



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS PARA LA
FABRICACIÓN DE MICROESFERAS POROSAS DE
VIDRIO MEDIANTE ATOMIZACIÓN POR LLAMA
OXIACETILÉNICA PARA APLICACIONES
ORTOPÉDICAS**

Autor(es)

ROBIN NILSON MUÑOZ MUÑOZ

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de

Materiales

Medellín, Colombia

2019





**ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS PARA LA FABRICACIÓN DE MICROESFERAS
POROSAS DE VIDRIO MEDIANTE ATOMIZACIÓN POR LLAMA
OXIACETILÉNICA PARA APLICACIONES ORTOPÉDICAS**

**Por:
ROBIN NILSON MUÑOZ MUÑOZ**

**Trabajo de grado como requisito para optar al título de
Ingeniero de Materiales**

**Asesor PhD. FABIO VARGAS GALVIS
Co-asesor Msc. ÓSCAR IVÁN ROJAS GIRALDO**

**UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE
MATERIALES
MEDELLÍN, COLOMBIA
2019**

Agradecimientos

En primera instancia agradezco a mis padres por haber forjado la persona que soy, motivándome constantemente a alcanzar mis metas. Quiero agradecer a todas las personas que ayudaron en mi formación como Ingeniero de Materiales, en especial al profesor Fabio Vargas y al estudiante de doctorado Óscar Rojas, personas que con su conocimiento me colaboraron y acompañaron en el desarrollo de este proyecto.

Al grupo GIMACYR y todos sus integrantes que me brindaron un espacio para mi aprendizaje y formación como profesional.



RESUMEN

El presente trabajo muestra la elaboración de microesferas porosas de vidrio bioactivo mediante la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica con uso potencial en aplicaciones ortopédicas. Se estudió la formación de porosidad a partir de vidrio bioactivo 42S2,5, el cual fue sometido a molienda con el fin de clasificarlos en rangos de tamaño de partícula entre $75\ \mu\text{m} - 106\ \mu\text{m}$ y $106\ \mu\text{m} - 125\ \mu\text{m}$. Estos polvos al ser atomizados usando una llama oxiacetilénica neutra y oxidante para formar microesferas porosas, evidenciaron formación de porosidad en el centro que no lograba interconectarse con la superficie. Sin embargo, al emplear carbonato de calcio (CaCO_3) o cloruro de sodio (NaCl) mezclado con las partículas de vidrio bioactivo en una relación en peso 1:2 (vidrio bioactivo- CaCO_3 o NaCl) y ser atomizadas con una llama oxidante, se logró tener una porosidad superficial interconectada con el centro de la partícula después de ser lavadas con una solución de ácido acético para disolver el CaCO_3 , o con agua para disolver el NaCl . Los resultados de este trabajo permitieron establecer que los fenómenos involucrados en la formación de microesferas porosas, con porosidad interconectada entre el núcleo de las partículas y la superficie, están dados por la acción conjunta de la formación de burbujas de gas producidas por elementos volátiles propios de la materia prima, así como por el efecto apantallante y revelador del CaCO_3 o NaCl . La porosidad lograda en este trabajo demuestra la viabilidad para explotar las bondades de la atomización por proyección térmica por llama oxiacetilénica como aliado en la modificación morfológica de vidrios.

Palabras claves: *vidrio bioactivo, microesferas porosas, proyección térmica por llama oxiacetilénica, elementos volátiles, agentes apantalladores.*

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABLAS.....	7
INTRODUCCIÓN	8
1 MARCO TEÓRICO	9
1.1 GENERALIDADES DEL VIDRIO	9
1.2 VIDRIO BIOACTIVO.....	10
1.3 MICROESFERAS POROSAS DE VIDRIO.....	12
1.3.1 Características de las microesferas porosas.....	12
1.3.2 Aplicaciones en la industria	12
1.3.3 Procesamientos para la obtención de microesferas porosas	13
1.4 PROYECCIÓN TÉRMICA	14
1.4.1 Generalidades de la proyección térmica.....	14
1.4.2 Tipos de proyección térmica.....	15
1.4.3 Principio de la técnica proyección térmica por llama.....	15
1.4.4 Atomización por llama para la obtención de partículas esféricas	16
1.4.5 Mecanismos para la formación de porosidad por proyección térmica por llama.....	17
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivo general.....	20
2.2 Objetivos específicos	20
3 METODOLOGÍA.....	21
3.1 Caracterización de la materia prima	21
3.2 Síntesis del vidrio 42S2,5.....	21
3.3 Adecuación de la materia prima	22
3.4 Elaboración de microesferas porosas	23
3.5 Caracterización de las microesferas	25
4 RESULTADOS Y ANÁLISIS	26
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	26
4.2 MOLIENDA Y CARACTERIZACIÓN DEL VIDRIO 42S2,5	26
4.3 ATOMIZACIÓN POR LLAMA OXIACETILÉNICA.....	29
4.3.1 Influencia del tamaño y la relación de gases en la formación de porosidad en las partículas de vidrio 42S2,5	29
4.3.2 Influencia del contenido de carbonato de calcio en la retención de porosidad superficial de las partículas de vidrio bioactivo 42S2,5 de 106-125 μm	31
4.3.3 Influencia del contenido de carbonato de calcio en la retención de porosidad superficial de las partículas de vidrio bioactivo 42S2,5 de 75-106 μm	37
4.3.4 Influencia del contenido de cloruro de sodio en la retención de porosidad superficial de las partículas de vidrio bioactivo 42S2,5 de 75-106 μm	41
4.3.5 Mecanismos de formación de porosidad de las partículas de vidrio 42S2,5.....	43

5	CONCLUSIONES.....	45
6	RECOMENDACIONES.....	46
7	BIBLIOGRAFIA.....	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Diagrama composicional para la unión ósea [28].....	11
Figura 2.	Microesferas porosas fabricadas por: a) Thierry Poirier [13] y b) Kazi M. Zakir Hossain [15]	14
Figura 3.	Diferentes técnicas de proyección térmica [50].....	15
Figura 4.	Esquema de proyección térmica por llama [46]	16
Figura 5.	Diagrama esquemático para la esferoidización de polvos [55]	17
Figura 6.	Influencia del tamaño y el tiempo de las partículas en vuelo en la distribución de la porosidad de partículas amorfas obtenidas de escorias [13]	18
Figura 7.	Mecanismo de formación de porosidad usando CaCO_3 como agente porogénico [15]	19
Figura 8.	Procedimiento para la síntesis del vidrio 42S2,5	22
Figura 9.	Proceso de conminución del vidrio 42S2,5	23
Figura 10.	Atomización de partículas por proyección térmica por llama	24
Figura 11.	Óxidos empleados en la fabricación del vidrio 42S2,5. a) SiO_2 , b) CaO , c) MgO y d) Na_2CO_3	26
Figura 12.	Partículas de vidrio después del proceso de conminución con un tamaño de aproximadamente $75\mu\text{m}$ a $106\mu\text{m}$: a) morfología superficial a 100X, b) sección transversal a 100X y c) sección transversal a 500X.....	27
Figura 13.	Partículas de vidrio después del proceso de conminución con un tamaño de aproximadamente de $106\mu\text{m}$. a) morfología superficial a 100X, b) sección transversal a 100X y c) sección transversal a 500X.....	28
Figura 14.	Espectro de DRX del vidrio 42S2,5.....	29
Figura 15.	Partículas de vidrio 42S2,5 de 106 a $125\mu\text{m}$ atomizadas con una relación de gases 1:1,7. Imágenes a), b) superficiales y c), d) sección transversal.	30
Figura 16.	Partículas de vidrio 42S2,5 de 106 a $125\mu\text{m}$ atomizadas con una relación de gases 1:3,2. Imágenes a), b) superficiales y c) sección transversal.....	30
Figura 17.	Partículas de carbonato de calcio: a) 1000X y b) 2000X	31
Figura 18.	Vidrio 42S2,5 con un tamaño de 106 a $125\mu\text{m}$ mezclado con una relación en peso vidrio 42S2,5: CaCO_3 de: a) 1:0,5 ; b) 1:1 ; c) 1:2 y d) 1:3	32
Figura 19.	Partículas de vidrio de tamaño 106 - $125\mu\text{m}$ atomizadas sin posterior limpieza . Atomización a partir de la relación en peso 1:1 vidrio 42S2,5: CaCO_3 usando la relación de gases de combustión: a) - b) 1:1,7 y c) - d) 1:3,2	33
Figura 20.	Partículas de vidrio de tamaño 106 - $125\mu\text{m}$ atomizadas sin posterior limpieza . Atomización a partir de la relación en peso 1:1,5 vidrio 42S2,5: CaCO_3 usando la relación de gases de combustión: a) - b) 1:1,7 y c) - d) 1:3,2	33
Figura 21.	Partículas de vidrio de tamaño 106 - $125\mu\text{m}$ atomizadas y lavadas en ácido acético . Atomización a partir de la relación en peso 1:1 vidrio 42S2,5: CaCO_3 usando la relación de gases de combustión: a) - b) 1:1,7 y c) - d) 1:3,2	34

Figura 22. Partículas de vidrio de tamaño 106-125 μm atomizadas con una relación vidrio:CaCO_3 1:2 y una relación de gas 1:1,7 . a)-b) superficiales lavadas; c)- d) sección transversal sin lavar y e)-f) sección transversal lavadas.....	35
Figura 23. Partículas de vidrio de tamaño 106-125 μm atomizadas con una relación vidrio:CaCO_3 1:2 y una relación de gas 1:3,2 . a)-b) superficiales lavadas; c)- d) sección transversal sin lavar y e)-f) sección transversal lavadas.....	36
Figura 24. Partículas de vidrio de tamaño 75-106 μm atomizadas con una relación vidrio:CaCO_3 1:1 y una relación de gas 1:1,7 . a)-b) superficiales lavadas; c)- d) sección transversal lavadas.....	38
Figura 25. Partículas de vidrio de tamaño 75-106 μm atomizadas con una relación vidrio:CaCO_3 1:1 y una relación de gas 1:3,2 . a)-b) superficiales lavadas; c)- d) sección transversal lavadas.....	38
Figura 26. Partículas de vidrio de tamaño 75-106 μm atomizadas con una relación vidrio:CaCO_3 1:2 y una relación de gas 1:1,7 . a)-b) superficiales lavadas; c)- d) sección transversal lavadas.....	40
Figura 27. Partículas de vidrio de tamaño 75-106 μm atomizadas con una relación vidrio:CaCO_3 1:2 y una relación de gas 1:3,2 . a)-b)-c) superficiales lavadas; y d)-e)-f) sección transversal lavadas.....	41
Figura 28. Partículas de vidrio de tamaño 75-106 μm atomizadas con una relación vidrio:NaCl 1:2 y una relación de gas 1:3,2 . a) superficial sin lavar; b) superficial lavada; y c)-d) sección transversal lavadas	42
Figura 29. Mezcla de vidrio 42S2,5 (75-106 μm) con una relación vidrio: NaCl de 1:2	43
Figura 30. Imágenes MEB de mezcla vidrio: NaCl con mapeo elemental EDS.....	43

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los óxidos comúnmente usados en la fabricación de vidrio[21], [22]	9
Tabla 2. Composición aproximada de vidrios comerciales a base de sílice [9], [26]	10
Tabla 3. Composición aproximada del vidrio 42S2,5	21
Tabla 4. Propiedades físicas de los agentes apantallantes [57], [58].....	21
Tabla 5. Variables empleadas en el estudio de formación de microesferas porosas	24
Tabla 6. Parámetros de proyección para la modificación morfológica del vidrio 42S2,5.	25
Tabla 7. Rendimiento de la molienda en la obtención de los tamaños del vidrio 42S2,5.....	28

INTRODUCCIÓN

La tecnología de los vidrios ha venido evolucionando constantemente gracias a su gran potencial en nuevas aplicaciones que suplen las necesidades del mercado actual. Su buen desempeño en productos de alta tecnología se debe a la variedad de composiciones y microestructuras obtenidas por novedosos sistemas de procesamiento [1]–[3]. Actualmente, el estudio de aplicaciones avanzadas en vidrios se ha focalizado en el desarrollo de microesferas porosas, debido a la combinación de sus propiedades físicas y químicas, las cuales proporcionan una menor densidad (debido al vacío interno), una mayor capacidad de almacenamiento de sustancias, una alta permeabilidad y una buena resistencia química [4].

El diseño de materiales con una configuración microporosa se aplica en diferentes campos de la ingeniería tales como catalizadores, eliminación de desechos nucleares, celdas de combustible, baterías, entre otras [5], [6]. Sin embargo, en los últimos años su uso más destacado es en la industria biomédica, donde las microesferas porosas brindan la posibilidad de usarse como vehículos de administración y liberación controlada de medicamentos, con el fin de hacer más efectivo el tratamiento de algunas enfermedades [7]. Además la modificación estructural en porosidad provoca aumentos en el área superficial que promueve la bioactividad en algunos materiales como es el caso de los vidrio bioactivos, los cuales son usados clínicamente en la reparación y regeneración ósea por su biocompatibilidad, bioactividad y osteoconductividad al contacto con fluidos fisiológicos, promoviendo enlaces fuertes con el hueso debido a la formación de una capa de hidroxiapatita carbonatada (HAC-mineral similar al hueso) en la superficie del vidrio [8]–[11].

En la fabricación de microesferas porosas de cerámicos se han usado métodos convencionales como el sol-gel, el secado por aspersion (en inglés *spray-drying*), la lixiviación, entre otros, los cuales provocan limitada porosidad, impactos ambientales negativos a causa de los residuos químicos que generan y presentan bajos rendimientos haciendo costosa su producción. Por eso es de gran importancia para el desarrollo tecnológico encontrar métodos alternativos que permitan mejorar estas deficiencias haciendo más asequible estos materiales [4], [12]. En los últimos años, una de las técnicas que ha despertado en el mundo científico gran interés ha sido la proyección térmica por llama. En ingeniería de superficies (deposición de recubrimientos), la proyección térmica ha sido ampliamente estudiada y se conocen casi todos los fenómenos termocinéticos que ella involucra. Así mismo, la técnica presenta una elevada versatilidad y un alto rendimiento que la hace llamativa para la modificación morfológica de materiales. Sin embargo, en la producción de microesferas porosas, a partir de los reportes de algunos autores (Kazi M. Zakir Hossain, Thierry Poirier y EM Saucedo) [13]–[15], se ha evidenciado la necesidad de comprender la influencia de la materia prima, especialmente de la composición química y del tamaño de partícula.

Debido a los limitados estudios y la falta de comprensión de los fenómenos involucrados en la formación de microesferas porosas de vidrio por proyección térmica por llama, este trabajo busca profundizar en los mecanismos de formación de burbujas de gas presentes en las partículas cuando se hacen pasar por una llama oxiacetilénica al variar diferentes parámetros de la atomización para generar una porosidad interconectada desde la superficie al centro de cada partícula de vidrio.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 GENERALIDADES DEL VIDRIO

La tecnología e ingeniería del vidrio ha evolucionado haciendo cambiar la forma en que lo concebimos, desde un material con características limitadas hasta la obtención de un vidrio que combine diferentes propiedades para aplicaciones avanzadas. La investigación de nuevas técnicas de procesamiento del vidrio junto con el diseño de su estructura fisicoquímica, tamaño y geometría han llevado a grandes avances, logrando promover la economía y calidad de vida de las personas en todo el mundo [16][17].

La producción del vidrio por mezcla y fusión de diferentes óxidos data de hace miles de años. Los vidrios más utilizados por la humanidad son a base de sílice, donde su estructura está influenciada por la historia térmica del proceso de enfriamiento. Generalmente un vidrio se conoce como un sólido amorfo que presenta una transición vítrea que se logra en el proceso por alcanzar la fusión, en el que pasa a un estado líquido, y que luego durante el enfriamiento la estructura no alcanza a cristalizar [18].

Un parámetro importante en la formación de vidrio, para explicar su viscosidad, su transición vítrea y su extensión composicional, es la entropía [19]. La dependencia que tiene la viscosidad con la temperatura es fundamental para formar vidrios fácilmente (si la viscosidad aumenta muy rápidamente con la disminución de la temperatura o si la viscosidad es muy alta a la temperatura de fusión), puesto que la cristalización se ve impedida por la barrera cinética del reordenamiento atómico que resulta de una alta viscosidad [20]. Por eso el estudio de los modelos cinéticos son importantes, ya que al conocer las propiedades físicas, de temperatura y viscosidad, se pueden controlar las condiciones de fusión con los requerimientos necesarios para obtener un sólido amorfo durante el enfriamiento.

Por otro lado, en la formación de vidrio mediante cambios en la composición química, es de suma importancia comprender el rol que tiene cada uno de los óxidos en el proceso de síntesis y la influencia sobre las propiedades resultantes del vidrio. Según la función que cumple el óxido de partida, la materia prima se puede clasificar, como se muestra en la Tabla 1, en: a) óxidos vitrificantes o formadores de red, esenciales en la fabricación de vidrio pues tienen un elemento de oxidación elevado capaz de formar una red tridimensional infinita; b) óxidos fundentes, encargados de modificar la estructura del vidrio y disminuir su temperatura de fusión; c) óxidos estabilizantes que actúan como modificadores de red y d) óxidos intermediarios que tienen un papel intermedio entre formadores y modificadores.

Tabla 1. Clasificación de los óxidos comúnmente usados en la fabricación de vidrio[21], [22]

Formadores de red	Fundentes	Modificadores	Intermediarios
SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃
B ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	PbO
P ₂ O ₅	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	ZnO
		BaO	

Cabe destacar que un mismo óxido puede cumplir varias funciones durante la formación del vidrio, la cual es dependiente de la concentración con la que esté presente en la estructura del vidrio. Por ejemplo, la alúmina sirve como formador de red en vidrios de aluminato, pero se considera un modificador de la red en la mayoría de los vidrios de silicato [20]–[23].

Aparte de la importancia de los óxidos en la formación del vidrio, la composición química de algunos vidrios (ver Tabla 2) tienen un interés relevante en este trabajo debido a que fijan sus propiedades bioactivas, así como el contenido de elementos que podrían volatilizarse durante el tratamiento termocinético por proyección térmica, como ha sido reportado para el Na₂O y/o P₂O₅ [24], [25], los cuales pueden ayudar en la formación de porosidad en los vidrios [13].

Tabla 2. Composición aproximada de vidrios comerciales a base de sílice [9], [26]

Tipo de vidrio	% en peso				
	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅
Biovidrio® 45S5	45	24,5	--	24,5	6
Sodicocálcico	73	15	4	7	--

1.2 VIDRIO BIOACTIVO

Los problemas óseos como osteoporosis, fracturas óseas, escoliosis son unas de las principales enfermedades que está creciendo y afectando a millones de personas, las cuales deben someterse al uso de dispositivos permanentes, temporales o biodegradables. Los biomateriales ortopédicos son dispositivos diseñados para cumplir ciertas funciones biológicas que sustituyen o reparan los tejidos óseos cuando son implantados en el cuerpo humano [27].

