muestra 1RA1 400X 50 μm

Puntos (%Wt)				
Element.	1	2	3	4
C	11,88	16,25	18,61	37,51
N		1,82	1,95	35,40
O	11,88	42,60	48,59	35,40
Na		7,65		
Al		8,33	5,34	4,89
Si		22,40	13,45	10,27
K		0,18	0,65	
Ca		0,35	1,50	7,49
Ti	53,80	0,43	1,89	1,24
Fe			2,32	3,21
Mg			1,03	
P			4,26	
S			0,42	

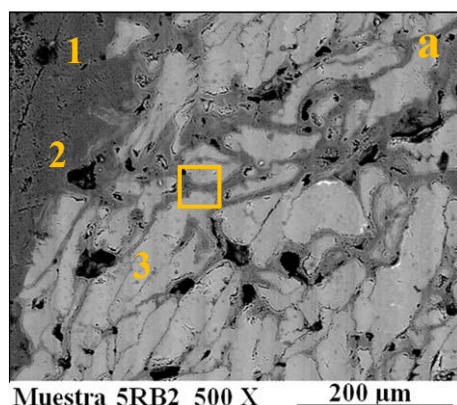
Puntos (%Wt)				
Element.	1	2	3	4
C	17,42	13,58	10,37	11,45
O			33,60	19,97
Al				1,91
Si			0,17	0,25
Ca			0,36	7,49
Ti	82,58	86,42	55,51	66,42

Figura 4.5: a) Micrografía de la probeta 2RB1, interfaz entre los granos de titanio y el grano de carbón superactivado. b) Micrografía de la probeta 1RA1, muestra la capa superficial. Las tablas de la derecha muestran los microanálisis químicos por EDAX.

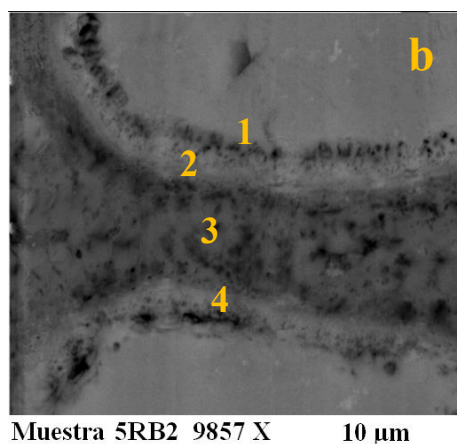
La micrografía (b) muestra una capa superficial de la muestra 1RA1, (10% CSA, 800°C), donde se aprecian poros (p), granos de titanio de color blanco (punto 1, 2), dióxido de titanio (punto 3, 4), y cantidad mínima de SiO_2 , CaO , el Al_2O_3 (punto 3, 4), estos óxidos provienen de la fragmentación, en el proceso de compactación, de los granos de CSA ubicados en la superficie de las probetas. En el proceso de compactación y mediante el roce con la pared interna de la matriz provocó la ruptura de los granos de carbón superactivado, lo que condujo a la generación de

micropolvos, esto aunado a la temperatura de 800°C, hizo que los cationes Si^{2+} , Ca^{2+} y Al^{+3} , difundieran en el proceso de sinterización, ubicándose en las cercanías de los granos de titanio.

En la **figura 4.6**, se observan micrografías de la probeta 5RB2, (30% CSA, 1000°C), la micrografía (a), muestra la presencia de dióxido de titanio (punto 1), al igual que el punto 2, pero con nitruro de titanio. El punto 3, muestra granos de titanio, dióxido de titanio, con baja cantidad de SiO_2 , CaO , el Al_2O_3 .



Puntos (%Wt)			
Element.	1	2	3
C	12,94	8,36	9,76
N		3,05	
O	9,9	33,30	19,44
Al			0,30
Si		0,81	0,44
Ca		0,56	0,47
Ti	71,17	53,92	69,59



Puntos (%Wt)				
Element.	1	2	3	4
C	16,75	22,41	9,04	19,73
N				17,61
O		10,16	28,50	7,68
Al	3,2			0,26
Si	0,01	0,12	0,44	
Ca	0,59	0,30	0,52	0,91
Ti	79,46	61,50	61,50	53,81

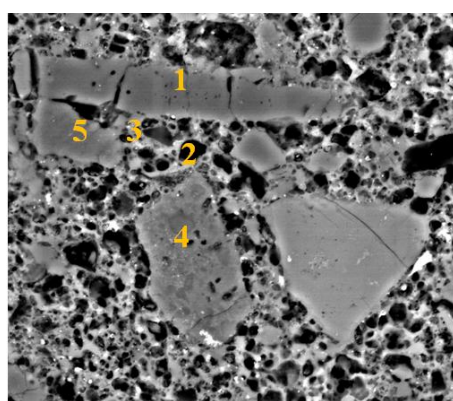
Figura 4.6: Micrografías de la probeta 5RB2, a) muestra la interfaz entre los granos de titanio (derecha) y el grano de carbón superactivado (Izquierda). b) Micrografía ampliada del cuadro de la micrografía izquierda, se observa la interfaz entre dos granos de titanio. Las tablas de la derecha muestran los microanálisis químicos por EDAX.

En la micrografía (b), se observa la interfaz entre dos granos de titanio, de la probeta 5RB2, (30% CSA, 1000°C), el punto 1, muestra la presencia de Ti, con cantidades bajas de los cationes Al^{3+} , Si^{4+} , Ca^{2+} , se observa partículas negras, menores a $1\mu\text{m}$ de carburo de titanio (TiC), distribuidas en la superficie del grano de titanio. El carbono al igual que el silicio, presentan una gran reactividad con el titanio, lo que pudiese estar formando numerosos compuestos intermetálicos [13].

Los puntos 2 y 3, denota la presencia de dióxido de titanio y TiC, con baja cantidad de CaO, SiO₂; el punto 4, señala la presencia de dióxido de titanio y nitruro de titanio, y baja cantidad de CaO, Al₂O₃, y partículas de TiC.

En la micrografía de la **figura 4.7**, se observa partículas en el interior de los granos de CSA., calcinado, de la muestra 6RC2, (50% CSA, 1000°C), los puntos 1 y 4, muestra que estas partículas son de cuarzo (SiO₂), con muy poca cantidad de TiO₂, Fe₂O₃.

El punto 2, muestra un compuesto silicoaluminoso, metacaolinita (2SiO₂.Al₂O₃) [106], con cierta cantidad de TiO₂, Fe₂O₃, CaCO₃, cabe destacar que a esta temperatura ha debido transformarse el carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono, pero como está en una atmosfera reductora esto no ocurrió. El punto 3, muestra la presencia de carbono superactivado no calcinado. El punto 5, es de partículas de TiO₂, rodeadas por partículas más pequeñas de compuesto silicoaluminoso, con baja cantidad de Fe₂O₃, CaCO₃, TiN.



Muestra 6RC2 1769X

50 μm

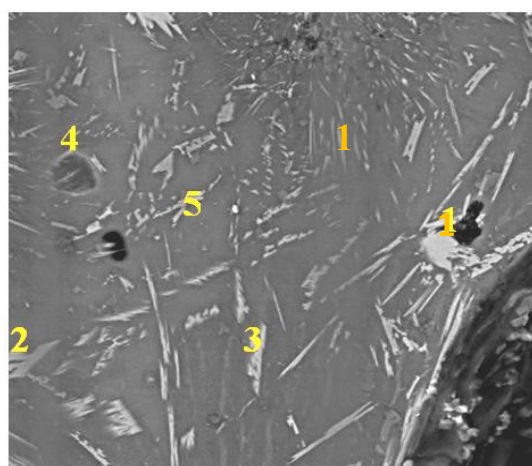
Elem.	Puntos (%Wt)				
	1	2	3	4	5
C	15,51	25,29	70,93	15,15	12,05
N	2,38				1,09
O	45,42	23,10	15,91	46,26	42,92
Al		14,43	3,11	3,99	8,12
Si	36,32	23,52	6,45	33,82	10,15
Ca		3,72	0,95		0,60
Ti	0,07	0,87	0,47	0,21	22,37
Fe	0,3	9,08	2,18	0,57	2,7

Figura 4.7: Micrografías de la probeta 6RC2, se aprecian poros distribuidos uniformemente de color negro y partículas alargadas de color gris claro de sílice y compuesto silicoaluminoso en un grano calcinado de carbón superactivado. En la tabla de la derecha se aprecian los resultados de los cinco microanálisis por EDAX.

En la micrografía de la **figura 4.8**, se observa la microestructura de la probeta 9RC3, (50% CSA, 1200°C), en ella se aprecia un compuesto alargado en forma de barra de color gris claros de titanatos, con bajas cantidades de Fe₂O₃, MgO y Al₂O₃ (puntos 1), distribuidas en la matriz vítrea color gris oscura. En la tabla adjunta se muestra la composición química de las barras rectangulares de titanatos de aluminio y de hierro, parcialmente cristalizados, esta presentó titanio (37,70%), aluminio (0,45%) y hierro (2,13%).

Los puntos 2, 3, muestran una fase irregular de color gris claro probablemente formación insipiente de titanatos de aluminio y hierro, mezclado con compuesto silicoaluminoso ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) y MgO .

Los puntos 4, 5, presentó composiciones químicas similares, mostrando una fase vítrea de un compuesto silicoaluminoso ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). El compuesto mostrado debajo del punto 4, tiene la forma característica de la cristobalita insipiente.



Muestra 9RC3 400X 100 μm

Elem.	Puntos (%Wt)				
	1	2	3	4	5
C	30,41	25,24	30,65	34,77	32,77
O	28,87	32,08	30,26	35,52	35,81
Al	0,45	10,98	7,11	7,74	7,26
Si		2,12	4,2	15,25	15,10
Ca		0,46		2,31	3,54
Ti	37,70	19,83	14,50	1,86	1,77
Fe	2,13	7,68	11,32	1,93	2,47
Mg	0,44	1,60	1,96	0,61	1,29

Figura 4.8: Micrografías de la probeta 9RC3, se aprecia la fase vítrea y la superficie irregular un poro dejado por un grano de carbón superactivado calcinado. En la tabla adjunta se muestran cinco microanálisis por EDAX.

Por intermedio del análisis por espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDAX), se pudo constatar, en todas las muestras, la presencia de oxígeno como el elemento en mayor cantidad porcentual, siendo esto razonable debido a que este se encuentra en el dióxido de titanio principalmente, además el TiO_2 está presente tanto en el carbón superactivado de manera natural como en la arcilla bentonítica.

El dióxido de titanio en algunos puntos de la zona donde estaba los granos de CSA., tiene presencia debido a que las altas temperaturas localizadas generadas por el calor de la reacción exotérmica del carbono con el oxígeno, fundieron el titanio ($T_{\text{Ti}} = 1670^\circ\text{C}$), que se encontraba alrededor de los granos de CSA., y este fluyó a través de los macroporos del CSA., logrando llegar al interior de la zona de calcinación del CSA, distribuyéndose uniformemente. En este proceso el titanio fundido se oxidó, ($T_{\text{TiO}_2} = 1830^\circ\text{C}$) generando aún más calor, debido a que esta reacción también es exotérmica [123], como en la probeta 9RC3, (50% CSA., 1200°C). En la micrografía de la **figura 4.8**, se observa, en la parte inferior derecha, en el borde del poro, en su

superficie; irregularidades dejadas por dióxido de titanio o titanatos de aluminio y hierro, al emerger este como estructura en forma de agujas.

Se corroboró la presencia de los componentes silicoaluminoso ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), como metacaolinita ($T_{\text{fMK}} = 1830^\circ\text{C}$) y cuarzo SiO_2 , y hematita (Fe_2O_3), presentes en el carbón superactivado para las muestras sinterizadas a 800 y 1000°C . Las muestras sinterización a 1200°C , se observó cristales de titanatos de aluminio y hierro parcialmente cristalizado en una matriz vítrea de base sílice.

4.6.- Análisis microestructural de las muestras.

En todas las probetas se observaron tres zonas de interés (**Figura 4.9**), una compuesta por una región de capa superficial (**a**), otra de granos del polvo de titanio (**b**), y la región donde se presentan granos del polvo de CSA calcinado (**c**).

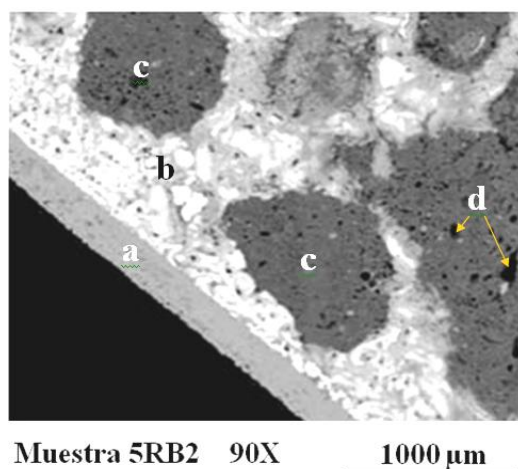


Figura 4.9. Micrografía de la muestra 5RB2 (30% de CSA y sinterizada a 1000°C), se aprecian tres zonas de interés: (**a**) Zona de capa superficial, (**b**) Zona de granos de titanio (**c**) Zona de calcinación de los granos de CSA, (**d**) Poros en el interior del grano de CSA.

Las siguientes micrografías mostraron diferencias microestructurales significativas entre las probetas. Las temperaturas de sinterización y porcentajes de CSA utilizados proporcionaron diferentes tamaños de porosidad. Se pueden considerar que el contenido de espaciador como el parámetro más influyente. En la morfología de los granos de titanio, se observó que a mayor temperatura de sinterización los granos tienden a crecer, observándose el mayor tamaño de grano en las probetas sinterizadas a 1200°C .

El carbón superactivado posee una alta área superficial $3500 \text{ m}^2/\text{gr}$, esto implica que el espaciador necesita gran cantidad de oxígeno para una combustión completa, aunque en los

espacios intergranular de los polvos compactados quedó oxígeno del aire atrapado, además, que el espaciador posee oxígeno en sus compuestos oxigenados, estos no son suficiente para la combustión completa, creando una atmosfera reductora. A temperatura de sinterización de 800 y 1000°C., quedó carbón superactivado sin calcinar, lo que no ocurrió a 1200°C, que sí se calcinó completamente.

a.- Zona de capa superficial.

La micrografía de la **figura 4.10**, pertenece a una probeta de 10% CSA., y sinterizada a 1000°C, identificada como 4RA2, se observa la microestructura de la capa superficial formada en la sinterización, ésta es homogénea, con pequeños poros de 10 a 50 μm , distribuidos uniformemente, no presentaba granos de titanio como las muestras sinterizadas a 800°C (**Figura 4.3a**), o en las sinterizadas a 1200°C, que presentaba una capa vitrificada, esta capa es influenciada por el porcentaje de CSA., y por la temperatura de sinterización.

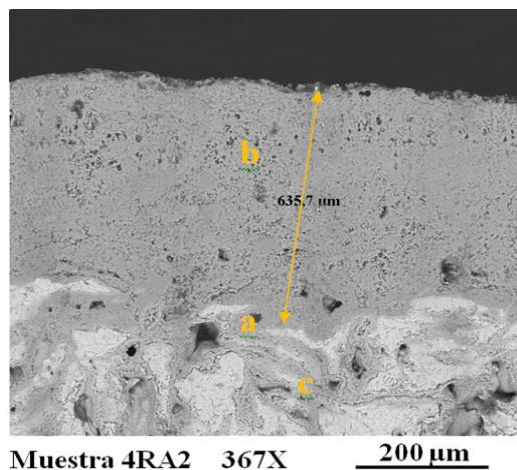


Figura 4.10: Micrografía de la muestra 4RA2, (10% de CSA, 1000°C), tomada en la zona superficial de la probeta.

El espesor de la capa va en aumento hasta 635,7 μm (1000°C) y luego disminuye cuando alcanza 1200°C, como consecuencia de la vitrificación de los óxidos. Se observa, en la parte inferior de la figura 4.10, la interfaz (a) entre la capa de dióxido de titanio (b) y la zona de granos de titanio cubiertos de su óxido (c), se muestra como el dióxido de titanio, se entrelaza entre las dos zonas, dando como resultado una buena adherencia de la capa.

Del análisis anterior se concluye que a mayor cantidad de CSA., en la superficie de las probetas en verde, el oxígeno del aire en la capsula cerámica reaccionó con mayor intensidad con el carbono del CSA, existe una competencia por el oxígeno entre el carbono del CSA y el titanio.

Por otro lado, en la etapa de sinterización, el CO producto de la combustión, que al ser expulsado de la probeta a través de su superficie reaccionó con el oxígeno de la atmosfera de la capsula cerámica, produce CO_2 , por lo que quedó poco oxígeno para que reaccionara con el titanio superficial, aun así, el poco oxígeno que quedó formó una capa de dióxido de titanio que protegió los granos que se encontraba en el interior de la probeta. La energía térmica de la combustión del CSA a la temperatura de 1200°C , aceleró la reacción del carbono y el titanio con el oxígeno, generando monóxido de carbono y diferentes tipos de dióxido de titanio en la superficie.

b.- Zona de granos de titanio.

La micrografía de la **figura 4.11**, es de una muestra de 30% de CSA., sinterizado a 800°C , identificada como 2RB1, se aprecian claramente granos de titanio blanco brillante (**a**), rodeados de óxido de titanio gris bien definidos (**b**) presentan poros irregulares (**c**), con tamaños que oscilan de 10 a 100 μm . aproximadamente, ubicados entre los granos de titanio.

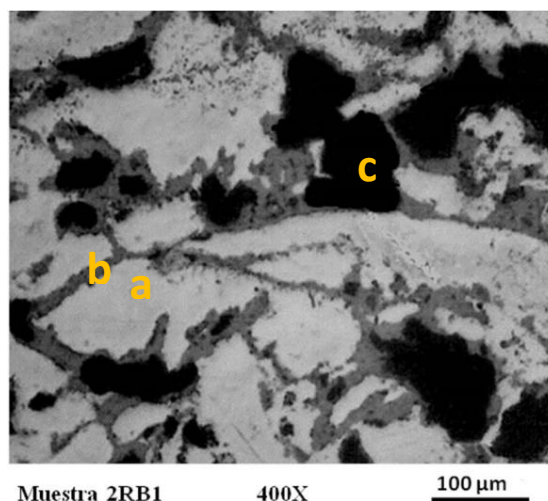


Figura 4.11: Micrografía de la muestra 2RB1, 30% de CSA a 800°C .

A temperaturas superiores (1000 y 1200°C) y a mayor porcentaje de CSA., (30 y 50%), la microestructura cambia con relación a la mostrada en la micrografía de la **figura 4.11**, en ellas (**Figuras 4.12**) no se aprecia claramente los granos de titanio, ni de dióxido de titanio, es una microestructura heterogénea.

Por otro lado, en la micrografía de la **figura 4.13**, muestra en la superficie de los poros, titanio metálico (Blanco brillante) (**c**), el CO formado en la combustión incompleta del carbón superactivado reaccionó con el dióxido de titanio, dejando así una capa de titanio, mediante la reacción:

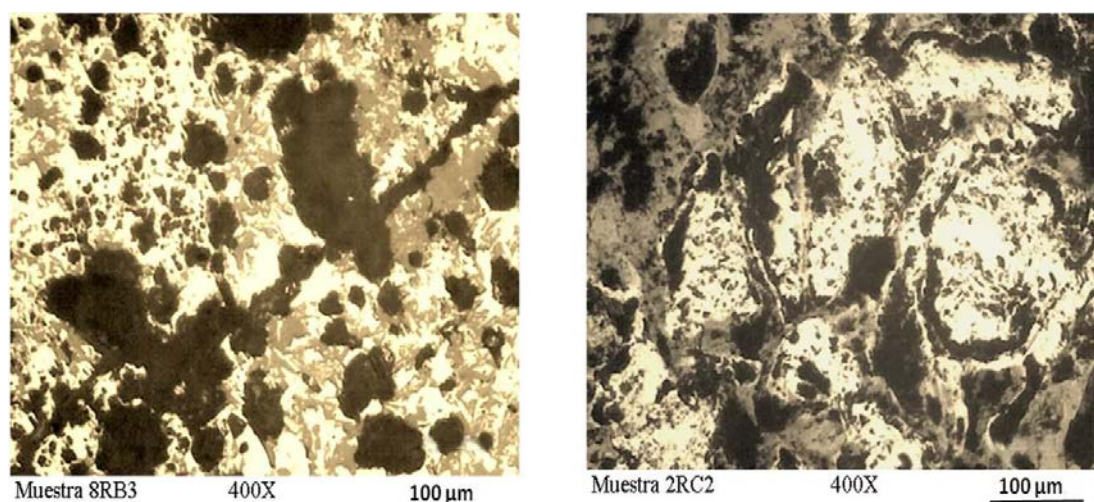
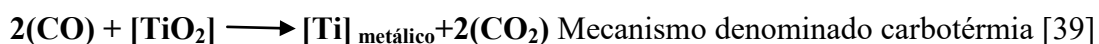


Figura 4.12: (a) Micrografía de la muestra 8RB3, 30% de CSA a 1200°C, poros de color negro, heterogéneos e irregulares. (b) Micrografía de la muestra 2RC2, 50% de CSA a 1000°C, en ambas macrografías se observan canales.

En el proceso de sinterización los granos de carbón superactivado sufren de microfracturas, como consecuencia de la expansión volumétrica de los gases adsorbidos naturalmente por el carbón superactivado o por los atrapados en los intersticios de los granos de la mezcla en el proceso de compactación, y por el aumento puntual y rápido de la temperatura. Muchos gases escapan a través de las microgrietas dejadas por las fracturas de los CSA o por los poros abiertos de la probeta, reaccionando así con el titanio o con el dióxido de titanio.

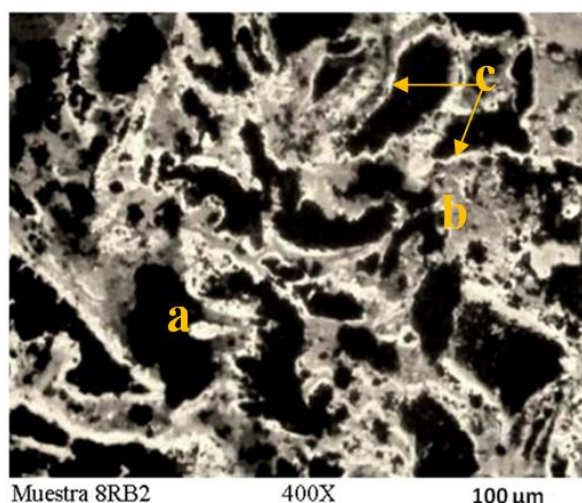


Figura 4.13: Micrografía de la muestra 8RB2, 50% de CSA a 1000°C, residuo del carbón superactivado calcinados (a), dióxido de titanio de color gris (b), titanio metálico de color blanco brillante (c).

c.- Zona de calcinación de los granos de CSA.

En la micrografía de la **figura 4.14**, se observa residuos donde estaba ubicado el grano de CSA., el cual fue sinterizado a 800°C, se pudo apreciar poros (**a**) y compuesto silicoaluminoso fracturados (**b**).

Se puede inferir que a la temperatura de sinterización de 800°C y al mínimo porcentaje de CSA de 10%, apenas aportó la energía térmica necesaria para la fusión de este compuesto.

A temperatura de sinterización de 1000°C, en el interior y en los alrededores de los granos de CSA, se presentan fenómenos fisicoquímicos interesantes, se crean poros abiertos, (micrografía de la **Figura 4.15**), cuyas dimensiones oscilan entre 10 y 140,7 μm , además, se formó dióxido de titanio en el interior de los poros (micrografía de la **Figura 4.16**).

El calor de reacción entre el titanio, el carbono y el oxígeno, generó temperatura localizada adiabática suficientemente alta como para propagar una onda de calor a la zona cercana al grano de CSA., provocando la fusión del titanio que rodeaba a dichos granos [124]. La reacción entre Ti y C es altamente exotérmica ($\Delta H_r = 2184,5 \text{ kJ/kg}$) de energía térmica, y la tasa de calor liberado es más rápida que la velocidad a la que se disipa, por tener el titanio una baja transferencia de calor. Una vez iniciada la reacción esta se automantiene [125].

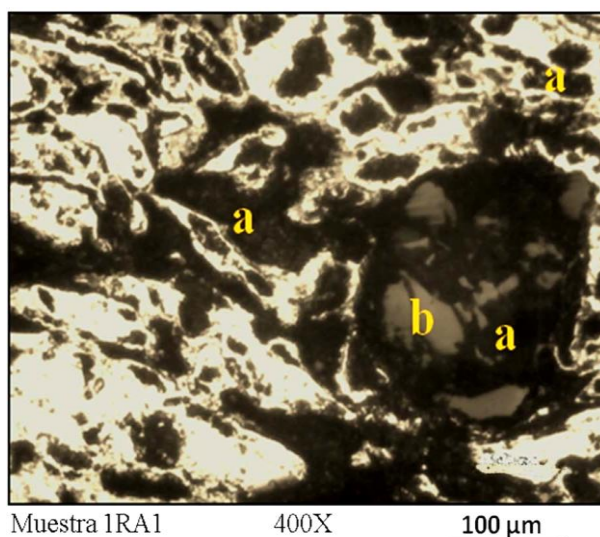


Figura 4.14: Micrografía de la muestra 1RA1, 10% de CSA a 800°C, tomada en una zona cercana al centro de la muestra, (**a**) poros aislado tanto en el grano de CSA como entre los granos de titanio, (**b**) compuesto silicoaluminoso.

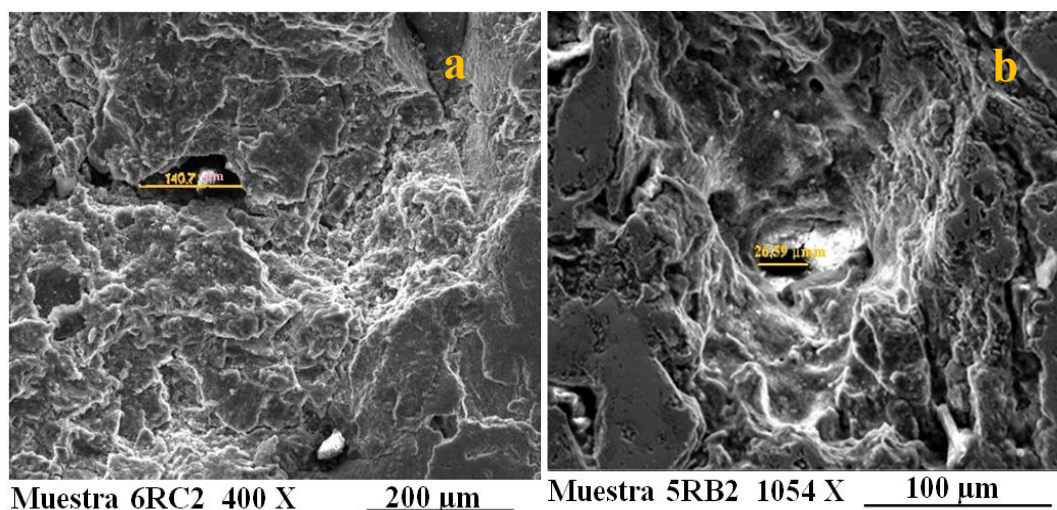


Figura 4.15: (a) Micrografía de la muestra 6RC2, se observa microestructura típica de las probetas de 50% CSA a 1000°C, se observa poro en el centro de la micrografía de 140,7 μm. (b) Micrografía de la muestra 5RB2, 30% de CSA a 1000°C, en el centro de la micrografía se observa un poro de 26,59 μm aproximadamente.

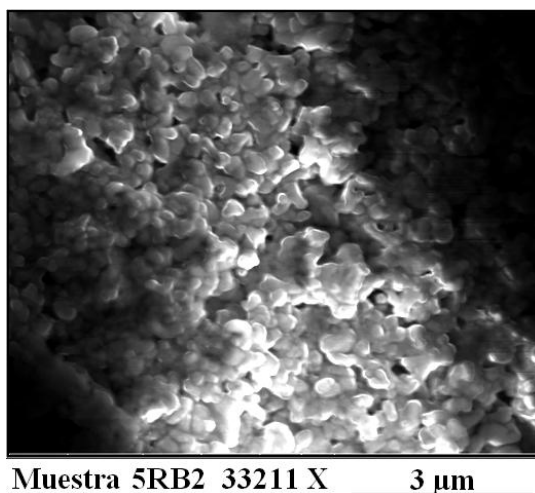


Figura 4.16: Micrografía de la muestra 5RB2, 30% de CSA a 1000°C, tomada en el interior del poro de la figura 4.15 b, se aprecian cristales en formación de dióxido de titanio.

El proceso de síntesis térmica localizada generó suficiente calor de reacción que se transfirió a los granos de titanio que rodean los de CSA, activándolos térmicamente, dando como consecuencia la producción de TiC ($T_{\text{fusión TiC}} = 3100^\circ\text{C}$), TiO_2 , ($T_{\text{fusión TiO}_2} = 1830^\circ\text{C}$), cabe destacar que la forma presentada por este último es independiente de la morfología de polvo de titanio, pero conservan algunas de las características los microporos del carbón superactivado, heredando su forma (**Figura 4.16, 4.20**).

Existe una competencia entre el titanio y el carbono por el oxígeno presente, esto hace que la formación de TiC, sea poca, aun así, hay un incremento de temperatura puntual, de tal manera que el titanio se funde ($T_{\text{fusión Ti}} = 1670^{\circ}\text{C}$), y se infiltre rápidamente a través de los microporos del carbón superactivado debido a las fuerzas capilares, como se puede observar en la micrografía de la **figura 4.17** de la derecha, perteneciente a una probeta sinterizada a 1000°C y 50% de CSA. Se observa una alta densidad de afloramiento de TiO_2 , en las cavidades de los poros dejados cuando se calcinó parcialmente el grano de CSA.

El carbono reaccionó con los átomos de titanio, el cual formó el precipitado de TiC, generando una barrera (**Figura 4.6**) que dificultó, aún más, la difusión de otros elementos a la superficie de los granos de titanio. La formación del carburo de titanio es de alta cristalinidad, como se observa en difractograma (**Figura 4.4**) y de microestructura refinada (**Figura 4.6**) [125], como la reacción se da en presencia de oxígeno, la tendencia es a formar TiO_2 , CO, y muy poca cantidad de TiC.

