



Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia

ISSN: 0120-6230

revista.ingenieria@udea.edu.co

Universidad de Antioquia
Colombia

López, María Esperanza; Echavarría, Alejandro; Suárez, Ricardo; Herrera, Natalia
Hidroxiapatita macroporosa obtenida en la Universidad de Antioquia: síntesis, caracterización y
comparación con el hueso esponjoso y calcinado de bovino
Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, núm. 30, diciembre, 2003, pp. 109-124
Universidad de Antioquia
Medellín, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43003011>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Hidroxiapatita macroporosa obtenida en la Universidad de Antioquia: síntesis, caracterización y comparación con el hueso esponjoso y calcinado de bovino

*María Esperanza López**, *Alejandro Echavarría***,
*Ricardo Suárez****, *Natalia Herrera*****

(Recibido el 30 de mayo de 2002. Aceptado el 3 de octubre de 2003)

Resumen

Se obtuvieron bloques macroporosos de hidroxiapatita caracterizados por absorción atómica, difracción de rayos X, análisis por infrarrojo y microscopía electrónica SEM. Se realizó un diseño experimental al inducir la macroporosidad con tres agentes macroporosos naturales: *montanoa quadrangularis*, *asparagus ofssicynali* y *zea mays*. Se comparó el bloque macroporoso con el hueso calcinado y esponjoso de bovino y el que mejores resultados presentó fue uno elaborado con *zea mays*. El bloque presentó las siguientes características: dureza en la escala de Mohs de 2,5-3,0; porosidad total por absorción de agua: 85% en volumen; porosidad por análisis de imagen: 18,61% en área; diámetro máximo de poro: 1.048 μm ; módulo de ruptura: 6,35 kg/cm^2 ; relación molar Ca/P: 1,65 y densidad: 3,11 g/cm^3 .

----- *Palabras clave:* hidroxiapatita macroporosa, caracterización de materiales, biocerámico, implantes óseos.

Macroporous hydroxyapatite obtained in the Universidad de Antioquia: synthesis, characterization and comparison with the spongy calcined bovine bone

Abstract

Macroporous blocks of hydroxyapatite were obtained and they were characterized by atomic absorption, x-rays diffraction, infrared and electronic microscopy SEM. The macroporosity was induced with three natural

* Ingeniería de Materiales, Grupo Gipimme. Universidad de Antioquia. E-mail: melopez@udea.edu.co.

** Ingeniería de Materiales. Universidad de Antioquia. E-mail: aechave@udea.edu.co.

*** Ingeniería química. Universidad de Antioquia. erism279@udea.edu.co.

**** Ingeniería de Materiales. Universidad de Antioquia. enahv985@udea.edu.co.

macroporous agents: *montanoa quadrangularis*, *asparagus ofssicynali* and *zea mays*. An experimental design was used for hydroxyapatite synthesis with these agents. The macroporous blocks were compared with the spongy calcined bovine bone, the best results were obtained with the block elaborated with *zea mays*. The block presented the following characteristics: hardness in the Mohs scale of 2,5-3,0; total porosity by water absorption: 85% in volume; porosity by image analysis: 18,61% in area; maximum diameter of pore: 1.048 μm ; modulus of rupture: 6,35 Kg/cm^2 ; Ca/P relation: 1,65 and density: 3,11 g/cm^3 .

----- *Key words:* macroporous hydroxyapatite, characterization of materials, bioceramic, implants bones.

Introducción

En los últimos años se ha desarrollado la producción de nuevos materiales que, en gran medida, se originan en lo que la naturaleza misma ha producido. Un campo muy importante y valioso para la humanidad es el desarrollo de los biomateriales: el hombre ha prolongado vidas mediante la síntesis de materiales que son biocompatibles con el ser humano, reemplazando alguna parte del cuerpo, que ya está deteriorada, con metales, polímeros o cerámicos.

La hidroxiapatita (HAP), de composición química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, es el constituyente inorgánico principal de los tejidos óseos en todos los vertebrados. Es un biocerámico que ha sido sintetizado para realizar implantes óseos y así poder solucionar diferentes problemas en ese tipo de tejidos. Este artículo reporta los resultados de una investigación realizada en el Laboratorio de Mineralurgia y Cerámicos de la Universidad de Antioquia, en donde se experimentó con agentes porogénicos de varios tipos, tanto naturales como sintéticos, para finalmente seleccionar los más adecuados y producir un bloque macroporoso. Es de resaltar que la HAP macroporosa no se produce en Colombia y que se requiere por la creciente demanda en implantes oculares y como sustituto de los aloinjertos (hueso de cadáver).

Aspectos teóricos

Los biocerámicos, como la HAP, tienen como función la restauración y sustitución de tejidos óseos [1] y son una solución a los implantes artificiales construidos con base en biomateriales metálicos que no son bioactivos. La HAP es un sustrato idóneo sobre el cual progresa el crecimiento del nuevo tejido; se emplea en odontología, cirugía maxilofacial, ortopedia y traumatología. Se sabe que el apatito (o apatita) es el componente principal de los tejidos óseos (huesos, dentina y esmalte), y que fundamentalmente está presente en estos tejidos como HAP. Este material puede ser de origen animal o mineral y obtenerse por medio de la síntesis de reactivos químicos puros. Experiencias preclínicas y clínicas han demos-

trado que las cerámicas de HAP son biocompatibles, bioactivas, bioestables y osteoconductoras. Se ha encontrado, además, que cuando los fosfatos de calcio son porosos ofrecen una química de superficie que conduce a la nueva formación del hueso.

La HAP porosa fue probada en implantes realizados en perros y la investigación demostró que los bloques porosos son adecuados para reparar defectos traumatológicos y patológicos de los huesos [2].

Korkusuz *et al.* [3] realizaron estudios con HAP porosa y concluyeron que es biocompatible y presenta propiedades de osteoconductividad.