La evolución de los biomateriales ha estado encaminada a fortalecer propiedades biológicas específicas como son la biocompatibilidad, la biodegradabilidad y la estimulación osteoblástica. Uno de los biomateriales que ha evidenciado excelentes propiedades biológicas es el vidrio bioactivo, término que fue introducido y trabajado desde 1967 por Larry Hench, quien supuso que un material con contenido de calcio y fósforo lograría buena compatibilidad con el cuerpo humano, generando un enlace directo entre el biomaterial y el hueso sin que el ambiente agresivo del cuerpo lo dañe o rechace [28]. Fue en 1969, dos años después, cuando Larry Hench logró fabricar un vidrio a base de SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅, el cual era biodegradable y tenía la capacidad de formar enlaces fuertes con el hueso, convirtiéndose en el vidrio bioactivo con mejores propiedades bioactivas actualmente reportadas [29].

Para lograr esta composición Hench utilizó un alto contenido de calcio y se basó en el diagrama de fases Na₂O-CaO-SiO₂ mostrado en la Figura 1, eligiendo una composición cercana a un eutéctico ternario. Desde que surgió esta composición la Universidad de la Florida registro este biocerámico con el nombre de *Bioglass*® 45S5, donde el 45S denota el contenido en peso de SiO₂ (45% p/p) y 5 la relación molar Ca/P adecuada para presentar las propiedades biológicas interesantes del vidrio bioactivo [30]; aunque algunos estudios han reportado que una relación molar Ca/P entre 2,5 y 5 también puede ser aceptable [21]. Las pruebas *in vitro* con el *Bioglass*® mostraron que la superficie en contacto con fluidos fisiológicos presenta una reacción química rápida que permite la cristalización de una capa de hidroxiapatita carbonatada (HAC), de composición química y estructuralmente similar al hueso natural, la cual permite un enlace directo con los tejidos óseos blandos y duros. La formación de este enlace químico se da en una

serie de etapas, que conducen a la liberación de especies iónicas solubles, formación de sílice hidratada y una bicapa de HAC, así [9], [31]:

- En la primera etapa se da un intercambio rápido de iones de Na^+ y Ca^{2+} con H^+ o H_3O^+ de la solución, ocasionando la hidrólisis de los grupos de sílice formando silanoles.
- Como en la primera etapa aumenta la concentración de hidroxilo en la solución, en la segunda etapa se produce un ataque a la red del vidrio, donde la sílice soluble se pierde en forma de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en la solución debido al rompimiento de enlaces Si-O-Si.
- En la tercera etapa se da una condensación y repolimerización de los grupos silanoles, obteniendo una capa superficial rica en sílice.
- La cuarta etapa forma una película rica en $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ por la migración de iones Ca^{2+} y PO_4^{3-} a través de la capa rica en sílice.
- Finalmente, se forma una capa de hidroxiapatita carbonatada debido a que la película de $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ cristaliza por la incorporación de OH^- y CO_3^{2-} desde la solución.

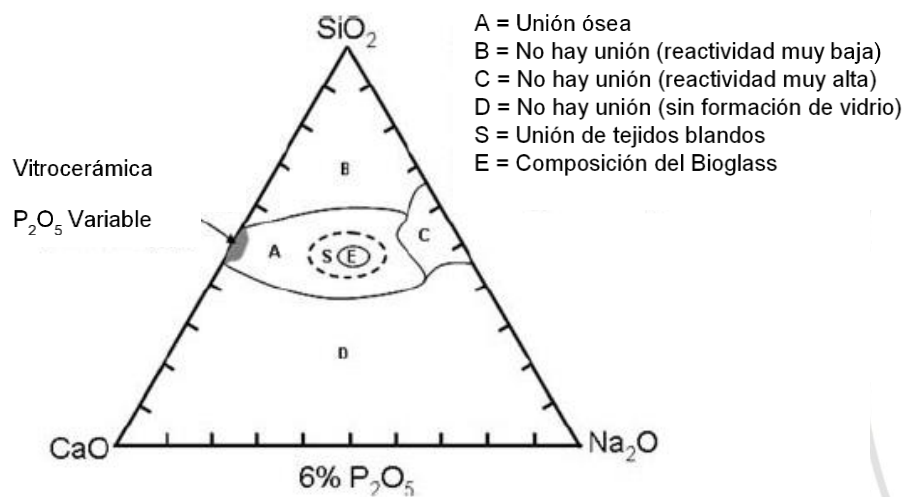


Figura 1. Diagrama composicional para la unión ósea [28]

Los vidrios bioactivos son materiales que tienen un alto grado de bioactividad que, a pesar de su fragilidad inherente, son considerados como biomateriales muy prometedores para la reparación y reconstrucción ósea [32]. En la parte clínica tiene gran versatilidad en diferentes aplicaciones como dispositivos auditivos para implantes cocleares, conservación de la cresta ósea, tratamientos periodontales, entre otros [33], [34]. Las aplicaciones en ingeniería de tejidos óseos, es muy amplia y abarca un gran número de estudios enfocados en el soporte estructural actuando como plantillas temporales para crecimiento de tejido óseo [35].

En la regeneración ósea generalmente se fabrican *scaffolds* a partir de micropartículas de vidrio bioactivo para obtener una red tridimensional con la geometría deseada, sin embargo dadas sus bajas propiedades mecánicas algunos autores han tratado de recubrirlos con biopolímeros que además de mejorar sus propiedades mecánicas permitan la liberación de medicamentos de forma controlada [36]. Sin embargo, dada la reducción en el área de intercambio iónico con los fluidos fisiológicos, la formación de HAC se han visto limitada afectando las propiedades biológicas interesantes que presentan estos materiales. Razón por la cual, además de los

cambios composicionales que se pueden realizar al vidrio, algunos autores se han centrado en la fabricación de micropartículas porosas de vidrio bioactivo, las cuales además de presentar una mejorada bioreactividad en la superficie por los aumentos en el área superficial, permitan la introducción de compuestos al interior de la porosidad que mejoren las propiedades mecánicas y biológicas, así como, para que sirvan de vehículo para la administración de medicamentos [15], [37]–[39].

1.3 MICROESFERAS POROSAS DE VIDRIO

1.3.1 Características de las microesferas porosas

En las últimas décadas la demanda de vidrios con propiedades novedosas ha evolucionado obteniendo un rápido aumento, surgiendo así el interés de un estudio más detallado sobre la ciencia e industria del vidrio poroso [40]. Las microesferas porosas de vidrio tienen una gran variedad de aplicaciones debido a sus características morfológicas y estructurales, pues poseen una menor densidad por su espacio interior vacío y una mayor capacidad de almacenamiento similar a una esponja la cual se puede rellenar de un material diferente, que puede aportar a sus propiedades tanto biológicas como mecánicas, así como, brindar otros servicios para cumplir con una función determinada[4], [12].

Las microesferas porosas de vidrio al ser un material cerámico brinda ciertas propiedades específicas, como su baja conductividad térmica y estabilidad química, además de presentar buena fluidez dada su esfericidad y su baja densidad aparente que los ha hecho aptos para su uso en diferentes aplicaciones en la industria en la que se requiere un alto desempeño [41].

1.3.2 Aplicaciones en la industria

Las microesferas porosas de vidrio se utilizan ampliamente en diversos campos de la ciencia, abarcando industrias que requieren materiales con excelentes propiedades físicas y químicas como baja densidad, resistencia a la corrosión, moderada absorción de energía, y resistencia a alta temperatura [42]. Tienen aplicaciones potenciales en baterías de plomo-ácido, puesto que al adicionar microesferas porosas de vidrio en los electrodos se mejora la capacidad eléctrica específica que potencia el rendimiento energético dada las velocidades de descarga más altas [5]. Así mismo, se ha evidenciado su aplicabilidad en sensores para mejorar el contraste y la calidad de las imágenes en ultrasonido, en almacenamiento de hidrógeno para la eliminación de desechos nucleares, en celdas solares y de combustible, en catalizadores y en cromatografía, entre otras [4], [6].

Por otro lado, una rama de la medicina en la cual las microesferas porosas de vidrio juegan un papel importante es para aplicaciones biomédicas. Esto debido a que es posible jugar con la composición química de los vidrios para brindarles un carácter biocompatible y se pueda usar de manera segura en el cuerpo, como es el vidrio bioactivo. Así mismo, dado que las microesferas tienen poros interconectados su área superficial es más grande respecto a microesferas densas, lo que permite tener buena capacidad de adsorción de diferentes materiales como medicamentos. Así la aplicación de microesferas porosas en el campo farmacéutico y médico incluye [7], [8]:

- *Scaffolds* para regeneración tisular, pues dada su gran área superficial proporciona un soporte para la adhesión de las células y su estructura altamente porosa funciona como recipiente que facilita el transporte de nutrientes y oxígeno para el crecimiento celular.
- Transporte de medicamentos con liberación controlada y sostenida, debido a su mayor capacidad de carga por la gran superficie específica.
- Administración pulmonar de medicamentos para tratamientos en inflamación, infección, fibrosis quística y cáncer de pulmón.
- Administración de fármacos gástricos, pues la baja densidad de las microesferas porosas provoca que éstas permanezcan flotando en el contenido gástrico mientras libera el medicamento, lo que proporciona un nivel sostenido de concentración del fármaco por tiempos más amplios.
- Cromatografía de alta velocidad, en la cual las microesferas porosas se usan para separar proteínas o fitoquímicos de mezclas complejas por medio de adsorción y desorción.

1.3.3 Procesamientos para la obtención de microesferas porosas

La gran cantidad de aplicaciones de las microesferas porosas de vidrio en la industria despertó el interés por el desarrollo y la búsqueda de nuevos métodos de procesamiento que optimicen los costos y los procesos de obtención. Generalmente se viene trabajando con ciertos métodos convencionales como son: sinterización de polvos, lixiviación (separación de fases), sol gel, *spray-drying*, entre otros [4].

La lixiviación o normalmente llamado proceso Vycor[®] consiste en usar vidrios de borosilicatos que están compuestos por dos fases continuas, una rica en sílice y la otra rica en boro y óxidos alcalinos. La fase de boro se puede lixiviar fácilmente del vidrio mediante la exposición a ácidos como el HCl, HNO₃ o H₂SO₄ que permite la modificación de las partículas de vidrio para configurarlas en partículas porosas ricas en sílice, con un diámetro de poro que puede variar de 2 a 10 nm [12], [20].

El proceso sol-gel permite la síntesis de micropartículas huecas de sílice utilizando una plantilla de poliestireno. Al completarse la reacción sol-gel, el núcleo orgánico es calcinado para producir una partícula hueca, que puede ser utilizada en la industria farmacéutica, la cual ofrece posibilidades para la incorporación de agentes activos que se liberen controladamente. Sin embargo, dado que este método basa su formulación a partir de polímeros los agentes de reticulación, la temperatura y el pH durante la preparación pueden tener efectos secundarios sobre los fármacos cargados, limitando así el uso clínico en el transporte de fármacos [43], [44].

En el método de secado por aspersión o *spray drying* la morfología de las partículas depende de la composición de la solución precursora y de las condiciones de secado; durante el secado el solvente, la sílice y el surfactante se autoensamblan para formar la estructura de las partículas, obteniendo así esferas huecas [45].

Dado que los métodos mencionados son procesos que pueden ser complejos en la parametrización para obtención de la morfología deseada, la formación de porosidad es

limitada, presentan bajos rendimientos de producción, así como impactos ambientales negativos a causa de los residuos químicos que se producen, ha surgido una novedosa técnica de procesamiento, que además de ser económica, permite obtener altos rendimientos y es relativamente sencilla de parametrizar una vez los procesos termocinéticos de las partículas en vuelo se conocen. Esta técnica es la atomización por proyección térmica por llama, la cual está logrando gran acogida debido a su versatilidad. Algunos autores (Kazi M. Zakir Hossain, Thierry Poirier) han hecho investigaciones sobre la fabricación de microesferas porosas de vidrio por esta técnica obteniendo muy buenos resultados como se observa en la Figura 2 [13], [15].

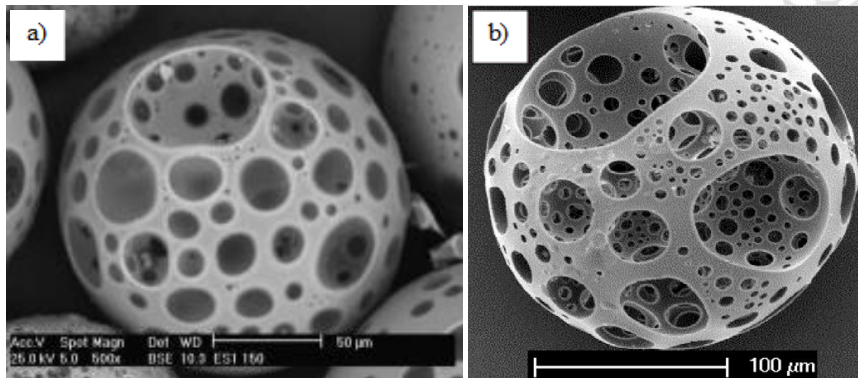


Figura 2. Microesferas porosas fabricadas por: a) Thierry Poirier [13] y b) Kazi M. Zakir Hossain [15]

1.4 PROYECCIÓN TÉRMICA

1.4.1 Generalidades de la proyección térmica

El mercado actual ha estado encaminado a producir materiales con excelentes propiedades mecánicas, livianos y económicos que a su vez presenten buena resistencia a la corrosión, a alta temperatura, al desgaste, así como bajo coeficientes de fricción, entre otras. Sin embargo, dada la dificultad de tener materiales perfectos, encontrar tecnologías para la deposición de recubrimientos que modifiquen los materiales superficialmente para así cumplir con las necesidades que exige el mercado se convirtió en una necesidad [46]. Por eso una técnica versátil que mejora el rendimiento de los componentes añadiendo funcionalidad a las superficies, tal como la proyección térmica ha alcanzado un amplio grado de aplicación dentro de la industria de la modificación de superficies. Esta técnica se originó a principios del siglo XX cuando el Dr. M. U. Schoop de Suiza construyó su primera pistola de proyección de metales, su trabajo se basó en el desarrollo de un nuevo método de fabricación para un pigmento de plomo, después de muchos experimentos logró comercializar sus primeras pistolas de proyección térmica [47].

Esta técnica es muy utilizada para aplicaciones que requieren un grado alto de protección, incluyendo funciones de restauración y reparación, protección contra la corrosión, desgaste, aislamiento térmico y eléctrico, entre muchos otros. Las ventajas más prometedoras de la proyección térmica es que tiene un bajo costo de operación y es fácil de usar, además de poder brindar gran variedad de características superficiales beneficiosas a los materiales que pueden ser utilizadas en cualquier rama de la ingeniería [48].

1.4.2 Tipos de proyección térmica

A mediados del siglo XX se desarrollaron muchas patentes acerca de la técnica de proyección térmica debido a la necesidad en avances aeroespaciales y aeronáuticos, surgiendo tecnologías de proyección con fuentes de energía para la fusión de los materiales con temperatura de trabajo tan altas que podían fabricar recubrimientos de materiales con alto punto de fusión como cerámicos y metales refractarios. De ahí en adelante, han surgido una variedad de técnicas de proyección térmica, las cuales se dividen de acuerdo con la forma en que se proporciona la energía para fundir el material y la forma o entorno en que se introduce el material de recubrimiento. Comercialmente los procesos de proyección térmica más utilizados son (ver Figura 3): Proyección por llama, la cual consiste en generar una combustión de gases para proporcionar la energía térmica necesaria para calentar las partículas y proyectarlas hacia la superficie a recubrir. La proyección térmica a partir de oxígeno combustible a alta velocidad (HVOF, del inglés *high velocity oxygen-fuel*), que es una variante de la técnica anterior y produce una combustión continua en una cámara presurizada donde las partículas son aceleradas a muy alta velocidad (superior a 600 m/s) hacia el sustrato. La proyección por plasma, en la cual la energía térmica se obtiene mediante la ionización de una mezcla de gases que pasa a través de un arco eléctrico muy energético, creando así el plasma que se encarga de fundir e impulsar el material de alimentación hacia el sustrato. Y la proyección por arco como su nombre lo indica utiliza un arco eléctrico de corriente continua que se forma entre las puntas de dos electrodos consumibles, mientras que un flujo de aire a alta velocidad atomiza el material hacia el sustrato [48]–[50]

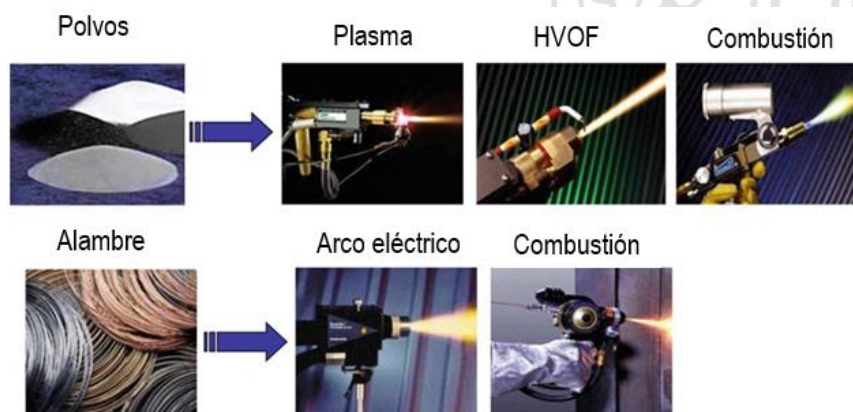


Figura 3. Diferentes técnicas de proyección térmica [50]

1.4.3 Principio de la técnica proyección térmica por llama

El principio de proyección por combustión se basa en la utilización de una llama caliente producida por la energía química de combustión entre al menos un combustible (que puede ser acetileno, propano o hidrógeno) y un comburente (oxígeno). En el caso de las llamas oxiacetilénicas, las temperaturas de combustión son de hasta un poco más de 3000 °C, pero pueden variar dependiendo de la relación combustible/comburente (la llama puede ser oxidante, pobre en combustible; o reductora, rica en combustible). La entrega de la mezcla de gases es axial y el polvo puede introducirse axial o radialmente según el tipo de antorcha. La premezcla de combustible/comburente sale por una boquilla que tiene de 16 a 18 orificios y los gases se queman produciendo una llama que funde los polvos y a su vez los acelera hacia el sustrato por

la acción de un gas portador o por gravedad, como se muestra en la Figura 4. Los alimentadores de polvo utilizan una corriente de gas portador (generalmente nitrógeno) para transportar el polvo desde el alimentador a través de una manguera hacia la antorcha [25], [47], [50].

Generalmente esta técnica consta de diferentes componentes entre los cuales están el suministro de gas (combustible/comburente), el suministro de aire, los reguladores de gas, los rotámetros para el control de flujo de gas, los reguladores y detectores de retroceso, la antorcha y el sistema de suministro de materia prima que comprende un alimentador de polvo [47]. Esta es una técnica que, dada su alta comprensión del proceso, en la actualidad es fácil de usar, presenta bajo costos de producción, además de tener gran versatilidad en múltiples aplicaciones.