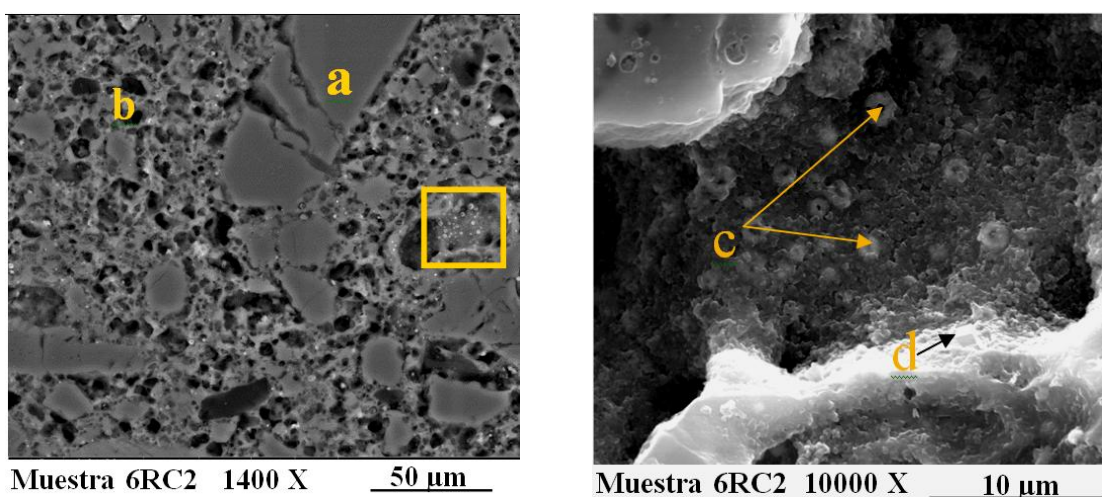


Figura 4.17: En la micrografía de la izquierda, pertenece a la zona de granos de CSA calcinada de la muestra 6RC2, (50% de CSA, sinterizada a 1000°C), se observan compuesto silicoaluminosa (a), y microporos (b). La micrografía de la derecha muestra detalle del recuadro ocre, afloramiento de óxido de titanio (c), cristalito de titanatos de Fe, Al (d).

En la micrografía de la **figura 4.18**, es de la muestra 9RC3, (50% CA., 1200°C), se muestra un poro abierto de $560\text{ }\mu\text{m}$., en la zona de calcinación del CSA., además de una matriz vítrea acompañada de múltiples microesferas seccionadas transversalmente y mesoporos de $10\text{ }\mu\text{m}$, aproximadamente.

Al incrementar el contenido de carbón superactivado en la mezcla Ti-CSA y aumentar la temperatura, estos actúan como catalizadores para promover la formación de una fase vítrea y de

poros. La síntesis térmica localizada se produjo como resultado del calor puntual generado en la zona del CSA, la reacción exotérmica entre el titanio, el carbono y el oxígeno, y además por la baja conductividad térmica del titanio ($17 \text{ W/m}^\circ\text{C}$) [73], esto garantizó una mayor concentración térmica en la superficie interna de los macroporos en la zona de CSA, permitiendo la fusión de la sílice y del compuesto silicoaluminoso (Metacaolinita), dando así una fase vítrea.

A esta temperatura de sinterización, sumado al calor liberado por las reacciones exotérmicas, da como consecuencia un aumento de energía térmica suficiente para movilizar en esta fase líquida, fundamentalmente, los cationes Si^{2+} , Al^{3+} , Ti^{2+} , Fe^{3+} , lo cual contribuyó significativamente al transporte de masa en esta zona, formando precipitados cristalinos correspondientes a titanatos de hierro y aluminio, en la matriz vítrea silicoaluminosa, como se aprecia en la micrografía de la **figura 4.19**.

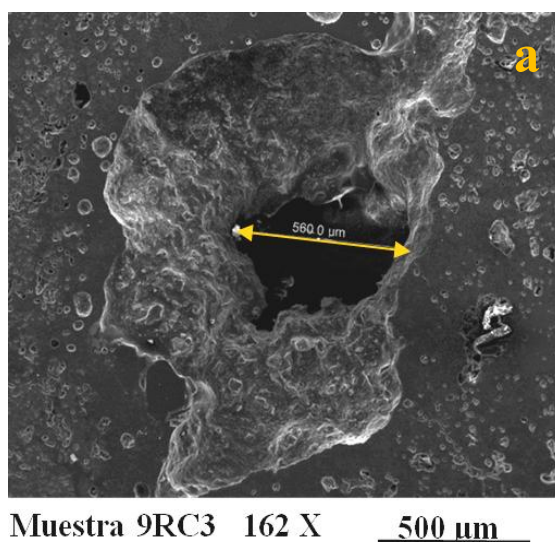


Figura 4.18: Micrografía de la muestra 9RC3, 50% de CA a 1200°C , se observa un poro abierto de $560 \mu\text{m}$. y múltiples poros en la matriz vítrea seccionado (**a**).

Se observó poros esféricos, producidos por la oclusión del CO_2 en la fase vítrea líquida, quedando atrapado en el proceso de solidificación. Estos poros esféricos contribuirían al buen comportamiento mecánico de las piezas desarrolladas, debido a que estos disminuyen la concentración de esfuerzo.

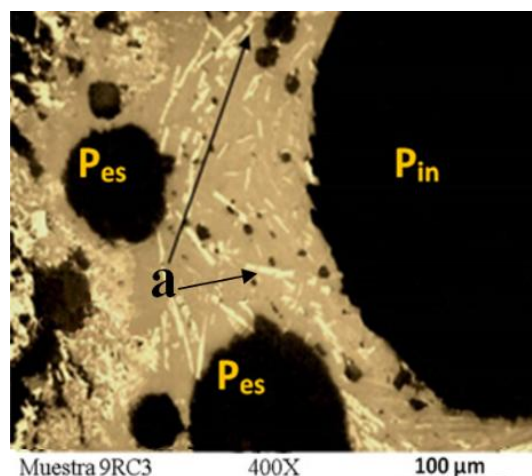


Figura 4.19: Micrografía de la muestra 9RC3, 50% de CSA a 1200°C, se observa cristales de titanatos de Fe-Al en una matriz vítrea (a), y poros esferoidales (P_{es}) y poro interno (P_{in}).

En la micrografía de la **figura 4.20**, de la muestra 9RC3, (50% de CA., a 1200°C), se aprecia una gota esférica compacta de diámetro 4,067 μm ., aproximadamente. La proporción de las partículas esféricas aumenta con la finura de los residuos del CSA., y las que tienen alto contenido de calcio suelen ser gránulos esféricos y lisos, mientras que las que tienen altos contenidos de hierro son esferas más vítreas y con superficie rugosa, como el mostrado en la micrografía de la **figura 4.20**, de lo anterior, y por la composición química obtenida por los EDAX, se infiere que estas gotas esféricas de vidrio están compuesta por una fase vítrea de $2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, además de óxido de hierro.

El fenómeno de separación de fases en vidrios de silicotitanato es muy importante, ya que afecta directamente a una serie de propiedades físicas y químicas de los vidrios, tales como la densidad, coeficiente de dilatación, resistencia hidrolítica y alcalina. Se pueden encontrar pequeñas gotas de vidrio menores de 0,1 μm de diámetros y hasta mayores de 0,2 μm , como la observada en la micrografía de la **figura 4.18, 4.20**. La fase cristalina con porcentajes tanto de TiO_2 como de Al_2O_3 superiores al 20 % molar, dificulta o impide la vitrificación, el TiO_2 actúa como agente nucleante, y son excelentes generadores de materiales vitrocerámicos, debido a la elevada intensidad de campo del ion Ti^{4+} que favorece la desvitrificación cuando se presenta en coordinaciones mayores de 4 [99]. La Al_2O_3 en la fase vítrea aumenta la extensión de la zona de separación de fases, ya que la alúmina baja la temperatura a la que se produce la inmiscibilidad líquida, este hecho está relacionado con las interacciones químicas entre el TiO_2 y el Al_2O_3 [99].

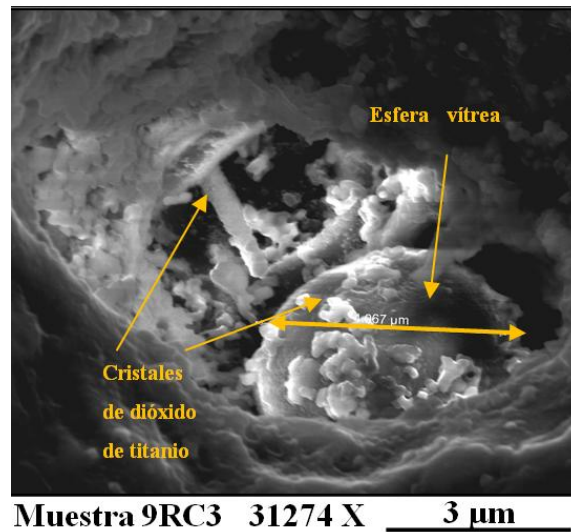
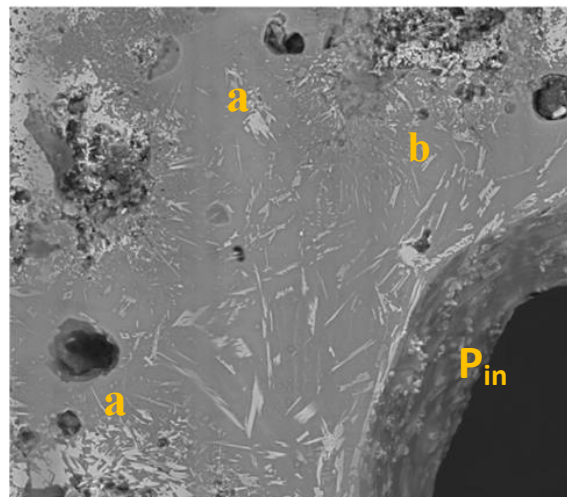


Figura 4.20: Micrografía de la muestra 9RC3, 50% de CSA a 1200°C, se observa una esfera de vidrio, rodeada de cristales de dióxido de titanio.

El dióxido de titanio formado en la superficie de los poros, actúa como agente nucleante, el cual induce el proceso de cristalización de los titanatos de Fe, Al. En el vidrio silicoaluminoso fundido, cuya composición química está dada por SiO_2 : 63,43%, Al_2O_3 : 31,07%, Fe_2O_3 : 2,032 %, CaO : 1,95%, TiO_2 : 0,36%, K_2O : 1,14 %, podemos apreciar que la matriz vítrea está compuesta fundamentalmente por sílice (SiO_2), en ella los titanatos tiende a nuclear y crecer en unos pocos puntos aislados como se aprecia en la **figura 4.21**.



Muestra 9RC3 1000X 100 µm

Figura 4.21: Micrografía de la muestra 9RC3, se observa dióxido de titanio aislado de forma irregular (a), cristales de Titanatos de Fe, Al., de formas de barras en una matriz vítrea (b), macroporo en la zona del CSA calcinado (Pin).

La alta concentración de microporos y mesoporos en el carbón superactivado, la energía térmica desarrolladas por la reacción exotérmica entre el titanio, el carbono y el oxígeno, y la combustión del CSA a 1000°C, contribuyeron significativamente al transporte del titanio fundido al interior del grano de CSA, oxidándose en el proceso, y creando un exceso de dióxido en la fase vítrea, este exceso favoreció la obtención de cristales de Al_2TiO_5 [126]. El titanato de aluminio se puede descomponer térmicamente en presencia de alúmina residual, para evitar esto es necesario que la fase vítrea posea elevados porcentajes de CaO , MgO , SiO_2 , lo que mejoraría las características termomecánicas [126].

La incorporación de hierro, proveniente de la hematita, a la red cristalina del titanato de aluminio originó defectos que aumentaron considerablemente la velocidad de difusión del ion Ti^{4+} en la matriz vítrea [126] y a la formación de titanatos de aluminio y hierro. El radio iónico del Ti^{4+} de 0,73 Å, es mayor que el de Al^{+3} de 0,64 Å, esta sustitución promueve el desorden catiónico presente en el titanato de aluminio, que da lugar a la descomposición del mismo [92, 99,100], lo que ocurre a temperaturas de sinterización tan alta como 1200°C, y a tiempos prolongados. Es probable que los iones de Fe, sustituyan a los iones de Al, produciendo la estabilización estructural de los titanatos [100]. Este hecho posibilita la formación de un titanato más denso y estable en relación a la descomposición del titanato de aluminio, observada a temperaturas entre 800 a 1300°C [126].

Un exceso de TiO_2 acelera la formación y la densificación del titanato de aluminio. Esta observación parece confirmar la importancia del TiO_2 como medio de difusión rápido propuesto por Freudenberg et al. (1987), Hori et al. (1987), citado por Barrios de A., I. (2010), esto da como consecuencia el descenso de la expansión térmica, por lo que una rápida formación del Al_2TiO_5 en presencia de TiO_2 aumentando la anisotropía de los cristales formados.

4.7.- Análisis del comportamiento mecánico.

Las propiedades mecánicas exigibles a un biomaterial para que haya osteointegración son: Módulo de rigidez ($\text{MOR}_{\text{flx.}}$) menor a 30 GPa, resistencia a la flexión ($\zeta_{\text{flex.}}$) mayor a 100 MPa., resistencia a la compresión ($\zeta_{\text{compresión}}$) mayor a 150 MPa [3,80]. Para el hueso cortical del fémur las propiedades mecánicas son las siguientes: Módulo de rigidez a la flexión mínimo a 20 GPa, $\zeta_{\text{compresión}}$ entre 167 a 206 MPa, ζ_{flex} entre 50 a 150 MPa, módulo de rigidez a la flexión entre 12 a 27,4 GPa y porcentaje a la deformación entre 1 a 3%. Mientras que el hueso esponjoso tiene las

siguientes propiedades mecánicas: Módulo de rigidez mínimo de 3 GPa, $\zeta_{\text{compresión}}$ entre 10 a 20 MPa, ζ_{flex} , entre 2 a 12 MPa.

a.- Ensayos de flexión.

Del **gráfico 4.2**, se aprecia que a mayor cantidad de CSA mayor será el porcentaje de porosidad total. Las propiedades mecánicas están influenciadas por el porcentaje de porosidad, por lo tanto, a mayor porcentaje de porosidad menor es el valor de resistencia, tanto a la flexión, como a la compresión.

El **gráfico 4.4**, muestra el comportamiento mecánico a la flexión de las probetas rectangulares sinterizadas a 800, 1000, 1200°C, en función del porcentaje de carbón superactivado. Se observa que la resistencia a la flexión disminuyó para las probetas sinterizadas a 800°C. Para las probetas sinterizadas a 1000°C, hay un cambio de tendencia y aumenta de 65 a 68 MPa, para un incremento de CSA de 30 a 50%.

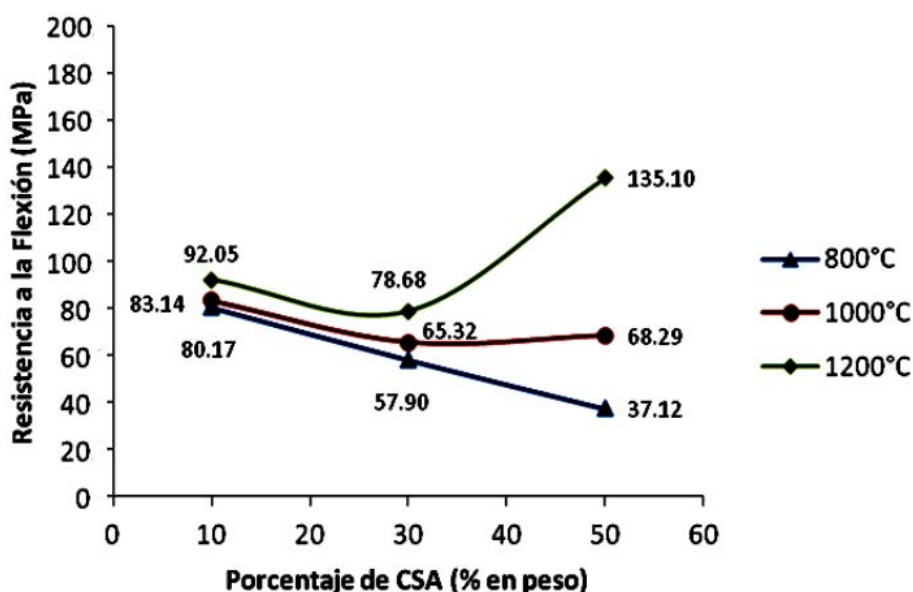


Gráfico 4.4: Resistencia a la flexión de las probetas rectangulares sinterizadas a 800, 1000, 1200°C, en función del porcentaje de carbón superactivado.

Fuente: Anexo C, Anexo Q.

Esto fue causado por combustión del CSA que proporcionó calor suficiente, aunado a la alta temperatura de 1000°C, favoreció la fusión insipiente del titanio, que fluyó al interior del grano de CSA, como se observa en la micrografía de la **figura 4.16**, y se entrelazó íntimamente con el CSA, esto proporcionó un relativo aumento de resistencia mecánica; igual comportamiento las probetas sinterizadas a 1200°C, tienen el mismo comportamiento, pero más acentuada, pasa de 78

MPa (30% de CSA) a 135 MPa (50 % de CSA), reportándose esta como la máxima resistencia soportada por las probetas ensayadas, este incremento de resistencia se vio favorecido por la fase vítrea que recubre la superficie de los poros, como se observa en la micrografía de las **figuras 4.19, 4.21**.

La fase cristalina de titanatos distribuidos por la fase vítrea amorfa, y los poros esféricos (disminuye la concentración de esfuerzo) proporciona una relativa mayor resistencia que las presentadas por las probetas sinterizadas a 800 y 1000°C de 50% de CSA. La red tridimensional, que se formó a partir de la fase vítrea en cuyo interior está la fase de titanatos, contribuyó a este aumento de resistencia a la flexión.

En el **gráfico 4.5**, se observa como el módulo de rigidez de las probetas rectangulares sinterizadas a 1200°C, en función del porcentaje de carbón superactivado, está inicialmente baja de 1771,48 MPa., (10 % de CSA).

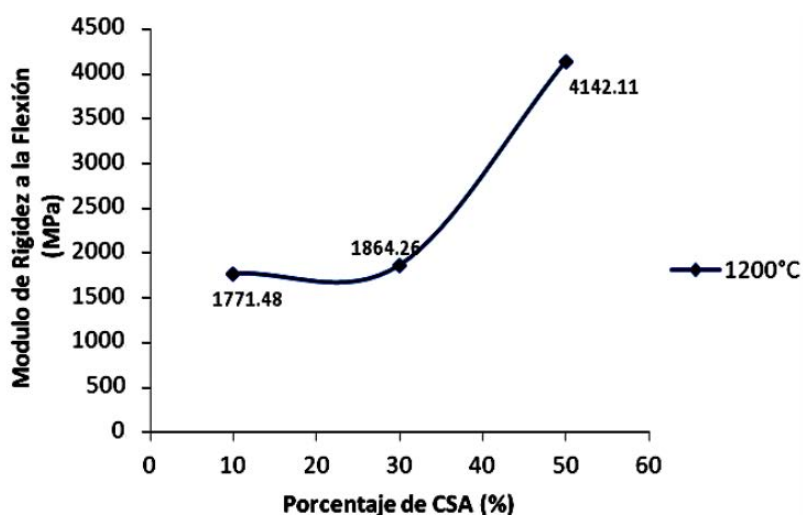


Gráfico 4.5: Modulo de Rigidez a la Flexión de las probetas rectangulares sinterizadas a 1200°C, en función del porcentaje de carbón superactivado.

Fuente: Anexo C, Anexo Q.

Esta probeta es de 90% de polvo de titanio, que a esta temperatura de sinterización, hay una coalescencia granos de titanio, y una mayor densificación, que debería aumentar la rigidez; pero en los granos de titanio se genera microplasticidad, lo cual hace decaer el módulo de rigidez. Posteriormente sube bruscamente a 4142,11 MPa (50 % de CSA), aquí ocurre el fenómeno de fusión de la fase silicoaluminosa, esta fusión debería aumentar la densificación, debido a que el producto de la fusión fluye a los poros sellándolos, pero la micrografía de la **figura 4.17, y 4.20**,

muestra lo contrario, por lo que el mecanismo del aumento de rigidez se deba al aumento de resistencia mecánica de la fase vítrea por precipitados en esta matriz de titanatos y de cristobalita.

Al introducirse TiO_2 en la fase vítrea se produce la modificación de las propiedades del material, debido principalmente al hecho de que el Ti^{4+} es un ion de pequeño radio iónico, lo que le confiere la capacidad de incorporarse de manera intersticial dentro de la red vítrea, creando nuevos enlaces entre las cadenas formadoras del material. Por lo tanto, la adición de TiO_2 generó un mayor número de reticulaciones en la estructura vítrea, como consecuencia la fase vítrea aumentó el módulo de rigidez. La introducción de cationes modificados de red, como el Ti^{4+} pudo haber creado uniones cruzadas entre los oxígenos no puenteados, esto aumentó la fuerza de unión de los enlaces iónicos y pudo mejorar las propiedades mecánicas.

En el **gráfico 4.6**, se observa como el porcentaje de deflexión de las probetas rectangulares sinterizadas a 1200°C , en función del porcentaje de carbón superactivado, disminuyó desde 5% (90% de Ti) a 3% (50% Ti), ocasionando que las probetas con mayor porcentaje de titanio son más flexibles.

La elongación del titanio grado 2 es de 20%, si se extrapola la recta del **gráfico 4.6**, al punto de cero % de CSA, este tiene un valor de 5,8% aproximadamente de deflexión, la cual está muy por debajo de la original.

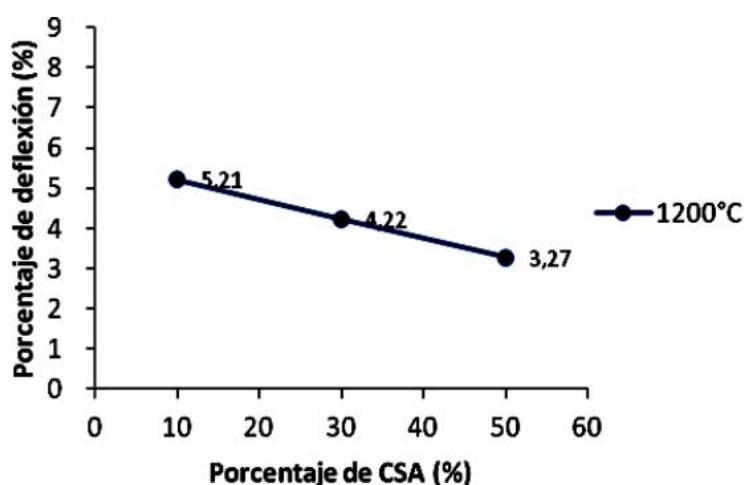


Gráfico 4.6: Porcentaje de deflexión de las probetas rectangulares sinterizadas a 1200°C , en función del porcentaje de carbón superactivado.

Fuente: Anexo C, Anexo Q.

Se infiere que hubo difusión de oxígeno, hidrógeno o carbono, a 1200°C , creando endurecimiento por precipitación de carburo de titanio principalmente, como se muestra en la **figura 4.6**, además, la fase vítrea en la superficie del poro hace también disminuir el porcentaje de deflexión.

b.- Ensayos de compresión.

En el **gráfico 4.7**, relaciona el porcentaje de deformación con el porcentaje de CSA, en probetas sinterizadas a 1200°C, la deformación disminuyó desde 19,78% para probetas de 90% de titanio (7CA3), hasta 3,75%, para 50% de titanio (9CC3), se observó que las probetas 7CA3 comenzaban a fisurarse a deformaciones cercanas a 20%, esto gracias a la ductilidad del titanio grado 2, y el bajo contenido de CSA, que no influyó en gran medida en la fragilización del titanio, debido a la difusión del carbono, principalmente, por la superficie de los granos de titanio para formar carburo de titanio, como se muestra su presencia en la **figura 4.6** y corroborado por el **difractograma 4.8**. Las probetas 9CC3, poseen muy baja deformación, debido a la fragilización de los granos de titanio, esto como consecuencia de la precipitación de carburo de titanio, se evidenció agrietamiento a cargas de 3,09 N.

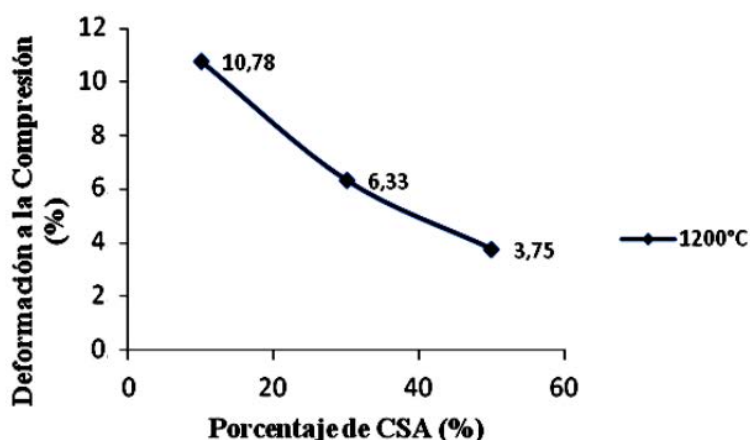


Gráfico 4.7: Porcentaje de deformación a la compresión de las probetas cilíndricas sinterizadas a 1200°C, en función del porcentaje de carbón superactivado.

Fuente: Anexo C, Anexo R.

Cabe destacar que en el ensayo de compresión todas las muestras soportaban carga, aun cuando presentaban fisuras. Se tomó el inicio de la fractura como la finalización del ensayo, tomando estos valores como la medida de deformación y de carga.

En el **gráfico 4.8**, se observa que la probeta 1CA1 obtuvo la máxima resistencia a la compresión, 70,02 MPa, estas probetas poseen 90% de titanio y 10 % de CSA. Las partículas de CSA., son duras y están rodeadas por granos de titanio, los cuales son dúctiles, lo que hace que dichas probetas soporten mejor las cargas, pero poseen muy baja porosidad interconectada, por el orden de 10,87 % (**gráfico 4.3**), lo que de antemano quedaría descartado como candidato a biomaterial, ya que la porosidad interconectada debe estar por el encima del 20%. La segunda resistencia más alta es de 61,02 MPa, perteneciente a las probetas 9RC3, con una porosidad

interconectada de 55% (**gráfico 4.3**), la cual es aceptada como biomaterial, bajo el criterio expuesto anteriormente. La resistencia a la compresión debería estar más baja que 46,01 MPa, ya que a mayor porcentaje de poros menor es la resistencia, pero ocurre lo contrario, aumenta, esto se debe a la formación de una fase vítrea porosa en la superficie de los poros, como muestra la micrografía de la **figura 4.19, 4.21**. Las propiedades mecánicas de los huesos femorales son menores que los vidrios [1, 71,127].

Los resultados anteriores sugieren que el procedimiento pulvimetalúrgico resulta una vía para producir piezas de porosas de titanio, con propiedades osteointegradoras, pero debe realizarse una corrección en cuanto a la resistencia a la compresión obtenida.

El cálculo se realizó utilizando las ecuaciones clásicas para el comportamiento mecánico en compresión. La determinación de la resistencia a la compresión se efectuó dividiendo la carga soportada por la probeta entre su área ($\zeta_c = F/A$), ninguna probeta alcanzo el valor de resistencia a la compresión de 150 MPa exigida como propiedad osteointegradora a un biomaterial o 167 a 206 MPa que es la resistencia a la compresión del hueso cortical de fémur, o como mínimo a 68 MPa para el hueso esponjoso del hueso femoral, sólo la probeta 9RC3 alcanzó valores cercanos a este (61,02 MPa). Como se pudo apreciar en las micrografías, todas las probetas poseen macro y mesoporos, que afectan el comportamiento mecánico, así el área efectiva será mucho menor que la usada en los cálculos de la resistencia a la compresión.

Las piezas porosas son sistemas complejos cuyas propiedades mecánicas están vinculadas a su microestructura. El comportamiento mecánico de las piezas porosas es gobernado por la su composición química, porcentaje de porosidad, esta condición está relacionada con el espaciador; el tamaño de los poros y su forma, así como la distribución de los poros, por la velocidad de calentamiento y enfriamiento en el proceso de sinterización, atmósfera del horno, procedimiento de compactación, entre otras. Las piezas porosas presentan diferentes mecanismos de deformación y, por lo tanto, diferente respuesta a compresión. La existencia de paredes irregulares entre los poros, constituye una importante restricción que hace que las mismas sean considerablemente más rígidas.

Algunos rasgos macroscópicos de la morfología de las piezas, tales como el tamaño de poro o irregularidades de las paredes entre poros, junto con la densidad relativa, ρ^*/ρ_s [23], tienen una marcada influencia sobre la resistencia a la compresión. Todas las probetas obtenidas presentan propiedades y características únicas, dependen significativamente de las condiciones de procesamiento de las probetas. Los resultados de ensayos deben ser tratados estadísticamente,

presentando valores promedios. Establecer una base de datos precisa, sencilla y confiable para determinar la resistencia a la compresión es compleja. Las razones son los denominados “parámetros desconocidos” tales como la distribución de los poros, la microestructura heterogénea, entre otros. Por lo tanto, para obtener resultados concluyentes es necesario usar una gran cantidad de muestras, mínimo 30 piezas por punto a graficar, para así calcular su desviación estándar, esto implicaría mucho esfuerzo y un costo elevado.

Diversos modelos matemáticos relacionan las propiedades mecánicas con las características de las piezas porosas, siendo el más conocido de ellos el obtenido por Gibson-Ashby. En estos modelos se consideran que la distribución y tamaño de poros son homogéneos, y han encontrado intervalos de propiedades mecánicas para algunas espumas metálicas o piezas porosas y determinando reglas para su estimación [128].

El módulo de rigidez, se puede calcular a través de ensayos por ultrasonido, el cual determina el diámetro promedio de los poros, y usando las ecuaciones propuestas por Gibson y Ashby, este método obtiene resultados significativos que los determinados por el ensayo a la compresión. La complejidad estructural de las piezas porosas y la considerable variabilidad que exhiben sus propiedades han dificultado el desarrollo de procedimientos, normativas o estándares para su ensayo mecánico [128].

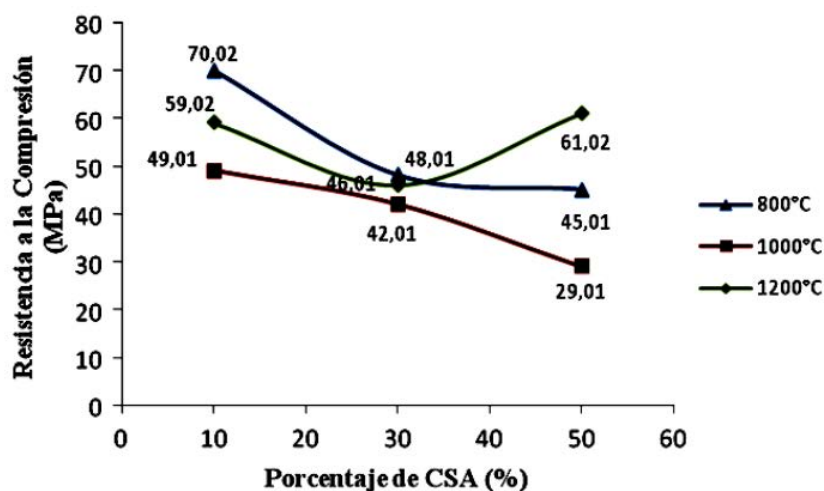


Gráfico 4.8: Resistencia a la compresión de las probetas cilíndricas sinterizadas a 1200°C, en función del porcentaje de carbón superactivado.

Fuente: Anexo C, Anexo R.