Arita *et al.* [4] expresan que la posibilidad de procesar la HAP con formas complejas puede ser atractiva para muchas aplicaciones y destacan la importancia de controlar la porosidad, pues ésta se relaciona con las propiedades mecánicas y con los enlaces con el tejido óseo.

Echavarría *et al.* [5] indujeron la porosidad en muestras de HAP sintética por medio de fibras de celulosa provenientes del papel de filtro analítico picado, con lo que se obtienen características muy similares a las del hueso calcinado.

Klein *et al.* [6] lograron formar cilindros de HAP (diámetro: 3,5 mm, longitud: 7 mm), con distribución de poros entre 75 y 550 μm , para implantes en perros. La porosidad de la HAP se reportó entre 45-60%.

Engin [7] utilizó un método de formación de espuma para la creación de macroporos en estructuras de HAP y obtuvo muy buena interconexión de poros, además, una alta porosidad (60-90%); sin embargo, no se evaluaron propiedades mecánicas.

De otra forma, Sinha *et al.* [2] indujeron la porosidad con una distribución de tamaño de poro de 1,7 a 2,0 μm , a partir de HAP calcinada a 800 °C, para luego mezclarla con un agente y posteriormente someterla a compactación (120 MPa) y sinterización (1.250 °C); el porcentaje de poros abiertos fue de 50%.

Algunas características de los poros, que son críticas en el comportamiento del material de relleno, se mencionan a continuación:

Tamaño:

Poros menores de 10 μm evitan el ingreso de células.

Poros de 10 a 50 μm permiten la penetración de tejido fibrovascular.

Poros de 50 a 150 μm permiten la penetración ósea.

Poros mayores de 150 μm permiten la penetración y formación ósea.

Interconexión:

Se ha encontrado que la penetración de tejido óseo sólo es posible si los poros se encuentran interconectados, pero no en los que terminan ciegos.

Los tejidos óseos de los seres vivos

El tejido óseo de los seres humanos está constituido principalmente por una matriz inorgánica de diversos colágenos, equivalente al 25% por peso, agua en un 10% por peso, y un constituyente inorgánico de estructura y composición similar a la del mineral apatito en un 65% [8].

La HAP que forma el hueso contiene cristales submicroscópicos con una morfología de agujas o láminas de fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Los iones que contiene el tejido óseo son Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+1} , Fe^{+3} , CO_3^{-2} , PO_4^{-3} y OH^{-1} y hay otros elementos en trazas [9]. También tiene pequeñas cantidades de fluoruros, sulfatos y cloruros.

Dependiendo de la parte del tejido óseo que se va a reemplazar se requiere una HAP con características determinadas, por ejemplo: en polvo, granulada, en bloque macroporoso, en bloque microporoso, etc. El tejido mencionado anteriormente está compuesto de diferentes estructuras como: el hueso compacto o cortical, que está ubicado en la parte externa, es duro, denso y su

grosor depende de la exigencia mecánica; otro es el hueso esponjoso o trabecular, que generalmente se ubica en la parte interna de los huesos y se caracteriza por ser liviano y por tener una forma de enrejado trabecular, con espacios óseos en los cuales se aloja la médula ósea.

Estructura del fosfato tricálcico

El fosfato de calcio puede cristalizarse en sales de HAP y betawhitlokita dependiendo de la relación de Ca/P, de la presencia de agua, de las impurezas y de la temperatura. Los minerales de la familia de la apatita, $\text{A}_{10}(\text{BO}_4)_6\text{X}_2$, donde $\text{A} = \text{Ca}^{+2}$, Mg^{+2} , $\text{B} = \text{P}^{+5}$, $\text{X} = \text{OH}^{-1}$, F^{-1} , cristalizan dentro del prisma rómbico hexagonal y las dimensiones de la celda unidad son $a = 9,432 \text{ \AA}$ y $c = 6,881 \text{ \AA}$. La HAP está clasificada en el campo de los biomateriales como un material bioactivo; es decir, al realizarse el implante se forman enlaces interfaciales que, más exactamente, se manifiestan como enlaces químicos entre el tejido y el implante [10].

Existe en el mercado HAP de origen sintético y la obtenida a partir de corales; ésta, de hecho, constituiría una forma de injerto heterólogo (xeroinjerto). La HAP sintética tiene la ventaja de ser muy pura, y durante el proceso de síntesis se puede seleccionar la relación Ca/P, el tamaño y la densidad de poro, entre otros.

Procedimiento experimental

Obtención de la muestra de hueso de bovino

El uso del hueso de bovino para implantes humanos fue popularizado en los años 50. Su estructura macroscópica, al eliminar la sustancia orgánica, es muy parecida a la matriz ósea humana [11].

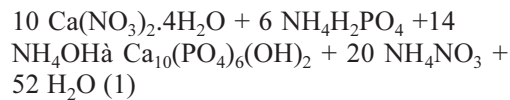
La muestra de hueso esponjoso se calcinó con el mismo tratamiento térmico realizado a la HAP, con el fin de eliminar su materia orgánica. Se le realizaron inicialmente análisis de porosidad por absorción en agua y por análisis de imagen. Tam-

bién se le realizó análisis de microscopía SEM, difracción de rayos X, prueba de espectroscopia infrarroja, análisis químico por absorción atómica, densidad real y módulo de ruptura.

(Merck al 25%). En la investigación se realizaron en total 16 síntesis, de donde se obtuvo hidroxiapatita cruda, la cual se repartió en los diferentes bloques realizados.