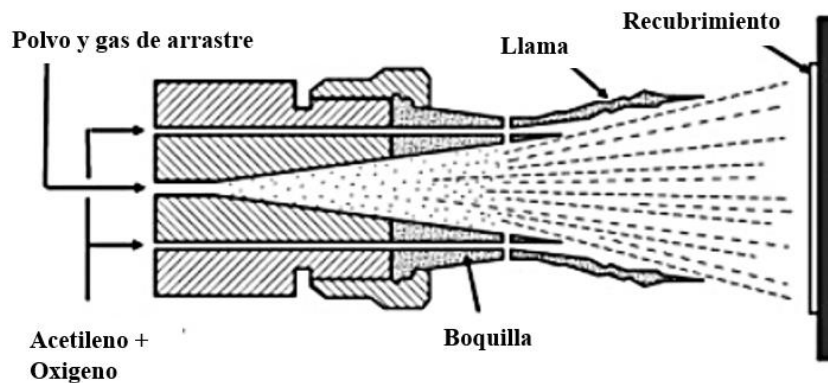


Figura 4. Esquema de proyección térmica por llama [46]

1.4.4 Atomización por llama para la obtención de partículas esféricas

Los avances en procesos de proyección térmica y en el desarrollo de nuevas materias primas, están ampliando aún más las posibilidades de utilizar la proyección térmica por llama en nuevas aplicaciones que requieran la fabricación de partículas de minerales, de metales y de cerámicos. El proceso de esferoidización por proyección térmica por llama es una técnica que permite modificar morfológicamente diferentes materiales, produciendo polvos esféricos. En el caso de vidrios irregulares al hacerlos pasar por una llama con temperatura superior a la temperatura de transición vítrea (ver Figura 5), en cuestión de milisegundos las partículas aumentan su temperatura disminuyendo su viscosidad para así adoptar la forma esférica, gracias al efecto centrífugo provocado por las fuerzas de cizalla dadas entre la partícula en vuelo y los gases circundantes. Actualmente esta técnica está siendo utilizada en la producción de microesferas de metales y cerámicos, presentando algunas ventajas como es el enfriamiento rápido que proporciona una alta eficiencia, además del ahorro en tiempo y dinero que al compararlo con algunos métodos mencionados en la sección 1.3.3 mejora el rendimiento de la modificación morfológica del material [51]–[55].

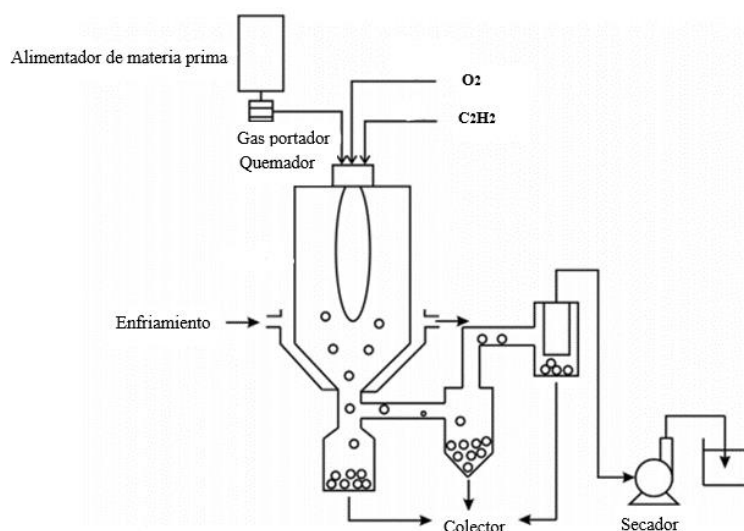


Figura 5. Diagrama esquemático para la esferoidización de polvos [55]

1.4.5 Mecanismos para la formación de porosidad por proyección térmica por llama

En trabajos presentados por diferentes autores (T. Poirier et al. [13], K. Hossain et al. [15], y E.M. Saucedo [14]), los fenómenos de la formación de porosidad de vidrios amorfos y semicristalinos han sido parcialmente estudiados. Estos fenómenos implican procesos fisicoquímicos complejos en la partícula debido al aumento de temperatura, siendo abordados de forma diferente por cada autor.

La investigación de T. Poirier para la formación de porosidad se basó en el estudio de la importancia del contenido de amorfos, así como del contenido de elementos volátiles en el material. Por su parte, el estudio de la volatilización de compuestos de fósforo en sistemas que contengan $SiO_2-P_2O_5$ es complejo pero algunos autores como R. Boigelot et al. [56] encontraron que el P_2O_5 comienza a volatilizarse a partir de los $950^\circ C$. Igualmente el estudio realizado por C. Gabbi et al. [24] analiza un recubrimiento elaborado por proyección térmica, encontrando una pérdida moderada de Na_2O y P_2O_5 . Razón por la cual, la composición química es de suma importancia en sistemas de vidrios bioactivos con altos contenidos de Na_2O y P_2O_5 que se quieren modificar morfológicamente, pues la concentración de volátiles es uno de los requisitos indispensables para la producción de porosidad, según lo reportado en la literatura [13].

En la modificación morfológica mediante atomización por proyección térmica por llama, T. Poirier et al. [13] reportaron que cuando se hacen pasar partículas a través de la llama, el aumento de temperatura provoca evaporación de algunos elementos volátiles presentes en la materia prima que al difundir provocan el crecimiento de pequeñas burbujas de gas. Dicho crecimiento sólo tiene lugar en materiales con alto contenido de amorfos, para los cuales la viscosidad tiene un cambio paulatino en el tiempo. Por el contrario, en materiales cristalinos los abruptos cambios en viscosidad con la temperatura desde la elevada viscosidad en estado sólido (que limita el crecimiento de las burbujas), hasta baja viscosidad en estado fundido (que no restringe la expulsión acelerada de gases) hace imposible la retención de porosidad, aunque el material contenga volátiles. Así mismo, aseveran que el tamaño y el tiempo para el enfriamiento de las partículas son factores importantes a tener en cuenta, pues definen la distribución de la porosidad formada en las partículas en vuelo. Los resultados encontrados por

T. Poirier manifiestan que las partículas finas (menores de $53\mu\text{m}$) con una trayectoria más larga en llama, presentan menor cantidad de poros, pues la alta ganancia de calor provoca una liberación constante de burbujas que las tiende a densificar con el tiempo. Por su parte, si las partículas son muy grandes ($\sim 106 - 150 \mu\text{m}$) se requiere más energía térmica para lograr la viscosidad adecuada para que se produzca un crecimiento homogéneo de burbujas de gas al interior de la partícula, en consecuencia, la falta de fusión ocasiona que la producción de gases disminuya y la formación de porosidad se produzca sólo en la subsuperficie o no se forme. La Figura 6 muestra los fenómenos descritos anteriormente [13].

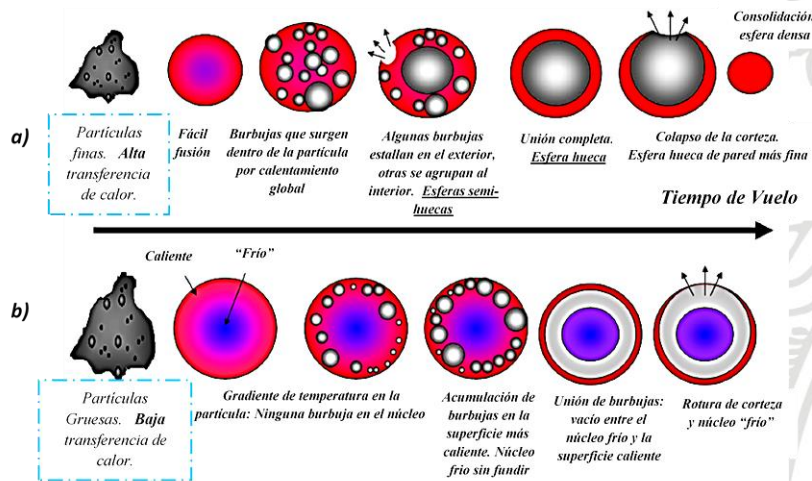


Figura 6. Influencia del tamaño y el tiempo de las partículas en vuelo en la distribución de la porosidad de partículas amorfas obtenidas de escorias [13]

Otro estudio interesante sobre la modificación morfológica para la producción de porosidad en micropartículas de vidrio es el reportado por K. Hossain et al. [11]. Al igual que T. Poirier, K. Hossain también encuentra buenos resultados respecto a la formación de porosidad, sin embargo, en su caso el proceso incluye el uso de un agente porogénico externo que según ellos interactúa tanto química como físicamente con el vidrio atomizado. También hacen énfasis en la importancia de la viscosidad, pero en este caso para que los gases formados durante la evaporación del agente porogénico queden atrapados dentro de la partícula fundida mientras la esferoidización de la partícula tiene lugar, como muestra la Figura 7. En este estudio, un buen tamaño e interconectividad de los poros tiene lugar cuando el agente porogénico tiene un adecuado tamaño y una cinética de descomposición lenta a alta temperatura. Así mismo fue reportado que la distribución y tamaño de la porosidad formada tiene una dependencia directa de la relación vidrio : agente porogénico, así como del tamaño de partícula del vidrio atomizado, pues a mayor tamaño de los trabajados por Hossain mayor porcentaje de porosidad [15].



Figura 7. Mecanismo de formación de porosidad usando CaCO_3 como agente porogénico [15]

Los mecanismos planteados anteriormente por los diferentes autores varían de acuerdo con sus necesidades y resultados. La literatura encontrada hasta el momento no tiene una explicación clara de los fenómenos ni tampoco indica un proceso óptimo con condiciones establecidas que permitan comprender la formación de porosidad. Por eso comprender la fenomenología del proceso de formación de microesferas porosas de materiales amorfos mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica se hace esencial para poder jugar con los parámetros de atomización que conlleven a futuro a modificar la cantidad, el tamaño y la distribución de la porosidad formada en las partículas atomizadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Determinar el efecto de la adición de compuestos como el carbonato de calcio (CaCO_3) y/o NaCl a un vidrio de composición 42S2,5, previo a su atomización en llama oxiacetilénica, sobre la porosidad superficial producida en las partículas.

2.2 Objetivos específicos

- Establecer el efecto de la cantidad del compuesto adicionado (CaCO_3 y/o NaCl), sobre la porosidad producida en la superficie del vidrio de composición 42S2,5, atomizado mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica.
- Determinar el efecto del tamaño de partícula del vidrio estudiado sobre los poros producidos en su superficie cuando se le adicionan compuestos como CaCO_3 y/o NaCl, antes de su atomización.
- Evaluar el efecto del tipo de llama (neutra y oxidante) y de la distancia de atomización, sobre la porosidad producida en la superficie del vidrio estudiado.

3 METODOLOGÍA

3.1 Caracterización de la materia prima

Los óxidos de alta pureza utilizados para sintetizar el vidrio bioactivo 42S2,5 donde 42S es el porcentaje en peso de SiO₂ y 2,5 la relación molar Ca/P se reportan en la Tabla 3, y son suministrados por la marca comercial *Alfa Aesar*. Se trabajó con dos agentes apantallantes, el CaCO₃ y el NaCl con las propiedades que se presentan en la Tabla 4. Tanto los materiales como la infraestructura de laboratorios y equipos fueron aportados por el Grupo de Materiales y Recubrimientos Cerámicos GIMACYR.

El arreglo atómico (fases cristalinas o fase amorfa) del vidrio de partida se identificó por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro EMPYREAN PANalytical, operado con radiación Co-K α generada a 40kV y 40mA. El barrido se realizó en un rango de 2 θ entre 10° y 70° con un paso de 0,02°. Adicionalmente, el análisis cuantitativo de fases se obtuvo por el método de Ritveld usando el software Xper High Score Plus.

La morfología superficial y sección transversal del vidrio molido y los agentes apantallantes se examinaron cualitativamente mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) empleando el equipo JEOL JSM IT-6490LV operado a 20kV.

La distribución del tamaño de partícula del CaCO₃ fue analizada por difracción láser, usando un equipo MASTER SIZER 2000 con un accesorio HYDRO 2000S con agua como medio dispersante.

Tabla 3. Composición aproximada del vidrio 42S2,5

Vidrio	% en peso				
	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅
Vidrio bioactivo 42S2,5	42,46	26,96	1,47	19,40	9,71

Tabla 4. Propiedades físicas de los agentes apantallantes [57], [58]

Propiedades	CaCO ₃	NaCl
Densidad (g.cm ⁻³)	2,7	2,1
Punto de fusión (°C)	825-1330	801
Punto de ebullición (°C)	(Se descompone)	1465

3.2 Síntesis del vidrio 42S2,5

El vidrio 42S2,5 se preparó a partir del porcentaje en peso de los óxidos mostrados en la Tabla 3, basados en el protocolo reportado por M. Monsalve [21]. Los polvos se mezclaron con etanol absoluto de la marca EMSURE®. La mezcla fue adicionada en un recipiente plástico que se selló herméticamente para luego realizar una homogenización durante una hora a 60 rpm usando un molino de rodillos. Posteriormente, la mezcla fue secada en una estufa a 110°C durante 14 horas. La mezcla del 42S2,5 una vez seca presentó grumos, los cuales fueron macerados en un mortero de porcelana para obtener polvos finos que facilitarían la integración de la mezcla de óxidos durante la fusión. Una vez preparada la mezcla, el polvo fino se adicionó

en un crisol de platino (inerte a alta temperatura), cuya capacidad es de 100 mL. La fusión fue realizada usando una rampa de calentamiento que subía hasta 1450°C en 6 horas y sostenía la temperatura por 3 horas. Una vez completado el tiempo de sostenimiento, con ayuda de unas pinzas con punta de platino se realizó un temple en agua, con el fin de garantizar la estructura amorfa del vidrio. El protocolo de síntesis del vidrio bioactivo se muestra la Figura 8.



Figura 8. Procedimiento para la síntesis del vidrio 42S2,5

El vidrio bioactivo después del temple normalmente queda adherido al crisol por lo cual se utilizó una herramienta de punta no muy delgada para mediante golpes suaves sobre la superficie del vidrio desprender el vidrio que se fracturaba fácilmente, dado su carácter amorfo.

3.3 Adecuación de la materia prima

Para obtener la mejor eficiencia en las fracciones de tamaño del vidrio bioactivo 42S2,5 a utilizar, primero el material con tamaño inicial (fragmentos de diferente tamaño como se ven en la Figura 9) se fracturó mediante macerado en un mortero de porcelana proporcionando golpes suaves con el pistilo, se tamizó y se repitió el mismo procedimiento hasta tener fragmentos con tamaño homogéneo, difíciles de fracturar. Luego, en una segunda etapa de conminución, se empleó un molino centrífugo marca Retsch S1000 con recipiente de zircona y cuatro cuerpos molidores de dos centímetros de diámetro cada uno. La velocidad y el tiempo de rotación del recipiente fue variada para encontrar la mejor eficiencia del proceso, posteriormente el vidrio se clasificó mediante una serie de tamices Tyler hasta obtener distribuciones de tamaño de partícula entre 75 μm a 106 μm y 106 μm a 125 μm .

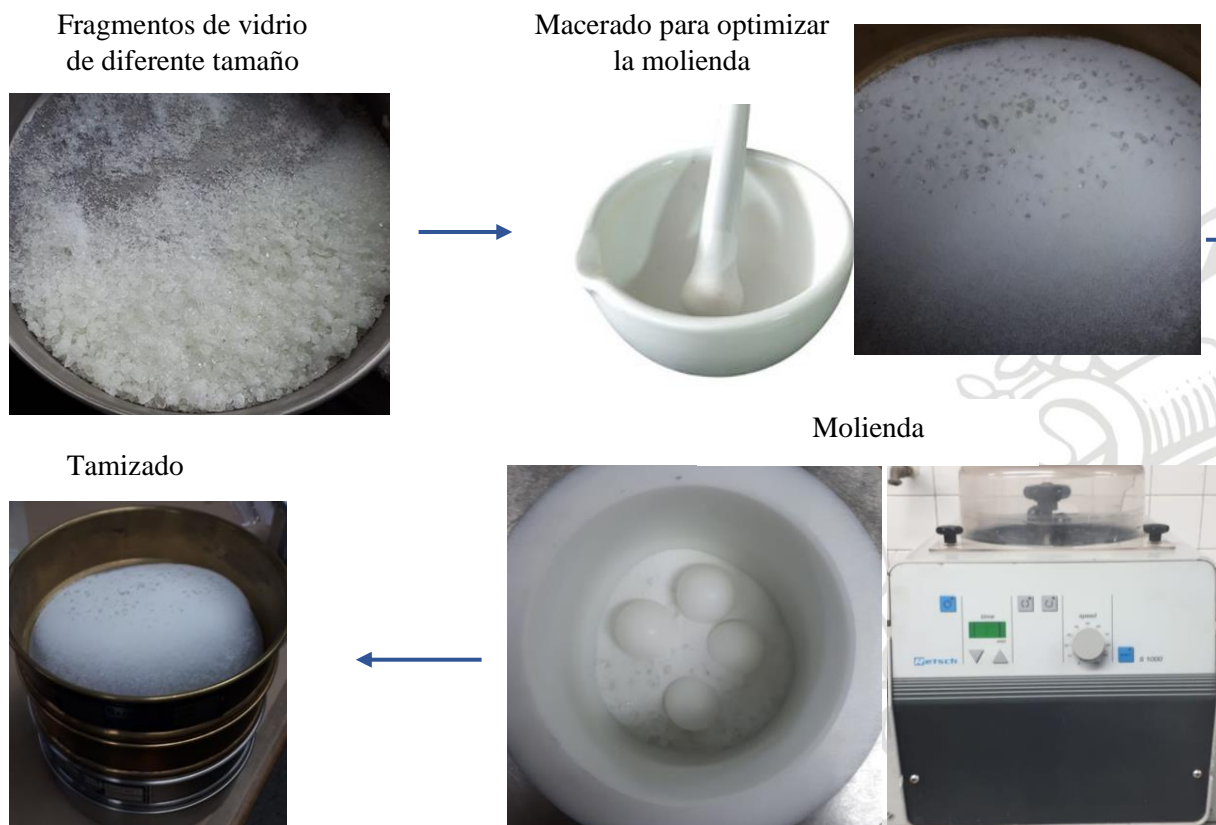


Figura 9. Proceso de conminución del vidrio 42S2,5

3.4 Elaboración de microesferas porosas

Las microesferas porosas se obtuvieron mediante la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica utilizando una antorcha *Eutectic Castolin Terodyn 2000™*, la cual está sujeta a un brazo robótico *Yaskawa Motoman* que permite tener un mejor control en la distancia de atomización de las partículas; montaje mostrado en la Figura 10. Los parámetros de proyección utilizados fueron seleccionados principalmente de la literatura y a partir de experimentos previos llevados a cabo en los grupos GIPIMME y GIMACYR. Así mismo, las condiciones para la mezcla de vidrio bioactivo con el agente mejorador de la porosidad (CaCO_3 y NaCl), se trabajaron experimentalmente variando el flujo de oxígeno como se observa en la Tabla 5 y 6 respectivamente. Cabe resaltar que el estudio con el NaCl no fue extenso, pues con éste se pretendía explicar la real influencia del carbonato de calcio en la formación de porosidad. Las partículas de vidrio proyectadas con CaCO_3 se lavaron con ácido acético al 17 M y las partículas atomizadas con NaCl se lavaron en agua, esto con el fin de limpiar mediante disolución de los restos del agente adherido al vidrio 42S2,5 después de la atomización.