En el **gráfico 4.9**, muestra la relación del módulo de rigidez con el porcentaje de CSA, de probetas sinterizadas a 1200°C., se observa que el modulo aumenta exponencialmente, desde 5,58 MPa para probetas de 10 % de CSA, hasta un máximo de 17,07 MPa para probetas de 50°C

de CSA. Este módulo depende de la resistencia a la compresión y de la deformación de las probetas. Estos valores obtenidos para el módulo de rigidez están en el entorno de los deseados para la fabricación de piezas destinadas a aplicaciones biomédicas, de cara a evitar la gran diferencia de rigidez del titanio con el hueso, que provoca el stress shielding y la posible pérdida del implante.

Algunas imperfecciones en la estructura de la pieza porosa, tales como irregularidades de las paredes y bordes de los poros, fases vítreas y precipitados presentes en la microestructura del material ensayado, también influyen significativamente sobre su rigidez [128].

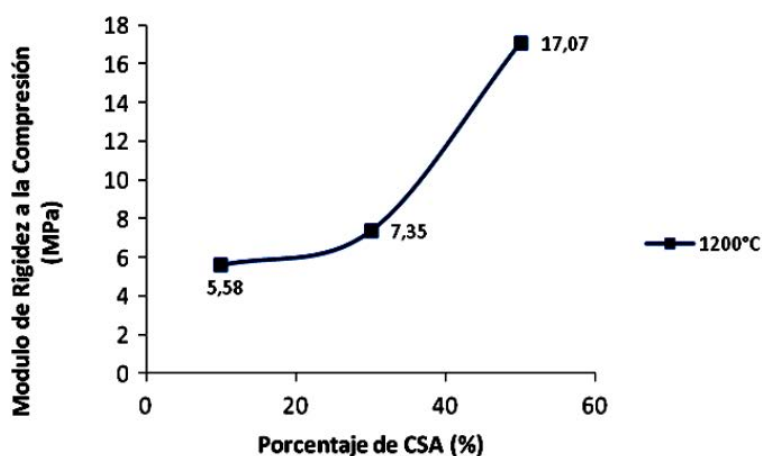


Gráfico 4.9: Módulo de rigidez de las probetas cilíndricas sinterizadas a 1200°C, en función del porcentaje de carbón superactivado.

Fuente: Anexo C, Anexo R.

El módulo de rigidez de la fase vítrea decrece linealmente con la sustitución de TiO_2 hasta un 10-11 % en peso [99]. Estos cambios se atribuyen a la menor energía de enlace de la unión Ti-O respecto a la del enlace Si-O, hecho que provoca una distorsión y relajación de la red de sílice. Sin embargo, la tendencia es contraria cuando los contenidos de TiO_2 aumentan hasta un 20 % molar [99].

Las diferencias entre la expansión térmica correspondiente a los granos de cuarzo y la fase líquida causan esfuerzos mecánicos, el cual puede producir microgrietas. La gresificación (cocción a temperaturas superior a 1200°C), revela que la reactividad de la arcilla con la temperatura es muy baja, presentando un comportamiento refractario a diferentes temperaturas, ésta se manifiesta al observar que, al aumentar la temperatura la contracción se mantiene casi constante. Este comportamiento es asociado con la dificultad de alcanzar un bajo nivel de porosidad, factor que influye en la resistencia mecánica. La resistencia a la compresión puede

sufrir una disminución por la exposición a temperaturas no controladas o por tiempos prolongados debido a la formación de microgrietas en la fase vítrea [129].

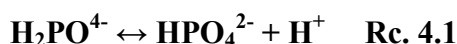
El contenido de mullita en la fase vítrea da una alta resistencia mecánica; la fase amorfa es otro factor que tiene influencia en la resistencia de las muestras. Un aumento moderado de la temperatura supone una contracción mayor y una tendencia a la deformación también más elevada [105].

4.8.- Análisis de bioactividad.

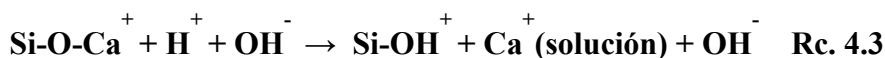
a.- Análisis de la variación del pH en la solución SCS.

El **gráfico 4.10**, muestra la variación del pH (valores promedios) con el tiempo, se observa que el pH aumenta sensiblemente desde 6,41, que es el pH de la solución inicial, hasta 6,77 en las 2 primeras horas de exposición, luego disminuye bruscamente hasta un pH de 5,81, evento que ocurre en 4 horas, de aquí, hasta completar 6 horas, disminuye un poco a 5,65, las siguientes 72 horas, disminuye gradualmente hasta alcanzar un pH de 5,35 a los 7 días.

La condición inicial, ligeramente ácida (6,41) de la solución tuvo su origen en la disociación del anión dihidrógenofosfato (H_2PO_4^-), reacción 4.1 Esta reacción incorporó iones H^+ al medio.



Las moléculas de agua se fijan química sobre los puntos activos de la superficie vítrea de los poros, los cuales se disocian según la reacción 4.2, el intercambio iónico entre los iones modificadores de la red de vidrio como Ca^{2+} y los iones H^+ o OH^- del medio promueven la hidrólisis de los grupos de sílice para formar grupos de silanol (Si-OH) en la superficie del vidrio, según la reacción 4.3 [130]. La lixiviación de la muestra para la formación del grupo silanol (Si-OH) en la superficie conllevó a un aumento del pH de la solución a 6,77.



El pH también aumenta debido a que, en el momento de la preparación de la solución, el NaHCO_3 se disocia según la reacción 4.4, los aniones de bicarbonatos HCO_3^- reacciona con los iones H^+ de acuerdo a la reacción 4.4, provocando el consumo de estos últimos. Esto hace que en la etapa de inicial de la inmersión de la muestra el pH aumente.

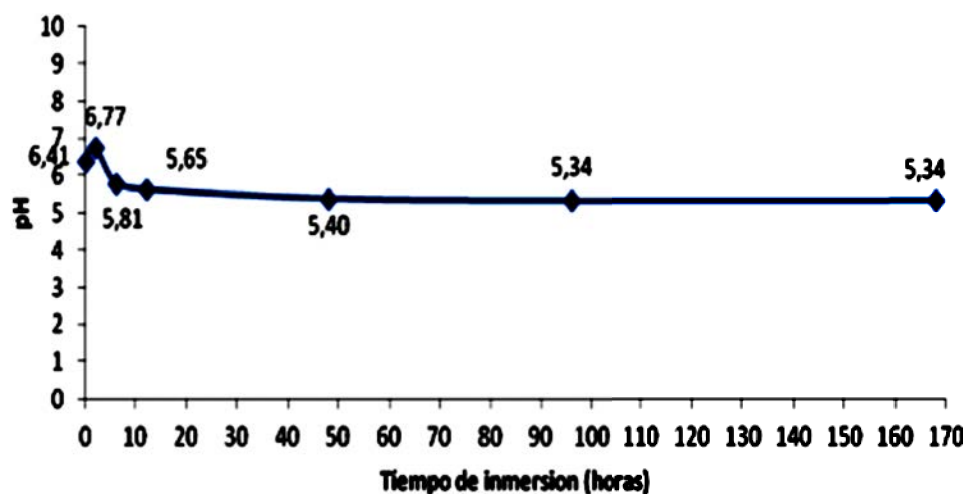
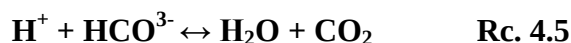
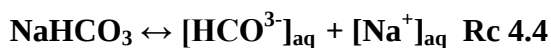
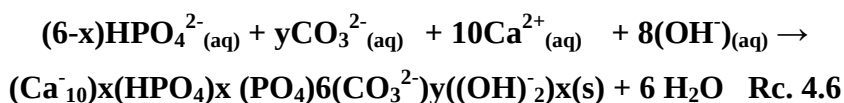


Gráfico 4.10: Comportamiento del valor medio del pH de la disolución SCS.
Fuente: Anexo S.



En la superficie de la fase vítrea se presenta la condensación y la polimerización de la capa rica en SiO_2 . Se alcanzó un valor máximo de pH, de 6,77. que disminuye bruscamente debido a la migración de iones Ca_2^+ de la red de vidrio y también del medio SCS de Ca_2^+ y PO_4^{3-} a la capa rica en SiO_2 , formando fosfato de calcio amorfo sobre la fase vítrea, reacción 4.6, lo cual provocó un rápido consumo de iones OH^- presentes en la disolución, pasando a formar parte del precipitado.



La subsiguiente liberación de iones de calcio en combinación con iones de fósforo y iones adicionales del medio como OH^- , CO_3^{2-} y Na^+ promueve la conversión del fosfato de calcio amorfo (PCA) en hidroxiapatita carbonatada (HAC) a través de la cristalización sobre la superficie del vidrio, según la reacción 4.6, a la vez que incorpora iones H^+ al medio, evitando la caída brusca del pH.



Es característico que en la prueba de bioactividad *in vitro* de materiales bioactivos, la solución incrementa el pH hacia valores básicos, mostrando que hay un intercambio entre el ion H^+ en la solución y el Ca^{2+} de la fase vítrea (reacción 4.3), lo cual conduce la saturación de Ca^{2+} a la

solución, y a su posterior precipitación. Por el contrario, la disminución del pH a valores menos básicos, indica que hay consumo de iones OH^- , los cuales son adsorbidos en la superficie y atraen a los iones Ca^{2+} , que junto con los iones PO_4^{3-} forman la hidroxiapatita (HA) (reacción 4.6).

En principio, las curvas de pH indican la ocurrencia de las dos etapas antes mencionadas, es decir: lixiviación de la fase vítrea (reacción 4.3) y precipitación de hidroxiapatita carbonatada (HAC) (reacción 4.6), las cuales están relacionadas con el aumento y disminución del pH, respectivamente.

Las curvas de pH indican que la capa vítrea que cubrió la superficie de los poros es bioactiva, debido a la marcada disminución del pH de la solución durante las últimas 72 horas. Cabe destacar que es posible que el pH dentro de los poros sea más alto que el indicado por la **gráfica 4.10**, debido a que aumentos locales de la razón efectiva SA/V (Superficie total de los poros /volumen de la solución SCS), causan un incremento rápido del pH de la solución, probablemente cercanas a un pH= 9, lo que causaría la disolución de la red de SiO_2 por ruptura de los enlaces Si-O-Si en la interfase entre la solución y la fase vítrea. Al aumentar la razón SA/V disminuye también el período de transición entre las reacciones de desalcalinización y las reacciones de disolución de red.

b.- Análisis de la variación de iones de calcio y fosforo en la solución SCS.

La posibilidad de predecir la precipitación de Hap a partir del medio SCS, analizando la variación de la concentración de iones del medio, es de gran interés. Se evaluaron las concentraciones de los iones Ca y P durante los 7 días que duro el ensayo. En la **gráfica 4.11**, se presenta la curva de variación de las concentraciones de calcio en la solución SCS, durante 7 días de inmersión en recipientes de PVC, agitando la solución mediante una hélice que rotaba a 80 rpm, sin recirculación de solución, manteniendo la solución a una temperatura de 37°C, a esta temperatura se provocó una ligera expansión de la red de la fase vítrea y como consecuencia un aumento en la movilidad iónica. La solución de partida contenía una concentración inicial de 1,80 mMol/L (Ca^{2+}), muy por debajo de la concentración teórica (10 mMol/L). La apreciable disminución que sufrió la concentración de iones Ca^{2+} se debe a la formación de precipitados coloidales dispersos de fosfatos de calcio diluidos en la solución. En la gráfica se observa un máximo a las 48 horas de 1,91 mMol/L, para luego disminuir. El decaimiento en la concentración de calcio, es un indicativo de la posibilidad de la presencia de la precipitación fosfato de calcio al consumirse iones Ca^{2+} para su formación y recubrir la superficie de los poros de las muestras. La liberación de Ca^{2+} se dio al inicio del ensayo, lo que indica que la fase vítrea tiene buena

solubilidad. Luego, cuando la solución se sobresaturó de estos iones, se formó precipitados de fosfato de calcio y se acumuló en la superficie, formando una capa bioactiva. Luego de culminado el ensayo (7 días), se observa una disminución en la concentración de los iones de Ca^{2+} a 1,65 mMol/L.

Cuando se usa soluciones en las que estén presentes otros iones no alcalinos, como Ca^{2+} , aumenta la velocidad de disolución de la fase vítrea a base de $\text{SiO}_2 \cdot \text{R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{Li} \dots$) [131].

Al sumergir las muestras en la solución, los iones de calcio se acumulan en la superficie vítrea, adquiriendo ésta una carga positiva, combinándose con los iones de carga negativa de OH^- y PO_4^{3-} que se encuentran en el medio, se forma así un fosfato de calcio amorfo con una relación Ca/P baja. Esta es una fase metaestable que se transformó en una apatita similar a la fase mineral del hueso.

Las variaciones de calcio en la solución durante las primeras 24 horas se deben a la tendencia a mantener el equilibrio del sistema, que involucra la disolución y precipitación de iones Ca^{2+} por el contacto de la muestra con la solución. Entre las 2 y 12 h., es clara la presencia de una etapa de disolución de la fase vítrea, manifestada por el aumento de Ca^{2+} en la solución, la cual está relacionada con el intercambio de los cationes Ca^{2+} del material con los cationes H^+ o OH^- de la solución.

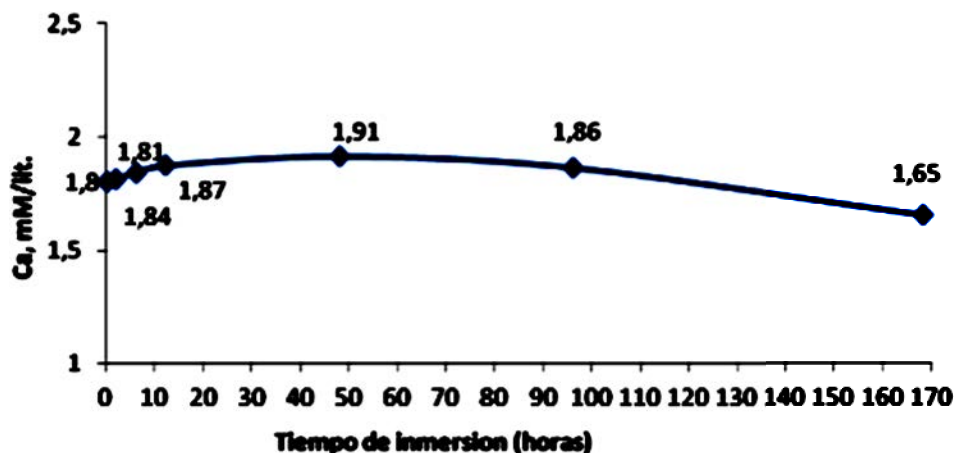


Gráfico 4.11: Valores de la concentración de iones de calcio de las muestras 50% de CSA, sinterizadas a 1200°C, en función del tipo de inmersión en SCS.

Fuente: Anexo S.

En esta etapa la solución se saturó en Ca^{2+} y se generó la formación de una capa rica en silicio en la fase vítrea, indispensable para la formación de hidroxiapatita. La formación de la

capa rica en silicio es casi instantánea y se recubre en pocos minutos con una capa de fosfato de calcio amorfo, es decir, la migración y nucleación de Ca^{2+} y hacia la capa rica en silicio es el inicio del crecimiento de la capa de hidroxiapatita. Tal etapa de formación, se acentuó a partir de las 48 horas, evidenciada por la disminución de la concentración de Ca^{2+} en el SCS.

En la **gráfica 4.12**, se presenta la curva de variación de las concentraciones de fósforo en la solución SCS. La solución de partida contenía una concentración de 1,70 mMol/L (PO_4), y una vez concluido el ensayo, la concentración del fosforo fue de 1,58 mMol/L.

La apreciable disminución que sufre la concentración de iones PO_4^{3-} , se debió a la formación de precipitados de fosfatos de calcio en la solución y al crecimiento de un recubrimiento de hidroxiapatita en la superficie vítrea.

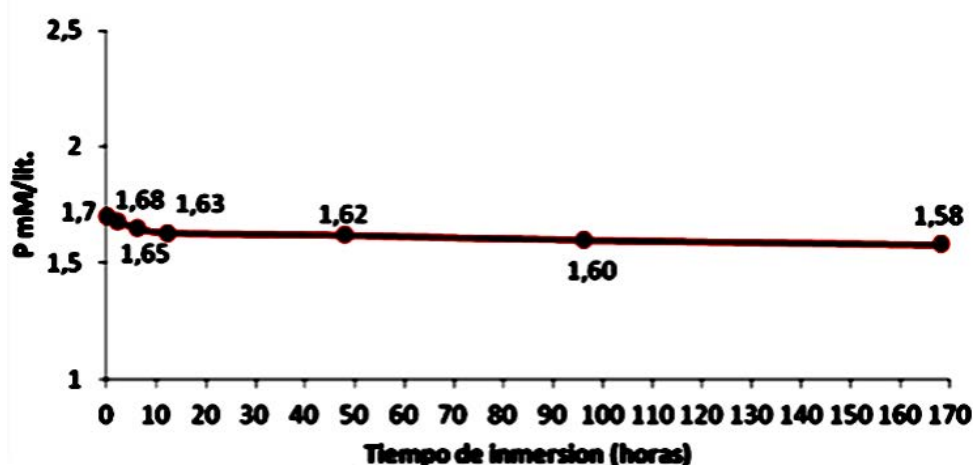


Gráfico 4.12: Valores de la concentración de iones de Fosforo (P) de las muestras 50% de CSA, sinterizadas a 1200°C, en función del tipo de inmersión en SCS.

Fuente: Anexo S.

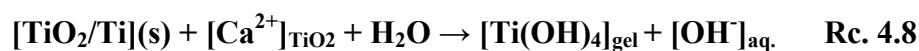
Los resultados obtenidos permitieron establecer el mecanismo de formación de la hidroxiapatita sobre la pieza 9RC3.

(1) Al inicio del ensayo ocurren simultáneamente dos reacciones:

(a) El SCS reacciona con la fase vítrea que es de sílice amorfa, y óxidos de titanio.

La fase de sílice amorfa es disuelta según la siguiente reacción 4.3.

(b) La fase de óxido de titanio sobre el titanio metálico, en contacto con el SCS comienza a reaccionar mediante el intercambio iónico de H^+ del SCS por el Ca^{2+} del óxido de titanio.



La superficie del óxido se carga negativamente, atrayendo los iones de calcio de la solución.

(2) Con la liberación de iones de calcio desde las fases vítrea, se forman varios grupos Si-OH sobre la superficie, para luego formar una fase amorfa rica en silicio, que induce la nucleación heterogénea de fosfato de calcio.

(3) Una vez que el fosfato de calcio nuclea sobre la superficie de la zona porosa de la fase vítrea, continúa creciendo de forma espontánea consumiendo los iones calcio y fósforo presentes en la solución, como se observa en las **gráficas 4.11, 4.12**.

En el ensayo de bioactividad, el TiO_2 , que cubre el titanio, no cubiertas por la fase vítrea, y las contenidas en la fase vítrea, da lugar a la formación de una capa de gel de $\text{Ti}(\text{OH})_4$ hidratado, que es más estable que el $\text{Si}(\text{OH})_4$ y que no se solubiliza hasta valores de pH más elevados que éste. Por otra parte, la presencia de iones $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{aq.}}$, favorece la formación, durante la primera etapa del ataque alcalino, de dicha capa rica en titanio [99].

Es importante señalar, que cuando se produce el vidrio por fusión, o cuando son sinterizados, la inmiscibilidad líquida que presentan estos puede afectar los resultados obtenidos de resistencia alcalina, ya que es posible una extracción selectiva. Probablemente, los cambios de resistencia alcalina observados en función de la composición de los vidrios, se deban más a otros componentes distintos del TiO_2 , como la alúmina o la sílice [121, 122].

La disolución de la fase vítrea está influenciada por los elementos químicos que entran en su composición. La presencia de Al_2O_3 da lugar a una competencia entre los iones Ti^{4+} y los Al^{3+} por los oxígenos, de modo que la presencia de Al_2O_3 cambia la función estructural del titanio, la localización de los iones Ti^{4+} tanto en posiciones de formador como de modificador de red. La Al_2O_3 presente en la fase vítrea probablemente obliga a los iones Ti^{4+} a situarse como modificadores de red con mayores números de coordinación. En todo caso, cuando el porcentaje de TiO_2 es elevado (superior al 5 % en peso) actúa como modificador, lo que incrementando la disolución de la fase vítrea.

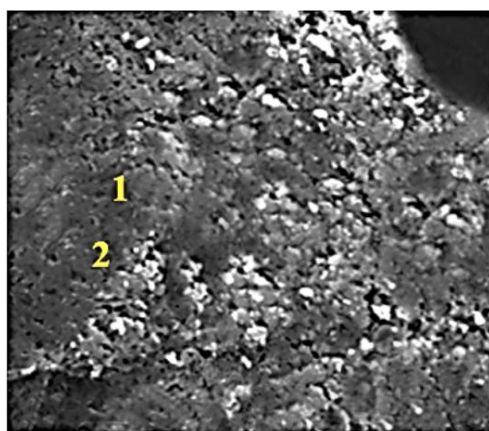
d.- Microscopia Electrónica.

En la **figura 4.22** se muestran las micrografías de la probeta, después de su inmersión en la solución durante 7 días, también se presentan algunos resultados de los microanálisis EDS realizados sobre las zonas indicadas con un cuadro en la micrografía.

Las diferencias en el carácter bioactivo de los recubrimientos se ve reflejado en la morfología de los precipitados formados sobre las películas durante su exposición en SCS. En primer lugar, el vidrio (**Figura 4.22**) fue recubierto de una capa de fosfato de calcio de forma globular, típica de las apatitas deficientes en calcio [132], aun así, esto demuestra el carácter bioactivo de la

muestra. De acuerdo con los microanálisis EDAX del recubrimiento (Anexo X), se determinó que la relación promedio Ca/P es de aproximadamente 1,14, siendo este valor menor al estequiométrico para la hidroxiapatita (1,67) (Anexo Y), lo cual indicaría la amorficidad de las hidroxiapatita formadas. Los resultados son coherentes con las cinéticas de disolución de calcio, teniendo en cuenta que, a mayor disolución de calcio, es de esperarse una cinética de precipitación más rápida. La menor bioactividad de estos recubrimientos estaría relacionada con el reemplazo parcial de los enlaces Si-O-Ca por los Si-O-Ti o Si-O-Al; actuando el aluminio y el titanio como una barrera para la generación de los enlaces Si-OH, disminuyéndose así los sitios de nucleación disponibles para la hidroxiapatita. El aluminio y el titanio controlan la bioactividad de los recubrimientos. En los materiales titanio-vidrio, los átomos de titanio sustituyen a los de calcio en el enlace Si-O-Ca, formándose el enlace Si-O-Ti, que limita la generación de los enlaces Si-OH, necesarios para la nucleación de las hidroxiapatita [132].

Las pequeñas cantidades de TiO_2 (10%) en las probetas pueden llevar a la inhibición completa de su bioactividad. Lo cual es debido al efecto dopante del Ti^{4+} , que tiende a reemplazar a los iones Ca^{2+} dentro de la estructura, brindándole mayor estabilidad química.



Muestra 9RC3 Bioactivada 5 μm

Element.	Puntos (%Wt)	
	1	2
C	12,23	14,23
O	30,00	31,59
Ti	21,78	18,78
Al	3,78	1,78
Si	8,25	8,25
Ca	13,92	11,92
P	8,10	10,49
Fe	1,93	2,62

Figura 4.22: Micrografías donde se muestra la superficie de hidroxiapatita precipitada y microanálisis químico en los puntos 1 y 2, sobre la fase vítrea después de 7 días expuesto a la SCS.

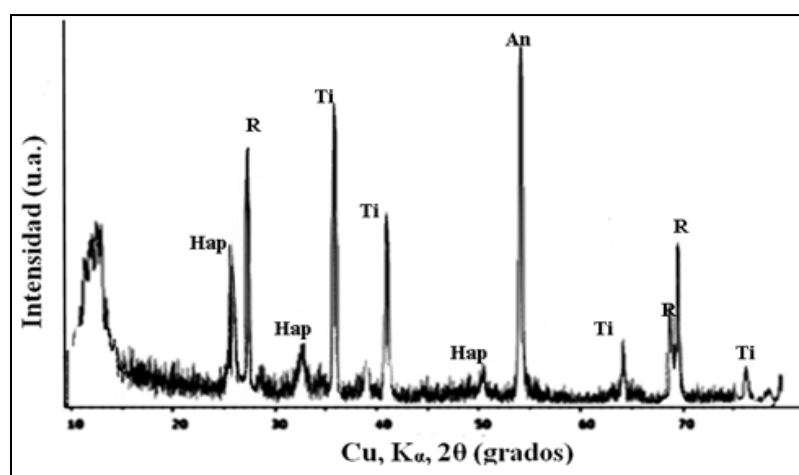
Fuente: Anexo T.

Es posible controlar la reactividad de la muestra estudiada, mediante la adición controlada de titanio, sodio, calcio, y disminución de la alúmina, a la mezcla del aglutinante del carbón activado antes de la peletización y posterior sinterización a carbón superactivado, de tal forma que garantice una alta bioactividad y por ende un excelente recubrimiento de hidroxiapatita, esto permitiría la fijación del implante al hueso huésped.

e.- Difractograma de la superficie de las muestras sumergidas en SCS.

El difractograma obtenido (**Figura 4.23**), evidencia presencia de hidroxiapatita cristalina ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) y posiblemente otros tipos de fosfato de calcio, aspecto que permite prever que el material desarrollado tendrá un buen comportamiento en ortogénesis *in vivo*.

Las señales características de la hidroxiapatita se aprecian en $2\theta = 25,879^\circ$; $31,774^\circ$; 50° ; Además, se observan los picos correspondientes al titanio del sustrato y de la matriz vítrea, de baja intensidad. La elevada intensidad de la señal ubicada en $2\theta = 25,879$, la estructura fina de dicha señal permite corroborar las características cristalinas que presenta el recubrimiento formado.



La fase vítrea que recubre la superficie de los poros mostró bioactividad *in vitro*, lo que induce la neoformación ósea y de esta manera no necesitar de terapias con factores de crecimientos y cultivos celulares, haría la aplicación final mucho más sencilla y reduciría considerablemente los costos.

SECCIÓN FINAL

CONCLUSIONES

La estrategia de ésta investigación se centró en disminuir la rigidez y mejorar la bioactividad de las piezas porosa de titanio grado 2, de tal manera que garanticen una alta osteointegración. Los resultados permiten concluir lo siguiente:

Se determinó que el titanio utilizado en el proceso pulvimetalúrgico tradicional con espaciador, era titanio grado 2. El carbón superactivado (CSA) como espaciador estaba constituido por 30% de carbono el cual proporcionó la energía para la síntesis térmica localizada y el 70% era del aglomerante calcinado compuesto de arcilla caolinítica, el cual suministró el vidrio fundido base sílice que recubrió la superficie de los poros.

A mayor porcentaje de espaciador, mayor porosidad, que es lo deseado. Solo se logró un porcentaje máximo adecuado de CSA de 50%, por encima de este valor las piezas poseían baja cohesión por lo que en su manipulación colapsaban.

La presión optima de compactación de las piezas en verde fue de 600 MPa, ésta proporciona una adecuada cohesión para su manipulación; por encima de esta presión los granos de CSA se trituran perdiendo las dimensiones iniciales.

Se obtuvo excelente cohesión en todas piezas sinterizadas a las temperaturas de trabajo seleccionadas de 800, 1000, 1200°C, gracias al aglomerante de arcilla caolinítica que se endurece a esas temperaturas, proporcionando la cohesión necesaria para su manipulación.

El espaciador influye significativamente en la microestructura de la pieza porosa de titanio. En el proceso de síntesis térmica localizada, logró fundir el titanio que rodeaba los granos de polvo de CSA, infiltrándose a través de los microporos del CSA, ocasionando la síntesis de titanato de aluminio-hierro en la matriz silicoaluminosa, mejorando así las propiedades mecánicas del material.

Por otro lado, la formación de titanato de aluminio-hierro en el vidrio, disminuyó la influencia del aluminio en la matriz de silicoaluminosa, lo que mejoró la bioactividad del vidrio formado.

Gracias a los gases de combustión del CSA, estos lograron impulsar el vidrio fundido a la superficie del poro, recubriéndolos. Si estos gases no se generan, el vidrio fundido conformaría gotas de vidrio en el seno de los poros, formando cenoesferas. De 50 poros supervisados en

piezas sinterizadas a 1200° y 50% de CSA, solo se obtuvo un poro con ceno esféricas (5%), implica que, a 1200°C, en el 5% de los granos de CSA, se agota el suministro de gases, por lo que hay poco carbono para la combustión. De lo anterior se aprecia que la composición química de los granos de CSA no es homogénea.

El método pulvimetalúrgico con espaciador de CSA, generó porosidades máxima totales de 77,87% e interconectado de 55,16%. en piezas sinterizadas a 1200°C y con un porcentaje de 50% de CSA. Las propiedades osteointegradoras exige que un biomaterial tenga una porosidad interconectada mayor a 20%. Por lo tanto, estas condiciones de trabajo son las más apropiadas para obtener materiales de titanio grado 2 con poros recubiertos de vidrio base sílice, promoviendo una alta osteointegración.

Se obtuvo piezas sinterizadas con tamaños de poros promedio de 560 μm , la cual es aceptable como porosidad osteointegradoras exigibles a un biomaterial. Esto facilita las actividades celulares como la migración y proliferación de osteoblastos y el transporte del fluido fisiológico, por el que circulan nutrientes y oxígeno necesario para el crecimiento del tejido óseo.

Se obtuvo módulo de rigidez de flexión de 0,017GPa y módulo de rigidez a la compresión de 4,14 Gpa, correspondientes a las piezas sinterizadas a 1200°C y 50% de CSA, estos resultados demuestran que es posible obtener valores cercanos al módulo de rigidez del hueso trabecular

El tratamiento biomimético desarrollado por Tadashi Kokubo, con solución biológica sintética supersaturada de calcio y fosforo logró crear una capa de apatita con una relación Ca/P de 1,14 en la superficie de los poros. El vidrio formado en la superficie de los poros, se puede considerar como biovidrio, por lo que el material creado permitiría una alta osteointegración entre el hueso y el implante poroso, evitando fallos prematuros.

Esta investigación demuestra que sí es viable la utilización de carbón superactivado como espaciador como fuente alternativa de biovidrio base sílice para obtener materiales de titanio poroso con poros recubiertos con apatitas y con titanatos de aluminio-hierro como agente de reforzamiento de las propiedades mecánica para la regeneración ósea femoral

RECOMENDACIONES

Realizado la investigación sobre desarrollo de piezas porosas de titanio grado 2, con poros recubiertas con hidroxiapatita, correspondería plantearse las siguientes investigaciones para el futuro inmediato.

Determinar la influencia de un carbón superactivado mejorado con sodio, calcio y fosforo en el descenso del punto de fusión del vidrio y con galio como agente antibacterial contra *Staphylococcus aureus*, para obtener superficie de carácter antibacteriano, que alargue la vida útil del implante y mejore la calidad de vida del paciente.