Síntesis de HAP

Se tomó como base el procedimiento utilizado por Echavarría *et al.* [5] y se obtuvieron 40 g por cada síntesis, tal como aparece en la siguiente reacción:



En ella se parte de 27,760 g de fosfato de amonio (Merck al 99%) y 94,036 g de nitrato de calcio (Merck al 99%) en 1.700 mL y 2.900 mL de agua destilada, respectivamente, ajustadas con anterioridad a un pH de 11 con 60 mL de amoníaco

Pruebas del diseño experimental y caracterización de los bloques

Se realizaron bloques preliminares, se elaboraron los del diseño experimental, a los que se les realizó inicialmente la prueba de porosidad. Por tipo de agente porogénico, los bloques que presentaron macroporosidad similar a la del hueso se repitieron en el tamaño requerido por la norma para la prueba del módulo de ruptura, y se caracterizaron de la misma forma como se hizo con el hueso calcinado de bovino. En la figura 1 se presenta el procedimiento experimental seguido para la elaboración de los bloques macroporosos.

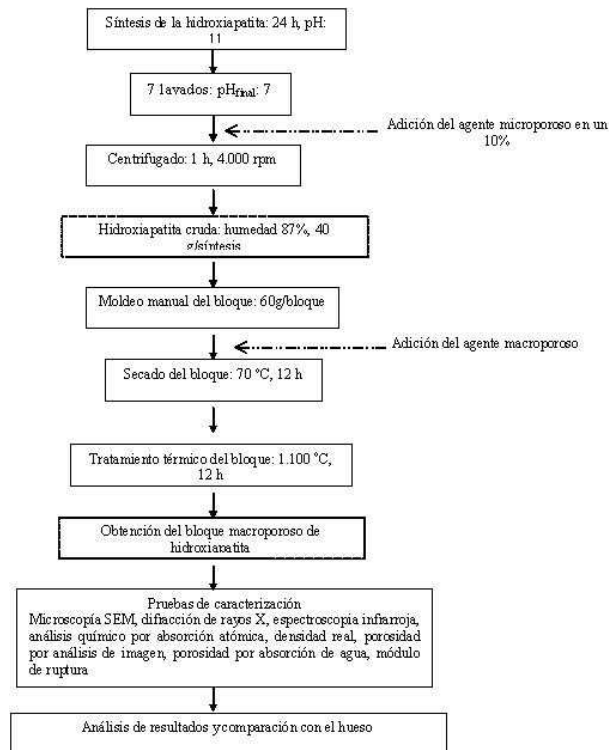


Figura 1 Procedimiento experimental seguido para la elaboración de los bloques macroporosos

Resultados y su análisis

Pruebas preliminares y selección de las condiciones del diseño experimental

Para hacer un bloque de HAP es necesario adicionar el agente microporoso (papel de filtro picado) y durante la experimentación éste se adicionó en tres niveles: 5, 10 y 16%. Se probaron varios agentes porogénicos, tomando en cuenta que fuera posible obtener texturas similares a las del hueso esponjoso y que fueran biocompatibles. Entre los agentes porogénicos que se ensayaron, se mencionan: *asparagus ofssicynali* (espagueti), *zea mays* (crispeta cocida), madera *montanoa quadrangularis* (madera) conocido con el nombre vulgar de “árbol loco”, madera tipo balso, *luffa cylintrica* (estropajo), celulosa prensada (cartón paja). La granulometría y la proporción del agente se varió, igualmente, tratando de obtener la HAP en bloque y con macroporos.

Para las pruebas preliminares se tuvo en cuenta la manera de procesar los bloques; es así como se analizó la influencia de la temperatura final: 1.050, 1.100 y 1.200 °C. También se varió la curva de tratamiento térmico, con secado al aire y con secado en estufa. Los bloques se elaboraron por diferentes técnicas: manual, por inmersión en la HAP con bajo porcentaje de sólidos y por prensado. Los bloques obtenidos se sometieron a una prueba de abrasión continua, con el fin de evaluar cualitativamente su dureza y definir los parámetros para utilizar en los bloques definitivos.

Todas estas pruebas sirvieron para establecer el punto a partir del cual se inició el diseño experimental y en el cual se tuvieron en cuenta los siguientes aspectos:

- 10% de agente microporoso.
- Secado en estufa a 70 °C.
- Método de moldeo: manual.

- Agentes porogénicos: *asparagus ofssicynali*, *zea mays*, *montanoa quadrangularis*. Se prepararon dos granulometrías y tres proporciones diferentes para cada agente porogénico (véanse detalles en la tabla 1).
- La escala de calentamiento fue tal como aparece en la figura 2, con una temperatura final de 1.100 °C (véase el bloque en el horno de la figura 3).

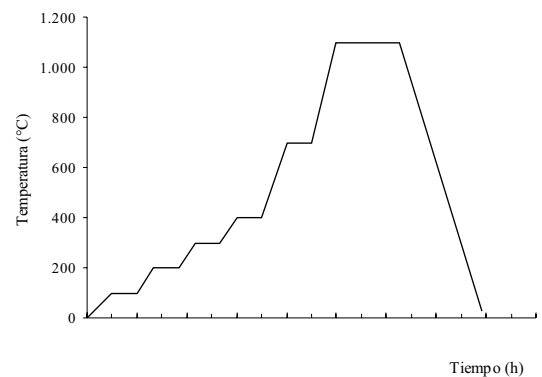


Figura 2 Velocidad de calentamiento en el tratamiento térmico



Figura 3 Bloque M3 en el horno. Dimensiones después de tratamiento térmico; largo: 9,1 cm, ancho: 1,7 y espesor: 0,7

Tabla 1 Parámetros de experimentación del agente macroporoso

<i>Agente macroporoso</i>	<i>Granulometría</i>	<i>Proporción (%)</i>	<i>Referencia</i>
Montanoa quadrangularis	(-1.400 µm, +425 µm)	10	M1
Montanoa quadrangularis	(-1.400 µm, +425 µm)	12	M2
Montanoa quadrangularis	(-1.400 µm, +425 µm)	15	M3
Montanoa quadrangularis	(-2.000 µm, +600 µm)	10	M4
Montanoa quadrangularis	(-2.000 µm, +600 µm)	12	M5
Montanoa quadrangularis	(-2.000 µm, +600 µm)	15	M6
Asparagus ofssicynali	(-600 µm, +180 µm)	50	M7
Asparagus ofssicynali	(-600 µm, +180 µm)	54	M8
Asparagus ofssicynali	(-600 µm, +180 µm)	57	M9
Asparagus ofssicynali	(-850 µm, +250 µm)	50	M10
Asparagus ofssicynali	(-850 µm, +250 µm)	54	M11
Asparagus ofssicynali	(-850 µm, +250 µm)	57	M12
Zea mays	(-2.350 µm, +850 µm)	30	M13
Zea mays	(-2.350 µm, +850 µm)	35	M14
Zea mays	(-2.350 µm, +850 µm)	40	M15
Zea mays	(-2.000 µm, +600 µm)	30	M16
Zea mays	(-2.000 µm, +600 µm)	35	M17
Zea mays	(-2.000 µm, +600 µm)	40	M18