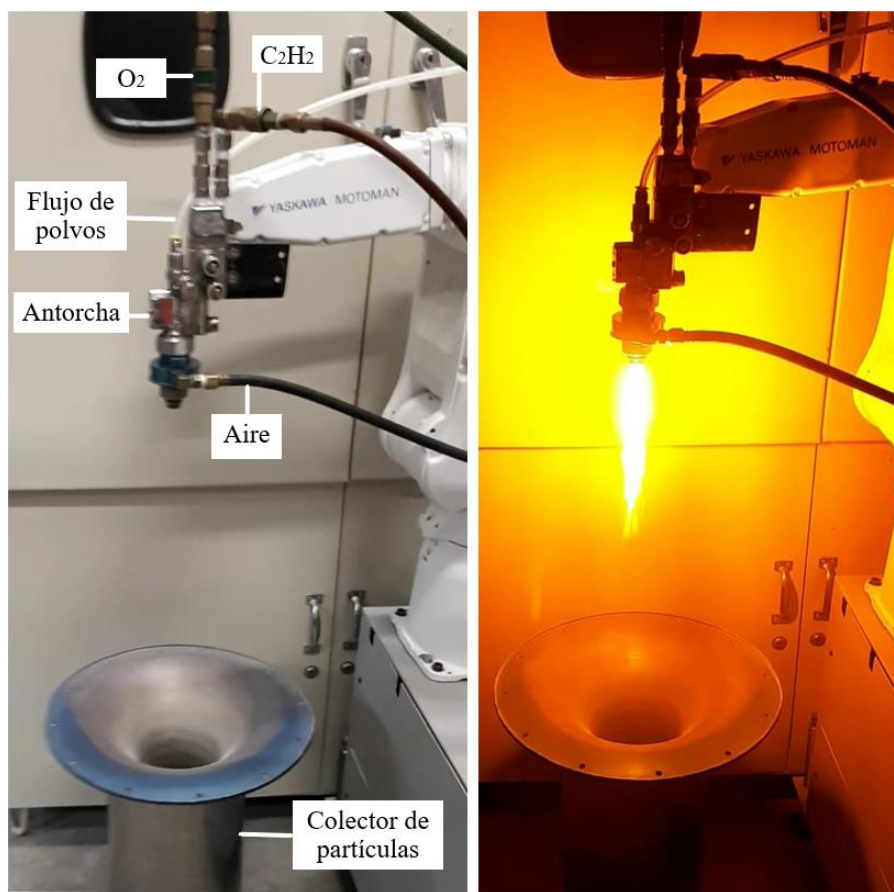


Figura 10. Atomización de partículas por proyección térmica por llama

Tabla 5. Variables empleadas en el estudio de formación de microesferas porosas

Tamaño de partícula del vidrio 42S2,5 [μm]	Tipo de compuesto adicionado	Relación másica vidrio: compuesto adicionado	Tipo de llama
106-125	---	1:0	Neutra
			Oxidante
106-125	CaCO ₃	1:1	Neutra
			Oxidante
		1:2	Neutra
			Oxidante
75-106	CaCO ₃	1:1	Neutra
			Oxidante
		1:2	Neutra
75-106	NaCl	1:2	Oxidante

Tabla 6. Parámetros de proyección para la modificación morfológica del vidrio 42S2,5.

Parámetros de atomización	Material proyectado				
	Vidrio 42S2,5		Vidrio 42S2,5 +CaCO3		Vidrio 42S2,5 + NaCl
Relación volumétrica de gases C ₂ H ₂ :O ₂	1:1,7	1:3,2	1:1,7	1:3,2	1:3,2
Presión de O ₂ (psi)	50				
Flujo de O ₂ (l/min)	37	70	37	70	70
Presión de C ₂ H ₂ (psi)	12				
Flujo de C ₂ H ₂ (l/min)	22				
Presión de N ₂ (psi)	40				
Flujo de N ₂ (l/min)	17				
Presión de aire (psi)	30				
Flujo de polvos (g/min)	10 a 16				
Distancia de proyección (cm)	70				
Boquilla	RL210				
Rotojet	RPA3				

3.5 Caracterización de las microesferas

Las micropartículas de vidrio obtenidas fueron caracterizadas observando su morfología, tamaño y porosidad usando un microscopio electrónico de barrido (MEB) de marca JEOL JSM IT-6940LV operado a 20kV. Igualmente, se realizó un análisis de la sección transversal de las micropartículas, para lo cual se aglomeraron con unas pequeñas gotas de resina y luego, la masa de partículas fue embebida con resina epóxica, para finalmente proceder a revelar la sección transversal mediante pulido.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La materia prima empleada para la fabricación de microesferas porosas consta de óxidos de SiO_2 , CaO , Na_2CO_3 , MgO y P_2O_5 , los cuales fueron observados mediante MEB. Las imágenes se tomaron a diferentes aumentos debido a que cada óxido presenta diferente morfología. La mayoría de estos óxidos viene en una presentación de polvos muy finos con un tamaño menor a $10\ \mu\text{m}$, por lo cual tienden a aglomerarse fácilmente, como se puede observar en la Figura 11 a), b) y c), es la razón por la cual presentan cierta dificultad a la hora de realizarse la mezcla. Por su parte, el Na_2CO_3 empleado tiene partículas de aproximadamente $100\ \mu\text{m}$ como se puede ver en la Figura 11 d). Cabe destacar que el P_2O_5 es extremadamente higroscópico cuando está en contacto con el ambiente, por este motivo no se realizaron imágenes MEB de este óxido.

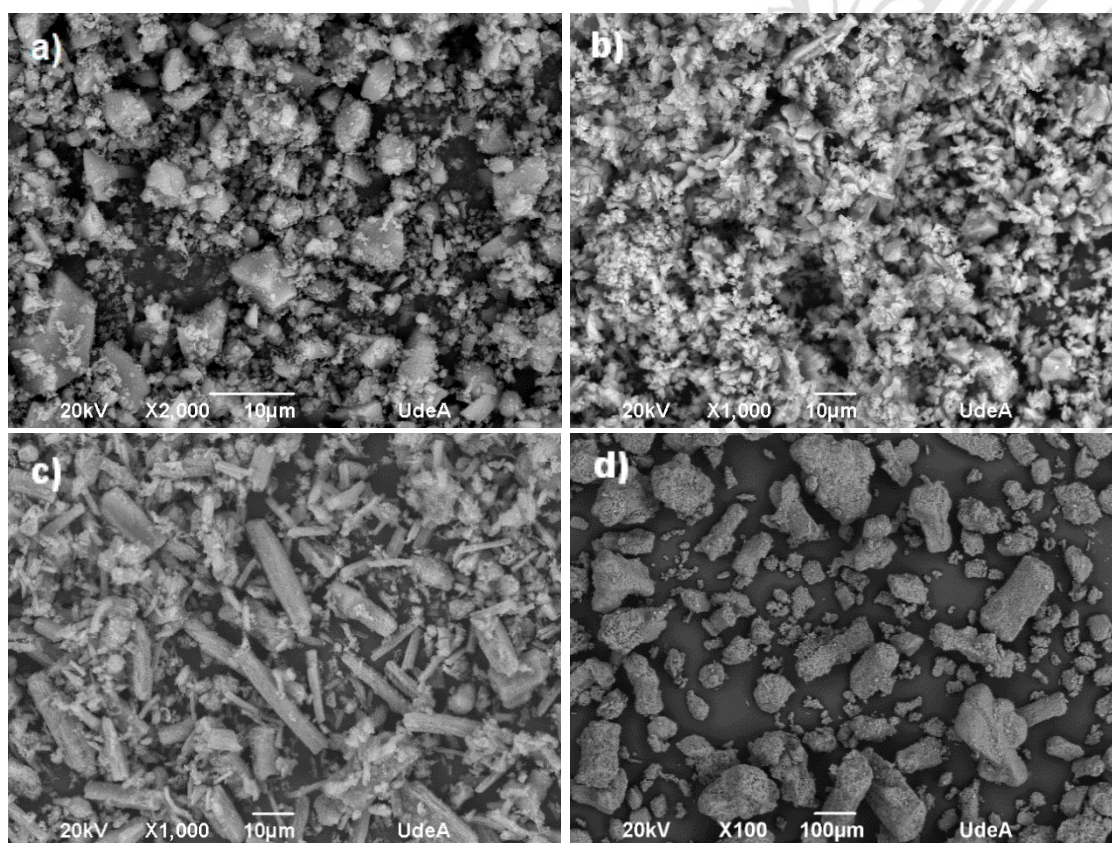


Figura 11. Óxidos empleados en la fabricación del vidrio 42S2,5. a) SiO_2 , b) CaO , c) MgO y d) Na_2CO_3

4.2 MOLIENDA Y CARACTERIZACIÓN DEL VIDRIO 42S2,5

En el proceso de conminución se obtuvieron dos rangos de tamaño de partícula, uno que va de $75\ \mu\text{m}$ a $106\ \mu\text{m}$ y el otro de $106\ \mu\text{m}$ a $125\ \mu\text{m}$ como se observa en las Figuras 12 y 13. La mejor eficiencia del proceso (ver Tabla 7) se obtuvo realizando las tres primeras etapas de molienda con un tiempo de tres minutos a una velocidad del 70% de la velocidad total del equipo las etapas finales a dos minutos a una velocidad del 60% de la velocidad total del molino, hasta que todo el material fuera pasante malla 120 ($125\ \mu\text{m}$). Las partículas obtenidas mediante

molienda son de forma irregular con bordes puntiagudos, evidenciando la fractura frágil del vidrio. En nuestro caso esta geometría pudo haber afectado la atomización debido a que el flujo de polvo varió durante el proceso, como se reporta en la Tabla 6. Generalmente, las partículas ideales para tener un flujo continuo durante la proyección térmica son de geometría esférica, de tal forma que no se presenten atascamientos o un aumento de flujo conduciendo a una fusión no homogénea de las partículas. Un detalle importante a destacar en las imágenes de sección transversal en las Figuras 12 y 13 b) y c), es que las partículas de vidrio son completamente densas.

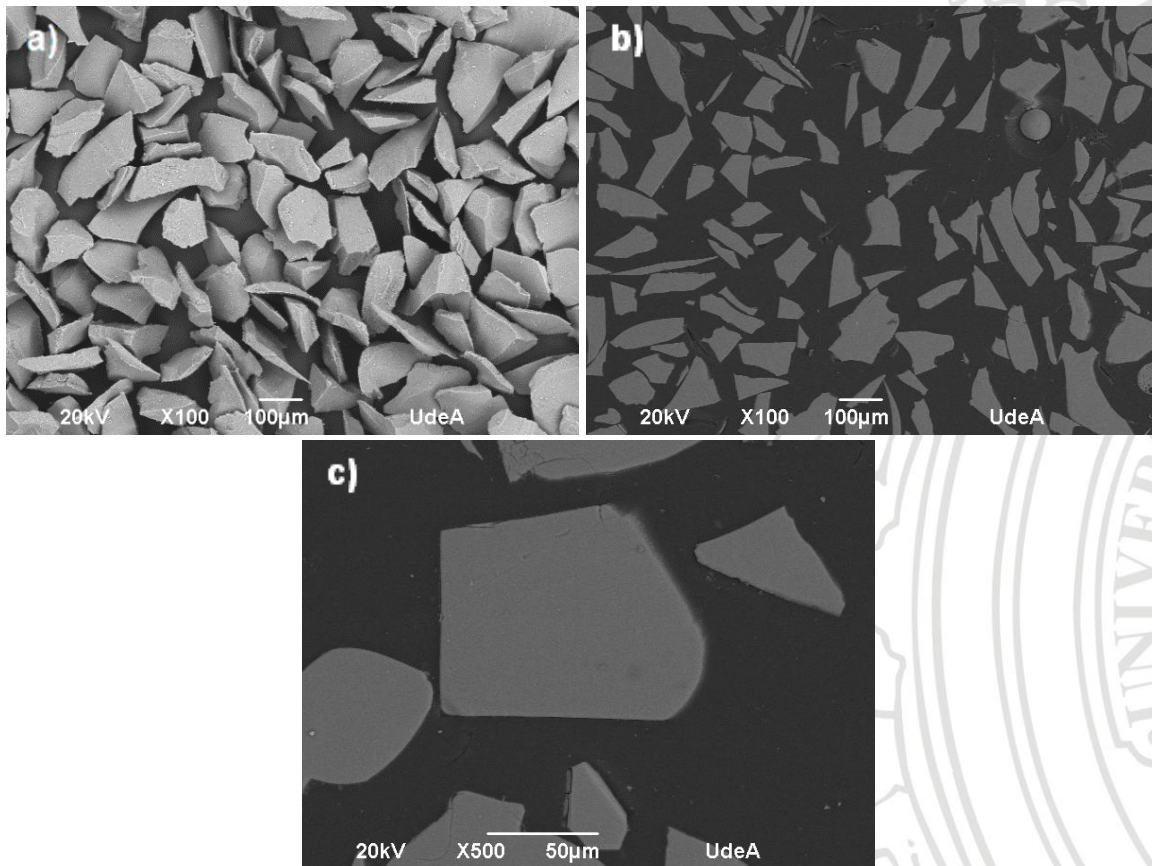


Figura 12. Partículas de vidrio después del proceso de conminución con un tamaño de aproximadamente $75\mu\text{m}$ a $106\mu\text{m}$: a) morfología superficial a 100X, b) sección transversal a 100X y c) sección transversal a 500X

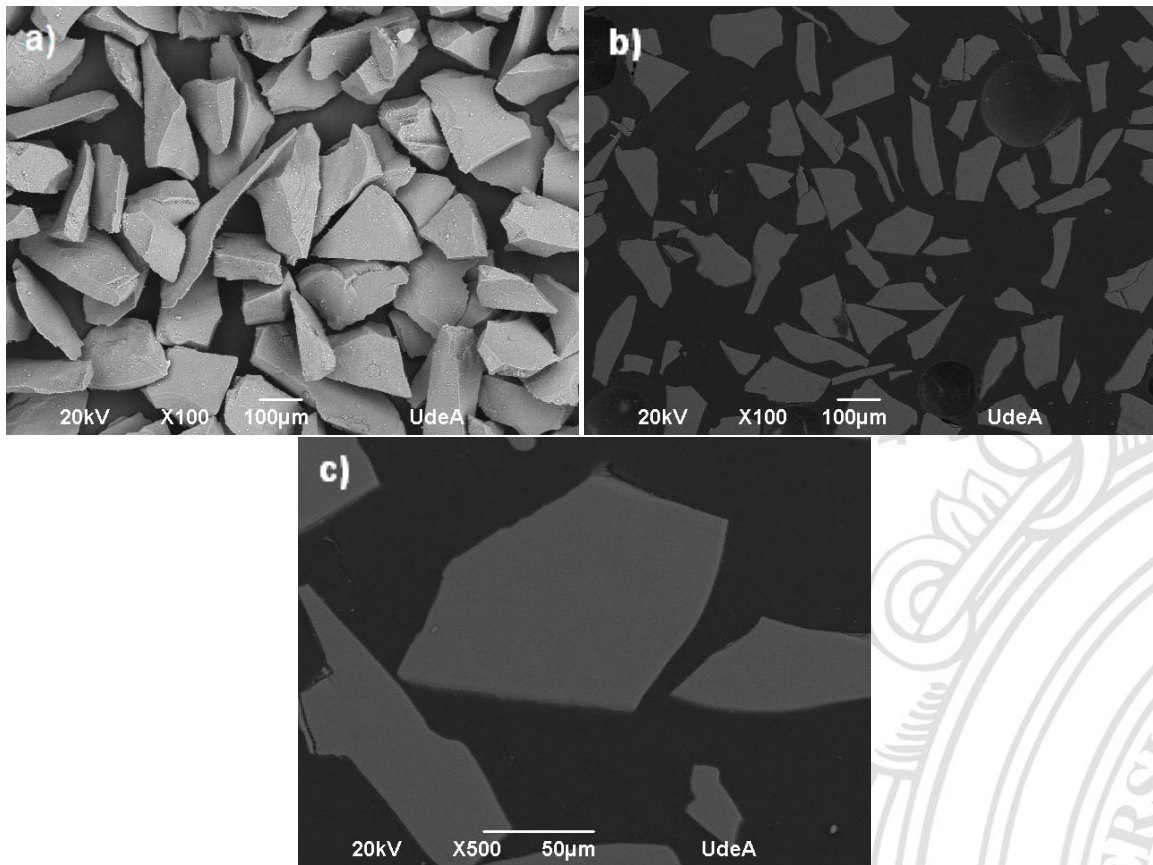


Figura 13. Partículas de vidrio después del proceso de conminución con un tamaño de aproximadamente de 106 μm . a) morfología superficial a 100X, b) sección transversal a 100X y c) sección transversal a 500X

Tabla 7. Rendimiento de la molienda en la obtención de los tamaños del vidrio 42S2,5

Malla Tamiz Tyler (-) Pasante, (+) Retenido	Abertura (μm)	Eficiencia Aprox. (%)
-120+140	125 - 106	30
-140+200	106 - 75	26
-200+ fondo	75	44

El análisis por difracción de rayos X (DRX) realizado a estas partículas arrojó una estructura sin fases cristalinas, es decir un vidrio 42S2,5 que es casi-completamente amorfo como se ve en la Figura 14. Este resultado es acorde a lo reportado para vidrios bioactivos, así como con lo buscado para poder realizar una modificación morfológica por proyección térmica por llama, según lo reportado por Thierry Poirier et al. [13].

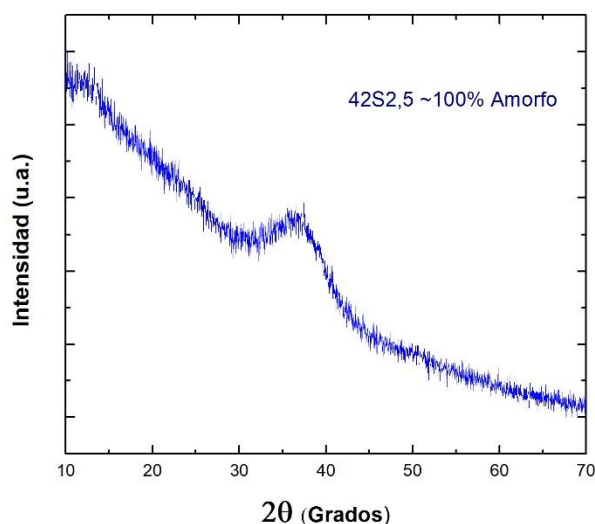


Figura 14. Espectro de DRX del vidrio 42S2,5

4.3 ATOMIZACIÓN POR LLAMA OXIACETILÉNICA

4.3.1 Influencia del tamaño y la relación de gases en la formación de porosidad en las partículas de vidrio 42S2,5

La atomización del vidrio bioactivo 42S2,5 se realizó bajo las condiciones presentadas en la Tabla 5 y 6, donde el flujo de acetileno se mantuvo constante variando solamente la cantidad de oxígeno para así tener dos relaciones de gases, una neutra (1:1,7) y una oxidante (1:3,2). En esta primera etapa, se empleó un solo rango de tamaño de partícula entre 106 a 125 μm , debido a que en trabajos preliminares del grupo GIPIMME ya se habían variado diferentes parámetros, los cuales no presentaban buenos resultados para partículas más pequeñas. Las partículas atomizadas bajo una relación de gases 1:1,7 se analizaron mediante MEB, encontrando una porosidad superficial muy reducida localizada en algunas regiones de las partículas. Además, la sección transversal ratifica que los poros más pequeños están agrupados en la superficie, con poros un poco más grandes que quedan atrapados en la mayor parte de la partícula densa como se puede apreciar en la Figura 15. Así mismo, se obtuvieron resultados similares para las partículas atomizadas con una relación de gases 1:3,2, aunque en la sección transversal (ver Figura 16 c) se puede notar que las partículas tienden a ser un poco más densas en el centro, esto podría deberse a que al tener una llama más energética provoca una mayor disminución en la viscosidad de las partículas provocando un mayor escape del Na_2O y P_2O_5 desde el centro hacia la superficie. Se ha reportado la volatilización de estos compuestos en sistemas de SiO_2 - P_2O_5 e hidroxiapatita que han sido sometidos a alta temperatura, investigados por R. Boigelot et al. [56], C. Gabbi. et al. [24] y Lech Pawlowski [25].