Desarrollar piezas porosas de titanio grado 2, obtenida por el método pulvimetalúrgico con espaciador de carbón superactivado mejorado con poros recubiertos con hidroxiapatita para evaluar cómo influyen el grado de porosidad, y la microestructura del biovidrio en la resistencia a la fatiga.

Realizar ensayos *in vivo* de piezas porosas de titanio grado 2 obtenidos mediante el método pulvimetalúrgico con espaciador de carbón superactivado mejorado para demostrar si presenta excelente biocompatibilidad, osteoconducción, proliferación de células osteoblásticas y alta osteointegración.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Mohammad H., Ali A., (2008). **Bioactividad de cementos fosfatos cálcicos sustituidos con estroncio y su aplicación en regeneración ósea**, Departamento de Medicina y Cirugía Bucofacial, Facultad de Odontología, Universidad Complutense de Madrid, España.
- [2] Oldani, C. (2012). **El camino del titanio como material de reemplazo óseo**. Departamento de Materiales, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.
- [3] Domínguez, S. R., (2011). **Desarrollo y caracterización de espumas de titanio para uso biomédico obtenidas por el método de espaciadores**, trabajo de investigación para optar al título de máster en ingeniería mecánica y materiales, Universidad Politécnica de Valencia, España.
- [4] Magallanes P., M. C. (2010). **Nueva ruta para la obtención de materiales de composición eutéctica dentro del sistema Wollastonita-Fosfato Tricálcico**. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. España.
- [5] Níguez S., B. (2016). **Estudio in vivo de la respuesta biológica del hueso inducida por una cerámica porosa de composición $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2 - \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ dentro del sistema binario Fosfato Tricálcico-Silicato Dicálcico**. Tesis Doctoral, Universidad de Murcia, Escuela Internacional de Doctorado, Murcia, España.
- [6] Wang, X. X.; Hayakawa, S.; Tsuru, K. y Osaka A., J. (2001). **A comparative study of in vitro apatite deposition on heat, H_2O_2 , and NaOH, treated titanium surfaces**. Biomed. Mater. Res, Vol. 54, pp. 172-178.
- [7] González, J.; López, M.; Ledea, O. y Paz, A., (2007). **Tratamiento superficial de sustratos base titanio mediante el método biomimético de dispositivos biomédicos: Estado actual y perspectivas**, VII Congreso de la Sociedad Cubana de Bioingeniería Habana.
- [8] Rolando, J.; Rodríguez, M.; Gómez M., J.; Rodríguez C.; R. y Blardoni F.; F. (1999). **Biomaterial de restauración ósea**, Revista Cubana de Investigación Biomédica, v.18 n.3.
- [9] Ekkert, Tatiana; Juan Agustín Macchi, Florencia Gatti, Adriana Lemos Barboza, Kyung Kang, Pablo Bilmes, Carlos Llorente. (2016). **Efecto del tratamiento térmico post-alcálico sobre las propiedades de implantes dentales de titanio tratado superficialmente**. Acta Microscópica, Vol. 25 Supp.

- [10] Martín De Blas, Francisco López (2016). **Estudio de la osteointegración y posibles alteraciones provocadas por el empleo de implantes dentales en hueso inmaduro. Estudio experimental en mini Pigs**. Tesis Doctoral. Universidad Complutense De Madrid. España.
- [11] Lemos, Adriana, Gatti, María Florencia, Ekkert, Tatiana, Kang, Kyung Won, Llorente, Carlos y Bilmes, P. (2017). **Estudio de la bioactividad de implantes dentales de titanio c.p. G4 tratados superficialmente**, 4º Jornadas ITE, Facultad de Ingeniería - UNLP
- [12] Ferrari B. y Moreno R. (1995). **Obtención de depósitos de alúmina por electroforesis**. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y del Vidrio, 34 [4] 215-218.
- [13] Lascano F., S. K. (2012) **Obtención y caracterización de Ti cp., poroso para aplicaciones biomédicas**, Tesis Doctoral, Universidad del Norte. Barranquilla. Colombia.
- [14] Perea G. M. A. (2016). **Evaluación estructural del implante dental sometido a diferentes torques de inserción. Estudio "in vitro"**. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España.
- [15] Piña B., M. C., (2009). **Los Biomateriales y su aplicación**, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). pp. 55-58.
- [16] Aldana S., Heberth (2015). **Evaluación de biomateriales 3D basados en Hidroxiapatita/Biosílice en el proceso de regeneración ósea. Trabajo de Maestría**. Universidad Complutense de Madrid. España.
- [17] Caeiro J.R., González P., Guede D. (2013). **Biomecánica y hueso (I y II): Ensayos en los distintos niveles jerárquicos del hueso y técnicas alternativas para la determinación de la resistencia ósea**, Revista de Osteoporosis y Metabolismo Mineral. Vol.5 No 2.
- [18] Anusavice, K. (1998). **Ciencia de los Materiales Dentales**. Vol. 10 N° 1: México: McGraw-Hill. pp. 689-696.
- [19] Monsalve A., M. J. (2014). **Síntesis y deposición de biovidrios pertenecientes al sistema 31SiO_2 - $11\text{P}_2\text{O}_5$ - (58-X) CaO -X MgO, sobre aleaciones de titanio y acero AISI 316L mediante proyección térmica**. Trabajo Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
- [20] Rodil, S. E. (2009). **Modificación superficial de biomateriales metálicos**, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 29, No. 2, pp. 67-83.
- [21] Mendoza R., M. (2011). **Evaluación del comportamiento electroquímico de biomateriales metálicos comerciales**, Tesis de Grado de Ingeniero Mecánico, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [22] Fariña L., N. M. (2006). **Estudio comparativo de la respuesta ósea generada por dos cementos y un biovidrio basados en fosfatos de calcio como sustitutivos óseos en defectos cavitarios experimentales**. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela. España.

- [23] Amigó, V., Romero, F., Salvador, M.D. y Busquets, D. (2007). **Reactividad matriz-refuerzo en compuestos de matriz de titanio pulvimetalúrgico**, REVISTA DE METALURGIA, Volumen 43 (6), 434-447.
- [24] Gutiérrez G., J. (2008). **El proceso de remodelación ósea**, Medigraphic Artemisa, Volumen 4, Número 3. pp. 170-176.
- [25] Zimmermann, M. (2013). **Cementos de fosfato de Amonio-Magnesio, su preparación y utilización**. Patente ES2397395T3 Grant.
- [26] Oviedo P., C. A.; Forero G., L. E. (2007). **Desarrollo y caracterización de un recubrimiento con cerámica bioactiva depositada mediante precipitación en solución acuosa sobre Ti6Al4V**, Scientia Et Technica Año XIII, No 36.
- [27] González R., J.; Paz R., A.; Fernández C., D.; Parodi B.; Pazos L.; Ybarra G. (2009). **Deposición de recubrimientos bioactivos sobre titanio empleando disoluciones con alto contenido de calcio y fósforo**, Congreso Sam/Conamet 2009 Buenos Aires, pp. 1987-1992.
- [28] Orgaz, F., Rincón, J., Capel, F. (1987). **Materiales biocerámicos y biovidrioso**. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 26, N.º 1, pp. 13-19.
- [29] Torres, J. A.; Carriazo J. G.; Sanabria, N. R. (2013). **Síntesis y caracterización de bentonita modificada con especies de TiO₂ y Fe-TiO₂ obtenidas de la mineral ilmenita**. Revista Colombiana de Química. Vol. 42 No. 1 –44.
- [30] Sánchez, S.; Rodríguez, J. L.; López, J.; Gutiérrez, C.; Gorokhovskiy, A. (2013). **Caracterización mecánica y física de cerámicos desarrollados a partir de precursores de titanato de potasio y caolín mineral**. Revista Colombiana de Materiales. Nro. 5, pp. 111-117.
- [31] Melero, H.; Fernández, J.; Dosta, S.; Guilemany, J.M., (2011). **Caracterización de nuevos recubrimientos biocompatibles de hidroxiapatita-TiO₂ obtenidos mediante Proyección Térmica de Alta Velocidad**, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 50, (2), pp. 59-64.
- [32] Fleckenstein, C.; Mochales, C.; Müller, W.-D. (2011). **Deposición electroforética de cerámica en polímeros**. Biomecánica, Vol. 19, pp. 59-63.
- [33] Espitia-Cabrera, I.; Contreras-García, M.E.; Bartolo-Pérez, P.; Peña, J.L.; Reyes-Gasga, J.; Martínez, L. (2005). **Recubrimientos de circonia depositados por electroforesis sobre acero 316L**. Revista mexicana de física 51 (3) 311–315.
- [34] Gimeno, M. D. (2007). **Sustitutivos óseos en fracturas del radio distal**. Patología del Aparato Locomotor. 5 Supl. II: 82-90.
- [35] Rojas G., Oscar I. (2016). **Vidrio Bioactivo: Antecedentes, tendencias y perspectivas en Colombia y el mundo**. Revista Colombiana de Materiales, No 9, pp. 41-52.

- [36] Gálvez Coy, Diana Carolina (2016). **Obtención y caracterización de hidroxiapatita dopada con nanopartículas de ZnO con potenciales aplicaciones biomédicas**. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Colombia. Colombia.
- [37] Trécant M., Delécrin J., Royer J., Goyenvallée E., Daculsi G., (1994). **Mechanical Changes in macro-porous calcium phosphate ceramics after implantation in bone**. Clinical Materials, Vol. 15, N.º 3, pp. 22-12.
- [38] Méndez G., M. M. (2006). **Desarrollo de la porosidad en Hidroxiapatita**. Tesis Doctoral. Instituto Politécnico Nacional. México.
- [39] Cabrera, O. (2009). **Importancia de la valoración de la densidad mineral ósea en pacientes con fracturas originadas por traumatismos de bajo impacto**, Trabajo Postgrado en: Traumatología y Ortopedia, Universidad de Carabobo.
- [40] Becerra S., K.; Arismendy P., E. (2008). **Obtención de materiales cerámicos a partir de ilmenita por molienda mecánica de alta energía y reducción carbotérmica**, Trabajo para optar al grado de ingeniero Metalúrgico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga Colombia.
- [41] Moncayola A., J. (2020). **Prótesis de titanio bioactivos y antibacterianos: técnicas de fabricación, tratamientos superficiales y comportamiento mecánico**. Trabajo de Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona. España.
- [42] Lyu, L.; Jing, Y.; Wang J.; Zhang C. (2020). **Enhanced osseointegration of porous titanium scaffold implanted with preload: an experiment study in rabbits**. Int. J. Morphol. 38(4): 909-913.
- [43] Grinschpun, L.; Oldani, C.; Schneiter, M.; Valdemarin, M.; Pereyra J. (2018). **Obtención de compuesto de titanio con gradiente de porosidad mediante técnica pulvimetalúrgica**, REVISTAMATERIA. Vol. 23 (02).
- [44] Yáñez S., A., Cuadrado H., A.; Martel F., O. (2018). **Análisis biomecánico de estructuras porosas de titanio orientadas a la reconstrucción de defectos óseos**. XXII Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica. Madrid, España.
- [45] Tojal, C. Devaud J.; Amigó V.; Calero, J.A. (2010). **Caracterización mecánica de aleaciones porosas, base Ti, producidas mediante la técnica de sinterización con espaciador**. Revista de Metalurgia, Vol.46 NÚMERO EXTRAORDINARIO, pp. 25-32.
- [46] Mullen, L.; Stamp, R., Brooks, W.; Jones, E.; and Sutcliffe, C. (2009). **Biomaterials**. Journal of Biomedical Materials Research B, vol. 89B, pp. 325-334.
- [47] Contreras-Varga, L.; Noris-Suarez, Karen; González, Gema. (2021). **Aplicaciones de materiales mesoporosos en la ingeniería de tejido óseo**. infoANALÍTICA, Vol. 9 (2), pp. 17-45.

- [48] Gómez C., M. N. (2019). **Vidrios mesoporosos bioactivos para el tratamiento de patologías óseas** Tesis Doctoral Universidad Complutense de Madrid.
- [49] Peón, Eduardo; Domínguez, Cristina; Helen Pérez, Juan Carlos Galván, José Antonio Rodríguez Ortiz, Juan José Pavón, Yadir Torres, (2017). **Deposición sol-gel de hidroxiapatita bioactiva sobre titanio poroso**, Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas. 2017; 36(1).
- [50] Paz, A.; Martín Y.; Pazos, L. M.; Parodi, M.B.; Ybarra, G. O. y González, J. E. (2011) **Obtención de recubrimientos de hidroxiapatita sobre titanio mediante el método biomimético**, Revista de Metalurgia, Vol. 47 (2), pp. 138-145.
- [51] Kokubo, Takashi. (1991). **Bioactive glass ceramics: properties and applications**, Biomaterials. Vol. 12, pp. 155-163
- [52] Panjian Li. Chikara Ohtsuki, Tadashi Kokubo, Kazuki Nakanishi, Naohiro Soga, and Klaas de Groot (1994). **The role of hydrated silica, titania, and alumina in inducing apatite on implants**. Journal of Biomedical Materials Research. Vol. 28, pp. 7-15.
- [53] Quiroga P., S. A. (2011). **Efecto de la composición de los recubrimientos mixtos de biovidrio/TiO₂ en sus características bioactivas**, Trabajo de Grado de Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander. Colombia.
- [54] Yang X.; Zhang B; Lu J; Chen J; Zhang X; Gu Z, (2010). **Biomimetic Ca-P coating on pre-calcified Ti plates by electrodeposition method**. Applied surface science, Vol. 256, issue 9, pp. 2700-2704.
- [55] Bharati S., Soundrapandian C., Basu D., Datta S. (2009). **Studies on a novel bioactive glass and composite coating with hydroxyapatite on titanium based alloys: effect of γ -sterilization on coating**. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 29, issue 12, pp. 2527-2535.
- [56] Martí, A. De Pablos (2012). **Vitrocerámicos transparentes del sistema SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O-LaF₃/YF₃: Mecanismos de cristalización y propiedades ópticas**. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. España.
- [57] Lopez-Esteban S, Saiz E, Fujino S, Oku T, Suganuma K, Tomsia A. (2003). **Bioactive glass coatings for orthopedic metallic implants**. Journal of the European Ceramic Society, 23, pp. 2921-2930.
- [58] Echezarreta-López, M.M., Landin, M. (2015) **Propiedades antibacterianas de los vidrios bioactivos**. Edición: Red Gallega de Biomateriales, España. pp. 77-88
- [59] Li, X. And Ding, C., (2002). **Morphology of apatite formed on surface of wollastonite coating soaked in simulate body fluid**. Materials Letters, Vol. 57, pp. 652–655.
- [60] Oliveira J. M., Correia R.N., Y Fernández M.H. (2002). **Effects of Si speciation on the vitro bioactivity of glasses**. Biomaterials. Vol. 23, pp. 371-379.

- [61] Karlsson, L., Hultman, L. and Sundgren, J.E. (2000). **Influence of residual stresses on the mechanical properties of $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($x = 0, 0.15, 0.45$) thin films deposited by arc evaporation**, Thin Solid Films, Vol. 371, pp. 167-177.
- [62] Wang, M.; Hench, L.; Bonfield, W. (1998). **Bioglass/high density polyethylene composite for soft tissue applications: preparation and evaluation**. Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 42, (4), pp. 577-586.
- [63] Oliveira J, Correia R, Fernandes M. (1995). **Surface modifications of a glass and a glassceramic of the $\text{MgO-3CAO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system in a simulated body fluid**, Biomaterials, 16, pp. 849-854.
- [64] Martini F. (1998). **Osseous tissue and skeletal structure. Fundamentals of anatomy & physiology**. USA: Prentice Hall International, pp.172-194.
- [65] Lucas A., J. (2014). **Un composite nuevo de fosfato cálcico-silicato cálcico para la regeneración ósea: caracterización y comportamiento**. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España.
- [66] Montalvo A., C. E. (2010). **Tejido Óseo**. Trabajo de Investigación del Departamento de Biología Celular y Tisular Biología Celular e Histología Médica. Facultad de Medicina. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [67] Encinas-Romero, M. A.; Aguayo-Salinas, S.; Castillo, S. J.; Castellón-Barraza F. F.; Castaño, V. M. (2008). **Synthesis and characterization of hydroxyapatite–wollastonite composite powders by sol–gel processing**, Institutional Journal of Applied Ceramic Technology. Vol. 5 (4), pp. 401–411.
- [68] Cerda, L., R. (2009). **Desarrollo de piezas porosas de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ mediante técnicas pulvimetalúrgicas**, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia.
- [69] Miranda F., M. (2010). **Materiales compuestos nanoestructurados biocompatibles con matriz de hidroxiapatita**. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. España.
- [70] Maigual C., J. R. (2015). **Cicatrización por segunda intención con gasa iodoformada**. Trabajo de Grado. Universidad de Guayaquil. Ecuador.
- [71] Velasco P., Marco A y Garzón A. D. A., (2010). **Implantes Scaffolds para regeneración ósea. Materiales, técnicas y modelado mediante sistemas de reacción-difusión**. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- [72] Duarte C., S. J. M. (2012). **Síntesis y caracterización de fosfatos de calcio por el método sol-gel**. Tesis de Grado de Máster, Facultad Politécnica, Universidad Nacional de Asunción, San Lorenzo, Paraguay.
- [73] Reig Cerda Lucia (2009). **Desarrollo de piezas porosas de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ mediante técnicas pulvimetalúrgicas**. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. España.

- [74] Bascones, A., Fernández, E., Maddalena, L. (2002). **Odontología restauradora contemporánea. Implantes y estética**. Madrid: Ediciones Avance. pp: 12-32.
- [75] Wetzel, A., Vlassis, J., Caffesse, R., Hammerle, Ch., Lang, N. (1999). **Attempts to Obtain Reosseointegration**. Chicago: Smith-Kline Beecham Editions. pp.11-119.
- [76] Bohórquez, L.; Rodríguez, D. (2010). **Biomateriales y biomecánica en los implantes osteointegrados**. Revista de la Facultad de Odontología de la Universidad de Carabobo. Venezuela.
- [77] Brunski, J. B. (1992). **Biomechanical factors affecting the bone-dental implant interface**. Clinical Mater., Vol. 10 (3), pp.153-201.
- [78] Hench L. L., Clark D. E. Y Zaitos B. K. (2000). **Surface modification of bioactive glass and ceramics in: corrosion of glass, ceramics and ceramics superconductors**, Ed. Noyes Publications.
- [79] Estupiñán D., Hugo A., Peña B., Darío Y., Vásquez Q., Custodio, Laverde C., Dionisio, Lozano U., Luz A., Jaimes, Juan C. (2010). **Efecto de la adición de biovidrio e hidroxiapatita en ácido poliláctico sobre la adsorción superficial de fosfatos**, Avances Investigación en Ingeniería. Vol. 12, pp. 33-42.
- [80] Arévalo R., J. A.; Páez G., D. M.; Rodríguez P., V. M. (2007). **Células madre mesenquimales: características biológicas y aplicaciones clínicas**. Nova-Publicación Científica en Ciencias Biomédicas, Vol. 5 (8), pp.101-212.
- [81] Den Boer FC, Bramer JA, Blokhuis TJ, (2002). **Effect of recombinant human osteogenic protein-1 on the healing of a freshly closed diaphyseal fracture**. Bone; 31:158-164.
- [82] Fernández-Tresguerres Hernández-Gil, I.; Alobera G., M. A.; Mariano del Canto Pingarrón, Blanco J., L. (2006). **Bases fisiológicas de la regeneración ósea I. histología y fisiología del tejido óseo**. Medicina Oral Patol Oral Cir. Bucal; 11: E471-51.
- [83] Martinetti, R., Pressato, D., Dolcini, L., Di Fede, S. (2010). **Procedimiento de preparación de un sustituto óseo biomimético y sus utilizaciones**. Patente Internacional (Tratado de Cooperación de Patentes). Resumen de Patente/Invención. Número De Solicitud: Pct./Ib2006/001925.
- [84] Vega B., C. (2004). **Recubrimientos de vidrios bioactivos sobre sustrato de alúmina**. Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
- [85] Okumura M, Ohgushi H, Tamai S. (1991). **Bonding osteogenesis in coralline hydroxyapatite combined with bone marrow cells**. Biomaterials, Vol. 11 (2), pp. 56-65.
- [86] Quercia, B. G. (2007). **Síntesis y caracterización de microesferas cerámicas**, Tesis de Maestría, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

- [87] Rivera L. R. (2013). **Efecto de la biofuncionalización superficial en la formación de matriz extracelular MEC sobre un recubrimiento vitrocerámico con morfología controlada crecido sobre Ti6Al4V**. Tesis de Magister. Universidad Nacional de Colombia. Colombia.
- [88] Feighan JE, Goldberg V, Davy D, Parr JA, Stevenson S. (1995). **The influence of surface-blasting on the incorporation of titanium alloy implant in a rabbit intramedullary model**. J Bone Joint Surg Am, 77-A, pp. 1380-1395.
- [89] Alonso-Barrio, J. A., Mencía-Barrio, R., Sánchez-Herráez, S., Betegón-Nicolás, J., González-Fernández J. J. y López-Sastre-Núñez, A. (2004). **Artroplastia de cadera con vástago femoral recubierto de biovidrio**. Revista Ortopédica Traumatología. Vol. 48, pp.334-339.
- [90] Helio A., J. S.; González, P. (2011). **Los vidrios bioactivos en el mundo de los biomateriales**. Real Sociedad Española de Química. Vol. 107 (3), pp. 237–242.
- [91] Gallegos N., E., Medellín C., H. I., De Lange, D. F. (2013). **Análisis del desempeño estructural de andamios de hidroxiapatita utilizados en ingeniería tisular**. Ingeniería Mecánica Tecnología y Desarrollo. Vol. 4 (5), pp. 185 – 194.
- [92] Torres L., J. A. (2014). **Síntesis de bentonita delaminada con especies de Fe-TiO₂ obtenidas de la mineral ilmenita y su evaluación fotocatalítica en la degradación de colorantes textiles**. Trabajo de Magister en Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Colombia.
- [93] Córdoba, A. M., Lemos D., A. C. (2015). **Revisión del comportamiento biocompatible de biovidrio como material promisorio en la industria biomédica**. Informador Técnico. Colombia. Vol. 79 (2), pp.179-187.
- [94] Lehner R. (1989). **Plan piloto para carbón activado**. Proyecto de Investigación del Instituto de Ciencias Químicas de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Guayaquil, Ecuador.
- [95] Padrón, R., Rodríguez C., Gómez, A., García, A., González, C., L., (2013), **El carbón activado, un material adsorbente**. Cd de Monografías. Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”. Matanzas. Cuba.
- [96] Tapia-Salazar, M., García-Pérez O. D., Nieto-López M., Ricque-Marie D., Villarreal-Cavazos D., Cruz-Suárez L. E., (2010). **Uso de secuestrantes para disminuir la toxicidad de micotoxinas en alimentos para acuicultura**. Memorias del Décimo Simposio Internacional de Nutrición Acuícola, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México, pp. 514-546.
- [97] Carriazo, J.G., Moreno-Forero, M., Molina, R.A., Moreno, S. (2010). **Incorporation of titanium and titanium-iron species inside a smectite -type mineral for photocatalysis**. Appl. Clay Sci. 50 (3), pp. 401-408.
- [98] Tironi, Alejandra (2013). **Materiales cementicios de baja energía. activación térmica de arcillas, relación entre estructura y actividad puzolánica**. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de la Plata. Argentina.

- [99] Villegas, M. A.; De Pablos, A.; Fernández N., J. M. (1995), **Propiedades y caracterización estructural de vidrios del sistema $\text{CaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$** . Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 34 (3), pp. 135-139.
- [100] Barrios de A., I.; Reyes G., J. (2010). **Estudio de materiales compuestos de titanato de aluminio Al_2TiO_5 estabilizado con ilmenita FeTiO_3 y reforzado con Al_2O_3 y TiO_2** , Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 30 (2).
- [101] Villavicencio, C., Molina, A., Fernández, L. (2009). **Estudio de la adsorción de aniones sobre zeolitas sintéticas modificadas con surfactantes**. Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela. Vol. 24 (3).
- [102] Ariztimuño, J. A.; González R. F.; Risueño V. A. (2008). **El carbón como materia prima**. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica, Industrial Industri Ingenieritza Teknikorako Unibertsitate Eskola, San Sebastián-Donostia.
- [103] Pérez-Cepeda Bermúdez de Castro, María del Pilar Carmen, (1983). **Estudio microscópico y físico químico de cenizas volantes**. Formación de cenosferas, Universidad de Oviedo, Vol. 1.
- [104] Linares J., Huertas F. Y Capel J. (1983). **La arcilla como material cerámico. Características y comportamiento**. Cuadernos de Prehistoria de la Universidad de Granada. Vol. 23 (8): pp. 479-490.
- [105] Ramírez C., Y. E., (2012). **Determinación de las fases presentes en pisos y revestimientos cerámicos a base de arcilla cocidos a diferentes temperaturas y su influencia en las propiedades técnicas**. Tesis de Magíster, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. Colombia.
- [106] Torres J., M. de Gutiérrez, R., Castellón R., Vizcayno, C. (2011). **Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín**. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol. 31 (1), pp. 35-43.
- [107] Bentabol M., M^a J. (2003). **Transformaciones hidrotermales de la caolinita**. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, España.
- [108] Sánchez E., García-Ten J., Regueiro M. (1986). **Materias para la industria cerámica española. Situación actual y perspectivas**. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 25 (2), pp. 34-39.
- [109] Sánchez C., C., (1965). **La mullita y su identificación en materiales cerámicos**, Boletín de la Sociedad Española de Ceramista y vidrio. Vol. 5 (1).
- [110] Sales, M. y Alarcón J. (2011). **Soluciones sólidas con estructura mullita en los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MO}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$)**, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 51 (2), pp. 43-49.

- [111] Ríos C. A.; Williams, C.D.; Castellanos O.M. (2007). **Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas**, BISTUA. Vol. 4 (2), pp. 60–71.
- [112] Vacca, M. C. (2010). **Recubrimiento de superficies arquitectónicas con piezas cerámicas**. Tesis doctoral. Escuela Técnica Superior de Arquitectura U.P.C. Barcelona. España.
- [113] Betancur A., A. A. (2012). **Fabricación de monolitos de carbón activado para captura de gases contaminantes**, Título de Magister. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.
- [114] Guzmán E. A., F. (2014). **Síntesis y caracterización de materiales cerámicos compuestos por caolín y alúmina**. Trabajo de Magister en Ciencias Física. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. Colombia.
- [115] Candel B., J. J., (2012). **Análisis microestructural de recubrimientos compuestos de carburo de titanio y matriz de titanio depositados por láser**. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. España.
- [116] Carrasco, B., H., (2010). **Valorización de cenizas de plantas de biomasa en la estabilización de suelos de carreteras**. Trabajo de Maestría. Universidad de Jean. Escuela Politécnica Superior de Jaén. España.
- [117] Bernal, I., H. Cabezas, C. Espitia, J. Mojica & J. Quintero: (2003). **Análisis próximo de arcillas para cerámica**. Rev. Academia Colombiana de Ciencia. Vol. 27 (105), pp. 569-578.
- [118] Blesa, M., M^a J. (2002). **Briqueteado de lignitos con aditivos. Seguimiento físicoquímico del proceso**. Tesis Doctoral. Instituto de Carboquímica. Zaragoza. España.
- [119] Güeto, J. M., (2012). **El proceso de elaboración cerámico: Tecnología de los materiales cerámicos**, Ediciones Díaz de Santos, España.
- [120] Pabst W., E. G. (2011). **Preparation and characterization of porous Alumina–Zirconia composite ceramics**. Journal of the European Ceramic Society. Vol. 34 (15).
- [121] Quiroga P., Sadae A. (2011). **Efecto de la composición de los recubrimientos mixtos de biovidrio/TiO₂ en sus características bioactivas**, Trabajo de Grado de Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander. Colombia.
- [122] Torres, T. M. (2011). **Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín**. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol. 31 (13).
- [123] Menéndez D., J. A., (2008). **Residuos de biomasa para la producción de carbones activos y otros materiales de interés tecnológico**, Curso de extensión universitaria: El Mundo del Residuo: Caracterización, Tratamiento, Gestión. Universidad de Oviedo. Facultad de Geología.
- [124] Mullinsa, M. E.; Riley, E. (1988). **The effect of carbon morphology on the combustion synthesis of titanium carbide**. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Michigan

Technological University, Houghton, Michigan 4993, Chemical Research, Development, and Engineering Center, Aberdeen Proving Grounds, Maryland 21010.

[125] Lee, Jong-Heon and Thadhani, Naresh N. (1998). **Enhanced solid-state reaction kinetics of shock-compressed titanium and carbon powder mixtures**. Journal of Materials Research. Vol. 13 (11).

[126] Fonseca A. P., Baptista J. (2012). **Efecto de la estequiometría y de la temperatura de cocción en el desarrollo de la fase Al_2TiO_5** , Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 52 (2), pp. 40-49.

[127] Stábile, F. M. (2017). **Diseño y procesamiento de vitrocerámicos bioactivos. Evaluación del uso de minerales**. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de la Plata. Argentina.

[128] Irausquín C. Ignacio A. (2012). **Caracterización mecánica de espumas metálicas y su aplicación en sistemas de absorción de energía**. Tesis Doctoral. Universidad Carlos III de Madrid. España.

[129] Rodríguez, E., Mejía de G., Ruby, Bernal, S., Gordillo M. (2009). **Efecto de los módulos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, en las propiedades de sistemas geopoliméricos basados en un metacaolín**, Revista de la Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia N.º49. pp. 30-40.

[130] Fernández N., J. M.; Duran C., A. (1984). **Tratamientos de la superficie del vidrio**. Conferencia presentada a la Reunión Monográfica sobre Tratamientos de la Superficie del Vidrio. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 24 (5).