Dureza

La dureza fue determinada mediante la escala de MOHS, uno de los criterios cualitativos más

utilizados por los mineralogistas. El análisis comparativo de dureza proporcionó los resultados que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2 Resultados del análisis cualitativo de dureza (MOHS)

<i>Muestra</i>	<i>Dureza</i>	<i>Observaciones</i>
M1	< 2,5	Se deja rayar
M2	< 2,5	En compresión se deja rayar y presenta pérdida de masa
M3	< 2,5	Se deja rayar, no presenta pérdida de masa en la prueba
M4	< 2,5	Se deja rayar, en cizallamiento presenta pérdida de masa
M5	< 2,5	Compresión y cizallamiento: muy débil, pérdida de masa al rayar.
M6	< 2,5	Demasiado débil, su estructura colapsa
M7	< 2,5	Se deja rayar, aparenta ser duro pero se desintegra poco a poco
M8	< 2,5	Se desintegra al realizar la prueba

Tabla 2 (continuación)

M9	< 2,5	Se desintegra al rayarlo
M10	< 2,5	Se desintegra al manipularlo
M11	< 2,5	Se desintegra al manipularlo
M12	< 2,5	Se desintegra al manipularlo
M13	2,5 y 3,0	Se deja rayar
M14	< 2,5	En compresión el bloque es resistente, se deja rayar
M15	< 2,5	Se deja rayar, pero se desintegra poco a poco
M16	2,5 y 3,0	Se deja rayar
M17	< 2,5	Bloque compacto, se deja manipular y rayar
M18	< 2,5	Se desintegra al rayar
Hueso calcinado	2-2,5	Se deja rayar en las superficies donde es uniforme la distribución de poros. Al realizar la prueba muestra resistencia

Densidad y porosidad por inmersión en agua

La densidad real se determinó con el picnómetro. La tabla 3 contiene los resultados de la prueba de densidad real por tipo de agente porogénico. Se observa que las densidades son independien-

tes del tipo de agente porogénico y que el valor de densidad para la HAP obtenida es igual a la del hueso de bovino calcinado y a la que reporta la literatura para este biocerámico [18].

En la tabla 4 se reportan los resultados de las pruebas de porosidad, por el método de absor-

Tabla 3 Densidad real de hidroxiapatita sintética y del hueso

<i>Muestra</i>	<i>Ensayo 1</i>	<i>Ensayo 2</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>
M1-M6	3,11	3,14	3,12
M7-M12	3,14	3,14	3,14
M13-M18	3,14	3,08	3,11
Hueso	3,13	3,06	3,10

Tabla 4 Resultados de porosidad por inmersión en agua

<i>Muestra</i>	<i>Porosidad (%)</i>	<i>Muestra</i>	<i>Porosidad (%)</i>	<i>Muestra</i>	<i>Porosidad (%)</i>
M1	63,34	M7	68,78	M13	85,00
M2	70,75	M8	75,74	M14	80,52
M3	71,75	M9	76,70	M15	83,56
M4	74,66	M10	79,96	M16	85,94
M5	77,48	M11	75,54	M17	82,19
M6	81,81	M12	77,86	M18	78,20

Hueso: porosidad 81,69%

ción en agua, realizadas a cada uno de los 18 bloques de HAP y al hueso calcinado; se obtuvieron porosidades entre 63 y 86% en volumen, valores que se consideran altos y en su mayoría cercanos a la porosidad de 81,69% que se encontró para el hueso. La porosidad hallada por este método de absorción de agua corresponde a la porosidad total.

Las porosidades obtenidas en la serie de bloques elaborados con *zea mays* fueron las que más se parecieron a la del hueso; inclusive, algunos valores fueron superiores.

Análisis de imagen

Las imágenes fueron captadas en un microscopio estéreo OLYMPUS SZ-PT del laboratorio de Materialografía de la Universidad de Antioquia. Las probetas, con poros que se rellenaron con material de color negro, fueron analizadas con el software LEICA 500, el cual arrojó

los datos de la tabla 5. Mediante este análisis se obtuvo la porosidad con base en el área y el diámetro máximo de poro, así como la distribución de poros con diámetros entre 1-100 μm y los mayores a 100 μm .

El hueso esponjoso presentó un área total de poros de 60,81%, de la cual el 98,13% se debe a los poros de diámetro mayor que 100 μm , dimensión que está catalogada por la literatura como un macroporo (figura 4).

Las muestras M1, M3, M13 y M16, que respondieron a la prueba de dureza, presentaron porcentajes de área debido a poros mayores que 100 μm en más del 90%. Como se detecta, M3 y M13 presentan diámetros máximos de poros similares a los del hueso, el cual reportó un valor de 1.463 μm y por este motivo se seleccionaron para realizar las pruebas de módulo de ruptura. En las imágenes del microscopio estéreo se puede apreciar que la distribución de poros es heterogénea (figuras 5 y 6).