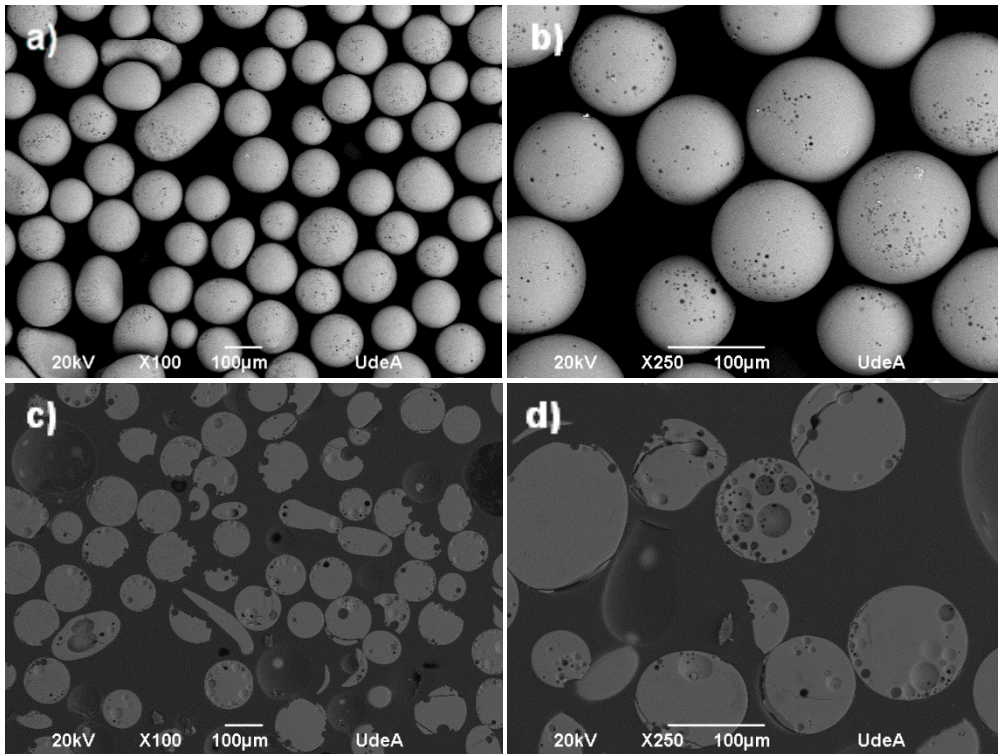


Figura 15. Partículas de vidrio 42S2,5 de 106 a 125 µm atomizadas con una relación de gases 1:1,7. Imágenes a), b) superficiales y c), d) sección transversal.

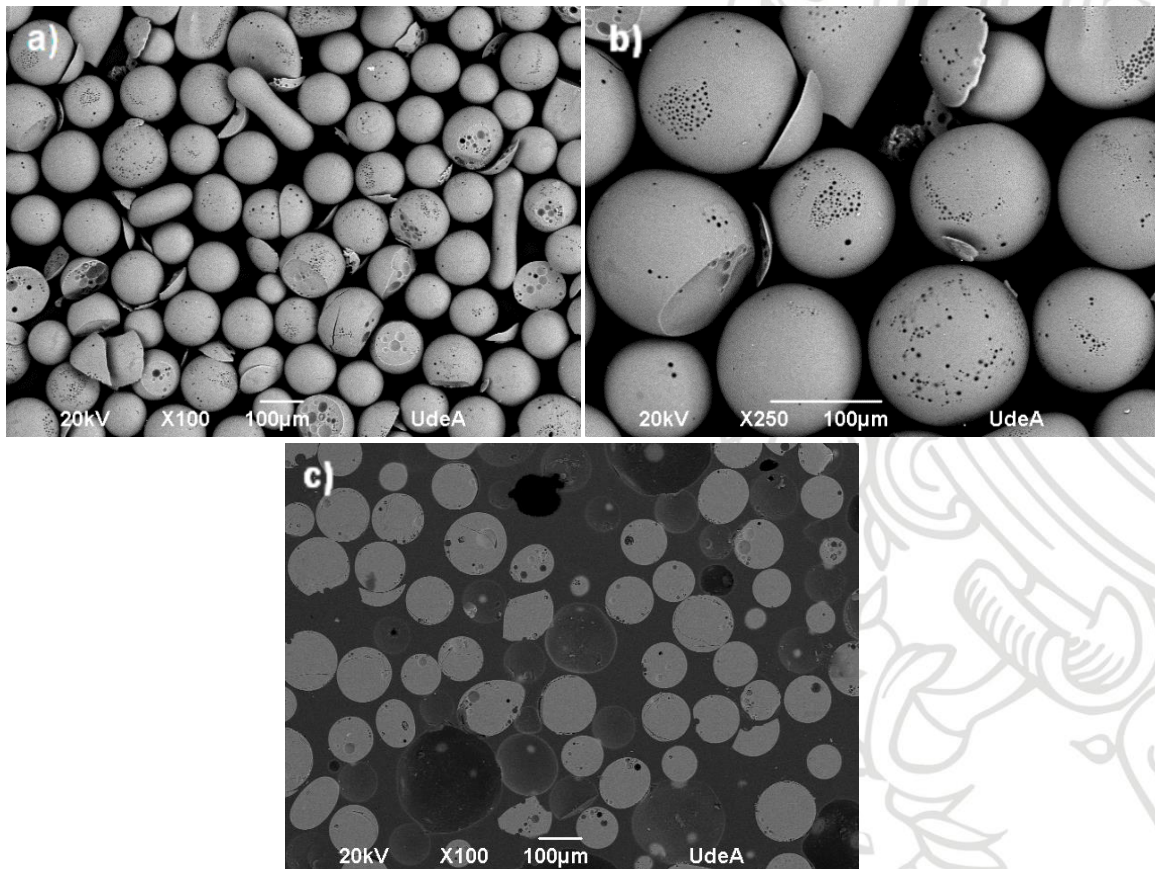


Figura 16. Partículas de vidrio 42S2,5 de 106 a 125 µm atomizadas con una relación de gases 1:3,2. Imágenes a), b) superficiales y c) sección transversal.

La atomización del vidrio 42S2,5 con estos parámetros proporciona una reducida porosidad, la cual no es interconectada lo que dificulta su posterior aplicabilidad en, por ejemplo, la infiltración de electrolitos en baterías plomo-ácido [5], infiltración y liberación de fármacos [8], [44], cultivos celulares para aplicaciones ortobiológicas [15], aditivos para pozos petroleros y aplicaciones de alta temperatura [13], [42], entre muchas otras. Sin embargo, en las secciones transversales (ver Figuras 15 y 16), la porosidad es similar a la mostrada por K. Hossain et al. [15] para vidrios bioactivos de fosfato de calcio. Al realizar una comparación con los resultados reportados por Hossain, se logra observar que la porosidad superficial obtenida es reducida, aun cuando se empleó la misma técnica de proyección térmica y parámetros de atomización semejantes. En consecuencia, parece que el CaCO_3 como reportó Hossain, puede llegar a presentar una influencia marcada en la formación porosidad.

4.3.2 Influencia del contenido de carbonato de calcio en la retención de porosidad superficial de las partículas de vidrio bioactivo 42S2,5 de 106-125 μm

El carbonato de calcio utilizado como agente apantallante y revelador de la porosidad, presenta partículas de forma irregular como se muestra en la Figura 17, con una distribución de tamaño de partícula con un d_{10} de 1,26 μm , un d_{50} de 6,60 μm y un d_{90} de 21,29 μm , al realizar la medida por medio de difracción láser. La distribución de tamaño es significativamente menor en comparación al tamaño de las partículas de vidrio usadas en la atomización, razón por la cual, al tener un área superficial más grande se adhieren fácilmente sobre la superficie del vidrio, interactuando con ellas durante la atomización. Las imágenes MEB de las mezclas de partículas de vidrio 42S2,5 con carbonato de calcio sin atomizar, con diferentes proporciones se muestran en la Figura 18. Las imágenes evidencian adhesión de partículas de carbonato sobre la superficie del vidrio que aumenta levemente con la proporción de carbonato de calcio adicionado. Sin embargo, el aumento proporcional de CaCO_3 es más evidente como carbonato libre no adherido a la superficie del vidrio.

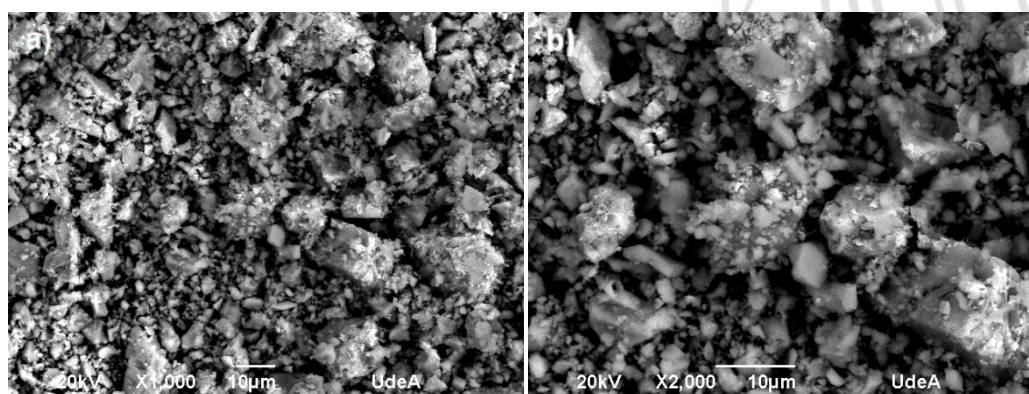


Figura 17. Partículas de carbonato de calcio: a) 1000X y b) 2000X

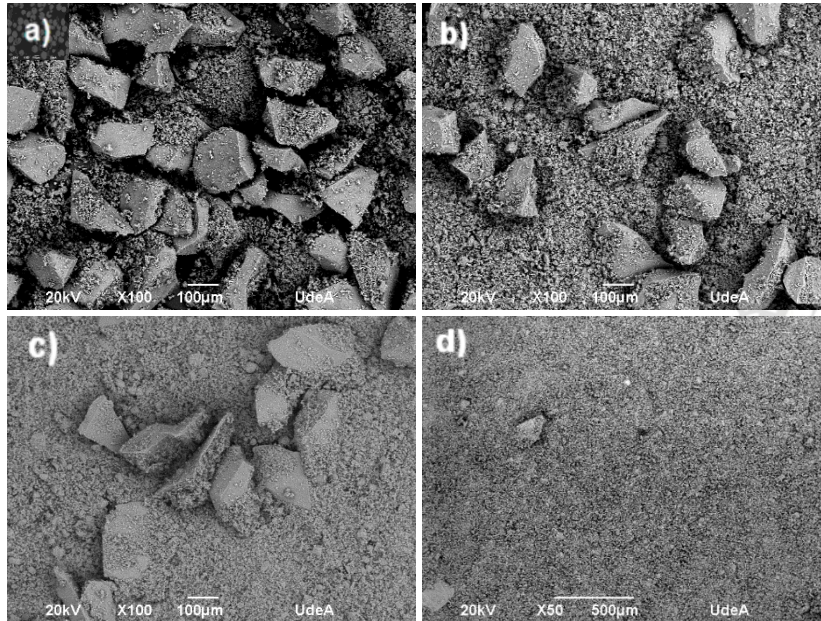


Figura 18. Vidrio 42S2,5 con un tamaño de 106 a 125 μm mezclado con una relación en peso vidrio 42S2,5: CaCO_3 de: a) 1:0,5 ; b) 1:1 ; c) 1:2 y d) 1:3

Las partículas atomizadas con diferentes cantidades de CaCO_3 se analizaron mediante MEB, de lo que se observó que el CaCO_3 que no logra descomponerse durante la atomización queda adherido a la superficie de las partículas de vidrio, como se evidencia en las Figuras 19 y 20. Así mismo, se observa que las partículas de vidrio son de forma esférica y no presentan, generalizadamente, poros pronunciados a excepción de algunas partículas que estallaron tanto usando una relación de gases 1:1,7 como de 1:3,2 para una relación en peso 1:1 de vidrio 42S2,5:carbonato de calcio. Sin embargo, el aumento en la proporción de CaCO_3 de esta relación (Figura 20) resulta en un leve aumento de la porosidad en superficie de las partículas y en una mayor presencia de carbonato de calcio sobre la superficie de las partículas de vidrio. Con el fin de limpiar la superficie del vidrio, se empleó ácido acético como fue reportado por K. Hossain et al. [15].

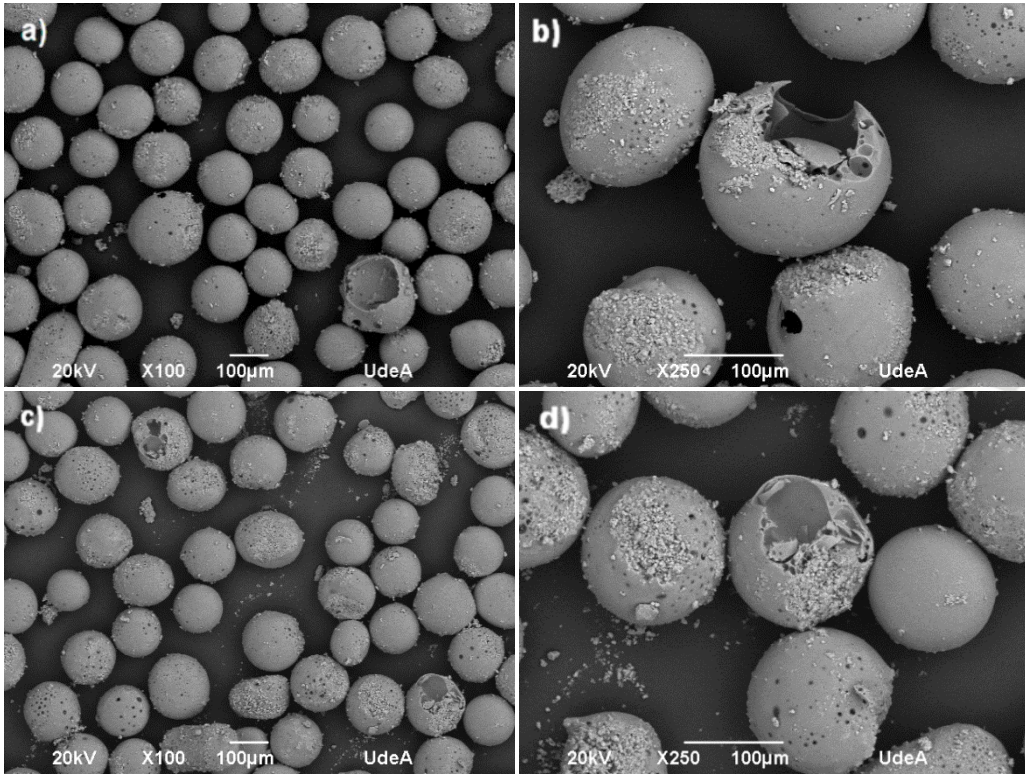


Figura 19. Partículas de vidrio de tamaño 106-125 μm atomizadas **sin posterior limpieza**. Atomización a partir de la **relación en peso 1:1** vidrio 42S2,5:CaCO₃ usando la relación de gases de combustión: a) - b) 1:1,7 y c) - d) 1:3,2

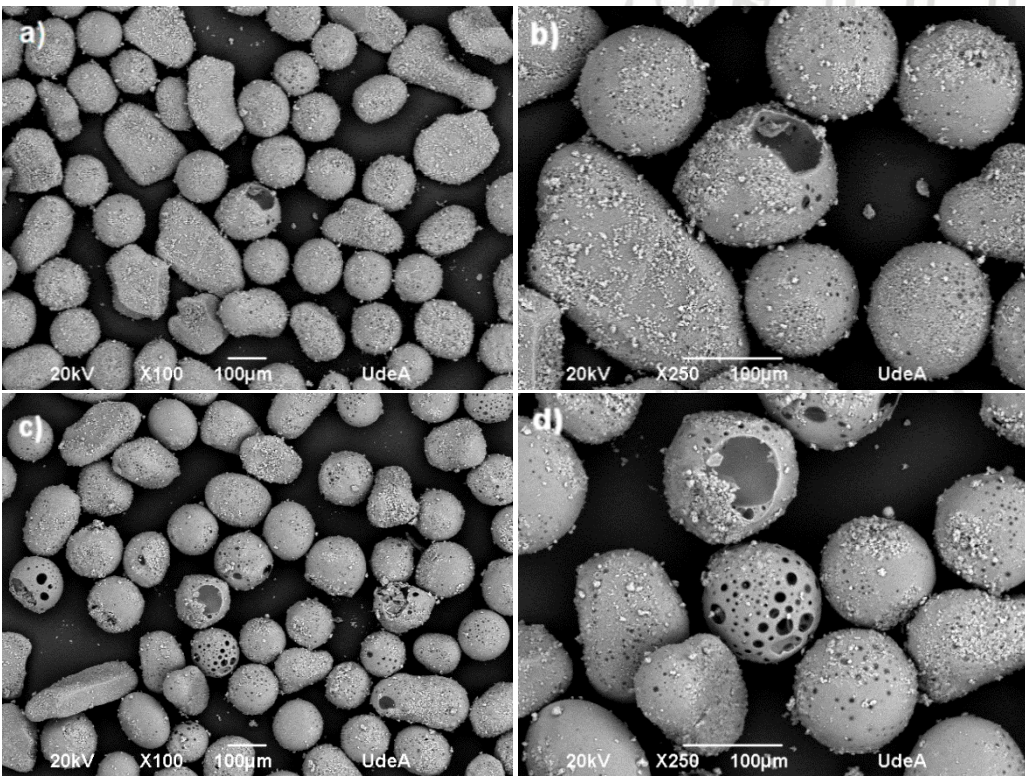
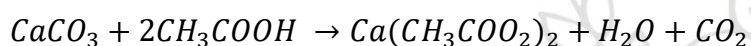


Figura 20. Partículas de vidrio de tamaño 106-125 μm atomizadas **sin posterior limpieza**. Atomización a partir de la **relación en peso 1:1,5** vidrio 42S2,5:CaCO₃ usando la relación de gases de combustión: a) - b) 1:1,7 y c) - d) 1:3,2

La limpieza con ácido acético de las partículas de CaCO_3 adheridas a la superficie de las partículas de vidrio se logró dada la reacción de disolución que ocurre entre el carbonato de calcio y el ácido acético, como se muestra en la Ecuación 1. Las imágenes de las Figuras 21 a 27 evidencian que al lavar las partículas de vidrio con ácido acético, se revela una porosidad superficial que no se había observado en las Figuras 19 y 20, las cuales presentaban en su superficie gran cantidad de carbonato de calcio que no alcanza a evaporarse durante la atomización. Parece que antes del lavado, el carbonato de calcio estuviese obstruyendo la porosidad superficial, sin embargo, al analizar más detenidamente las imágenes se observa la formación de cráteres superficiales que interconectan con una porosidad interna propia del material, así como se evidencia un descascaramiento en algunas zonas, como si una capa fina hubiese sido desprendida por la limpieza con el ácido acético, revelando los poros subsuperficiales de la partícula.