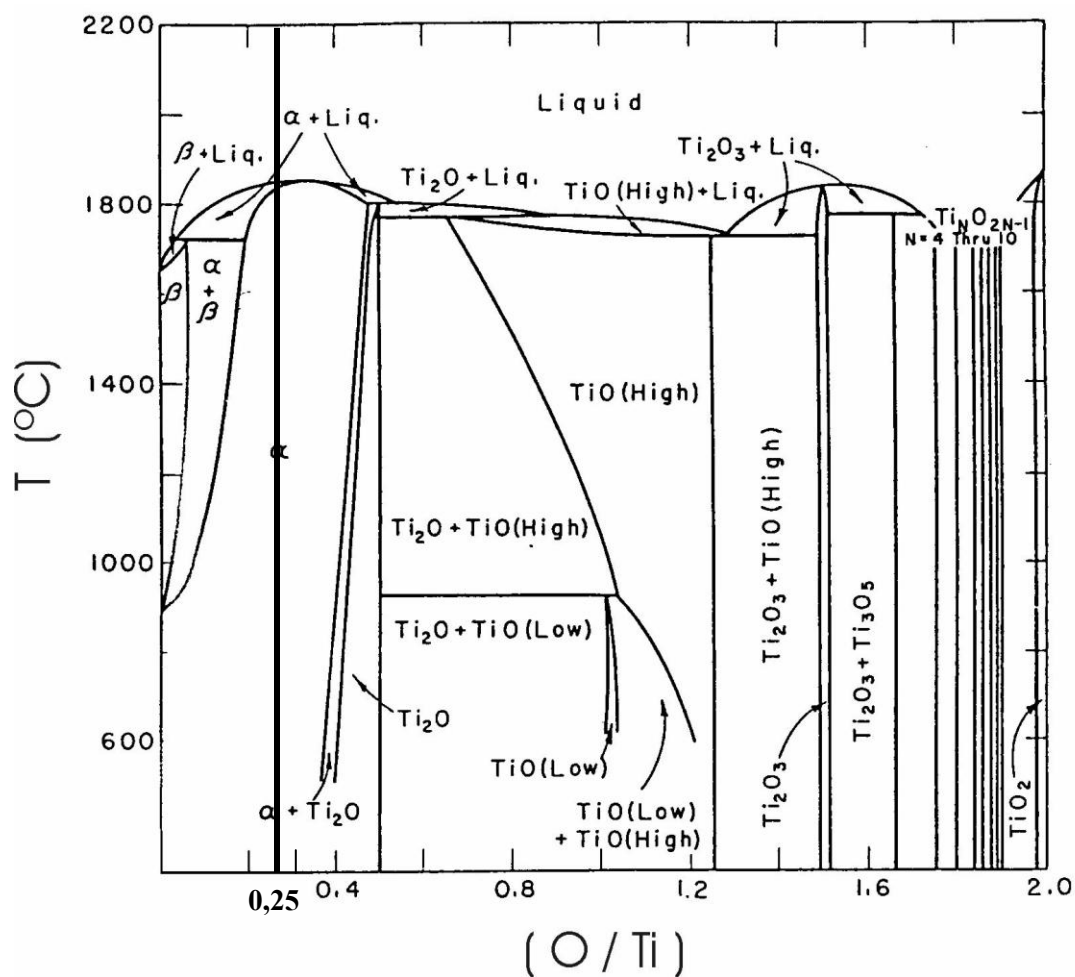
[131] Hernández P., J.A. y Oteo M., J.L. (2012), **Reacciones de la superficie del vidrio con soluciones acuosas**, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 21 (2).

[132] Sierra U., J. H.; Bravo M., O. M., Acevedo P., P.; Córdoba T., E. M. (2015), **Evaluación electroquímica de recubrimientos de biovidrio/ Al_2O_3 soportados sobre acero inoxidable AISI 316l y su relación con el carácter bioactivo de las películas**. Revista Latinoamericana Metalurgia y Materiales. Vol. 35(2), pp.151-164.

ANEXOS

ANEXO A

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO TITANIO-OXÍGENO



Fuente: ASTM PARK J.B., LAKES R.S., Biomaterials and Introduction, ed. 2nd, Plenum Press, New York, 1992

ANEXO B



Designation: B925 – 08

NORMA ASTM B925-08

Standard Practices for Production and Preparation of Powder Metallurgy (PM) Test Specimens¹

This standard is issued under the fixed designation B925; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last approval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or approval.

1. Scope*

1.1 These standard practices cover the specifications for those uniaxially compacted test specimens that are used in ASTM standards, the procedures for producing and preparing these test specimens, and reference the applicable standards.

1.2 Basic tool design and engineering information regarding the tooling that is required to compact the test specimens and machining blanks are contained in the annexes.

1.3 This standard is intended to be a comprehensive one-source document that can be referenced by ASTM test methods that utilize PM test specimens and in ASTM PM material specifications that contain the engineering data obtained from these test specimens.

1.4 These practices are not applicable to metal powder test specimens that are produced by other processes such as cold isostatic pressing (CIP), hot isostatic pressing (HIP), powder forging (PF) or metal injection molding (MIM). They do not pertain to cemented carbide materials.

1.5 Detailed information on PM presses, compacting tooling and sintering furnaces, their design, manufacture and use are not within the scope of these practices.

1.6 Test specimen and die cavity dimensions shown in inch-pound units are to be regarded as standard and are applicable to the referenced ASTM test methods and material specifications. Values in SI units are shown in parentheses and result from conversion in accordance with IEEE/ASTM Standard SI 10. They may be approximate and are only for information.

1.7 *This standard may involve hazardous materials, operations, and equipment. This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

- A34/A34M Practice for Sampling and Procurement Testing of Magnetic Materials
- A341/A341M Test Method for Direct Current Magnetic Properties of Materials Using D-C Permeameters and the Ballistic Test Methods
- A596/A596M Test Method for Direct-Current Magnetic Properties of Materials Using the Ballistic Method and Ring Specimens
- A773/A773M Test Method for dc Magnetic Properties of Materials Using Ring and Permeameter Procedures with dc Electronic Hysteresigraphs
- A811 Specification for Soft Magnetic Iron Parts Fabricated by Powder Metallurgy (P/M) Techniques
- A839 Specification for Iron-Phosphorus Powder Metallurgy (P/M) Parts for Soft Magnetic Applications
- A904 Specification for 50 Nickel-50 Iron Powder Metallurgy Soft Magnetic Parts
- A927/A927M Test Method for Alternating-Current Magnetic Properties of Toroidal Core Specimens Using the Voltmeter-Ammeter-Wattmeter Method
- B215 Practices for Sampling Metal Powders
- B243 Terminology of Powder Metallurgy
- B312 Test Method for Green Strength of Specimens Compacted from Metal Powders
- B328 Test Method for Density, Oil Content, and Interconnected Porosity of Sintered Metal Structural Parts and Oil-Impregnated Bearings (Withdrawn 2009)³
- B331 Test Method for Compressibility of Metal Powders in Uniaxial Compaction
- B438 Specification for Bronze-Base Powder Metallurgy (PM) Bearings (Oil-Impregnated)
- B439 Specification for Iron-Base Powder Metallurgy (PM) Bearings (Oil-Impregnated)

¹ This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee B09 on Metal Powders and Metal Powder Products and is the direct responsibility of Subcommittee B09.02 on Basic Metal Powders.

Current edition approved July 15, 2008. Published August 2008. Originally approved in 2003. Last previous edition approved in 2003 as B925 – 03. DOI: 10.1520/B925-08.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For Annual Book of ASTM Standards volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

³ The last approved version of this historical standard is referenced on www.astm.org.

*A Summary of Changes section appears at the end of this standard

B528 Test Method for Transverse Rupture Strength of Powder Metallurgy (PM) Specimens

B595 Specification for Sintered Aluminum Structural Parts

B610 Test Method for Measuring Dimensional Changes Associated with Processing Metal Powders

B715 Specification for Sintered Copper Structural Parts for Electrical Conductivity Applications (Withdrawn 2010)¹

B783 Specification for Materials for Ferrous Powder Metallurgy (PM) Structural Parts

B817 Specification for Powder Metallurgy (PM) Titanium Alloy Structural Components

B823 Specification for Materials for Copper Base Powder Metallurgy (PM) Structural Parts

B853 Specification for Powder Metallurgy (PM) Bore Stainless Steel Structural Components

B939 Test Method for Radial Crushing Strength, *K*, of Powder Metallurgy (PM) Bearings and Structural Materials

E8 Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials

E9 Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature

E18 Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials

E23 Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials

E228 Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials With a Push-Rod Dilatometer

E1876 Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration

2.2 *IEEE/ASTM Standard:*

SI 10 Standard for Use of the International System of Units (SI): The Modern Metric System²

2.3 *MPIF Standard:*

Standard 56 Method for Determination of Rotating Beam Fatigue Endurance Limit in Powder Metallurgy Materials⁴

3. Terminology

3.1 **Definitions**—Definitions of powder metallurgy terms can be found in Terminology B243. Additional descriptive information is available in the Related Materials section of Vol 02.05 of the *Annual Book of ASTM Standards*.

4. Summary of Practice

4.1 These practices describe the production, by pressing and sintering metal powders, and the preparation, by machining sintered blanks, of test specimens used to measure properties of metal powders and sintered materials.

5. Significance and Use

5.1 Test specimens are used to determine the engineering properties of PM materials, for example, tensile strength, ductility, impact energy, etc.; property data that are essential to the successful use of PM material standards. Processing PM test specimens under production conditions is the most efficient method by which to obtain reliable PM material property data

since in most cases it is impractical or impossible to cut test bars from sintered parts.

5.2 The performance characteristics of metal powders, for example, compressibility, green strength and dimensional changes associated with processing are evaluated using PM test specimens under controlled conditions. The data obtained are important to both metal powder producers and PM parts manufacturers.

5.3 PM test specimens play a significant role in industrial quality assurance programs. They are used to compare properties of a new lot of metal powder with an established lot in an acceptance test and are used in the part manufacturing process to establish and adjust production variables.

5.4 In those instances where it is required to present equivalent property data for a production lot of PM parts, standard test specimens compacted from the production powder mix to the same green density can be processed with the production PM parts and then tested to obtain this information.

5.5 Material property testing performed for industrial or academic research and development projects uses standard PM test specimens so the test results obtained can be compared with previous work or published data.

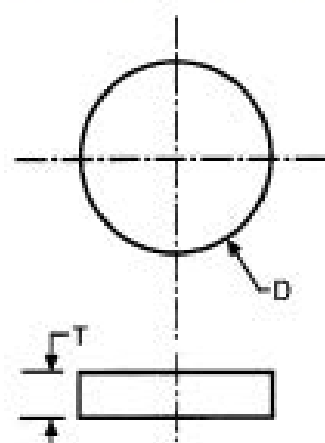
5.6 Powder metallurgy test specimens may have multiple uses. The dimensions and tolerances given in this standard are nominal in many cases. The user is cautioned to make certain that the dimensions of the test specimens are in agreement with the requirements of the specific test method to be used.

6. Powder Metallurgy Test Specimens

POWDER COMPRESSIBILITY TESTING

6.1 Cylindrical Powder Compressibility Test Specimen:

6.1.1 **Description and Use**—This solid cylindrical test specimen, see Fig. 1, is produced by compacting a test portion



	Dimensions	
	in.	mm
D—Diameter	1.00	25.4
T—Compact thickness	0.200 ± 0.010	7.11 ± 0.25

FIG. 1 PM Cylindrical Powder Compressibility Test Specimen

¹ Available from MPIF, 305 College Road East, Princeton, NJ 08540.



B925 – 08

of powder mix is laboratory powder metallurgy tooling similar to that shown in Fig. A1.1 in the Annex. An alternative test specimen for measuring powder compressibility is the transverse rupture test specimen. These test specimens are not sintered. The compressibility of the metal powder mix or a compressibility curve showing the green density as a function of compacting pressure is determined according to the procedures in Test Method B331.

6.1.2 Applicable ASTM Standards:

6.1.2.1 See Test Method B331.

TRANSVERSE RUPTURE, DIMENSIONAL CHANGE AND GREEN STRENGTH TESTING

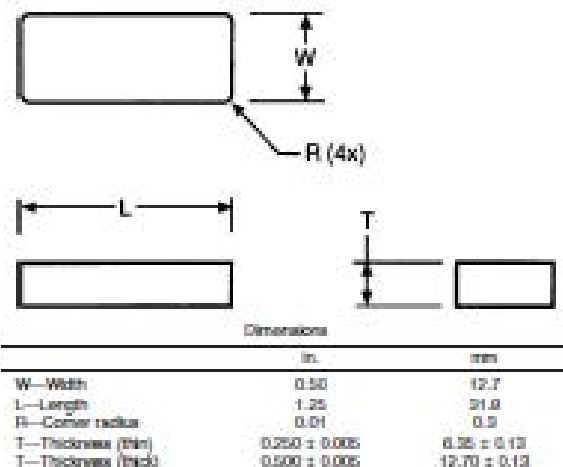
6.2 Transverse Rupture Strength Test Specimen:

6.2.1 *Description and Use*—The pressed-to-size transverse rupture test specimen, Fig. 2, is produced by compacting metal powder in tooling similar to that shown in Fig. A1.2.

6.2.1.1 This rectangular test specimen has multiple uses in PM. Primarily, it is designed to determine the transverse rupture strength of sintered or heat treated compacts by breaking the test specimen as a simple beam in three-point loading following Test Method B528. But, it is also used to measure the dimensional changes of metal powder mixes due to pressing and sintering or other processing steps according to Test Method B610, and it is used in both a 0.250 and 0.500 in. (6.35 and 12.70 mm) thick version to determine green strength using the procedure in Test Method B312.

6.2.1.2 It is an acceptable alternative test specimen to the cylindrical compact to determine powder compressibility according to Test Method B331. The sintered or heat treated specimen may be used to generate data for the elastic constants. Young's Modulus is determined by impulse excitation of vibration and Poisson's ratio may then be calculated. This test specimen is also a convenient compact on which to measure macroindentation hardness after various processing steps.

6.2.2 Applicable ASTM Standards:



NOTE 1—Thickness shall be parallel within 0.005 in. (0.13 mm).

FIG. 2 PM Transverse Rupture Strength Test Specimen

6.2.2.1 See the following Test Methods: B312, B331, B528, B610, E18, and E1876.

6.2.2.2 See the following PM Material Specifications: A811, A839, A904, B783, and B823.

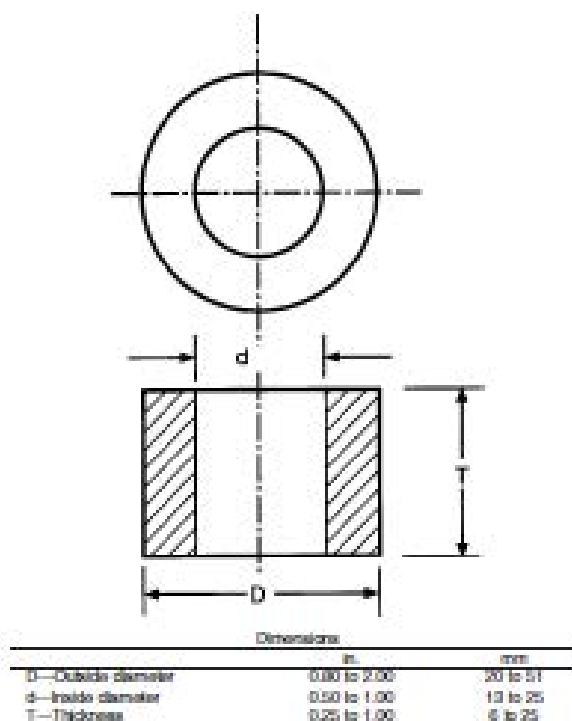
RADIAL CRUSHING STRENGTH TESTING

6.3 Radial Crushing Strength Test Specimen:

6.3.1 *Description and Use*—The radial crushing strength test specimen shown in Fig. 3 is compacted to size in tooling (Fig. A2.3) suitable for the production of a thin-walled hollow cylinder within the range of the dimensions listed. The testing procedure involves the application of a compressive force perpendicular to the central axis of the test cylinder and calculating the radial crushing strength from the breaking load and test specimen dimensions. Radial crushing strength is the material property that is used to quantify the mechanical strength of sintered metal bearings, (oil-impregnated).

6.3.1.1 Radial Crushing Strength is determined following the procedure in Test Method B039.

6.3.1.2 This test specimen is widely used in a quality control test to determine the sintered material strength of metal powder mixtures that are to be used for the production of any metal powder product because it is a quick, easy test and gives reliable and reproducible results. Laboratories testing powder mixes intended for the manufacture of porous bearings have recognized that breaking an unsintered test specimen by



NOTE 1—Wall thickness (D-d) shall be less than D/3.

FIG. 3 PM Radial Crushing Strength Test Specimen

ANEXO C

VALORES DE FUERZA MÁXIMA, DESPLAZAMIENTO MÁXIMO Y MÓDULO ELÁSTICO A LA FLEXIÓN, PARA LAS PROBETAS RECTANGULAR.

Muestra	Presión Manométrica (MPa)	Fuerza Máxima (KN)	Desplazamiento Máximo (mm)	Resistencia a la Flexión (Mpa)	Deformación a la flexión (%)	Módulo de Rigidez a la Flexión (GPa)
1RA1	0.85	1.29	-----	75.72	-----	-----
1RA1	0.95	1.44	-----	84.62	-----	-----
1RA1	0.90	1.37	-----	80.17	-----	-----
Promedio	0.90	1.37	-----	80.17	-----	-----
2RB1	0.60	0.91	-----	53.45	-----	-----
2RB1	0.65	0.99	-----	57.90	-----	-----
2RB1	0.70	1.06	-----	62.35	-----	-----
Promedio	0.65	0.99	-----	57.90	-----	-----
3RC1	0.40	0.61	-----	35.63	-----	-----
3RC1	0.45	0.68	-----	40.08	-----	-----
3RC1	0.40	0.61	-----	35.63	-----	-----
Promedio	0.42	0.63	-----	37.12	-----	-----
4RA2	0.90	1.37	-----	80.17	-----	-----
4RA2	0.95	1.44	-----	84.62	-----	-----
4RA2	0.95	1.44	-----	84.62	-----	-----
Promedio	0.93	1.42	-----	83.14	-----	-----
5RB2	0.70	1.06	-----	62.35	-----	-----
5RB2	0.75	1.14	-----	66.81	-----	-----
5RB2	0.75	1.14	-----	66.81	-----	-----
Promedio	0.73	1.12	-----	65.32	-----	-----
6RC2	0.80	1.22	-----	71.26	-----	-----
6RC2	0.70	1.06	-----	62.35	-----	-----
6RC2	0.80	1.22	-----	71.26	-----	-----
Promedio	0.77	1.17	-----	68.29	-----	-----
7RA3	1.00	1.52	0.57	89.08	5.43	1.64
7RA3	1.05	1.60	0.55	93.53	5.24	1.80
7RA3	1.05	1.60	0.52	93.53	4.95	1.90
Promedio	1.03	1.57	0.55	92.05	5.21	1.80
8RB3	0.90	1.37	0.46	80.17	4.38	1.83
8RB3	0.85	1.29	0.42	75.72	4.00	1.89
8RB3	0.90	1.37	0.45	80.17	4.29	1.87
Promedio	0.88	1.34	0.44	78.68	4.22	1.86
9RC3	1.45	2.20	0.31	129.16	2.95	4.37
9RC3	1.50	2.28	0.35	133.62	3.33	4.00
9RC3	1.60	2.43	0.37	142.52	3.52	4.04
Promedio	1.52	2.31	0.34	135.10	3.27	4.14

ANEXO D

VALORES DE LA FUERZA MÁXIMA, DESPLAZAMIENTO MÁXIMO Y MÓDULO DE RIGIDEZ A LA COMPRESIÓN, PARA LAS PROBETAS CILÍNDRICAS.

Muestra	Presión Manométrica (MPa)	Fuerza Máxima (KN)	Desplazamiento Máximo (mm)	Resistencia a la Compresión (Mpa)	Deformación a la compresión (%)	Modulo de Rigidez a la compresión (Gpa)
1CA1	2.5	3.80	-----	75.02	-----	-----
1CA1	2.3	3.50	-----	69.02	-----	-----
1CA1	2.2	3.35	-----	66.02	-----	-----
Promedio	2.33	3.55	-----	70.02	-----	-----
2CB1	1.7	2.58	-----	51.01	-----	-----
2CB1	1.6	2.43	-----	48.01	-----	-----
2CB1	1.5	2.28	-----	45.01	-----	-----
Promedio	1.60	2.43	-----	48.01	-----	-----
3CC1	1.6	2.43	-----	48.01	-----	-----
3CC1	1.5	2.28	-----	45.01	-----	-----
3CC1	1.4	2.13	-----	42.01	-----	-----
Promedio	1.50	2.28	-----	45.01	-----	-----
4CA2	1.6	2.43	-----	48.01	-----	-----
4CA2	1.6	2.43	-----	48.01	-----	-----
4CA2	1.7	2.58	-----	51.01	-----	-----
Promedio	1.63	2.48	-----	49.01	-----	-----
5CB2	1.2	1.82	-----	36.01	-----	-----
5CB2	1.3	1.98	-----	39.01	-----	-----
5CB2	1.7	2.58	-----	51.01	-----	-----
Promedio	1.40	2.13	-----	42.01	-----	-----
6CC2	1	1.52	-----	30.01	-----	-----
6CC2	0.9	1.37	-----	27.01	-----	-----
6CC2	1	1.52	-----	30.01	-----	-----
Promedio	0.97	1.47	-----	29.01	-----	-----
7CA3	2	3.04	0.90	60.02	12.66	4.74
7CA3	2.1	3.19	0.80	63.02	11.25	5.60
7CA3	1.8	2.74	0.60	54.01	8.44	6.40
Promedio	1.97	2.99	0.77	59.02	10.78	5.58
8CB3	1.5	2.28	0.50	45.01	7.03	6.40
8CB3	1.6	2.43	0.40	48.01	5.63	8.53
8CB3	1.5	2.28	0.45	45.01	6.33	7.11
Promedio	1.53	2.33	0.45	46.01	6.33	7.35
9CC3	1.9	2.89	0.30	57.02	4.22	13.51
9CC3	2.2	3.35	0.20	66.02	2.81	23.47
9CC3	2	3.04	0.30	60.02	4.22	14.22
Promedio	2.03	3.09	0.27	61.02	3.75	17.07

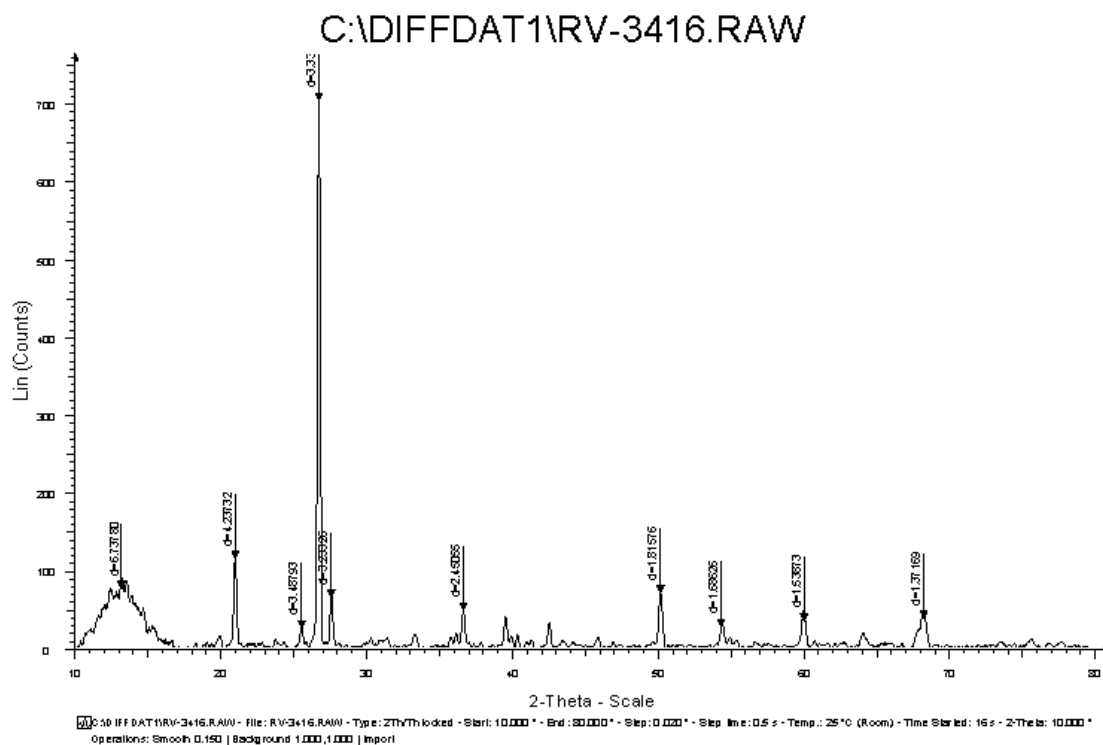
ANEXO E

FICHAS DE PATRONES DE DIFRACCIÓN DE ALGUNOS ELEMENTOS Y COMPUESTOS.

Elemento o Compuesto	Nº de Ficha patrón
Titanio α	44-1294, 5-682
Rutilo	010-73-1765, 70-7347, 21-1276
Anatasa	21-1272
Brookita	23-1078
Titanato de Aluminio	41-0258
Grafito	010-71-3739, 65-6212, 000-08-0415, 41-1487
Carburo de Titanio	010-65-8808, 73-0472
Cuarzo	89-1961, 86-1630
Alúmina alfa	43-1484, 00-011-0661
Aluminio	010-75-1862, 81-166, 04-0787
Ilmenita	010-71-1140, 010-75-0519, 89-2811
Hematita	010-89-0599, 010-79-1741, 71-5088, 010-75-1212
Cristobalita Cubico	71-3839
Hidroxiapatita	84-1.998
Calcita	86-2343, 01-086-2341

Fuente: Powder Diffraction File (PDF-2), International Center Diffraction Database (ICDD).

ANEXO G

DIFRACTOGRAMA DEL RESIDUO ROJIZO DEJADO POR EL CARBÓN SUPERACTIVADO CALCINADO A 1000°C.

ANEXO H

FLUORESCENCIA DE RX DEL CARBÓN SUPERACTIVADO

Sample : iutpc
 Operator: AS
 Comment : with mylar film
 Group : powder_oxide
 Date : 2017-11-02 14:31:56

Measurement Condition

Measurement Condition							
Instrument: EDX-8000		Atmosphere: Air		Collimator: 10(mm)		Sample Cup: Mylar	
Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT (%)
Na	Rh 15	260-Auto	----	0 - 20	0.84- 1.24	Live- 100	29
Mg	Rh 15	260-Auto	----	0 - 20	1.05- 1.45	Live- 100	29
Al	Rh 15	260-Auto	----	0 - 20	1.29- 1.69	Live- 100	29
Si	Rh 15	260-Auto	----	0 - 20	1.54- 1.94	Live- 100	29
K	Rh 15	260-Auto	----	0 - 20	3.11- 3.51	Live- 100	29
Ca	Rh 15	260-Auto	----	0 - 20	3.49- 3.89	Live- 100	29
Ti	Rh 50	33-Auto	----	0 - 40	4.30- 4.70	Live- 100	31
Fe	Rh 50	33-Auto	----	0 - 40	6.20- 6.60	Live- 100	31
Zn	Rh 50	33-Auto	----	0 - 40	8.42- 8.82	Live- 100	31
Br	Rh 50	33-Auto	----	0 - 40	11.66-12.16	Live- 100	31
Li	Rh 15	260-Auto	----	0 - 20	0.00- 0.25	Live- 100	29

Qualitative Result

Element: Ca, Cu, Al, Si, S, Rh, Ar, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Zn, Pb, Sr, W, V
 Ni, Ir, Au, As, Y, Zr, Ac, Nb, Ag, Ba

Peak List

Channel	Line	keV	Net Int. (cps/uA)	
Na	CaLa	0.38	0.0214	
	CuLa	0.95	0.0266	
	----	1.23	0.0302	
	AlKa	1.49	1.8722	
	SiKa	1.74	13.1214	
Mg	CaKaESC	1.97	0.1538	
	CaLa	0.38	0.0214	
	CuLa	0.95	0.0266	
	----	1.23	0.0302	
	AlKa	1.49	1.8722	
Al	SiKa	1.74	13.1214	
	CaKaESC	1.97	0.1538	
	S Ka	2.31	0.9882	
	CuLa	0.95	0.0266	
	----	1.23	0.0302	
Si	AlKa	1.49	1.8722	
	SiKa	1.74	11.8636	QF
	CaKaESC	1.97	0.1538	
	S Ka	2.31	0.9882	
	RhLa	2.70	2.1788	
K	S Ka	2.31	0.9882	
	RhLa	2.70	2.1788	
	RhLb1	2.84	1.2842	
	ArKa	2.96	2.2577	
	K Ka	3.31	7.6360	QF
	K Kb	3.59	1.1757	
	CaKa	3.69	20.2330	
	CaKb	4.02	3.0567	

Ca	RhLa	2.70	2.1788	QF
	RhLb1	2.84	1.2842	
	ArKa	2.96	2.2577	
	K Ka	3.31	8.3975	
	K Kb	3.59	0.9766	
	CaKa	3.69	18.5681	
	CaKb	4.02	3.0567	
	TiKa	4.51	6.1594	

Ti	K Kb	3.58	2.7748	QF
	CaKa	3.70	53.7627	
	CaKb	4.02	8.2259	
	TiKa	4.52	20.3611	
	TiKb	4.94	3.0249	
	V Ka	4.94	1.2857	
	V Kb	5.40	0.1800	
	CrKa	5.40	0.8601	

Fe	V Kb	5.40	0.1800	QF
	CrKa	5.40	0.8601	
	MnKa	5.90	6.9123	
	CrKb	5.94	0.1290	
	FeKa	6.40	594.2861	
	MnKb	6.50	0.1426	
	FeKb	7.06	106.2366	

Zn	CuKa	8.04	4.1881	QF
	W La	8.38	1.9522	
	ZnKa	8.64	6.8651	
	IrLa	9.26	0.8243	

Br	FeKaSUM	12.84	1.4987
----	---------	-------	--------

Li	CaLa	0.38	0.0214
----	------	------	--------

Quantitative Result

Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
SiO2	63.435 %	[0.342]	Quan-FP	SiKa	11.8636
Al2O3	31.078 %	[0.430]	Quan-FP	AlKa	1.7158
Fe2O3	2.032 %	[0.004]	Quan-FP	FeKa	594.2861
CaO	1.949 %	[0.008]	Quan-FP	CaKa	18.5681
K2O	1.139 %	[0.007]	Quan-FP	K Ka	7.6360
TiO2	0.356 %	[0.004]	Quan-FP	TiKa	20.3611
ZnO	0.010 %	[0.000]	Quan-FP	ZnKa	6.8651

ANEXO I

DIMENSIONES, VOLUMEN, PESO Y DENSIDAD GLOBAL DE LAS PROBETAS CILÍNDRICAS EN VERDE.