Tabla 5 Distribución de área y diámetro de poros

Bloque	Granulometría	% Área de poros		Diámetro máximo de poro (μm)		
		Total		1-100 μm	> 100 μm	
M1	-14 + 40	18,53		1,87	98,13	659
M2	-14 + 40	26,49		5,93	94,07	110
M3	-14 + 40	48,46		68,84	31,16	1.593
M4	-10 + 30	31,26		1,48	98,52	885
M5	-10 + 30	39,40		2,37	97,63	998
M8	-30 + 80	23,20		1,43	98,57	577
M12	-20 + 60	18,61		4,90	95,10	1.048
M13	-8 + 20	18,61		4,90	95,10	1.018
M14	-8 + 20	29,20		10,65	89,35	785
M15	-8 + 20	18,68		11,45	88,55	976
M16	-10 + 30	24,92		9,24	90,76	500
M17	-10 +30	13,40		15,61	84,39	597
M18	-10 + 30	10,75		18,58	81,42	689
Hueso	—	60,81		1,87	98,13	1.463

La porosidad total del hueso obtenida mediante las imágenes del microscopio estéreo fue de 60,81%, valor menor al obtenido por el método de absorción en agua (81,69%). Las diferencias son sustanciales debido a que se está trabajando con una técnica en dos dimensiones, con probetas que fueron sumamente difíciles de obtener y con un microscopio que no detecta los microporos, los cuales, sin duda, son el gran aporte de la porosidad total que poseen las muestras de la HAP sintética obtenida.

Módulo de ruptura

Para su determinación por la prueba de flexión, se somete la muestra a la acción de una fuerza

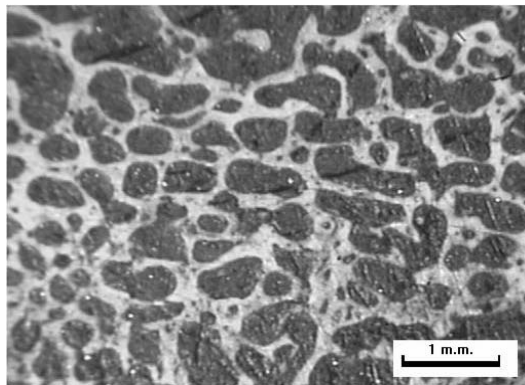


Figura 4 Hueso esponjoso. Imagen en microscopio estéreo

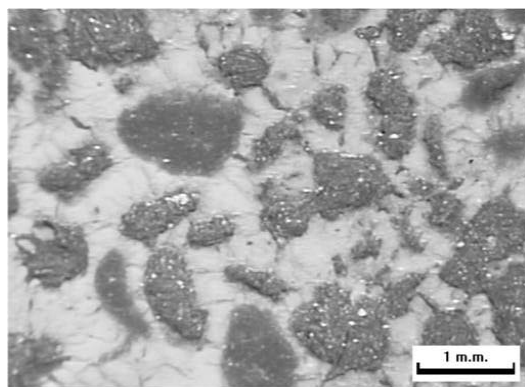


Figura 5 M3 (15%, -14 + 40)

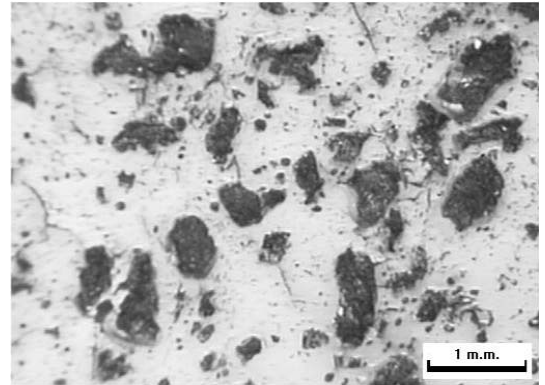


Figura 6 M13 (30%, -8 + 20)

transversal. El material se soporta sobre dos barras localizadas a igual distancia del centro de la muestra, lugar éste en el que se aplica una carga hasta que ocurra la fractura.

La prueba se hizo en el laboratorio de Solingral de Integral en Medellín, con un equipo marca Soiltest Versaterster, siguiendo los lineamientos de la norma NTC-2017.

La evaluación del módulo de ruptura sólo se realizó en las muestras M3 y M13. Los resultados de la prueba se observan en la tabla 6. Los valores obtenidos para el bloque M3 son de aproximadamente el 10% del valor obtenido para el hueso calcinado y los obtenidos para M13 son cercanos al del hueso, cuyo módulo de ruptura fue 8,6 kg/cm².

Difracción de rayos X

La prueba se realizó en el equipo de difracción de rayos X marca RIGAKU Miniflex (lámpara de cobre, 100-8.000 CPS) del laboratorio de Catalizadores y Adsorbentes de la Universidad de Antioquia.

La figura 7 es el difractograma de la HAP que compone todos los bloques macroporosos, y la figura 8 es el difractograma del hueso esponjoso calcinado. Comparando con la muestra patrón, la HAP sintética muestra picos muy definidos y

Tabla 6 Pruebas del módulo de ruptura

<i>Determinación</i>	<i>Muestra</i>				
	<i>Hueso</i>	<i>M3 #1</i>	<i>M3 #2</i>	<i>M13 #1</i>	<i>M13 #2</i>
Peso (g)	7,49	20,22	18,96	38,13	20,13
Longitud (cm)	6,55	6,70	6,43	11,20	5,80
Ancho (cm)	2,28	2,82	2,72	2,00	2,05
Espesor (cm)	0,94	1,72	1,66	1,35	1,41
Separación entre apoyos (cm)	5,57	5,70	5,47	9,52	4,93
Módulo de ruptura (Mpa)	0,84	0,09	0,09	0,60	0,70
Módulo de ruptura (kg/cm ²)	8,60	0,89	0,88	6,02	6,68
	<i>Hueso: 8,60</i>	<i>M3: 0,89</i>		<i>M13: 6,35</i>	

