Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

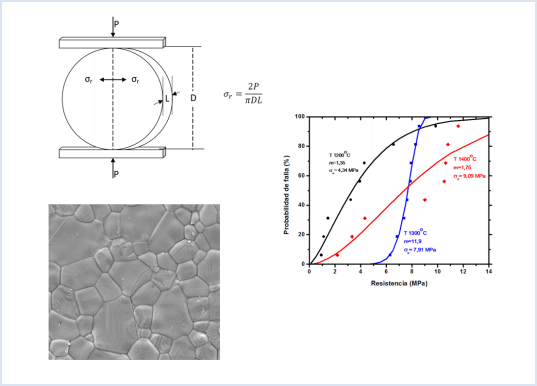
SÍNTESIS EN ESTADO SÓLIDO Y CARACTERIZACIÓN DE FOSFATO TRICÁLCICO DOPADO CON MAGNESIO Y ZINC

Reinaldo Ardila Melo[1], *Martha Lucía Pinzón-Bedoya*[2], *Ismael García-Páez*[1*]

1: U. Francisco de Paula Santander, Grupo de Investigación en Diseño Mecánico, Materiales y Procesos. Av. Gran Colombia No. 12E-96, Apdo. 1055, San José de Cúcuta, Colombia.

2: U. de Pamplona, Grupo de Investigación en Recursos Naturales. Ciudad Universitaria, Pamplona, Colombia.

e-mail: ismaelhumbertogp@ufps.edu.co



RESUMEN

El desarrollo de biocerámicas para aplicaciones estructurales está limitado debido a su baja tenacidad y resistencia. Estas limitaciones conllevan a investigaciones que buscan mejorar su rendimiento mecánico mediante dopado con elementos similares a los presentes en el hueso humano y a materiales que no generen reacciones o toxicidad, tales como: CO_3^{2-}, SiO_4^{4-}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, F^-, Cl^-, Ag^+, Na^+ y K^+. Dentro de este contexto, la presente investigación fue enfocada a la síntesis de fosfato tricálcico (TCP) dopado con iones magnesio Mg^{2+} y zinc Zn^{2+}, mediante sinterización en estado sólido. La adición de los dopantes se realizó en forma de óxidos, así: M-1(1 wt% Mg, 1wt% Zn), M-4 (4 wt% Mg, 1 wt% Zn) y M-7 (7 wt% Mg, 1 wt% Zn), mediante mezcla y calcinación de las materias primas a 900 °C y posterior sinterización a 1200, 1300 y 1400 °C. La caracterización microestructural se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido, MEB, y la composicional mediante difracción de rayos X, DRX y espectrometría de energía dispersiva, EDX. Se determinó que la fase mayoritaria en todos los casos fue β-TCP y que el cambio de la fase β→α-TCP solo se presentó en la muestra M-7 sinterizada a 1400 °C. Adicionalmente, se realizó un estudio del comportamiento *in vitro* en suero fisiológico artificial (SFA), donde se observó baja formación de apatita en la superficie durante la inmersión de 28 días. Finalmente, se realizó un estudio mecánico mediante el ensayo de compresión diametral en probetas de disco de diámetro 10,0 ± 0,3 mm y espesor 2,8 ± 0,2 mm, donde se observó un ligero aumento de la resistencia comparado con fosfatos comerciales.

Palabras Claves: Biocerámicas, fosfato tricálcico dopado, compresión diametral, bioactividad.

SOLID-STATE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNESIUM AND ZINC DOPED TRICALCIUM PHOSPHATE

ABSTRACT

The development of bioceramics for structural applications is limited by its toughness and strength. These limitations lead to investigations seeking to improve their mechanical performance by doping similar to those present in human bone and materials that do not generate reactions or toxic elements, such as CO_3^{2-}, SiO_4^{4-}, Mg_2^+, Zn_2^+, F^-, Cl^-, Ag^+, Na^+ y K^+. In this context, the present investigation was focused on the synthesis of tricalcium phosphate (TCP) doped with magnesium Mg^{2+} and zinc Zn^{2+}, by sintering in solid state, adding them in the form of oxides as follows M-1 (1 wt% Mg, 1 wt% Zn), M-4 (4 wt% Mg, 1 wt% Zn) y M-7 (7 wt% Mg, 1 wt% Zn), by mixture of raw materials, calcination at 900 °C and sintering at 1200, 1300 and 1400 °C. The microstructural characterization was carried out by MEB, compositional by XRD and elemental by EDX, where it was determined that the major phase was β-TCP as proposed and that the change of the β → α-TCP phase is only introduced 1400 °C. Additionally, a study of *in vitro* behavior in simulated body fluid (SBF) was performed, showing the low formation of apatite on the surface during the immersion of 28 days. Finally, a mechanical study was conducted by the diametral compression test on disk specimen diameter 10,0 ± 0,3 mm and thickness 2,8 ± 0,2 mm, where a slight increase compared with phosphates resistance offered commercially observed.