Muestra	Altura mm	Diámetro mm	Volumen cm ³	Peso g	Densidad global (g/cm ³)
1RA1	7.19	25.40	3.64	8.95	2.46
1RA1	7.05	25.40	3.57	8.92	2.50
1RA1	7.07	25.40	3.58	9.17	2.56
Promedio	7.10	25.40	3.60	9.10	2.53
2RB1	6.78	25.40	3.44	8.91	2.59
2RB1	7.35	25.40	3.72	8.16	2.19
2RB1	7.2	25.40	3.65	7.23	1.98
Promedio	7.11	25.40	3.60	8.10	2.25
3RC1	7.4	25.40	3.75	8.15	2.17
3RC1	6.71	25.40	3.40	7.95	2.34
3RC1	7.26	25.40	3.68	8.19	2.23
Promedio	7.12	25.40	3.61	8.10	2.24
4RA2	7.14	25.40	3.62	8.95	2.47
4RA2	6.85	25.40	3.47	8.95	2.58
4RA2	7.34	25.40	3.72	9.56	2.57
Promedio	7.11	25.40	3.60	9.15	2.54
5RB2	6.89	25.40	3.49	8.87	2.54
5RB2	6.98	25.40	3.54	8.81	2.49
5RB2	7.45	25.40	3.77	7.21	1.91
Promedio	7.11	25.40	3.60	8.30	2.30
6RC2	6.92	25.40	3.51	8.19	2.34
6RC2	7.41	25.40	3.75	8.89	2.37
6RC2	6.99	25.40	3.54	7.2	2.03
Promedio	7.11	25.40	3.60	8.09	2.25
7RA3	6.87	25.40	3.48	8.95	2.57
7RA3	7.34	25.40	3.72	8.91	2.40
7RA3	7.12	25.40	3.61	9.53	2.64
Promedio	7.11	25.40	3.60	9.13	2.53
8RB3	7.11	25.40	3.60	8.19	2.27
8RB3	7.11	25.40	3.60	8.51	2.36
8RB3	7.12	25.40	3.61	7.67	2.13
Promedio	7.11	25.40	3.60	8.12	2.25
9RC3	6.98	25.40	3.54	8.23	2.33
9RC3	7.23	25.40	3.66	8.19	2.24
9RC3	7.14	25.40	3.62	7.89	2.18
Promedio	7.12	25.40	3.61	8.10	2.25

ANEXO J

DIMENSIONES, VOLUMEN, PESO Y DENSIDAD GLOBAL DE LAS PROBETAS RECTANGULARES EN VERDE.

Muestra	Longitud mm	Ancho mm	Espesor mm	Volumen cm ³	Peso g	Densidad global (g/cm ³)
1RA1	31.00	15.00	7.41	3.45	7.14	2.07
1RA1	31.00	15.00	6.11	2.84	6.62	2.33
1RA1	31.00	15.00	6.16	2.86	6.11	2.13
Promedio	31.00	15.00	6.56	3.05	6.62	2.17
2RB1	31.00	15.00	6.75	3.14	6.47	2.06
2RB1	31.00	15.00	5.97	2.78	5.49	1.98
2RB1	31.00	15.00	6.84	3.18	6.40	2.01
Promedio	31.00	15.00	6.52	3.03	6.12	2.02
3RC1	31.00	15.00	6.78	3.15	6.24	1.98
3RC1	31.00	15.00	5.91	2.75	5.61	2.04
3RC1	31.00	15.00	6.80	3.16	6.21	1.96
Promedio	31.00	15.00	6.50	3.02	6.02	1.99
4RA2	31.00	15.00	6.98	3.25	6.98	2.15
4RA2	31.00	15.00	5.91	2.75	5.98	2.18
4RA2	31.00	15.00	6.91	3.21	6.94	2.16
Promedio	31.00	15.00	6.60	3.07	6.63	2.16
5RB2	31.00	15.00	6.83	3.18	6.59	2.07
5RB2	31.00	15.00	5.93	2.76	5.44	1.97
5RB2	31.00	15.00	6.84	3.18	6.49	2.04
Promedio	31.00	15.00	6.53	3.04	6.17	2.03
6RC2	31.00	15.00	6.81	3.17	6.21	1.96
6RC2	31.00	15.00	5.93	2.76	5.23	1.90
6RC2	31.00	15.00	6.78	3.15	6.79	2.15
Promedio	31.00	15.00	6.51	3.03	6.08	2.01
7RA3	31.00	15.00	6.83	3.18	6.91	2.18
7RA3	31.00	15.00	5.95	2.77	6.04	2.18
7RA3	31.00	15.00	6.84	3.18	6.94	2.18
Promedio	31.00	15.00	6.54	3.04	6.63	2.18
8RB3	31.00	15.00	6.73	3.13	6.48	2.07
8RB3	31.00	15.00	5.92	2.75	5.49	1.99
8RB3	31.00	15.00	6.81	3.17	6.41	2.02
Promedio	31.00	15.00	6.49	3.02	6.13	2.03
9RC3	31.00	15.00	6.41	2.98	5.96	2.00
9RC3	31.00	15.00	6.23	2.90	5.81	2.01
9RC3	31.00	15.00	6.81	3.17	5.01	1.58
Promedio	31.00	15.00	6.48	3.01	5.59	1.86

ANEXO K

DIMENSIONES, VOLUMEN Y PESO DE LAS MUESTRAS RECTANGULARES SINTERIZADAS.

Muestra	Longitud mm	Ancho mm	Espesor mm	Volumen cm ³	Peso g	Densidad global (g/cm ³)
1RA1	32.00	11.00	6.75	2.38	7.31	3.08
1RA1	32.00	11.00	5.91	2.08	7.23	3.48
1RA1	32.00	11.00	6.85	2.41	7.51	3.11
Promedio	32.00	11.00	6.5	2.29	7.35	3.21
2RB1	32.00	11.00	6.40	2.25	6.78	3.01
2RB1	32.00	11.00	5.61	1.97	5.79	2.93
2RB1	32.00	11.00	6.60	2.32	6.79	2.92
Promedio	32.00	11.00	6.20	2.18	6.45	2.96
3RC1	32.00	11.00	6.45	2.27	6.28	2.77
3RC1	32.00	11.00	5.63	1.98	5.63	2.84
3RC1	32.00	11.00	6.67	2.35	6.39	2.72
Promedio	32.00	11.00	6.25	2.20	6.10	2.77
4RA2	32.00	11.00	6.85	2.41	7.81	3.24
4RA2	32.00	11.00	6.04	2.13	8.31	3.91
4RA2	32.00	11.00	6.74	2.37	8.49	3.58
Promedio	32.00	11.00	6.54	2.30	8.20	3.56
5RB2	32.00	11.00	6.71	2.36	7.81	3.31
5RB2	32.00	11.00	6.20	2.18	7.87	3.61
5RB2	32.00	11.00	5.82	2.05	7.94	3.88
Promedio	32.00	11.00	6.24	2.20	7.87	3.58
6RC2	32.00	11.00	5.71	2.01	7.75	3.86
6RC2	33.50	12.50	5.03	2.11	5.91	2.81
6RC2	32.00	11.00	5.01	1.76	7.35	4.17
Promedio	32.50	11.50	6.25	2.34	7.00	3.00
7RA3	32.00	11.00	6.73	2.37	7.91	3.34
7RA3	32.00	11.00	5.89	2.07	8.57	4.13
7RA3	32.00	11.00	6.85	2.41	8.61	3.57
Promedio	32.00	11.00	6.49	2.28	8.36	3.66
8RB3	32.00	11.00	6.42	2.26	7.31	3.23
8RB3	32.00	11.00	5.86	2.06	6.37	3.09
8RB3	32.00	11.00	6.80	2.39	7.51	3.14
Promedio	32.00	11.00	6.35	2.24	7.06	3.16
9RC3	32.00	11.00	6.46	2.27	5.97	2.63
9RC3	32.00	11.00	5.90	2.08	5.84	2.81
9RC3	32.00	11.00	6.31	2.22	5.14	2.31
Promedio	32.00	11.00	6.22	2.19	5.65	2.58

ANEXO L

DIMENSIONES, VOLUMEN Y PESO DE LAS MUESTRAS CILÍNDRICAS SINTERIZADAS.

Muestra	Altura mm	Diámetro mm	Volumen cm ³	Peso g	Densidad global (g/cm ³)
1RA1	7.49	22.87	3.08	9.85	3.20
1RA1	7.41	23.16	3.12	9.84	3.15
1RA1	7.89	22.86	3.24	9.81	3.03
Promedio	7.60	22.96	3.15	9.83	3.12
2RB1	7.21	22.38	2.84	9.14	3.22
2RB1	7.74	23.71	3.42	8.26	2.42
2RB1	7.91	22.61	3.18	8.35	2.63
Promedio	7.62	22.90	3.14	8.58	2.73
3RC1	7.42	22.31	2.90	8.19	2.82
3RC1	7.54	23.63	3.31	8.16	2.47
3RC1	7.91	22.61	3.18	8.19	2.58
Promedio	7.62	22.85	3.12	8.18	2.62
4RA2	7.16	22.31	2.80	10.34	3.69
4RA2	8.51	22.61	3.42	10.94	3.20
4RA2	7.44	22.41	2.93	10.89	3.71
Promedio	7.70	22.44	3.05	10.72	3.52
5RB2	7.18	22.30	2.80	9.37	3.34
5RB2	8.02	22.50	3.19	9.64	3.02
5RB2	7.91	22.41	3.12	9.79	3.14
Promedio	7.70	22.40	3.03	9.6	3.16
6RC2	7.91	21.45	2.86	9.36	3.27
6RC2	7.59	22.19	2.94	9.11	3.10
6RC2	7.61	22.37	2.99	8.57	2.87
Promedio	7.70	22.00	2.93	9.01	3.08
7RA3	7.82	21.98	2.97	10.87	3.66
7RA3	7.56	23.59	3.30	10.83	3.28
7RA3	7.71	23.39	3.31	10.88	3.28
Promedio	7.70	22.99	3.20	10.86	3.40
8RB3	7.61	21.96	2.88	9.19	3.19
8RB3	8.21	23.37	3.52	9.17	2.60
8RB3	7.28	23.34	3.11	8.79	2.82
Promedio	7.70	22.89	3.17	9.05	2.86
9RC3	7.12	21.95	2.69	8.11	3.01
9RC3	8.43	23.65	3.70	8.41	2.27
9RC3	7.31	23.34	3.13	8.71	2.78
Promedio	7.62	22.98	3.16	8.41	2.66

ANEXO M

DIFERENCIA DE DIMENSIÓN Y DE PESO DE LAS MUESTRAS RECTANGULARES, LUEGO DE LA SINTERIZACIÓN.

Muestra	Δ Altura mm	Δ Diámetro mm	Δ Volumen cm ³	Contracción Volumétrica %	Δ Peso g
1RA1	0.30	-2.53	-0.57	-15.55	0.90
1RA1	0.36	-2.24	-0.45	-12.61	0.92
1RA1	0.82	-2.54	-0.34	-9.61	0.64
Promedio	0.50	-2.44	-0.45	-12.58	0.73
2RB1	0.43	-3.02	-0.60	-17.44	0.23
2RB1	0.39	-1.69	-0.31	-8.24	0.10
2RB1	0.71	-2.79	-0.47	-12.95	1.12
Promedio	0.51	-2.50	-0.46	-12.89	0.48
3RC1	0.02	-3.09	-0.85	-22.64	0.04
3RC1	0.83	-1.77	-0.09	-2.75	0.21
3RC1	0.65	-2.79	-0.50	-13.67	0.00
Promedio	0.50	-2.55	-0.48	-13.43	0.08
4RA2	0.02	-3.09	-0.82	-22.63	1.39
4RA2	1.66	-2.79	-0.05	-1.56	1.99
4RA2	0.10	-2.99	-0.78	-21.10	1.33
Promedio	0.59	-2.96	-0.56	-15.47	1.57
5RB2	0.29	-3.10	-0.69	-19.68	0.50
5RB2	1.04	-2.90	-0.35	-9.84	0.83
5RB2	0.46	-2.99	-0.66	-17.35	2.58
Promedio	0.59	-3.00	-0.57	-15.73	1.30
6RC2	0.99	-3.95	-0.65	-18.48	1.17
6RC2	0.18	-3.21	-0.82	-21.82	0.22
6RC2	0.62	-3.03	-0.55	-15.56	1.37
Promedio	0.59	-3.40	-0.67	-18.72	0.92
7RA3	0.95	-3.42	-0.51	-14.76	1.92
7RA3	0.22	-1.81	-0.42	-11.16	1.92
7RA3	0.59	-2.01	-0.29	-8.17	1.35
Promedio	0.59	-2.41	-0.41	-11.28	1.73
8RB3	0.50	-3.44	-0.72	-20.00	1.00
8RB3	1.10	-2.03	-0.08	-2.25	0.66
8RB3	0.16	-2.06	-0.49	-13.67	1.12
Promedio	0.59	-2.51	-0.44	-12.09	0.93
9RC3	0.14	-3.45	-0.84	-23.82	0.12
9RC3	1.20	-1.75	0.04	-1.08	0.22
9RC3	0.17	-2.06	-0.49	-13.55	0.82
Promedio	0.50	-2.42	-0.45	-12.36	0.31

ANEXO N

DIFERENCIA DE DIMENSIÓN Y DE PESO DE LAS MUESTRAS CILÍNDRICAS, LUEGO DE LA SINTERIZACIÓN.

Muestra	Δ Altura mm	Δ Diámetro mm	Δ Volumen cm ³	Contracción Volumétrica %	Δ Peso g
1RA1	0.30	-2.53	-0.57	-15.55	0.90
1RA1	0.36	-2.24	-0.45	-12.61	0.92
1RA1	0.82	-2.54	-0.34	-9.61	0.64
Promedio	0.50	-2.44	-0.45	-12.58	0.73
2RB1	0.43	-3.02	-0.60	-17.44	0.23
2RB1	0.39	-1.69	-0.31	-8.24	0.10
2RB1	0.71	-2.79	-0.47	-12.95	1.12
Promedio	0.51	-2.50	-0.46	-12.89	0.48
3RC1	0.02	-3.09	-0.85	-22.64	0.04
3RC1	0.83	-1.77	-0.09	-2.75	0.21
3RC1	0.65	-2.79	-0.50	-13.67	0.00
Promedio	0.50	-2.55	-0.48	-13.43	0.08
4RA2	0.02	-3.09	-0.82	-22.63	1.39
4RA2	1.66	-2.79	-0.05	-1.56	1.99
4RA2	0.10	-2.99	-0.78	-21.10	1.33
Promedio	0.59	-2.96	-0.56	-15.47	1.57
5RB2	0.29	-3.10	-0.69	-19.68	0.50
5RB2	1.04	-2.90	-0.35	-9.84	0.83
5RB2	0.46	-2.99	-0.66	-17.35	2.58
Promedio	0.59	-3.00	-0.57	-15.73	1.30
6RC2	0.99	-3.95	-0.65	-18.48	1.17
6RC2	0.18	-3.21	-0.82	-21.82	0.22
6RC2	0.62	-3.03	-0.55	-15.56	1.37
Promedio	0.59	-3.40	-0.67	-18.72	0.92
7RA3	0.95	-3.42	-0.51	-14.76	1.92
7RA3	0.22	-1.81	-0.42	-11.16	1.92
7RA3	0.59	-2.01	-0.29	-8.17	1.35
Promedio	0.59	-2.41	-0.41	-11.28	1.73
8RB3	0.50	-3.44	-0.72	-20.00	1.00
8RB3	1.10	-2.03	-0.08	-2.25	0.66
8RB3	0.16	-2.06	-0.49	-13.67	1.12
Promedio	0.59	-2.51	-0.44	-12.09	0.93
9RC3	0.14	-3.45	-0.84	-23.82	0.12
9RC3	1.20	-1.75	0.04	1.08	0.22
9RC3	0.17	-2.06	-0.49	-13.55	0.82
Promedio	0.50	-2.42	-0.45	-12.36	0.31

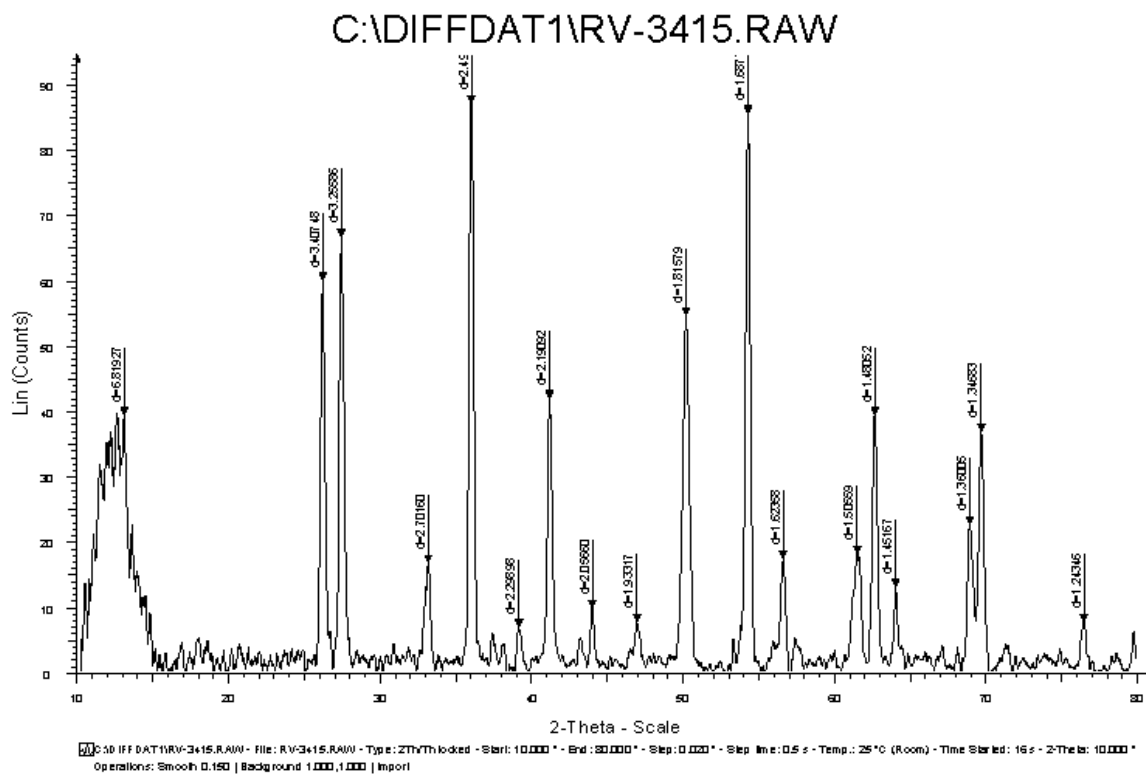
ANEXO Ñ

DENSIDAD DE LAS PIEZAS POROSAS, POROSIDAD TOTAL, POROSIDAD INTERCONECTADA, DENSIDAD RELATIVA, PROMEDIO DE LAS 27 MUESTRAS RECTANGULARES A LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN DE 800, 1000, 1200°C.

Muestra	Peso Seco (P), g	Densidad de las piezas porosas (g/cm³)	Peso Saturadas (H), g	Peso Sumergido (S), g	Porosidad total	Porosidad Interconectada	Densidad relativa
1RA1	3.66	3.23	3.68	2.62	39.32	1.89	0.72
1RA1	3.62	3.19	3.69	2.48	41.07	6.20	0.71
1RA1	3.76	3.19	4.03	2.86	41.07	23.40	0.71
Promedio	3.68	3.20	3.80	2.65	40.63	10.74	0.71
2RB1	3.39	2.63	3.44	2.07	71.10	3.64	0.58
2RB1	2.90	3.11	3.36	2.47	44.69	51.98	0.69
2RB1	3.40	3.01	3.41	2.36	49.50	0.95	0.67
Promedio	3.23	2.92	3.40	2.30	54.11	15.71	0.65
3RC1	3.14	2.51	3.25	2.07	79.28	8.90	0.56
3RC1	2.82	2.64	3.40	2.42	70.45	59.49	0.59
3RC1	3.20	3.01	3.56	2.36	49.50	30.00	0.67
Promedio	3.05	2.72	3.40	2.28	65.44	31.15	0.60
4RA2	3.91	3.51	4.37	3.24	28.21	40.89	0.78
4RA2	4.16	3.64	4.37	3.26	23.63	19.28	0.81
4RA2	4.25	3.41	4.47	3.21	31.96	17.79	0.76
Promedio	4.10	3.52	4.40	3.23	27.84	25.68	0.78
5RB2	3.91	3.71	4.37	3.17	21.29	38.49	0.82
5RB2	3.94	3.63	4.22	3.13	23.97	26.15	0.81
5RB2	3.97	3.41	4.22	3.21	31.96	24.63	0.76
Promedio	3.94	3.58	4.27	3.17	25.70	30.15	0.80
6RC2	3.88	2.71	4.40	2.92	66.05	35.25	0.60
6RC2	2.96	2.77	3.82	2.63	62.45	72.69	0.62
6RC2	3.68	3.47	3.84	2.97	29.68	18.39	0.77
Promedio	3.50	2.98	4.02	2.84	51.01	43.71	0.66
7RA3	3.96	3.74	4.48	3.42	20.32	49.06	0.83
7RA3	4.29	3.71	4.32	3.30	21.29	3.41	0.82
7RA3	4.31	3.42	4.84	3.47	31.58	38.69	0.76
Promedio	4.18	3.62	4.54	3.39	24.31	31.40	0.80
8RB3	3.66	3.14	3.91	2.86	43.31	24.17	0.70
8RB3	3.19	3.11	3.91	2.76	44.69	63.04	0.69
8RB3	3.76	3.11	3.99	2.81	44.69	19.49	0.69
Promedio	3.53	3.12	3.94	2.81	44.23	35.75	0.69
9RC3	2.99	2.34	3.43	2.36	92.31	41.40	0.52
9RC3	2.92	2.15	3.41	2.28	109.30	43.17	0.48
9RC3	2.57	3.11	3.49	2.34	44.69	79.91	0.69
Promedio	2.83	2.53	3.44	2.32	77.87	55.14	0.56

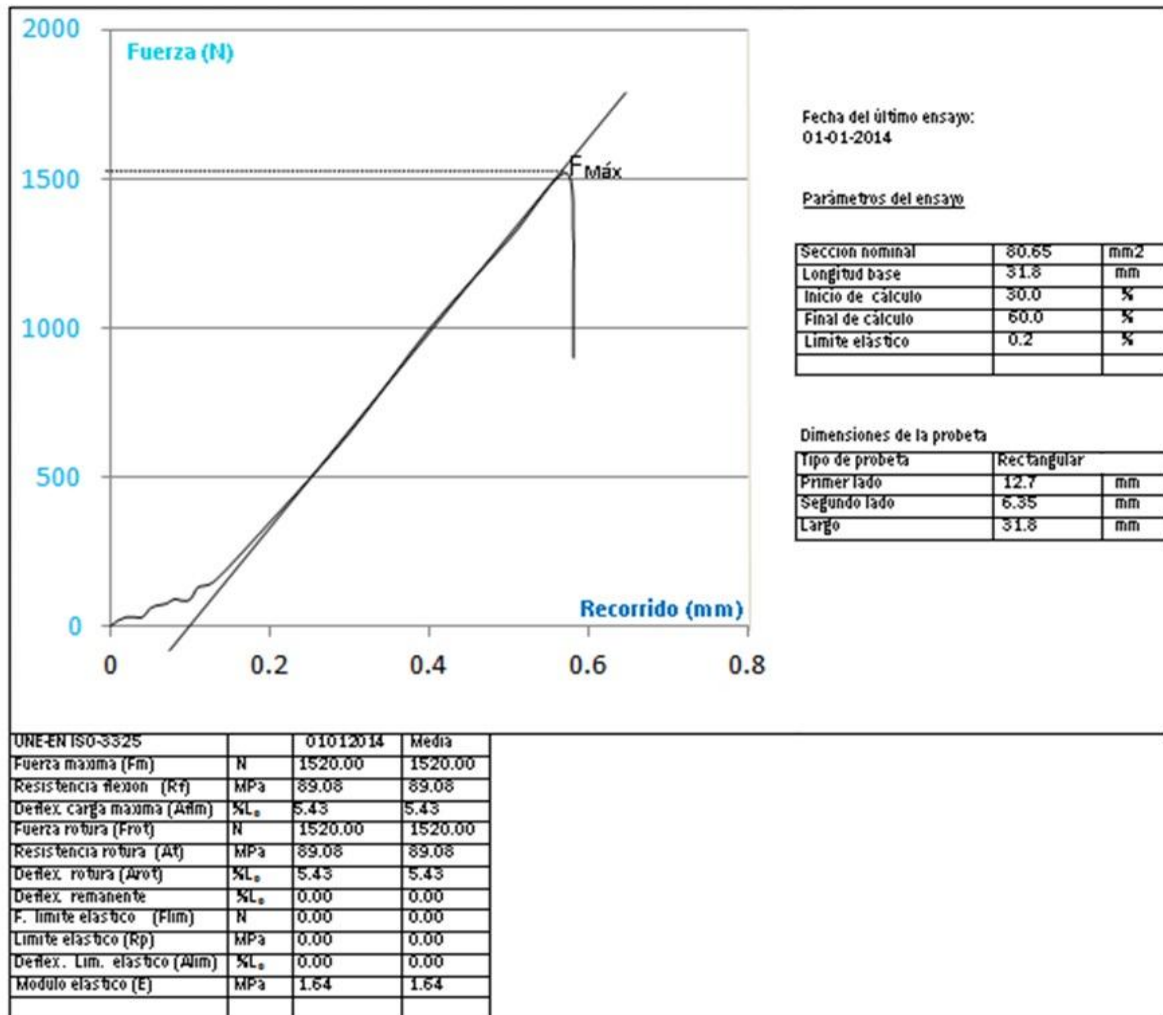
ANEXO O

DIFRACTOGRAMA DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA 5RB2 (30% CA., A 1000°C)

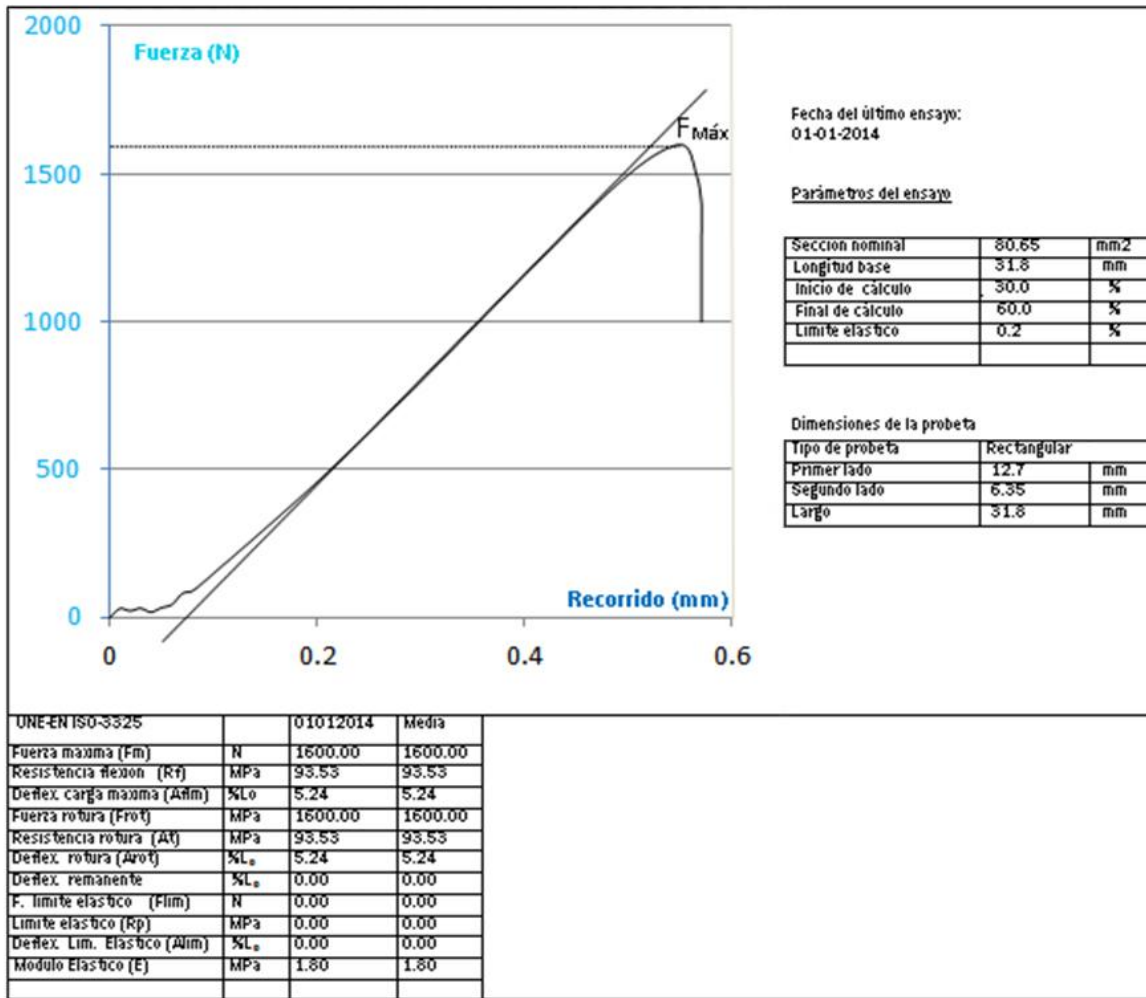


GRÁFICOS DE CARGA – DEFLEXIÓN, DE LAS PROBETAS RECTANGULARES SINTERIZADAS A 800, 1000, 1200°C, Y PORCENTAJE 10, 30, 50% DE CARBÓN SUPERACTIVADO, SOMETIDAS A FLEXIÓN.