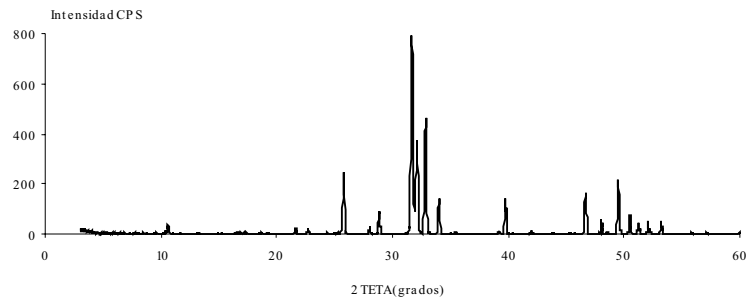


Figura 7 DRX. Bloques macroporosos de hidroxiapatita

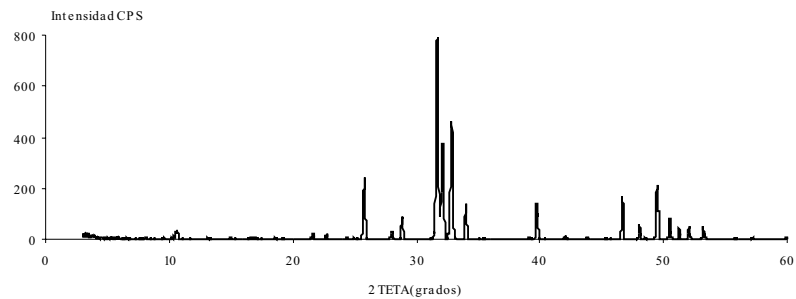


Figura 8 DRX. Hueso esponjoso calcinado 1.100 °C

de alta intensidad, lo que corresponde a una mayor cristalinidad.

El corrimiento de los picos entre el hueso calcinado y la HAP sintética es en promedio de 0,31°.

Absorción atómica

La determinación de los elementos se realizó en el equipo de absorción atómica UNICAM 929 (aire/acetileno) del CIMEX de la Universidad Nacional en Medellín. Los resultados se muestran a continuación en la tabla 7.

Se hizo también un análisis de la HAP sin adición de agentes porogénicos (ver la primera fila de la tabla 7) y los resultados son muy similares; lo que permite concluir que el material porogénico no tiene ningún efecto transformador en el biocerámico.

La relación molar Ca/P, obtenida para M3, es de 1,63; la de M13 es de 1,64; idéntica al valor reportado para el hueso de 1,65 (tabla 8). La relación Ca/P para todas las muestras probadas es cercana a los valores reportados por la literatura en cuanto a producción de HAP y corresponde a una obtenida estequiométricamente.

Análisis de infrarrojo

La prueba se llevó a cabo en el espectrofotómetro de infrarrojo MATTSON 5000 (KBr, 450-4.000 cm⁻¹) del Laboratorio de Métodos Analíticos de la Universidad de Antioquia.

En la figura 9 se pueden observar las vibraciones PO₄: estiramiento asimétrico P-O a 1.091 cm⁻¹ y 1.040 cm⁻¹, estiramiento simétrico P-O a 959 cm⁻¹, tijereteo O-P-O a 630 cm⁻¹, 599 cm⁻¹, 561 cm⁻¹. El grupo -OH presenta las siguientes vibraciones: estiramiento O-H a 3.566 cm⁻¹, vibración en bloque del -OH a 728 cm⁻¹.

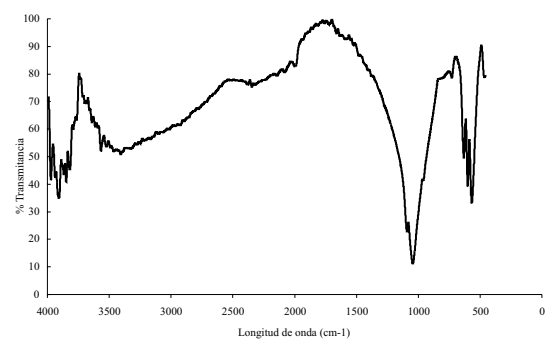


Figura 9 Espectro de infrarrojo para la HAP sintética

Tabla 7 Cuantificación de elementos. Porcentajes en peso

Muestra	Elemento (%)						
	Ca	P	Ni	Cr	Pb	Cu	Fe
HAP sin agentes porosos (blanco)	38,60	18,48	-	0,0034	0,055	0,0100	0,025
Bloque M3	38,16	18,10	-	0,0100	0,020	0,0043	0,750
Bloque M13	38,82	18,31	-	0,0200	0,025	0,0150	0,105
Hueso calcinado	39,53	18,52	-	0,0100	0,025	0,0200	0,450

Tabla 8 Comparación relación Ca/P

	HAP fórmula estequiométrica	Bloque M3	Bloque M13	Hueso calcinado
Ca/P, mol/mol	1,67	1,63	1,64	1,65

El hueso esponjoso presenta los mismos picos (figura 10): estiramiento asimétrico P-O a 1.088 cm^{-1} y 1.044 cm^{-1} , estiramiento simétrico a 960 cm^{-1} , tijereteo O-P-O a 631 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , 568 cm^{-1} ; vibraciones del OH a 3.562 cm^{-1} (estiramiento) y 740 cm^{-1} (vibración en bloque). Además de esto, el hueso presenta bandas indicadoras de carbonato entre 1.500 y 1.400 cm^{-1} ; no obstante, el espectro de infrarrojo reportado para los bloques de HAP corresponden a los espectros reportados por otros autores de la literatura consultada [5].



Figura 10 Espectro de infrarrojo para el hueso calcinado a $1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$

En ambas muestras, las bandas entre 3.450 y 1.625 cm^{-1} se atribuyen a agua absorbida.

Microscopía electrónica de barrido

La prueba se realizó en un microscopio SEM marca PHILIPS XL30 ESEM del laboratorio de Ingeominas, Bogotá.

En las figuras 11 y 12 se presenta, en microscopía electrónica, una vista general del hueso y de M13. En la imagen del hueso se observan irregularidades en la superficie, con poros interconectados de diferentes tamaños: $78,8$, 132 , 294 , 513 , $820\text{ }\mu\text{m}$; que concuerdan con la información suministrada por el análisis de imagen (tabla 5).