Ecuación 1. Hidrólisis del anión carbonato al reaccionar con ácido acético

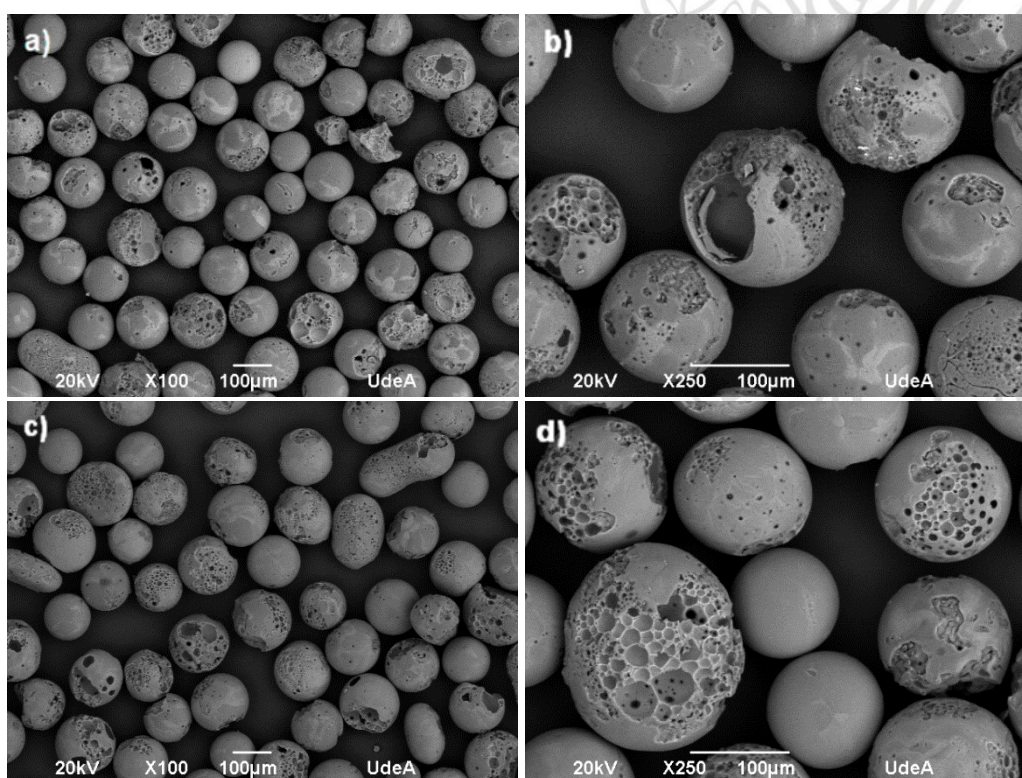


Figura 21. Partículas de vidrio de tamaño 106-125 μm atomizadas y lavadas en ácido acético. Atomización a partir de la **relación en peso 1:1** vidrio 42S2,5: CaCO_3 usando la relación de gases de combustión: a) - b) 1:1,7 y c) - d) 1:3,2

Es importante destacar, que la mayor retención de porosidad superficial se produce a medida que la relación en peso de vidrio: CaCO_3 pasa de 1:1 a 1:2, como se puede observar al comparar la Figura 21 con relación de gases 1:1,7 y 1:3,2 con las Figuras 22 y 23, respectivamente. Las imágenes de las secciones transversales de las partículas mostradas en la Figura 22, obtenidas al emplear una relación de gases acetileno:oxígeno 1:1,7 y una relación vidrio:carbonato 1:2, muestran núcleos generalmente densos y una porosidad situada en la periferia de las partículas, a excepción de algunas partículas de menor tamaño en las que la distribución de la porosidad

es más homogénea en toda su sección transversal. Por su parte, la sección transversal de las partículas atomizadas al emplear una relación de gases 1:3,2 (llama más energética) la porosidad interna tiende a tener una mejor distribución global, además parecieran tener una mejor interconexión los cráteres remanentes de la limpieza del carbonato adherido a la superficie del vidrio y la porosidad interna de la partícula. Así mismo, al realizar una comparación de las secciones transversales de las partículas proyectadas sin adición y con adición de carbonato de calcio, Figuras 15 y 22, se observa que la porosidad interna es similar, lo que indica que la porosidad interna es el resultado de gases atrapados que se forman por la evaporación de compuestos propios del vidrio tales como Na_2O y el P_2O_5 [24], [25] y no por la acción del agente porogénico como asevera K. Hossain et al. [15]. Además, a partir de la comparación de las secciones transversales de las partículas proyectadas con adición de carbonato de calcio sin lavar, así como de las limpiadas con ácido acético, Figuras 22 y 23, se pudo establecer que la porosidad superficial es más evidente en las partículas lavadas, lo que indica que durante la proyección en la llama oxiacetilénica, las partículas de carbonato de calcio se incrustan en la superficie de las de vidrio, quedando retenidas en ellas y que con un posterior lavado con ácido acético se disuelven dejando poros en la superficie de las partículas de vidrio.

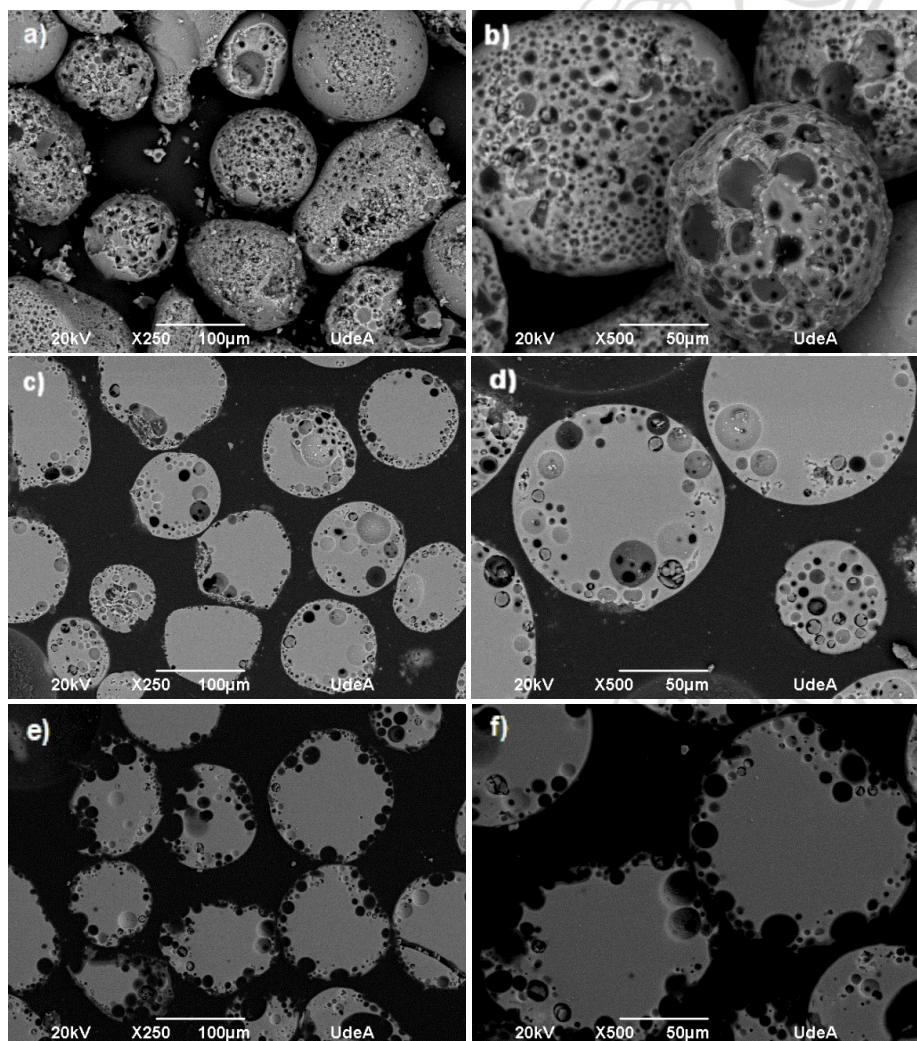


Figura 22. Partículas de vidrio de tamaño 106-125 μm atomizadas con una relación vidrio: CaCO_3 1:2 y una relación de gas 1:1,7. a)-b) superficiales lavadas; c)- d) sección transversal sin lavar y e)-f) sección transversal lavadas

Estos resultados se pueden asociar a lo reportado por Thierry Poirier et al. [13], quienes mostraban como la porosidad se distribuía meramente en la superficie de aquellas partículas de mayor tamaño en las que permanecía un núcleo denso como consecuencia de una menor ganancia de calor. En nuestro caso, la menor o mayor ganancia de energía al trabajar con un mismo tamaño de partícula está regido por la entalpía de la llama, razón por la cual a menor entalpía de la llama (relación de gases 1:1,7) la energía térmica no es lo suficientemente homogénea entre el núcleo y el centro de la partícula para que se produzca una formación homogénea de la porosidad en toda la partícula. Mientras que, el aumento de la entalpía de la llama, al usar 1:3,2 como relación de gases, provoca que la distribución de energía térmica sea más homogénea en toda partícula de vidrio. En consecuencia, las partículas de tamaño entre 106-125 μm atomizadas bajo las condiciones mostradas en la Figura 23, presentan las mejores condiciones en las que se logra observar una porosidad más interconectada al compararlas con las partículas atomizadas bajo la relación acetileno:oxígeno 1:1,7. Adicionalmente de las observaciones más detalladas de las imágenes mostradas en las Figuras 22 y 23, se logra identificar una mejor distribución de la porosidad interna de las partículas.

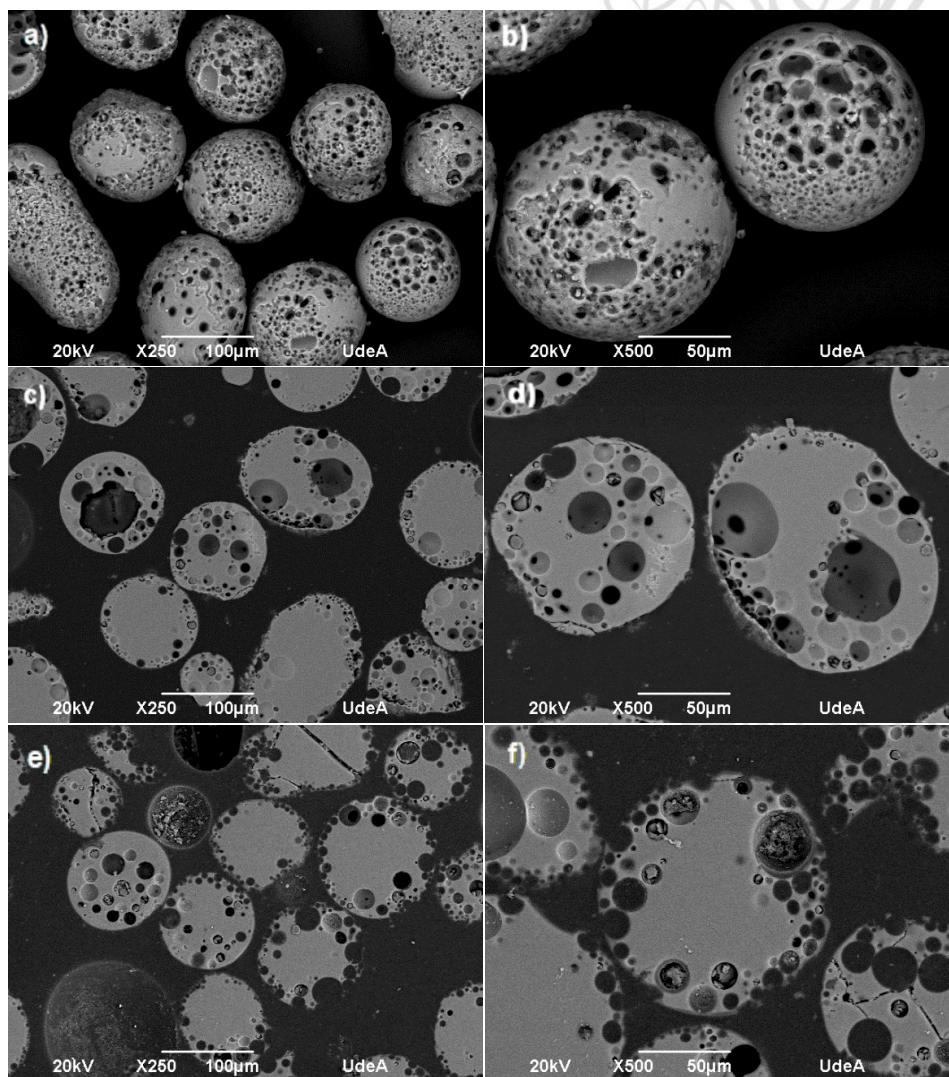


Figura 23. Partículas de vidrio de tamaño 106-125 μm atomizadas con una **relación vidrio:CaCO₃ 1:2** y una **relación de gas 1:3,2**. a)-b) superficiales lavadas; c)- d) sección transversal sin lavar y e)-f) sección transversal lavadas

4.3.3 Influencia del contenido de carbonato de calcio en la retención de porosidad superficial de las partículas de vidrio bioactivo 42S2,5 de 75-106 μm

Adquiriendo la estrategia usada por T. Poirier, el tamaño de partícula fue reducido para aumentar la ganancia de energía térmica ganada por la masa completa de la partícula, tal que sea más homogénea. Las partículas medianas (75-106 μm) atomizadas evidenciaron un comportamiento similar a lo descrito anteriormente, no obstante, como se esperaba la porosidad interna presenta una mejor distribución global, como se muestra en las Figuras 24 a 27. En el vidrio atomizado con una llama neutra (1:1,7) y una relación vidrio:carbonato de calcio de 1:1, aunque la porosidad tiende a permanecer en los bordes de la partícula, la porosidad interna tiende levemente a formarse más hacia el centro adquiriendo una mejor distribución global (ver Figura 24), a diferencia de lo observado para partículas de mayor tamaño (ver Figura 22).

Por su parte, aquellas partículas atomizadas usando la misma relación en peso de vidrio:carbonato pero con una relación de gases de combustión 1:3,2, si bien las partículas con un tamaño cercano a 100 μm medido por *Image J* tienen una distribución de porosidad muy homogénea, las partículas de menor tamaño (alrededor de 75 μm) están completamente densificadas. En consecuencia, al disminuir el tamaño de partícula, bajo las condiciones de atomización usadas en este trabajo, permite tener una mejor distribución de la porosidad interna como ha sido reportado previamente [13]. El uso de una llama muy energética (1:3,2) con una relación vidrio:carbonato 1:1, hace que la viscosidad de las partículas de vidrio más pequeñas (alrededor de 75 μm) se reduzca a tal punto que las burbujas de gas tienden a escapar fácilmente del vidrio fundido. Por consiguiente, la energía térmica producida por la llama de combustión debe ser tal que alcance a disminuir la viscosidad y provocar la evaporación de gases produciendo así la porosidad, pero sin que sea excesiva al punto que la cinética de migración sea tan elevada que los gases atrapados en el interior de la partícula se escapen sin posibilidad de ser retenidos.

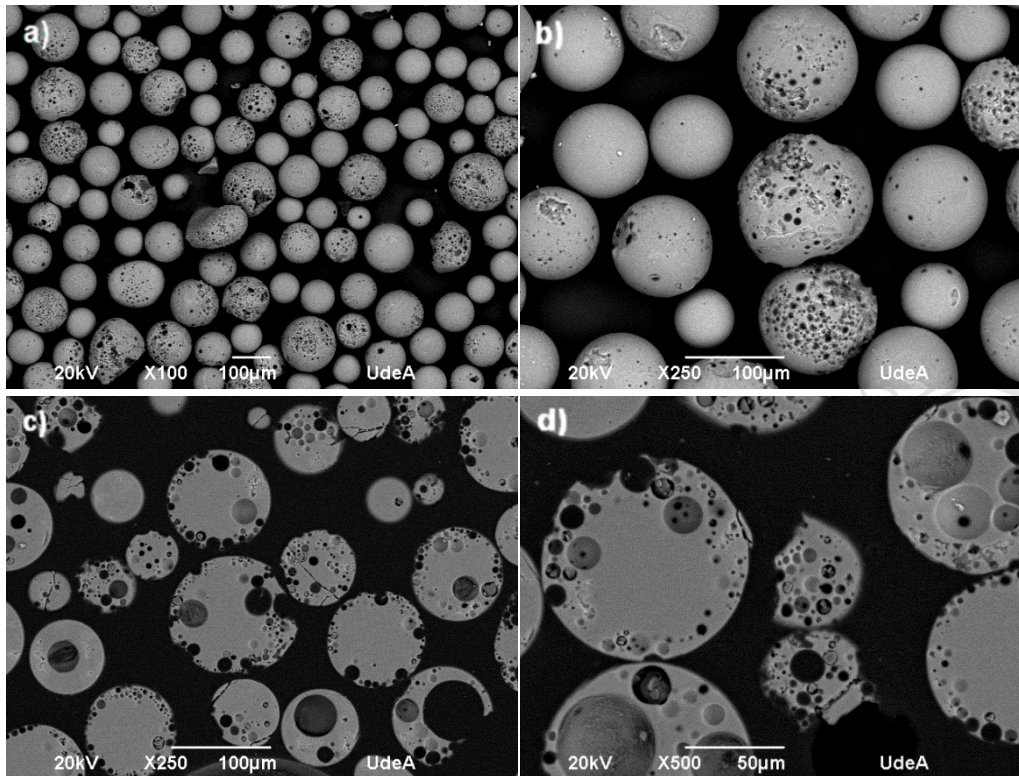


Figura 24. Partículas de vidrio de tamaño 75-106 μm atomizadas con una relación vidrio: CaCO_3 1:1 y una relación de gas 1:1,7. a)-b) superficiales lavadas; c)- d) sección transversal lavadas

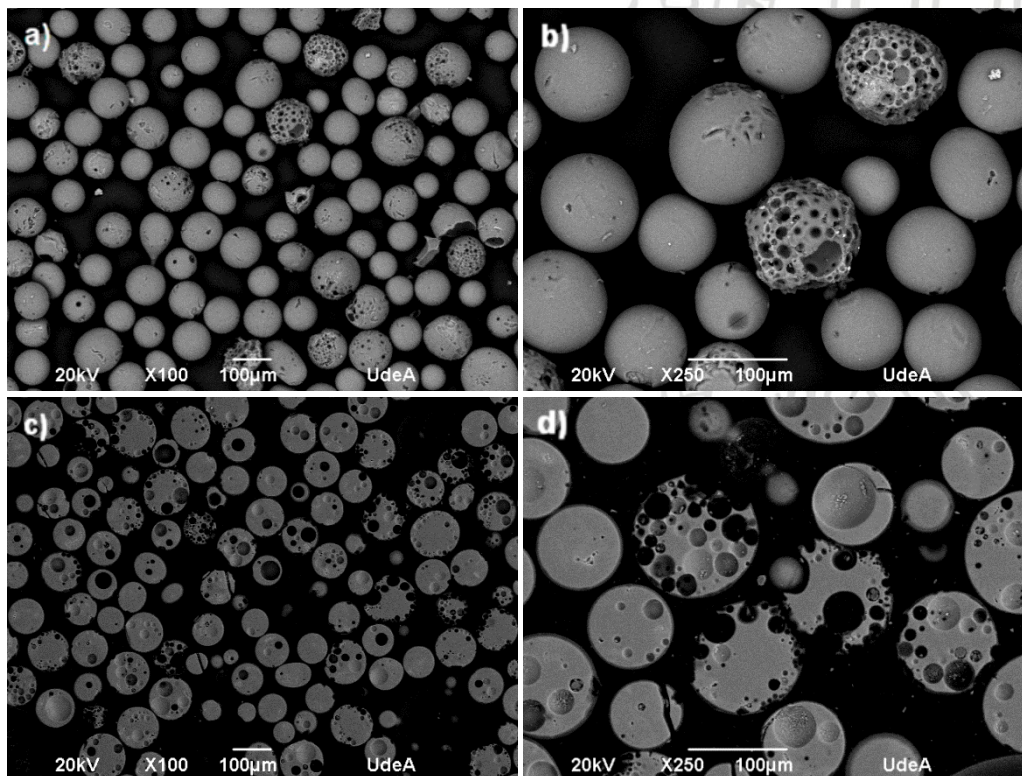


Figura 25. Partículas de vidrio de tamaño 75-106 μm atomizadas con una relación vidrio: CaCO_3 1:1 y una relación de gas 1:3,2. a)-b) superficiales lavadas; c)- d) sección transversal lavadas

No obstante, al aumentar la relación $42S_{2,5}:CaCO_3$ de 1:1 a 1.2 superficialmente las partículas adquieren una porosidad adecuadamente interconectada con la porosidad interna propias del vidrio bioactivo (ver Figuras 26 y 27). Adicionalmente, comparando la porosidad superficial generada al usar una llama neutra (1:1,7-ver Figura 26) y una llama oxidante (1:3,2-ver Figura 27), la porosidad aumenta significativamente interconectando los poros retenidos en la superficie con los poros internos formados por la coalescencia de gases en el interior de la partícula de vidrio. Así mismo, es de notar que el aumento de la relación vidrio:carbonato de calcio para partículas atomizadas con la relación 1:1,7, vuelve a permanecer globalmente un núcleo denso con un porosidad que no creció lo suficiente como se había evidenciado en partículas grandes, a excepción de algunos casos particulares en los que la porosidad estuvo mejor distribuida. Por su parte, al emplear una relación de gases 1:3,2 no se produce una densificación de las partículas, como ocurrió en el caso en el que se usó una relación en peso $42S_{2,5}:CaCO_3$ de 1:1, por el contrario, las burbujas de gas parecen evidenciar una mayor crecimiento que provoca una mayor porosidad interna en las partículas, además de la ya evidenciada en la superficie como se muestra en la Figura 27.