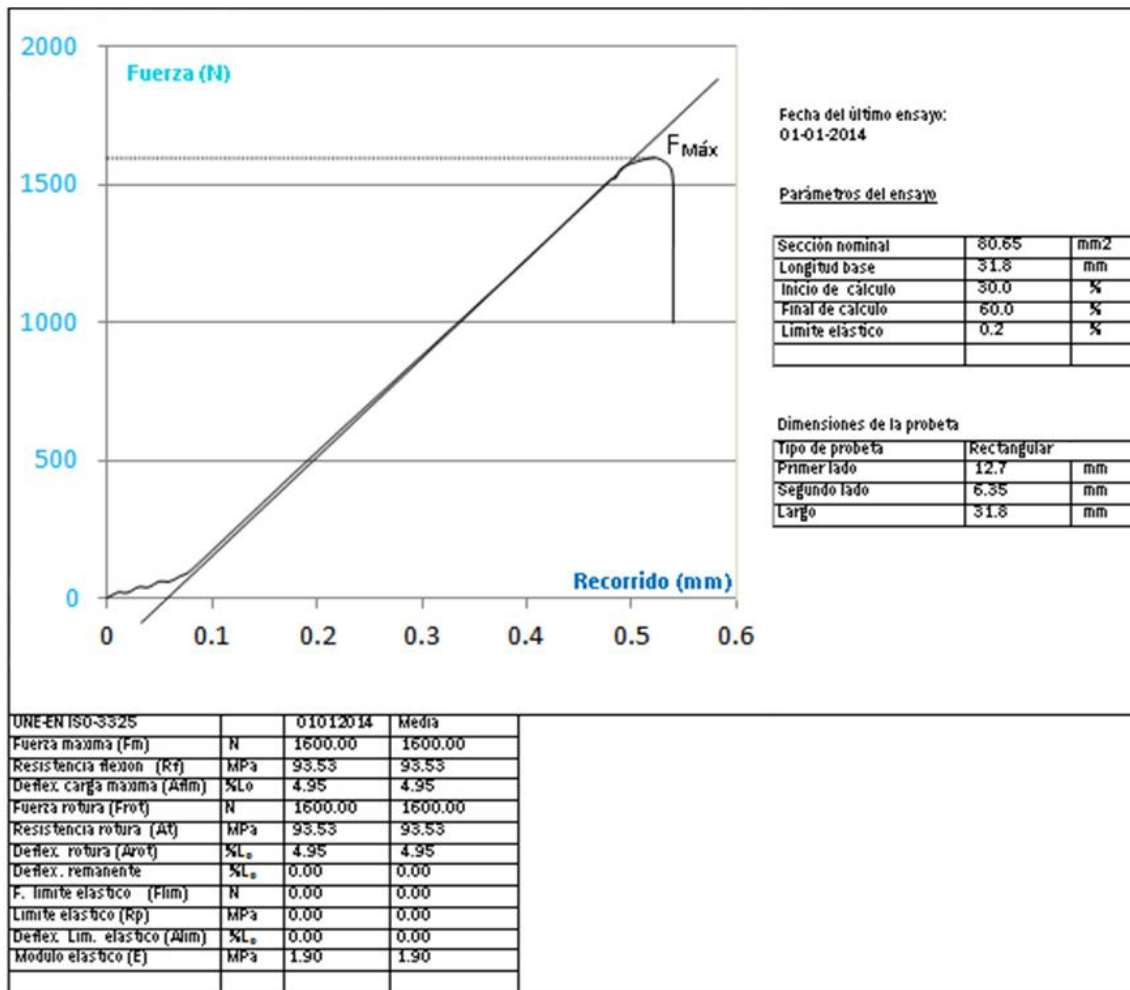
Probeta: 7RA3 (1)



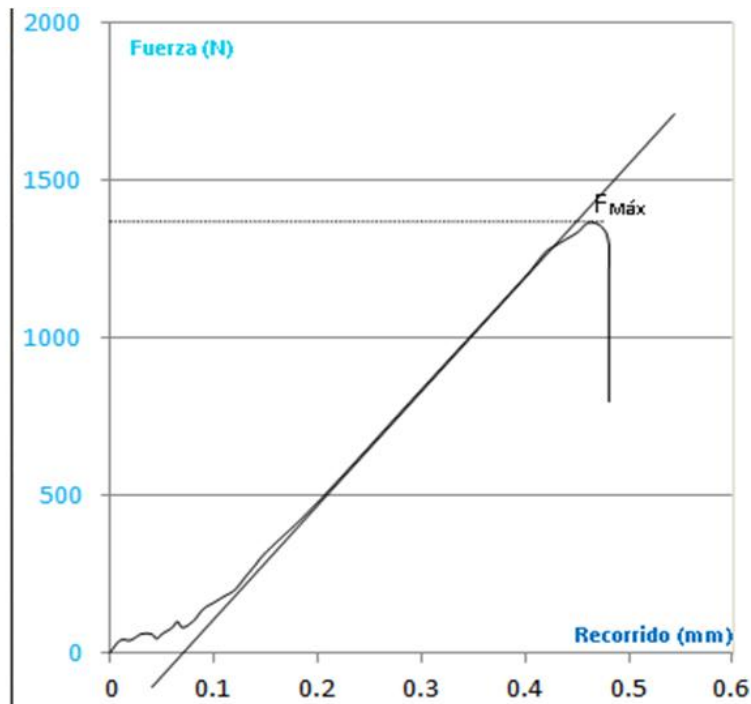
Probeta: 7RA3 (2)



Probeta: 7RA3 (3)



Probeta: 8RB3 (4)



Fecha del último ensayo:
01-01-2014

Parámetros del ensayo

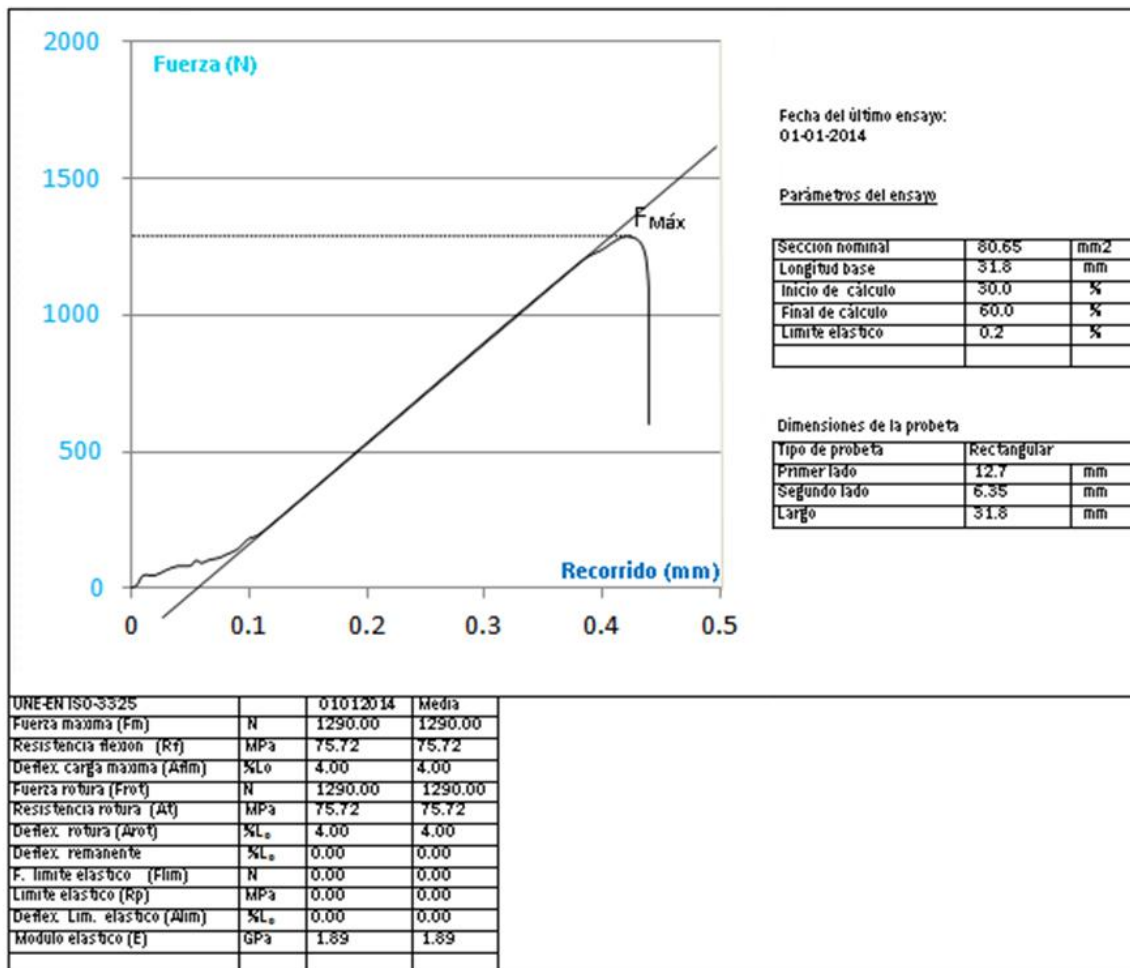
Sección nominal	80.65	mm ²
Longitud base	31.8	mm
Inicio de cálculo	30.0	%
Final de cálculo	60.0	%
Límite elástico	0.2	%

Dimensiones de la probeta

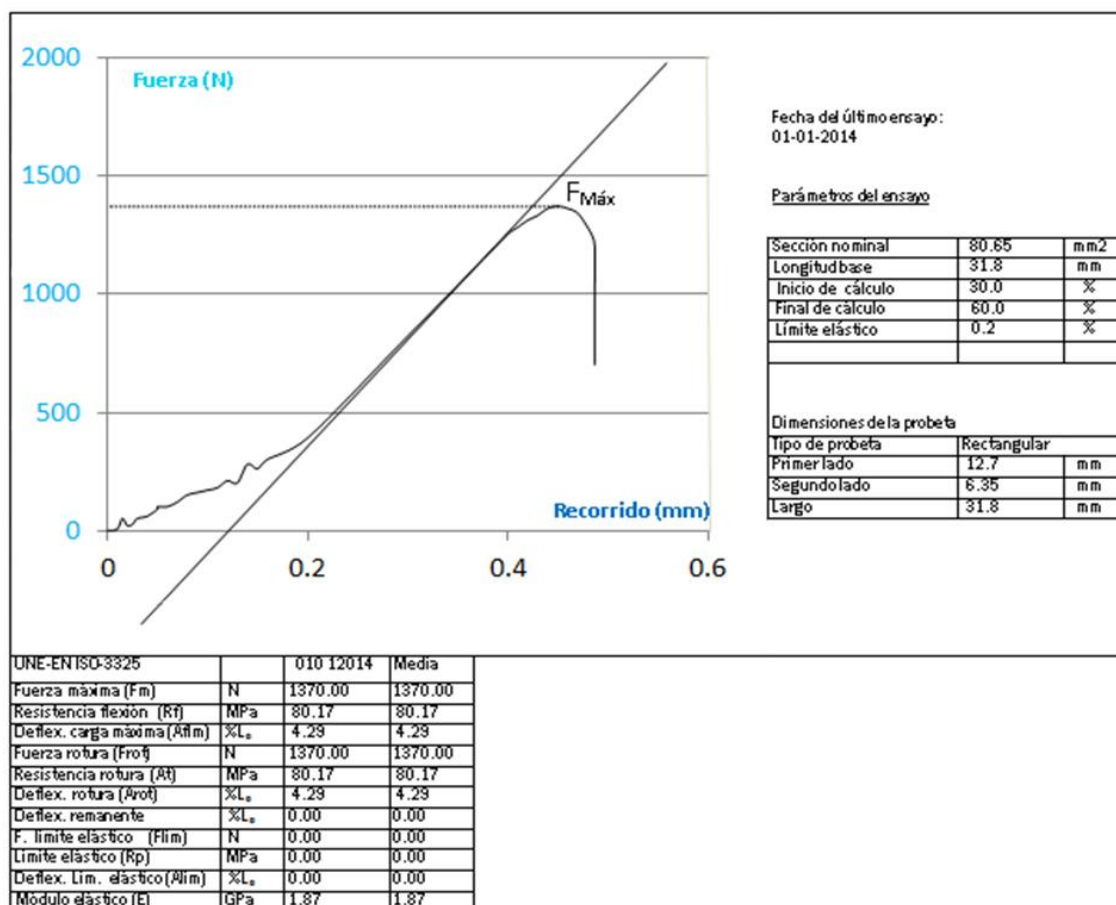
Tipo de probeta	Rectangular	
Primer lado	12.7	mm
Segundo lado	6.35	mm
Largo	31.8	mm

UNE-EN ISO-3325		01012014	Media
Fuerza máxima (Fm)	N	1370.00	1370.00
Resistencia a flexión (Rf)	MPa	80.17	80.17
Deflex. carga máxima (Afm)	%Lo	4.38	4.38
Fuerza rotura (Frot)	N	1370.00	1370.00
Resistencia rotura (At)	MPa	80.17	80.17
Deflex. rotura (Arot)	%L _o	4.38	4.38
Deflex. remanente	%L _o	0.00	0.00
F. límite elástico (Flim)	N	0.00	0.00
Límite elástico (Rp)	MPa	0.00	0.00
Deflex. Lim. elástico (Alim)	%L _o	0.00	0.00
Módulo elástico (E)	GPa	1.83	1.83

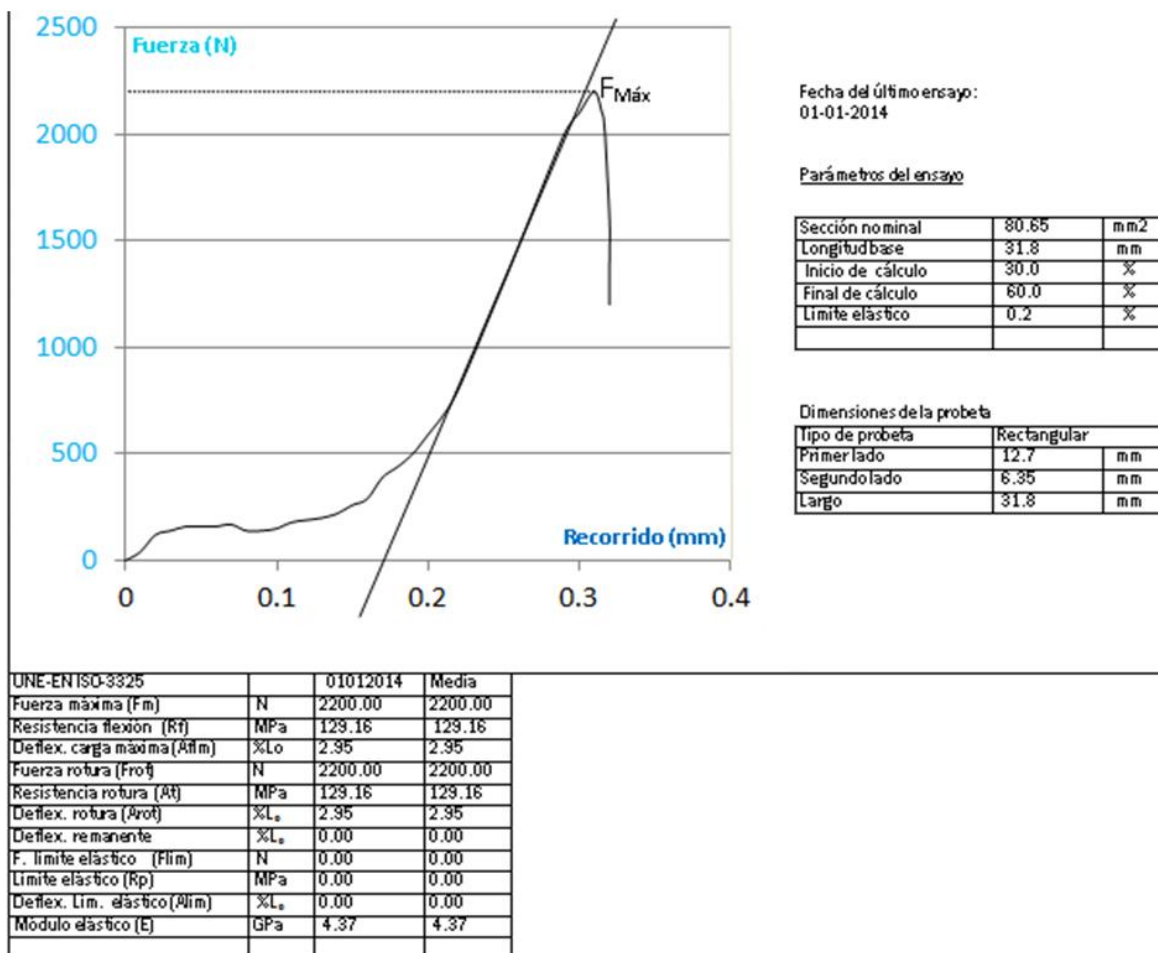
Probeta: 8RB3 (5)



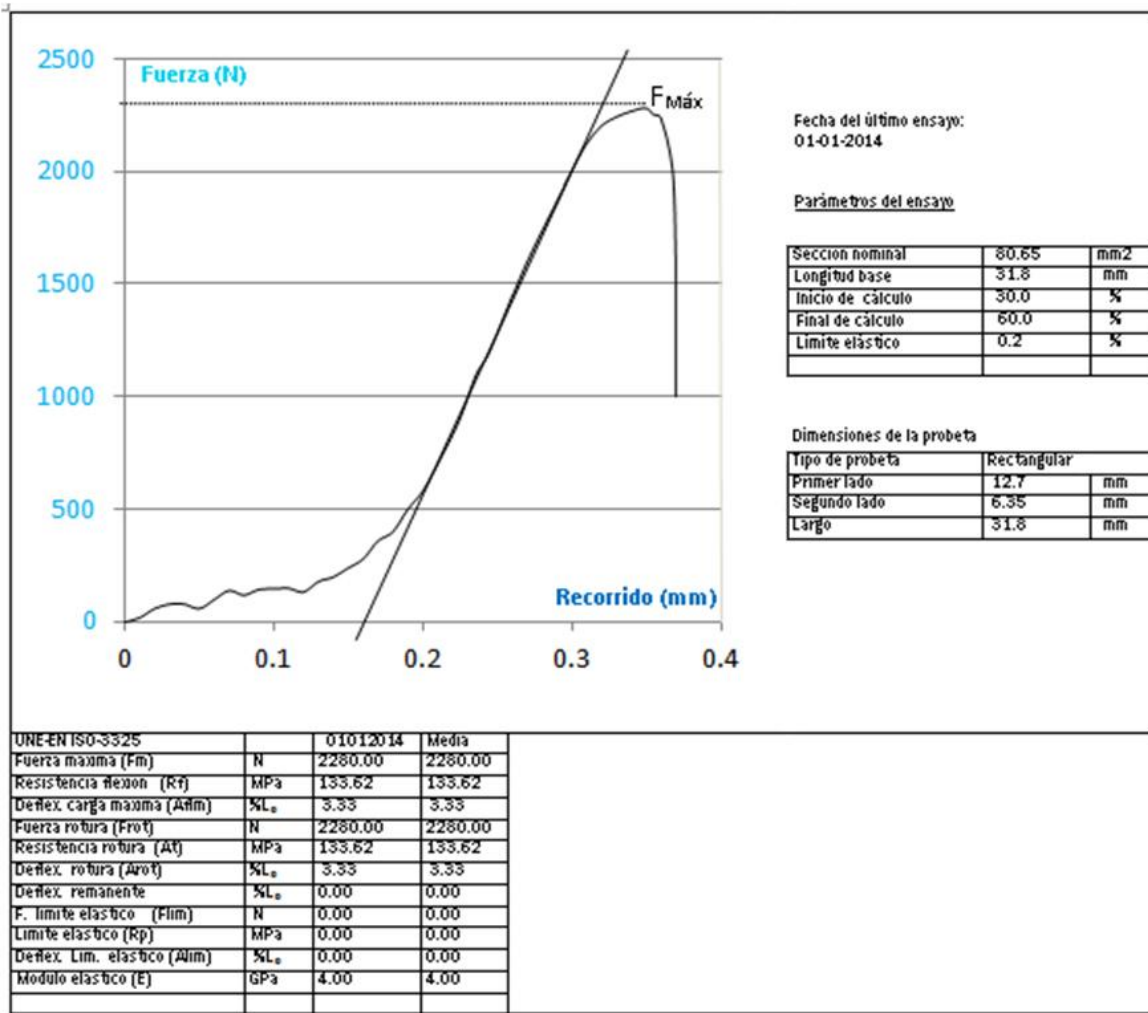
Probeta: 8RB3 (6)



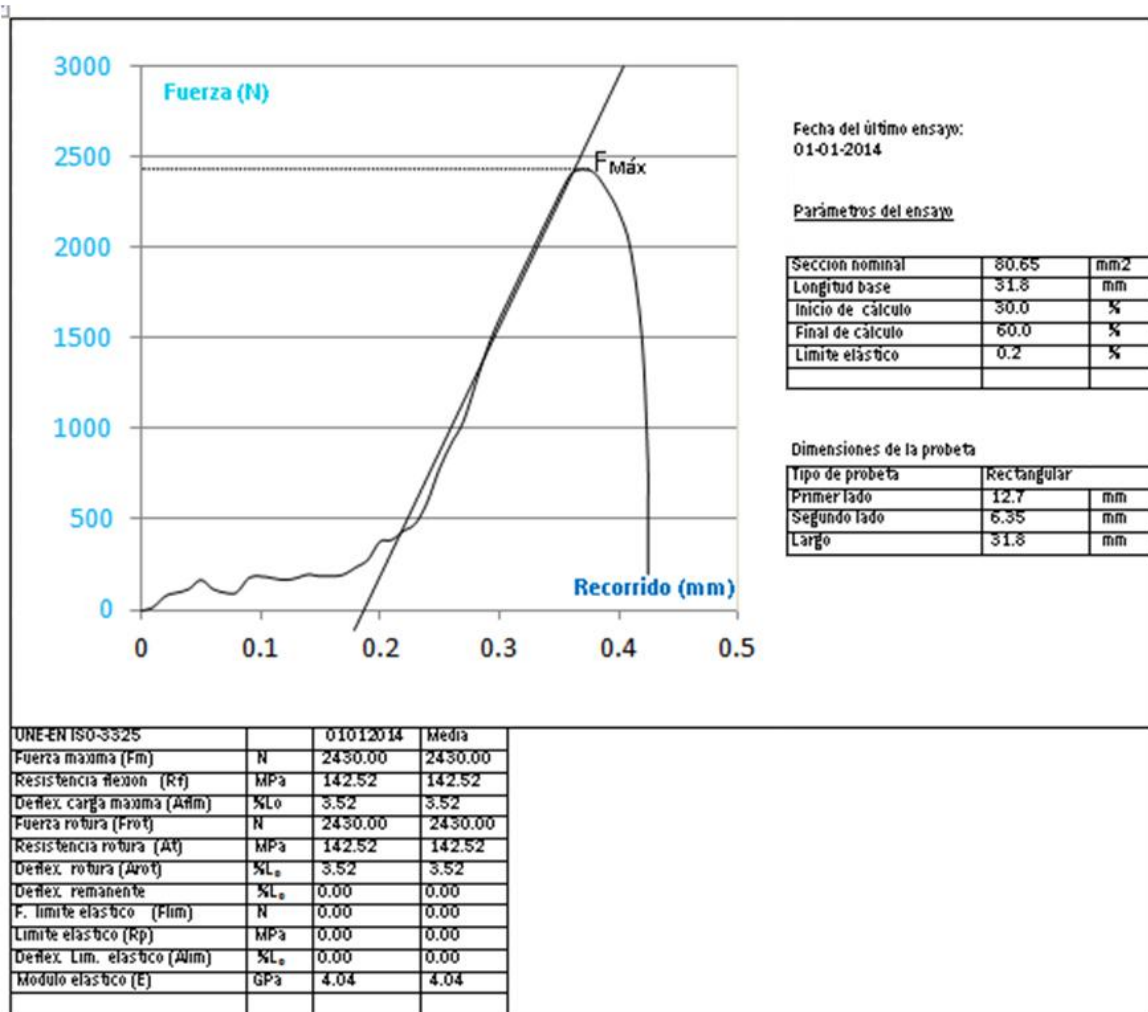
Probeta: 9RC3 (7)



Probeta: 9RC3 (8)



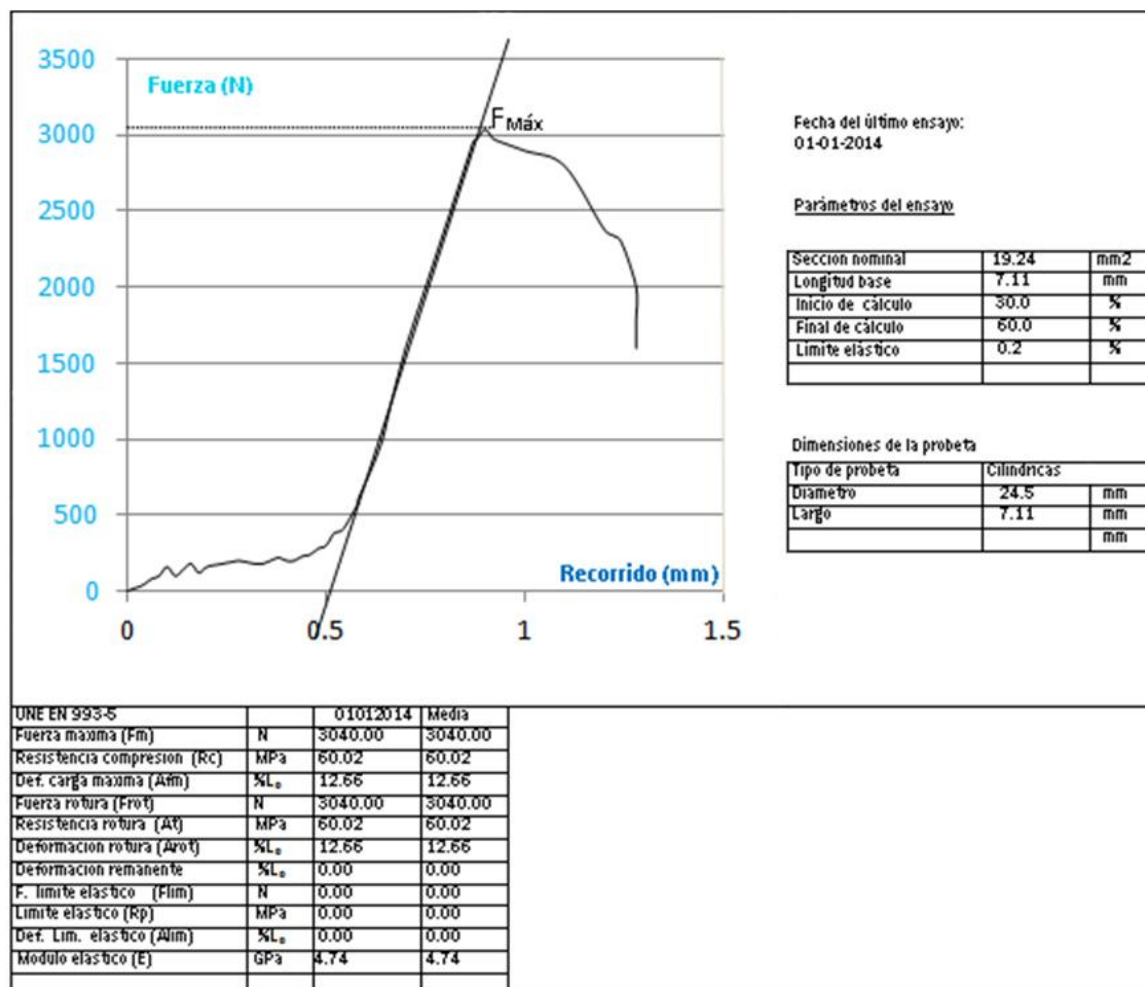
Probeta: 9RC3 (9)



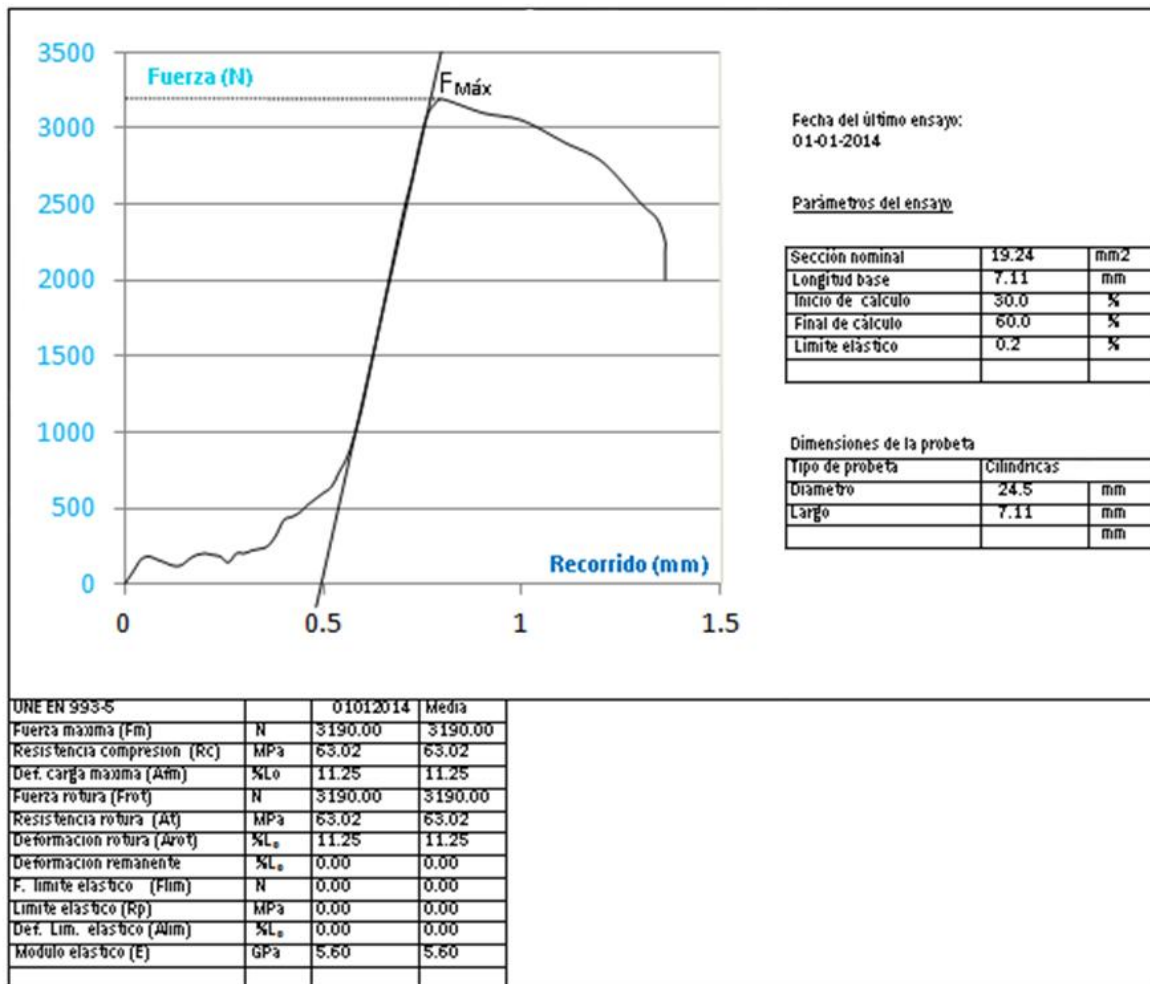
ANEXO R

GRÁFICOS DE CARGA – DEFORMACIÓN, DE LAS PROBETAS CILÍNDRICAS SINTERIZADAS A 800, 1000, 1200°C, Y PORCENTAJE 10, 30, 50% DE CARBÓN SUPERACTIVADO, SOMETIDAS A COMPRESIÓN.