La figura 12 es una vista parcial de la superficie del bloque M13. Se detallan macroporos de diferentes tamaños, los cuales no se encuentran interconectados. La textura de los contornos de

los poros, rugosa, es muy diferente a la presentada por el hueso.

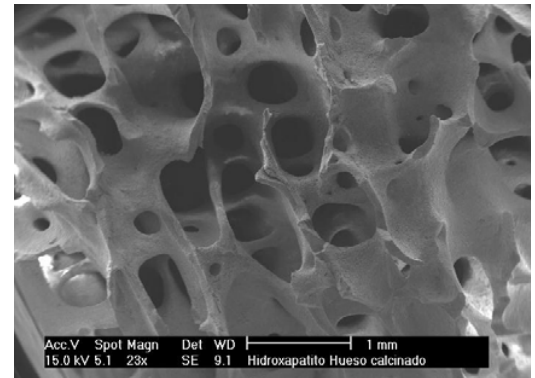


Figura 11 Microfotografía SEM. Vista parcial de superficie: hueso esponjoso calcinado. Magnificación 23X

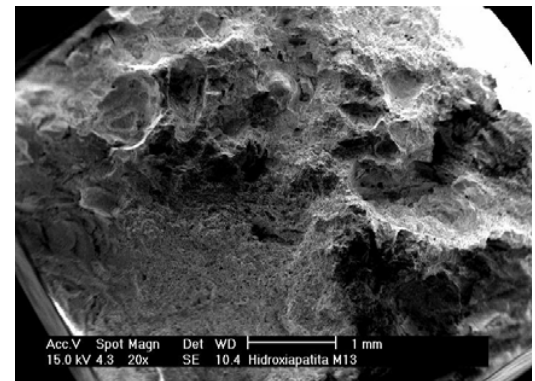


Figura 12 Microfotografía SEM. Vista parcial de superficie: M13. Magnificación: 20X

Las imágenes de la figura 13 presentan detalles de las paredes de los poros de hueso. En ellas se detallan cristales con morfología de agujas o láminas, tal como encontró Piñeda [9], se presentan contornos lineales, texturas en forma laminar y de escamas, con límites irregulares en algunos sectores. Se puede observar también que el hueso es altamente poroso.

Al comparar el bloque M13 con el hueso, se detecta que los macroporos no están conectados

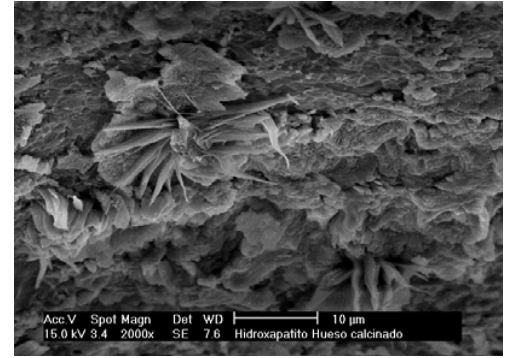
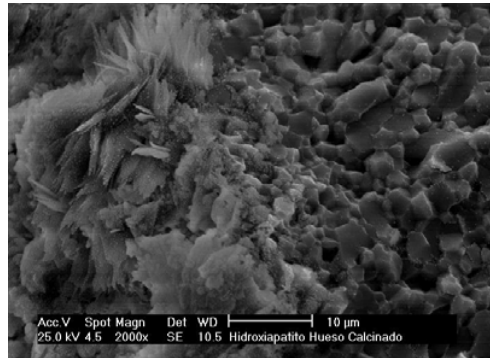


Figura 13 Microfotografía SEM. Textura interior en el hueso. Magnificación 2.000X

entre ellos mismos, pero sí lo están mediante los poros de menor diámetro que se observan en las paredes de éstos, lo que hace atractiva la HAP producida para su uso como biomaterial en implantes óseos, al presentar una estructura con gran superficie específica.

La figura 14 contiene imágenes de microscopía SEM de la textura interior de un macroporo en el bloque M13. Se observa la distribución uniforme de los poros menores en su mayoría a 2 μm y que están interconectados. Los cristales, unidos gracias a la sinterización, presentan forma redondeada.

Conclusiones

Se obtuvieron bloques macroporosos de HAP con una metodología óptima para la caracterización física y química del biocerámico.

El diseño experimental con tres tipos de agentes macroporosos fue el indicado para obtener el bloque con las características requeridas. El bloque M13, cuya porosidad se indujo con *zea mays*, elaborado con una proporción del 30% y con un rango granulométrico de -2.350 mm, +850 mm, fue el más cercano al hueso esponjoso de bovino calcinado. Las características del bloque de HAP con este agente y las del hueso se presentan en la tabla 9.

La composición química de la HAP obtenida es similar a la del hueso de bovino calcinado, lo que se comprueba por las técnicas de difracción de rayos X, infrarrojo y absorción atómica. La microscopía SEM fue valiosa porque permitió observar la existencia de la microporosidad en el biocerámico.