De los resultados hasta aquí mostrados se logra comparar que al no emplear carbonato de calcio (ver Figuras 15 y 16), los núcleos de las partículas son densos con una reducida porosidad en la periferia que, si bien superficialmente se evidencia una muy pequeña porosidad remanente producto del escape de gases, no se interconecta con la superficie. Sólo cuando se usa carbonato de calcio hay indicios de interconexión superficial con la porosidad subsuperficial. Sin embargo, la energía térmica no se distribuye adecuadamente en toda la partícula a causa del gran tamaño de éstas, por lo que una reducción del tamaño posibilitó que los núcleos de las partículas empezaran a tener una mayor formación de porosidad.

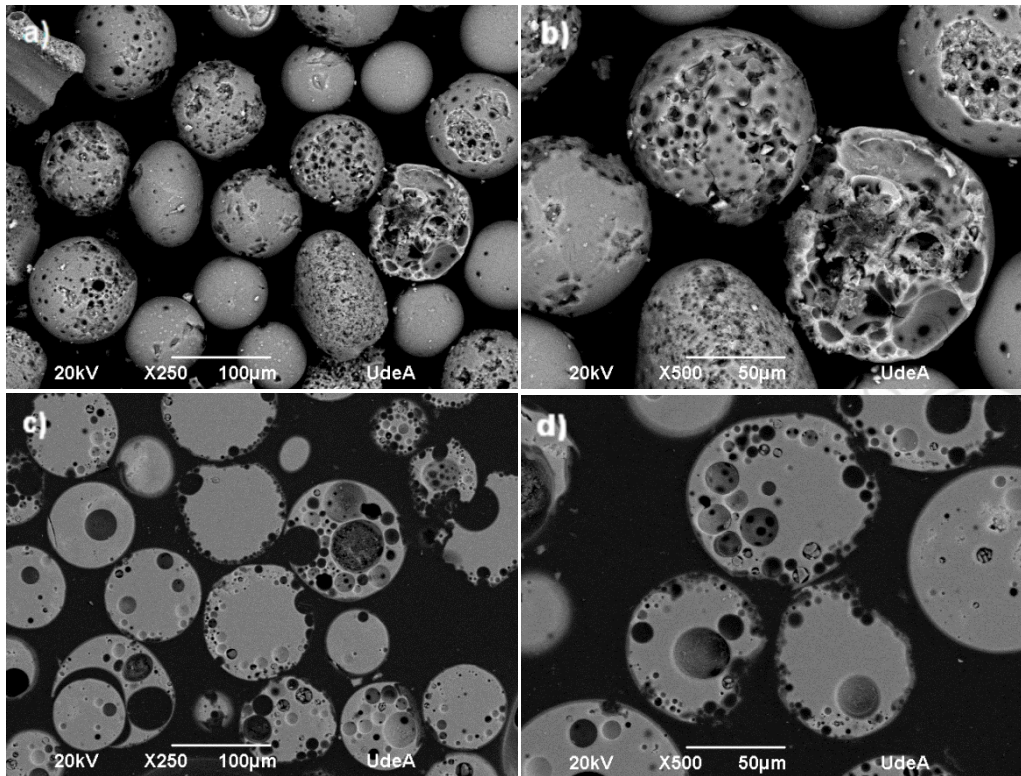
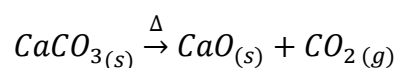


Figura 26. Partículas de vidrio de tamaño 75-106 µm atomizadas con una relación vidrio:CaCO₃ 1:2 y una relación de gas 1:1,7. a)-b) superficiales lavadas; c)- d) sección transversal lavadas

No obstante, bajo ciertas condiciones se produce la densificación de algunas partículas como cuando no se usaba carbonato por la reducción excesiva de la viscosidad (exceso de energía térmica). Sólo un aumento del contenido de carbonato de calcio provocó una mayor retención de la porosidad, en consecuencia, además de la producción de cráteres superficiales el carbonato de calcio libre, observado en las Figuras 19, 20 y 21 de la mezcla vidrio:carbonato de calcio, disminuye la energía térmica que puede ganar la partícula, por lo tanto, es posible controlar la viscosidad ganada por esta, como para que se produzca un crecimiento y migración paulatino de las burbujas de gas durante su calentamiento en la llama. Estos resultados concuerdan a grandes rasgos con lo reportado por T. Poirier et al. [13], K. Hossain et al. [15], donde el control de la viscosidad se hace indispensable, y dicho control se puede lograr a través de la entalpía de la llama y el contenido de carbonato de calcio libre en la mezcla atomizada.

Sin embargo, T. Poirier et al. [13] establece por su parte que la formación de la porosidad depende de características intrínsecas de la materia prima, mientras que los mecanismos reportados por K. Hossain et al. [15] indican que la porosidad es producto del atrapamiento de gases producidos (CO₂) por la descomposición del agente porogénico (ver Ecuación 2), los cuales permean la partícula en vuelo una vez su viscosidad es relativamente baja. Sin embargo, en los resultados descritos anteriormente el carbonato de calcio permanece adherido a la superficie de las partículas, por lo cual no hay una descomposición completa del agente apantallante.



Ecuación 2. Descomposición del carbonato de calcio a alta temperatura

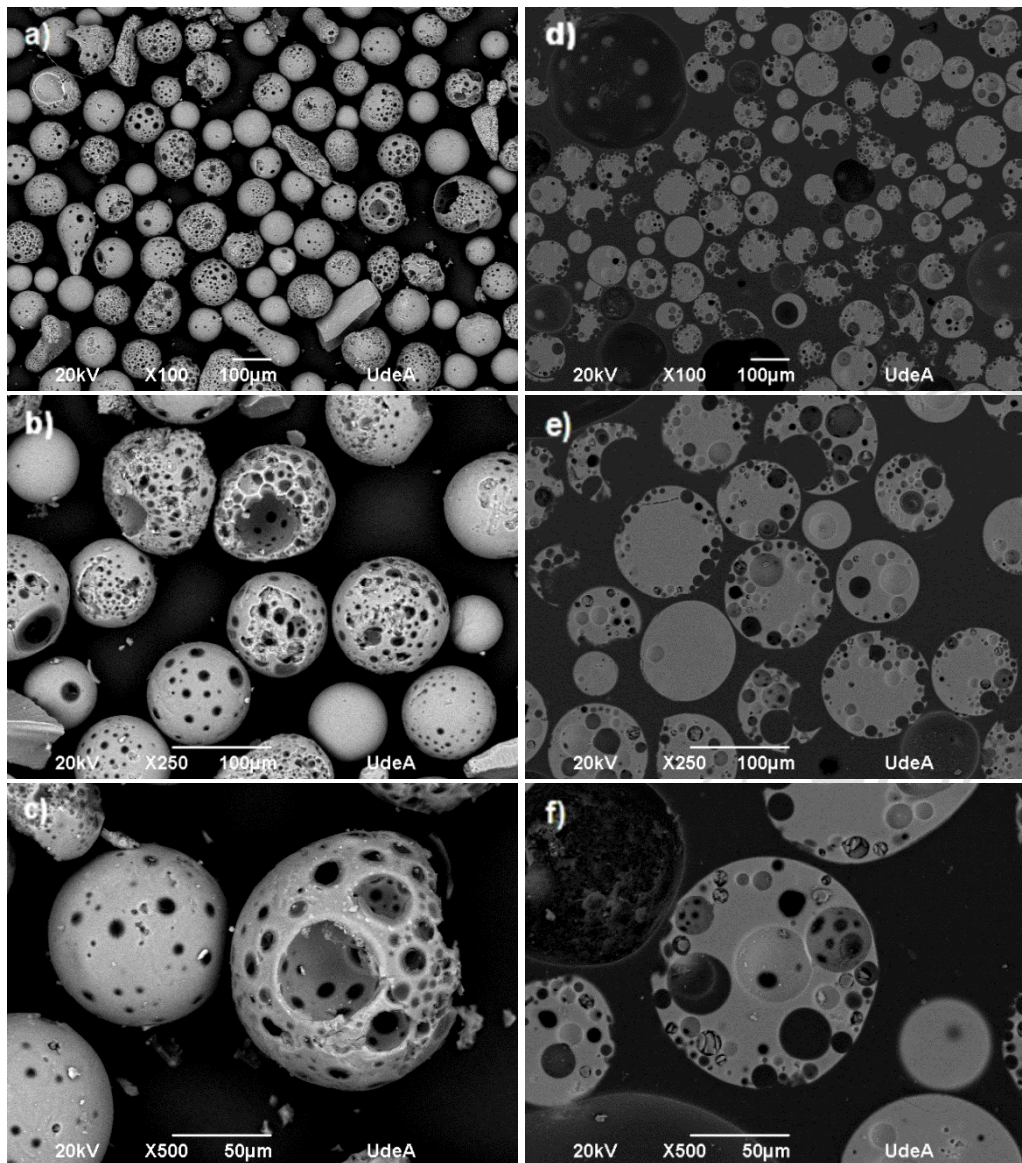


Figura 27. Partículas de vidrio de tamaño 75-106 μm atomizadas con una relación vidrio: CaCO_3 1:2 y una relación de gas 1:3,2. a)-b)-c) superficiales lavadas; y d)-e)-f) sección transversal lavadas

4.3.4 Influencia del contenido de cloruro de sodio en la retención de porosidad superficial de las partículas de vidrio bioactivo 42S2,5 de 75-106 μm

Para entender y explicar la influencia del carbonato de calcio en la formación de porosidad, se empleó el NaCl como agente apantallante durante la atomización de las partículas de vidrio 42S2,5, pues además de presentar características físicas similares al CaCO_3 (tales como punto de fusión y ebullición) mostradas en la Tabla 4, no se descompone a temperaturas tan bajas como le ocurre al carbonato de calcio. De los resultados obtenidos, se observa que las partículas de vidrio con tamaños de 75 μm a 106 μm mezcladas con NaCl usando una relación en peso de 1:2, luego de ser atomizadas con una llama oxidante, presentaron en algunas partículas la misma formación de porosidad descrita anteriormente para el CaCO_3 , como se puede apreciar en la Figura 28. Sin embargo, la formación de la porosidad en las partículas de vidrio al usar NaCl no fue generalizada, como se había observado para CaCO_3 , lo cual se debe a que las partículas

de NaCl contenían tan sólo un bajo contenido de partículas finas como las del CaCO₃, por lo que la interacción con el vidrio fue mínima y, en consecuencia, los poros interconectados solamente se produjeron en las partículas donde se adhirió el NaCl.

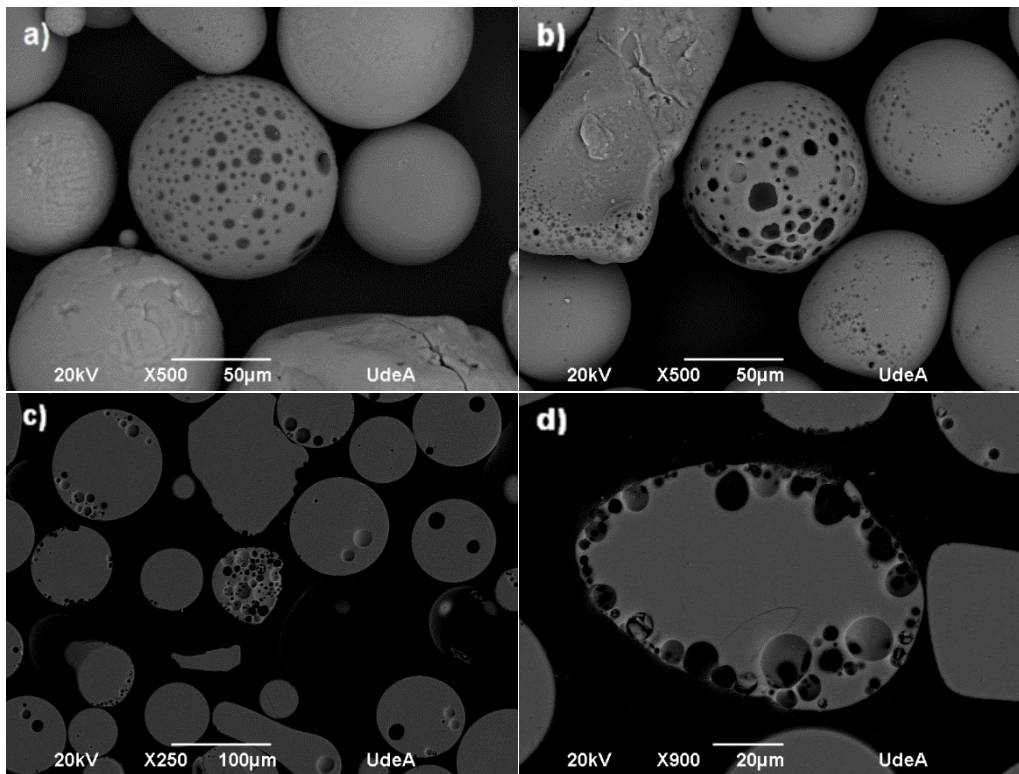


Figura 28. Partículas de vidrio de tamaño 75-106 µm atomizadas con una **relación vidrio:NaCl 1:2** y una **relación de gas 1:3,2**. a) superficial sin lavar; b) superficial lavada; y c)-d) sección transversal lavadas

En la Figura 29, se puede corroborar la pobre interacción del vidrio con el NaCl, con pocas partículas finas adheridas a la superficie del vidrio, donde la mayor parte de las partículas de NaCl evidenciaron un tamaño similar al del vidrio 42S2,5 atomizado, tal como fue corroborado mediante EDS (ver Figura 30) donde las partículas de NaCl se logran identificar por la ausencia de silicio. En consecuencia, el tamaño de partícula del agente adicionado entre más fino es mejor, ya que la interacción con el material al que se le quiere generar la porosidad es elevada.

El conjunto de resultados aquí presentados permitió comprender un poco más los mecanismos de formación de porosidad en el vidrio bioactivo 42S2,5, los cuales serán mencionados y descritos a continuación.