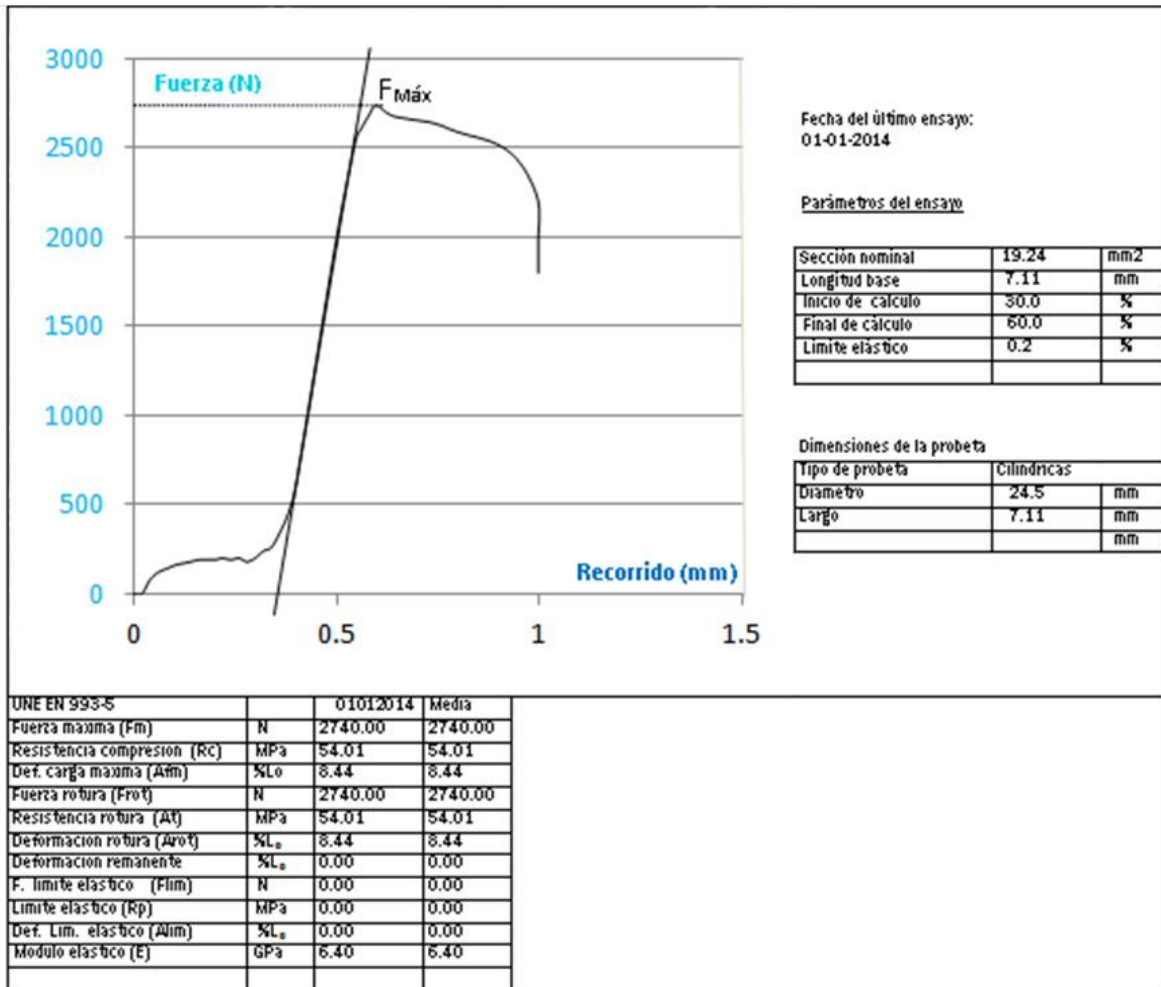
Probeta: 7CA3 (10)



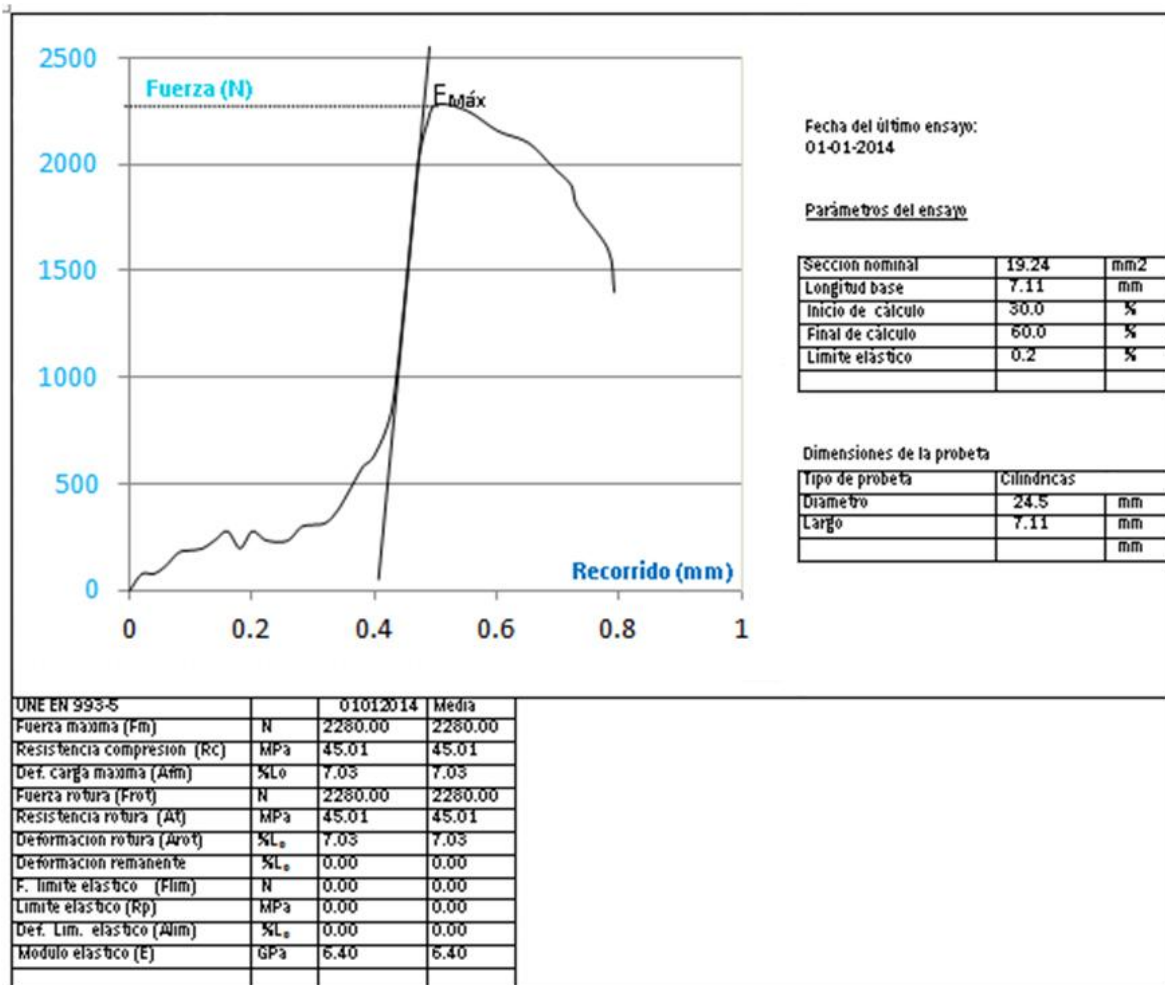
Probeta: 7CA3 (11)



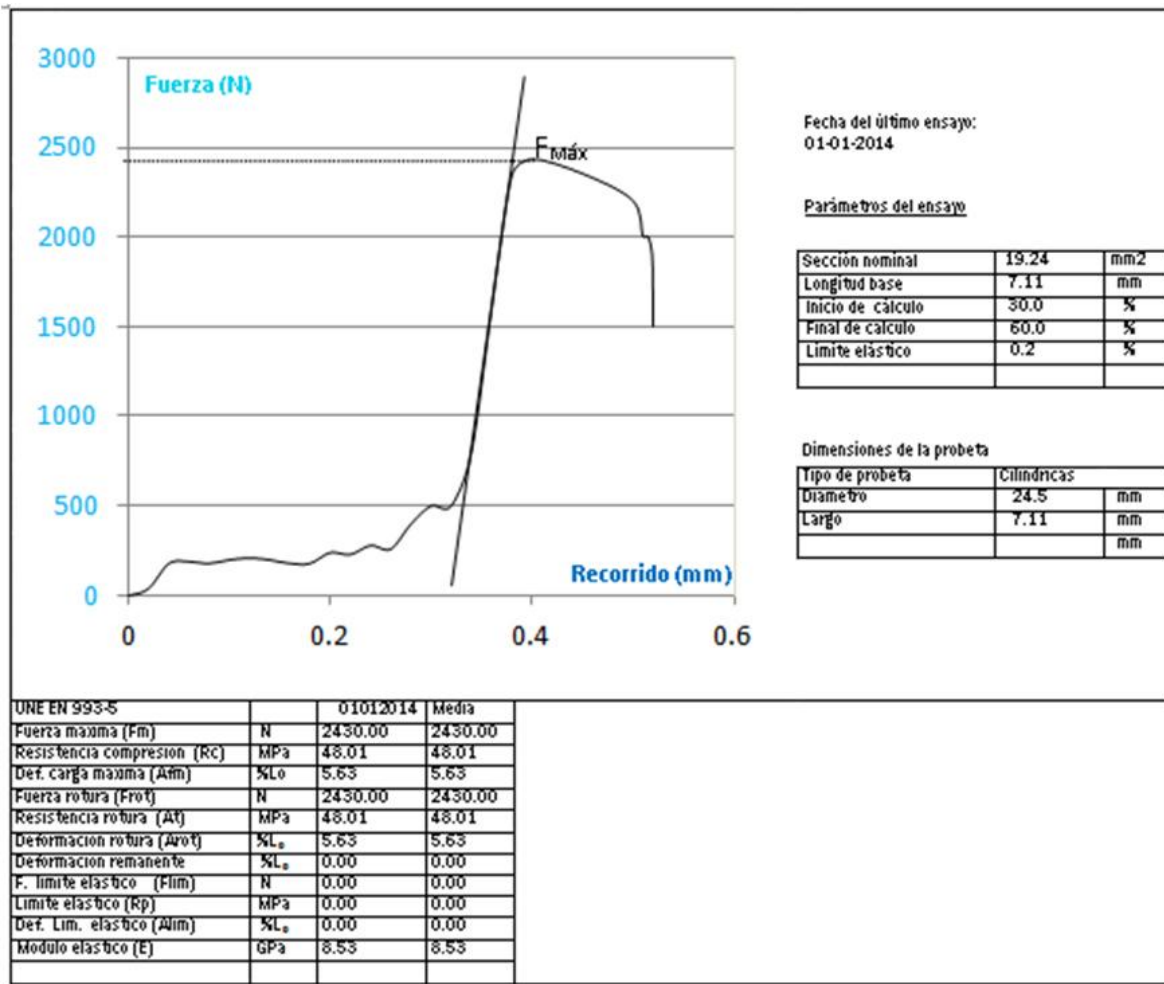
Probeta: 7CA3 (12)



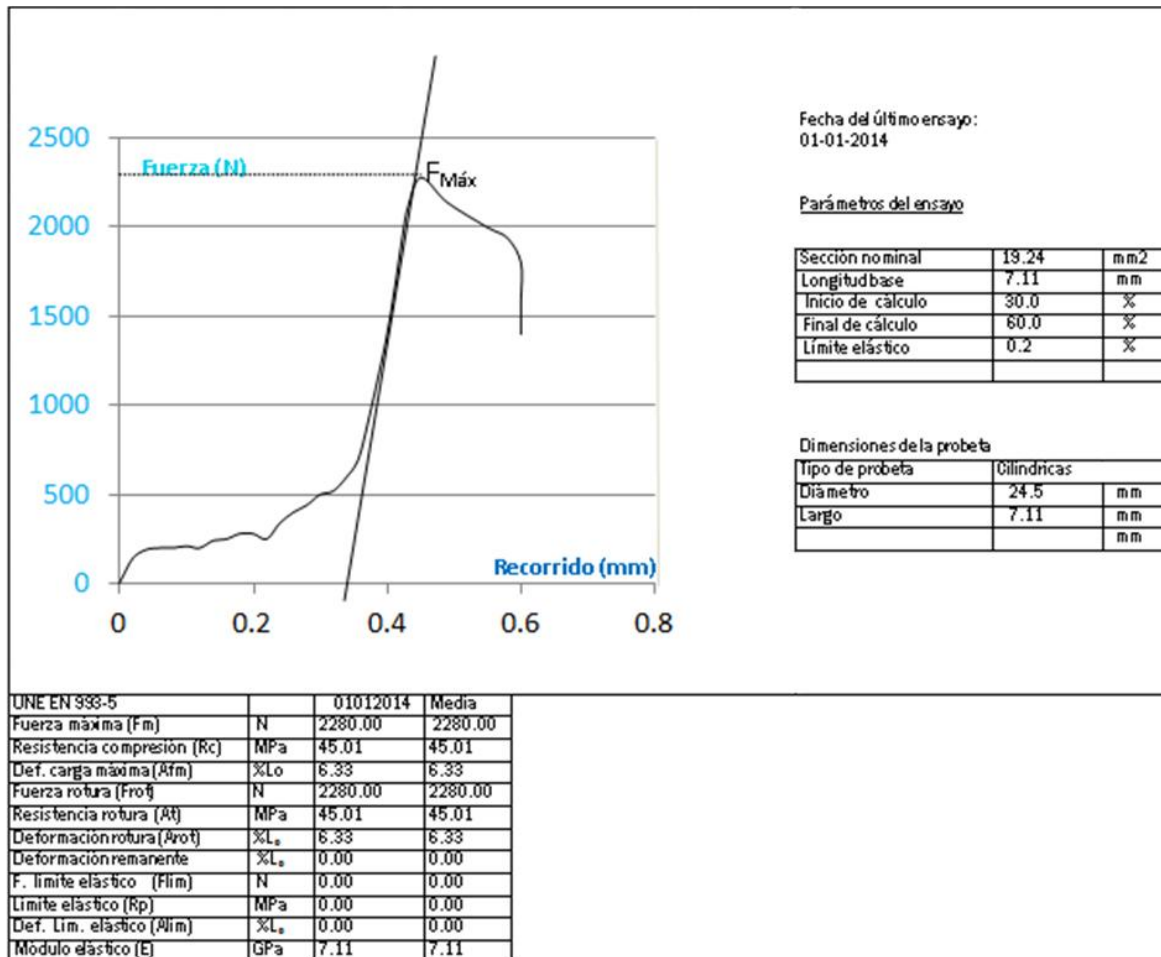
Probeta: 8CB3 (13)



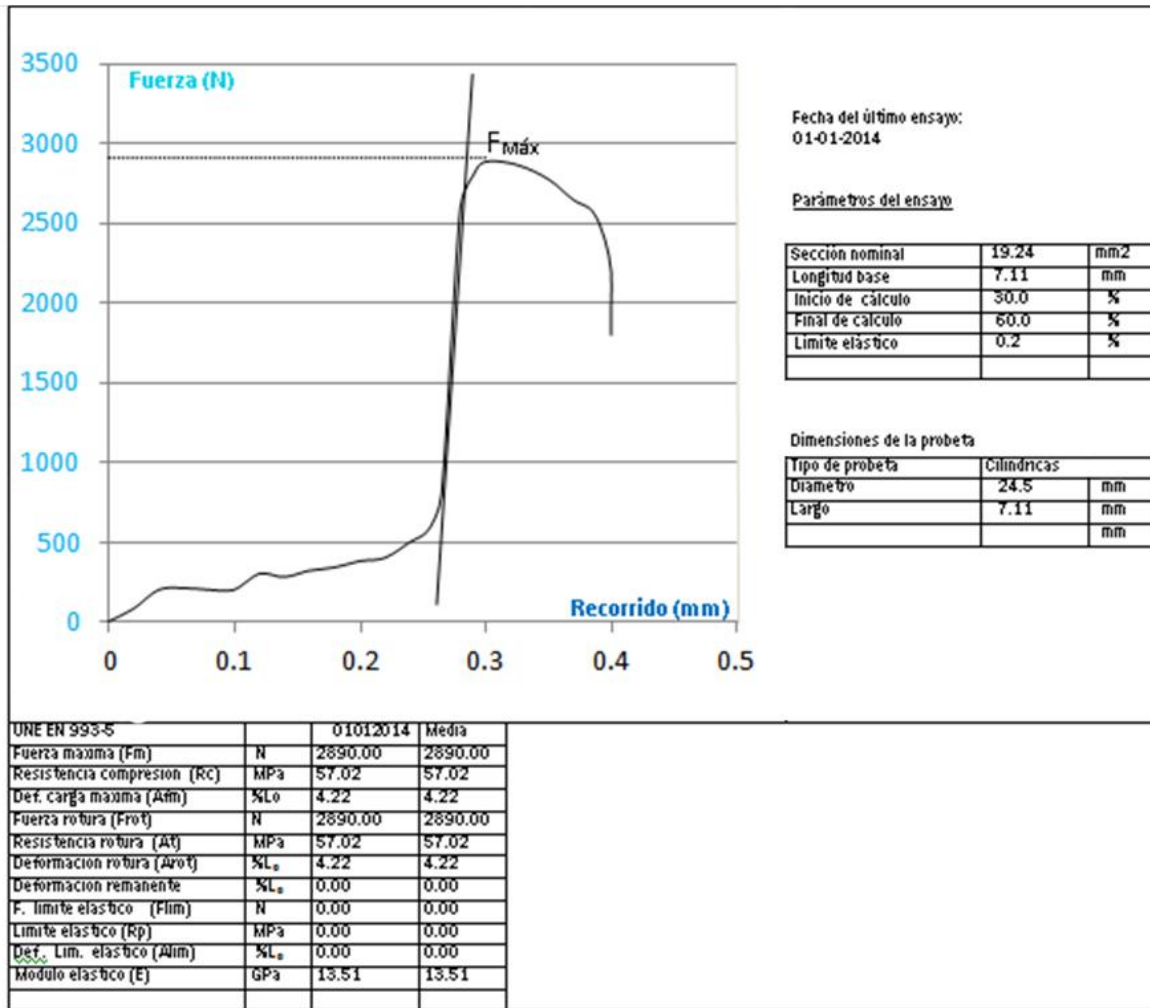
Probeta: 8CB3 (14)



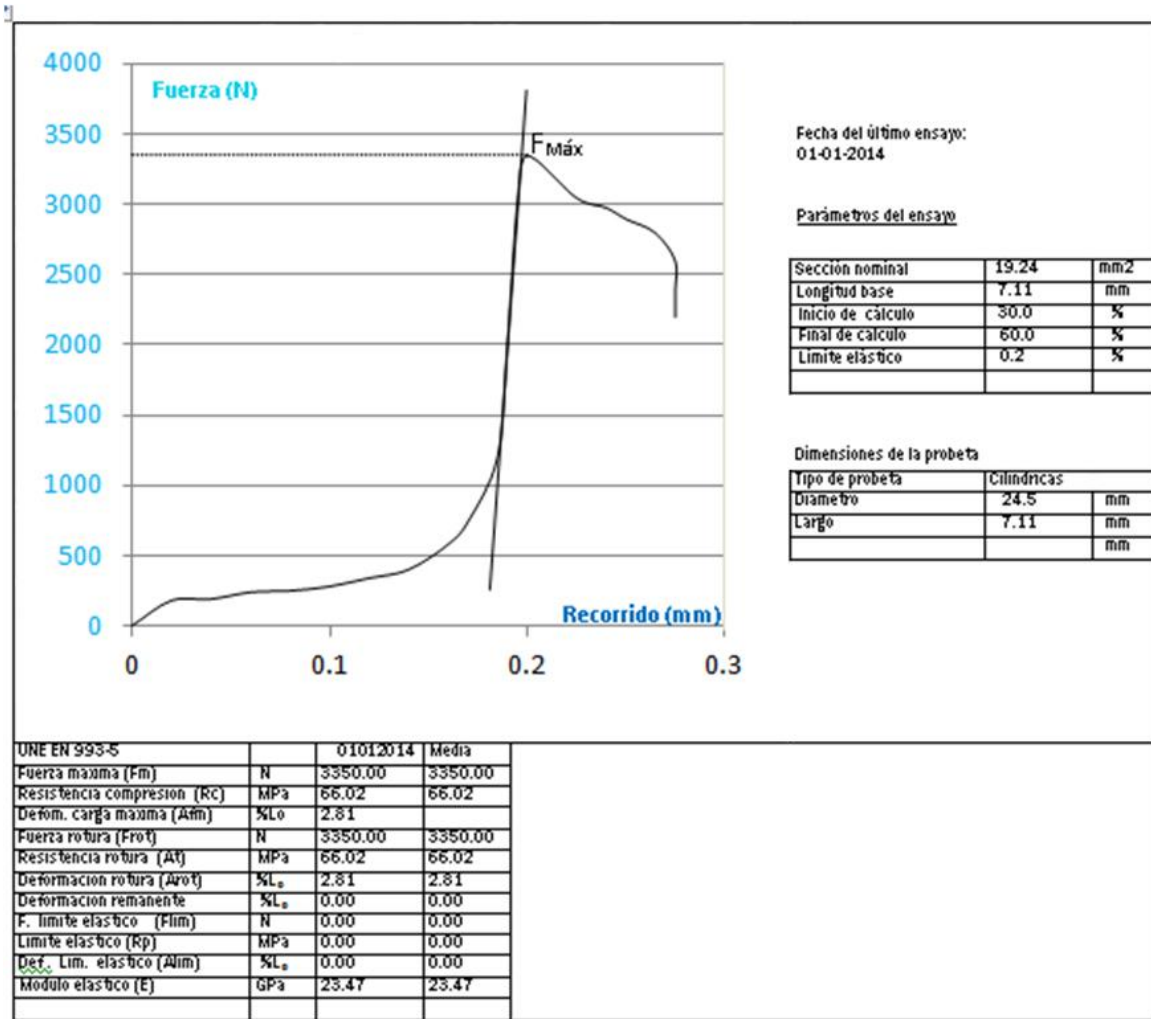
Probeta: 8CB3 (15)



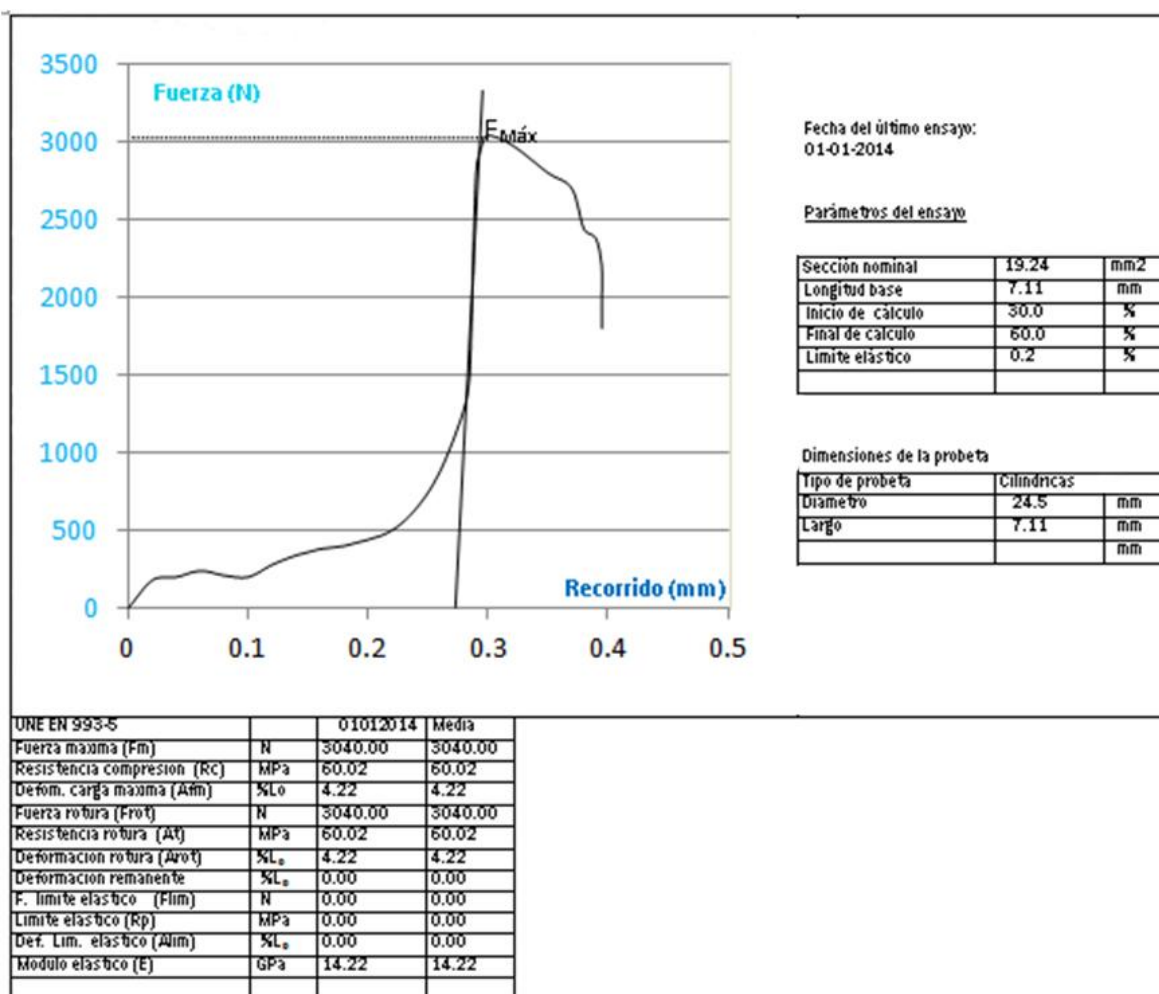
Probeta: 9CC3 (16)



Probeta: 9CC3 (17)



Probeta: 9CC3 (18)



ANEXO S

**VALORES DE PH, CONCENTRACIÓN DE IONES DE CALCIO (Ca),
CONCENTRACIÓN DE IONES DE FOSFORO (P), DE LAS MUESTRAS 50% DE CSA,
SINTERIZADAS A 1200°C, EN SOLUCIÓN SATURADA DE CALCIO.**

Puerto Cabello, 12 de julio 2017.

Ciudadano:
Ing. Ángel Meléndez
Presente,

A continuación se dan los resultados de los ensayos de la determinación del Ph, calcio y fósforo, de las 14 muestras entregadas por usted al laboratorio de Química del IUTPC.

Determinación del Ph:

Tiempo (h)	(1)mM/L.	(2)mM/L.	Promedio
0	6.37	6.45	6.41
2	6.69	6.84	6.77
6	5.82	5.80	5.81
12	5.67	5.62	5.65
48	5.42	5.38	5.40
96	5.33	5.35	5.34
168	5.34	5.34	5.34

Determinación del Calcio:

Tiempo (h)	(1)mM/L.	(2)mM/L.	Promedio
0	1.78	1.82	1.80
2	1.79	1.83	1.81
6	1.83	1.85	1.84
12	1.88	1.86	1.87
48	1.89	1.93	1.91
96	1.85	1.87	1.86
168	1.63	1.67	1.65

Determinación del fósforo:

Tiempo (h)	(1)mM/L.	(2)mM/L.	Promedio
0	1.67	1.73	1.70
2	1.72	1.64	1.68
6	1.62	1.67	1.65
12	1.61	1.66	1.64
48	1.62	1.62	1.62
96	1.59	1.61	1.60
168	1.56	1.6	1.58

Atentamente,



TSU. Andrés Sánchez
Jefe del laboratorio de Química del IUTPC.
Departamento de Metalurgia

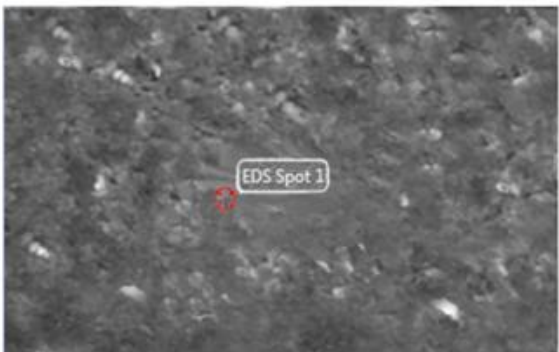
MICROANÁLISIS EDAX DEL RECUBRIMIENTO DE HIDROXIAPATITA

EDAX TEAM

Angel Melendez

Auteur echevarrieta
Création : 21-Aug-18
Nom de l'échantillon Espumas de Titanio708

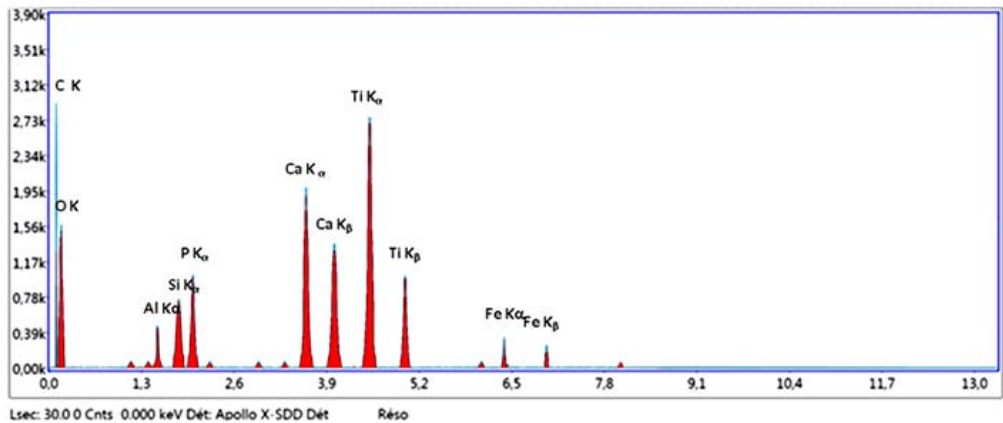
Area 1



EDAX TEAM

EDS Spot 1

kV: 20 Grossissement : 2000 Angle d'émergence : 36.3 Temps d'acquisition(s): 30 Constante de temps(μs): 0.8 Résolution : (eV)



eZAF Résultats quantitatifs intelligents

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Error %
C K	12.23	0.3	416.46	8.04
O K	30	0.95	662.58	5.91
Ti K	21.78	61.21	1332.45	8.58
Al K	3.78	0.93	126.18	6.67
Si K	8.25	1.07	248.22	6.55
Ca K	13.92	17.06	721.21	2.61
P K	8.1	14.58	332.95	3.83
Fe K	1.93	3.9	79.69	6.89

eZAF Résultats quantitatifs intelligents

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Error %
CK	14.23	25.81	81.18	11.17
OK	31.59	42.97	16.54	10.55
TiK	18.78	8.52	1036.51	14.6
AlK	1.78	1.43	28.97	5.42
SiK	8.25	6.41	44.46	4.51
CaK	11.92	6.47	474.23	8.77
PK	10.49	7.36	354.12	7.76
FeK	2.62	1.02	58.24	16.3

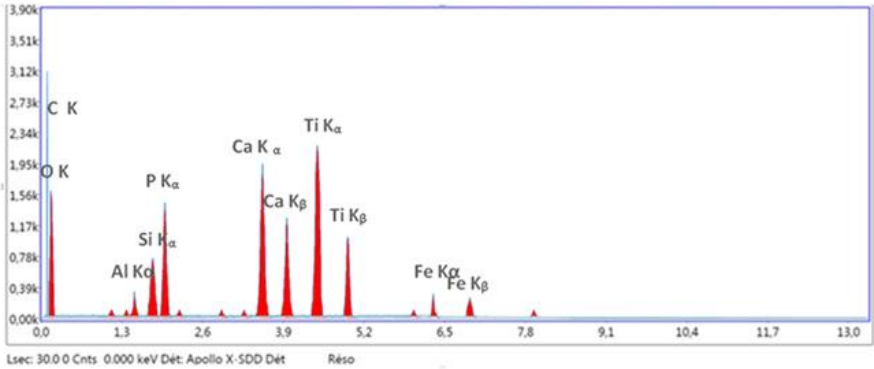


Notes :

EDAX TEAM

EDS Spot 2

kV: 20 Grossissement: 400x Angle d'émergence: 36.3° Temps d'acquisition(s): 30 Constante de



ANEXO U

DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRAS 9RC3, SUMERGIDAS EN SCS.