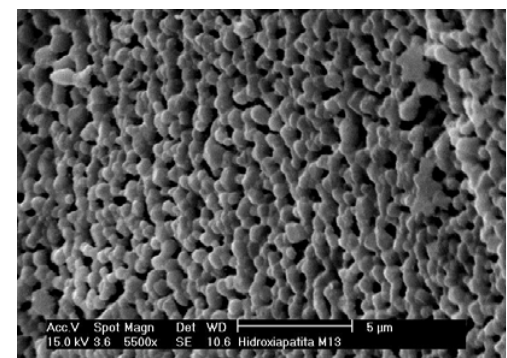
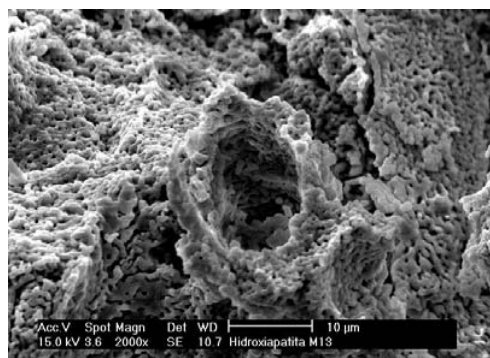


Figura 14 Microfotografías SEM. Textura interior en el bloque M13. Magnificación 2.000X

Tabla 9 Principales características del bloque de HAP macroporoso y las del hueso de bovino calcinado

Parámetro	Hueso	Bloque M13
Dureza (escala de Mohs)	2-2,5	2,5-3,0
Porosidad total por absorción de agua (% en volumen)	81,69	85,00
Porosidad por análisis de imagen (% en área)	60,81	18,61
Diámetro máximo de poro (μm)	1.463	1.018
Módulo de ruptura (kg/cm^2)	8,60	6,35
Relación Ca/P (mol/mol)	1,65	1,64
Densidad (g/cm^3)	3,10	3,11

Recomendaciones

Indudablemente, por el método manual es imposible obtener los mismos valores de macroporosidad y acabado que el hueso natural; es necesario probar otras técnicas de procesamiento del biocerámico diferentes a las mencionadas en las pruebas preliminares.

El área de los biocerámicos tiene gran futuro en nuestro medio, en particular en la Universidad de Antioquia, en donde se realizan grandes avances en el área médica; por eso es necesario adecuar un laboratorio de Ingeniería de Materiales, con las características requeridas para patentar los biomateriales como los producidos en este proyecto.

Es importante complementar los estudios económicos que permitan vislumbrar efectivamente si el bloque macroporoso de HAP es rentable para ser producido y utilizado en Colombia. Se requiere verificar que el bloque, adecuado desde el punto de vista de la ingeniería, lo es también desde el punto de vista médico.

Agradecimientos

Una mención muy especial merece la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad de Antioquia y el Centro de Investigaciones Am-

bientales y de Ingeniería —Cia— por financiar, impulsar y facilitar la realización de proyectos que permiten incursionar en el campo de los biocerámicos y realizar aportes científicos importantes.

Los autores aplauden la participación en esta investigación de Edwin Alexander Quintero, estudiante de Ingeniería de Materiales.

Referencias

1. Vallet, María. "Biocerámicas: Inertes y bioactivas". En: *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*. Vol. 90. No. 4. 1996. pp. 269-273.
2. Sinha, M. K. *et al.* "Porous Hydroxiapatite ceramic and its clinical applications". En: *Interceram*. Vol. 49. No. 2. Alemania. 2000. pp. 102-105.
3. Korkusuz, Feza. *et al.* "Do porous calcium hydroxiapatite ceramics cause porosis in bone? A bone densitometry and biomechanical study on cortical bones of rabbits". En: *Biomaterials*. Vol. 16. No. 7. 1995. pp. 537-543.
4. Arita, I. H. *et al.* "Chemistry and sintering behaviour of thin hydroxyapatite ceramics with controlled porosity". En: *Biomaterials*. Vol. 16. No. 5. pp. 403-408.
5. Echavarría, Alejandro *et al.* "HAP sintética de porosidad inducida-Comparación con el hueso calcinado". En: *Revista Facultad de Ingeniería*. No. 19. Medellín. 1999. pp. 56-64.

6. Klein, C. *et al.* "Osseous substance formation induced in porous calcium phosphate ceramics in soft tissues". En: *Biomaterials*. Vol. 15. No. 1. 1994. pp. 31-34.
7. Engin, N. Ozgur. *Manufacture of hidroxiapatita bioceramics*. Tesis M. Sc. –Middle East Technical University-Ankara (Turkey). 1999. p. 9. <http://www.mete.metu.edu.tr/RESEARCH/PROJECTS/CERAMIC/pubmacro.htm>
8. Gómez, J. y Clemente, R. "Técnicas de precipitación como alternativa a la tecnología de recubrimientos con HAP mediante plasma spray". En: *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. Vol. 20. No. 1. 2000. pp. 30-38.
9. Piñeda, H. *et al.* *Eliminación de fluoruros utilizando hidroxiapatita*. XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Córdoba. 1998. 13 p.
10. González, Ramón. "Biomateriales: Una ciencia moderna que exige una adecuada educación y formación profesional". En: *Revista Cubana Investigaciones Biomédicas*. 13 (1-2). 1994. pp. 26-36.
11. Martínez-González *et al.* *La hidroxiapatita en el relleno de los defectos óseos*. Julio, 1997. <http://www.coem.org/revista/anterior/07-97/articulo.html>.
12. Restrepo, Gloria. *Síntesis, caracterización y propiedades fisicoquímicas de óxidos mixtos TiO₂-SiO₂ y ZrO₂-SiO₂, eventualmente dopados con Fe(III)*. Tesis Ph.D. –Universidad de Sevilla- Sevilla (España). 1999.
13. Rouquerol, J. *et al.* "Recomendations for the characterization of porous solids". En: *Pure & Applied Chemistry*. Vol. 66(8). 1994.
14. Mari, Eduardo. *Los materiales cerámicos: Procesos cerámicos*. Buenos Aires. Editorial Alsina. 1998. pp. 85-90.
15. González, R. C. y R. E. Woods. *Tratamiento de imágenes*. Delaware. Addison-Wesley Iberoamericana S.A., 1996. p. 773.
16. Shi, D. and G. Jiang. "Synthesis of hidroxyapatite films on porous Al₂O₃ substrate for hard tissue prosthetics". En: *Materials Science and Engineering and Building*. 1998. Elsevier. p. 8.
17. Rhee, S. H. "Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment". En: *Biomaterials*. Vol. 23. 2002.
18. Park, J. and R. Lakes. *Biomaterials. An Introduction*. Plenum Press, Nueva York. 1992.