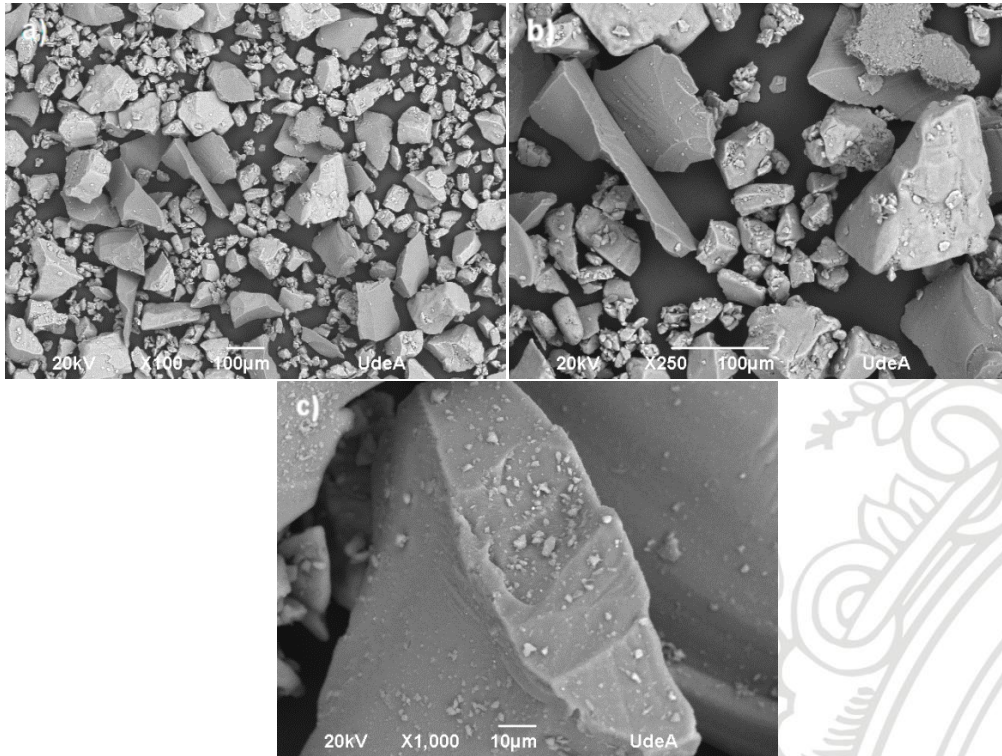


Figura 29. Mezcla de vidrio 42S2,5 (75-106 μm) con una relación vidrio: NaCl de 1:2

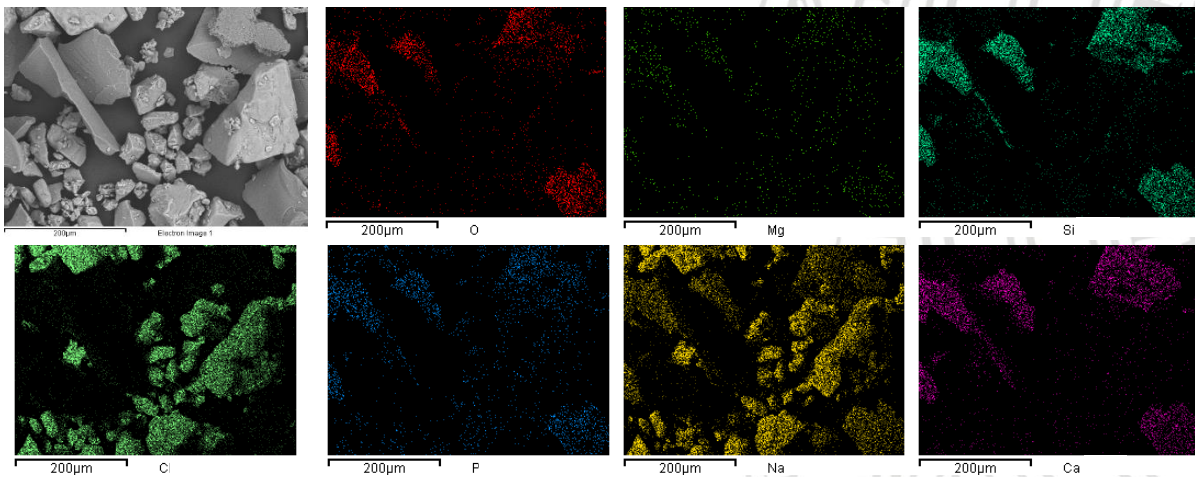


Figura 30. Imágenes MEB de mezcla vidrio:NaCl con mapeo elemental EDS

4.3.5 Mecanismos de formación de porosidad de las partículas de vidrio 42S2,5

De los resultados descritos en las secciones anteriores se infiere que las partículas de vidrio atomizadas sin ningún tipo de agente como el CaCO_3 , adquieren su porosidad por las características intrínsecas del material provistas por su composición química. Por un lado, la materia prima debe contener elementos volátiles que se evaporan una vez se alcanza la temperatura adecuada y, posteriormente, difunden para producir un crecimiento de burbujas. Adicionalmente, la relación viscosidad-temperatura propia de las propiedades térmicas de la materia prima son fundamentales para permitir el crecimiento por difusión y coalescencia de burbujas de gas al interior de las partículas, para lo que se requiere que la viscosidad baje, pero no en exceso tal que la cinética de migración a la superficie no sea tan elevada para lograr la retención de porosidad. Estas características concuerdan con lo reportado anteriormente por

Thierry Poirier et al. [13], en el estudio de escorias de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ en el que usó una llama formada por una mezcla de gases propano:oxígeno que tienen una energía menor a la energía proporcionada por la relación de gases acetileno:oxígeno. El emplear una llama oxiacetilénica, con un flujo de acetileno:oxígeno 1:1,7, que generaba una llama neutra (1:1,7), provocó que las partículas de vidrio tuvieran una viscosidad baja, por lo que se observó una mínima retención de la porosidad en su interior, mientras que superficialmente se vio una pequeña agrupación de poros no interconectada con el interior. Sumado a esto, el uso de llama oxidante (1:3,2), para la cual la entalpía aumenta (por el aumento de gas total que provoca un alargamiento de la llama [59]), la viscosidad de la partícula disminuyó a tal punto que los gases escaparon desmedidamente sin la mínima posibilidad de lograr retener la porosidad.

Por su parte, el CaCO_3 cuando se mezcla con el vidrio 42S2,5, juega un papel importante en la retención de porosidad superficial como lo había enunciado K. Hossain et al. [15]. Sin embargo, a diferencia de lo reportado por Hossain, el carbonato de calcio cumple una doble función en la retención de la porosidad como agente apantallante de la energía proporcionada por la llama oxiacetilénica (bastante energética) a las partículas, así como agente revelador de la porosidad subsuperficial. Pues en el primer caso, la energía suministrada por la llama oxiacetilénica es muy diferente al atomizar solo partículas de vidrio que una mezcla de partículas de vidrio:agente apantallante, para la cual la energía total de la llama se divide en los dos materiales atomizados, en consecuencia, disminuye la energía total ganada por la partícula de vidrio a la que se requiere generar la porosidad. Razón por la cual, en el caso de la llama neutra (1:1,7) al adicionar el agente apantallante la poca energía proporcionada a ambos materiales no logra reducir adecuadamente la viscosidad ni evaporar los suficientes elementos volátiles para producir una mayor nucleación y crecimiento de burbujas, es decir, la llama interactúa principalmente con el CaCO_3 o NaCl , por lo cual no se logra una interconexión entre la porosidad interna con la superficie de la partícula, como se puede observar en la Figura 24. En cambio, con el uso de una entalpía más alta como es el caso de una llama oxidante (1:3,2), la cantidad de energía térmica que la llama intercambia con las partículas es mayor, proporcionando una viscosidad óptima (en este caso menor) en la partícula, que posibilita no sólo la evaporación de los elementos volátiles presentes en la materia prima, sino que permite la migración paulatina de las burbujas de gas a la superficie como se puede apreciar en las Figuras 25 y 27. Así mismo, las partículas finas del carbonato de calcio durante la atomización no se descomponen pues la energía térmica ganada por ellas es captada mediante conducción por las partículas de vidrio, gracias a que estas penetran la superficie del vidrio debido a la disminución de la viscosidad superficial y el efecto centrifugo. Este hecho provoca que cada una de las partículas en superficie después de la atomización, permitan revelar la porosidad subsuperficial una vez son eliminadas mediante ácido acético.

En términos globales, la formación de la porosidad en el vidrio bioactivo 42S2,5 utilizado en este trabajo está dada por un doble mecanismo que involucra la evaporación de elementos volátiles desde la materia prima como había establecido T. Poirier et al. [13] y el efecto apantallador y revelador del CaCO_3 , que permite tener un mejor control de la viscosidad de las partículas, así como interconectar la superficie de la partícula con la porosidad subsuperficial producida por la liberación de gases desde la materia prima y no como había establecido K. Hossain et al. [15], para los cuales la porosidad era producto del atrapamiento de CO_2 producido durante la descomposición del CaCO_3 usando la misma llama oxiacetilénica empleada en este trabajo.

5 CONCLUSIONES

La mezcla vidrio bioactivo 42S2,5 con CaCO_3 o NaCl atomizados con una llama oxiacetilénica y bajo las condiciones adecuadas presentan buenos resultados respecto a la formación de porosidad. Se logró comprender los fenómenos que implican la adición de estos agentes, los cuales actúan como elementos que apantallan y revelan la porosidad, producida por el contenido volátil que tiene el vidrio.

Es de gran importancia tener en cuenta la cantidad, el tamaño y el tipo de agente apantallante a adicionar, ya que podría alterar la cantidad de energía que es proporcionada por la llama a cada partícula causando una disminución en la porosidad. En este caso la relación másica vidrio: CaCO_3 que tuvo mejores resultados fue la 1:2.

El tamaño de las partículas también presentó algunas variaciones en cuanto a la distribución de la porosidad, para partículas grandes en este caso 106 a 125 μm la porosidad quedó retenida en la superficie de las microesferas dejando la parte central densa. En partículas cuyo tamaño es de alrededor de las 100 μm , la porosidad es interconectada desde la superficie hasta el centro y para partículas con tamaños que rondan los 75 μm se genera una densificación, producto de un exceso de energía térmica ganada desde la llama oxiacetilénica.

La entalpia producida por la llama permite generar un control en la viscosidad del material, así el mejor resultado al usar el agente apantallante y revelador se obtuvo con una llama oxidante, para la cual se logró tener una viscosidad no tan alta que permitiera la nucleación y crecimiento de todas las burbujas sin densificación de las partículas, ni tan baja que favoreciera la migración de los volátiles por encima del crecimiento de las burbujas de gas.

En general, la proyección térmica por llama es una técnica que tiene una serie de parámetros que bien estandarizados pueden lograr una alta eficiencia. En la actualidad está siendo muy investigada, ya que puede ser utilizada en la modificación morfológica de muchos materiales, como es la elaboración de microesferas porosas de vidrio que este caso proporcionó buenos resultados.

6 RECOMENDACIONES

Para que el proceso presente buena eficiencia hay que revisar y verificar constantemente algunos parámetros como es el flujo de polvos, pues deben fluir de forma constante porque al aumentar o disminuir el flujo se ve afectada la cantidad de energía suministrada a las partículas resultando así variaciones en la porosidad tanto interna como superficial.

Hay que tener en cuenta que si se trabaja con un tamaño de partícula con un rango muy amplio la porosidad generada en todas las partículas no es homogénea, por lo que en el caso ideal es tener un tamaño de partícula con una distribución lo más estrecha posible tal que el tratamiento termocinético de las partículas sea similar para cada una de ellas, para así obtener una distribución de la porosidad lo más homogénea posible.



7 BIBLIOGRAFIA

- [1] M. J. Davis and E. D. Zanotto, "Glass-ceramics and realization of the unobtainable: Property combinations that push the envelope," *MRS Bull.*, vol. 42, no. 3, pp. 195–199, 2017.
- [2] J. Deubener *et al.*, "Updated definition of glass-ceramics," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 501, no. February, pp. 3–10, 2018.
- [3] P. Saravanapavan and L. L. Hench, "Mesoporous calcium silicate glasses. II. Textural characterisation," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 318, no. 1–2, pp. 14–26, 2003.
- [4] Y. Xie, S. D. McAllister, D. B. Edwards, and I. F. Cheng, "Fabrication of porous hollow glass microspheres," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 24, pp. 10727–10730, 2011.
- [5] M. Sorge, T. Bean, T. Woodland, J. Canning, I. F. Cheng, and D. B. Edwards, "Investigating the use of porous, hollow glass microspheres in positive lead acid battery plates," *J. Power Sources*, vol. 266, pp. 496–511, 2014.
- [6] N. Xu, J. Dai, Z. Zhu, X. Huang, and P. Wu, "Synthesis and characterization of hollow glass-ceramics microspheres," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 4, pp. 528–532, 2012.
- [7] D. G. Dastidar, S. Saha, and M. Chowdhury, "Porous microspheres: Synthesis, characterisation and applications in pharmaceutical & medical fields," vol. 548, no. April, pp. 34–48, 2018.
- [8] S. Li *et al.*, "Porous-wall hollow glass microspheres as novel potential nanocarriers for biomedical applications," *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 6, no. 1, pp. 127–136, 2010.
- [9] L. L. Hench, N. Roki, and M. B. Fenn, "Bioactive glasses: Importance of structure and properties in bone regeneration," *J. Mol. Struct.*, vol. 1073, pp. 24–30, 2014.
- [10] J. R. Jones and L. L. Hench, "Regeneration of trabecular bone using porous ceramics," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 7, no. 4–5, pp. 301–307, 2003.
- [11] R. Hussain, F. Ghafoor, and M. A. Khattak, *3D Scaffolds of Borate Glass and Their Drug Delivery Applications*. Elsevier Ltd., 2018.
- [12] S. S. Moosavi and P. Alizadeh, "Effect of acid leaching time on pore diameter and volume of porous hollow glass microspheres," *Mater. Lett.*, vol. 167, pp. 98–101, 2016.
- [13] T. Poirier and G. Quercia, "Formation of hollow vitreous and semi-crystalline microspheres in slag flame spraying," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 369–377, 2014.
- [14] E. M. Saucedo, Y. M. Perera, and D. Robles, "Plasma assisted novel production process of glass-ceramic spheres in the quaternary system CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 4, pp. 3161–3165, 2012.
- [15] K. M. Z. Hossain *et al.*, "Porous calcium phosphate glass microspheres for orthobiologic applications," *Acta Biomater.*, vol. 72, pp. 396–406, 2018.
- [16] F. Oikonomopoulou, T. Bristogianni, L. Barou, F. A. Veer, and R. Nijse, "The potential of cast glass in structural applications. Lessons learned from large-scale castings and state-of-the-art load-bearing cast glass in architecture," *J. Build. Eng.*, vol. 20, no. March, pp. 213–234, 2018.
- [17] W. C. Wang, B. Zhou, S. H. Xu, Z. M. Yang, and Q. Y. Zhang, "Progress in Materials Science Recent advances in soft optical glass fiber and fiber lasers," vol. 101, no. October 2018, pp. 90–171, 2019.
- [18] Z. H. Jiang and Q. Y. Zhang, "The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, no. December 2013, pp. 144–215, 2014.
- [19] B. Mysen and P. Richet, *Glass Versus Melt*. 2019.
- [20] J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, Royal Soci. Royal Society of Chemistry, 2007.
- [21] M. Monsalve, "Síntesis y deposición de biovidrios pertenecientes al sistema 3SiO₂-

- 11P2O5-(58-X)CaO-XMgO sobre aleaciones de titanio y acero AISI 316L mediante proyección térmica,” vol. 1, p. 184, 2014.
- [22] K. J. Rao, *Structural Chemistry of Glasses*, vol. 125, no. August. 2002.
- [23] I. Fanderlik, *Silica Glass and its Application*, vol. V. ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B. V., 2013.
- [24] C. Gabbi and A. Cacchioli, “Bioactive glass coating: physicochemical aspects and biological findings,” vol. 16, no. 7, 1995.
- [25] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition*. 2008.
- [26] N. P. Bansal and R. H. Doremus, “Handbook of Glass Properties,” *Handb. Glas. Prop.*, pp. 1–680, 2013.
- [27] M. Navarro *et al.*, “Biomaterials in orthopaedics Biomaterials in orthopaedics,” pp. 1137–1158, 2008.
- [28] L. L. Hench, “The story of Bioglass,” pp. 967–978, 2006.
- [29] J. R. Jones, “Acta Biomaterialia Review of bioactive glass: From Hench to hybrids,” *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 1, pp. 4457–4486, 2013.
- [30] S. M. Best, A. E. Porter, E. S. Thian, and J. Huang, “Bioceramics: Past, present and for the future,” vol. 28, pp. 1319–1327, 2008.
- [31] S. Mahmood, N. Nazparvar, M. Azizian, D. Vashae, and L. Tayebi, “Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: A review,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 6, pp. 7241–7251, 2015.
- [32] B. Henriques and F. S. Silva, *Bioactive glass coatings*, Second Edi. Elsevier Ltd., 2018.
- [33] W. K. S. and J. S. J. Wilson, A.E. Clark, E. Douek, J. Krieger and Zamet, “Bioceramics, Volume 7,” vol. 7, no. July, 1994.
- [34] J. Heikkilä, *Use of bioactive glasses as bone substitutes in orthopaedics and traumatology*. Woodhead Publishing Limited.
- [35] D. Durgalakshmi, S. P. Subhathirai, and S. Balakumar, “Nano-Bioglass: A Versatile Antidote for Bone Tissue Engineering Problems,” *Procedia Eng.*, vol. 92, pp. 2–8, 2014.
- [36] L. Bertolla, I. Dlouhý, and A. R. Boccaccini, “Preparation and characterization of Bioglass®-based scaffolds reinforced by poly-vinyl alcohol/microfibrillated cellulose composite coating,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 14, pp. 3379–3387, 2014.
- [37] N. Gupta and D. Santhiya, *Mesoporous bioactive glass and its applications*, Second Edi. Elsevier Ltd., 2018.
- [38] A. Bari *et al.*, “Acta Biomaterialia Copper-containing mesoporous bioactive glass nanoparticles as multifunctional agent for bone regeneration,” *Acta Biomater.*, vol. 55, pp. 493–504, 2017.
- [39] M. N. Rahman *et al.*, “Acta Biomaterialia Bioactive glass in tissue engineering,” *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 6, pp. 2355–2373, 2011.
- [40] D. Enke, F. Janowski, and W. Schwieger, “Porous glasses in the 21st century—a short review,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 60, no. 1–3, pp. 19–30, 2003.
- [41] H. Yang *et al.*, “Journal of Colloid and Interface Science Mechanical, thermal and fire performance of an inorganic-organic insulation material composed of hollow glass microspheres and phenolic resin,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 530, pp. 163–170, 2018.
- [42] S. Ren *et al.*, “Fabrication of fly ash cenospheres-hollow glass microspheres / borosilicate glass composites for high temperature application,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 1, pp. 1147–1155, 2018.
- [43] W. C. Trogler *et al.*, “Hard shell gas-filled contrast enhancement particles for colour Doppler ultrasound imaging of tumors †,” vol. 1, no. 4, pp. 1–6, 2010.
- [44] Z. Li, L. Wen, L. Shao, and J. Chen, “Fabrication of porous hollow silica nanoparticles and their applications in drug release control,” vol. 98, pp. 245–254, 2004.

- [45] P. J. Bruinsma, A. Y. Kim, J. Liu, and S. Baskaran, "Mesoporous Silica Synthesized by Solvent Evaporation : Spun Fibers and Spray-Dried Hollow Spheres," vol. 4756, no. 15, pp. 2507–2512, 1997.
- [46] P. Fauchais, *Current status and future directions of thermal spray coatings and techniques*. Elsevier Ltd., 2015.
- [47] P. Vuoristo, *Thermal Spray Coating Processes*, vol. 4. Elsevier, 2014.
- [48] M. R. Dorfman, "Thermal spray coatings," *Handb. Environ. Degrad. Mater.*, pp. 405–422, 2005.
- [49] N. Espallargas, *Introduction to thermal spray coatings*. Elsevier Ltd., 2015.
- [50] J. V. R. Heberlein, *Thermal Spray Fundamentals*. .
- [51] H. Hou, Z. Ji, Z. Xie, and H. Jin, "Spheroidizing mechanisms and simulation of spherical silica in Oxygen- Acetylene flame," *Adv. Powder Technol.*, vol. 29, no. 3, pp. 789–795, 2018.
- [52] F. Wang, X. Qian, X. Li, J. Ye, Z. Han, and Y. Chen, "Optical – thermal properties of reduced TiO₂ microspheres prepared by flame spraying," *Mater. Lett.*, vol. 151, pp. 82–84, 2015.
- [53] S. Kumar and V. Selvarajan, "Spheroidization of metal and ceramic powders in thermal plasma jet," vol. 36, pp. 451–456, 2006.
- [54] V. Chaturvedi *et al.*, "Thermal plasma spheroidization of aluminum oxide and characterization of the spheroidized alumina powder," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8273–8279, 2014.
- [55] I. Gana and M. Prado, "Mechanical Properties of Glass Microspheres," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 1057–1065, 2015.
- [56] R. Boigelot, Y. Graz, C. Bourgel, F. Defoort, and J. Poirier, "The SiO₂-P₂O₅ binary system: New data concerning the temperature of liquidus and the volatilization of phosphorus," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 2, pp. 2353–2360, 2015.
- [57] David R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," *J. Mol. Struct.*, vol. 268, no. 1–3, p. 320, 2005.
- [58] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Calcium carbonate, CID=10112, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Calcium-carbonate> (accessed on July 3, 2019)
- [59] E. Cadavid, C. Parra, and F. Vargas, "Estudio de llamas oxiacetilénica usadas en la proyección térmica," *Rev. Colomb. Mater.*, no. 9, pp. 15–26, 2016.