Keywords: Bioceramics, doped tricalcium phosphate, compression diametral, bioactivity.

Recibido: 22-10-2016 ; **Revisado:** 12-12-2016

Aceptado: 10-02-2017 ; **Publicado:** 23-04-2017

DOI: *10.5281/zenodo.8217843*

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017; **37** (2): 258-266

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de elementos presentes en el hueso ha generado un gran interés en la obtención de fosfatos de calcio dopados. Siendo la hidroxiapatita (HAp) y el fosfato tricálcico (TCP) los fosfatos de mayor interés y aplicación como sustitutos óseos dopados con iones monovalentes y divalentes [1]. El ion divalente zinc (Zn^{2+}), se considera un importante oligoelemento esencial en el desarrollo del hueso, además actúa como estimulador en la regeneración ósea, ejerce un efecto directo en la proliferación *in vitro* de células osteoblásticas [2]. El ion divalente magnesio (Mg^{2+}), es un elemento que juega un papel vital en el mantenimiento de la función vascular, además su presencia mejora la densidad ósea y su deficiencia tiene relación directa con la osteoporosis [3-4]. El fosfato tricálcico es un buen portador de iones Mg^{2+} (radio iónico = 0,065 nm), puesto que posee posiciones de calcio capaces de incorporar cationes divalentes con un radio iónico comprendido entre 0,06-0,08 nm [5-7].

Los métodos comúnmente empleados para la obtención de los fosfatos cálcicos, ya sea en forma de polvos, materiales compactos o andamiajes son entre otros: precipitación vía húmeda [8,9], hidrólisis [10,11], síntesis hidrotermal [12,13], sol-gel [14,15] y, reacción en estado sólido [16-18]. En este trabajo se usó el método de reacción en estado sólido también conocido como proceso cerámico, que es un método de síntesis a altas temperaturas, normalmente por encima de los 1000°C, condiciones a las cuales entre los reactivos sólidos previamente mezclados ocurre una interdifusión y las reacciones necesarias para que se formen los productos. Las altas temperaturas se requieren para favorecer la cinética del proceso y, en el caso de los fosfatos tricálcicos, para asegurar las condiciones termodinámicas en la formación de la fase β- y α-TCP [17]. Una de las principales ventajas es su simplicidad y versatilidad en el momento de seleccionar las condiciones de procesado y conformado, y entre sus principales desventajas se tiene su alto consumo energético.

Investigaciones recientes han encontrado que el dopado de los fosfatos cálcicos con elementos que están presentes en el hueso, además de mejorar sus posibles aplicaciones, satisfacen el requisito de biocompatibilidad con resultados cada vez más alentadores. Se busca encontrar combinaciones en proporciones ideales que imiten los tejidos naturales, con sustitutos bivalentes tales como el Mg^{2+}, el Zn^{2+} y monovalentes como el Li^{+}, K^{+}, Na^{+}, que en solución sólida sustituyen el Ca^{2+}, así como también la sustitución del P por el Si [17-21]. Las anteriores apreciaciones permitieron seleccionar estos dos iones divalentes para la obtención de un fosfato tricálcico dopado y así combinar sus beneficios, mediante un proceso versátil de síntesis como el de reacción en estado sólido que posibilita obtener formulaciones diseñadas con buena exactitud.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de muestras

Para la obtención de los biomateriales propuestos se han utilizado como materias primas: carbonato de calcio $CaCO_3$, fosfato monocálcico monohidratado $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$, óxido de zinc, ZnO, óxido de magnesio MgO, todos de grado reactivo y marca Panreac (España).

La elección de las composiciones se realizó con base en las recomendaciones en investigaciones recientes y el análisis de diagramas de equilibrio de fases trifásicos como el $ZnO\text{-}CaO\text{-}P_2O_5$ y tetrafásicos como $MgO\text{-}ZnO\text{-}CaO\text{-}P_2O_5$ [21]. A partir de ellas se han preparado y sinterizado tres composiciones M-1 (1 wt% Mg, 1 wt% Zn), M-4 (4 wt% Mg, 1 wt% Zn) y M-7 (7 wt% Mg, 1 wt% Zn), basados en la ecuación estequiométrica (1).

$$_{x}MgO + {}_{y}ZnO + {}_{(2-x-y)}\,CaCO_3 + Ca(H_2PO_4)_2.H_2O \rightarrow Ca_{(3-x-y)}Mg_xZn_y(PO_4)_2 + {}_{(2-x-y)}CO2 + 3H_2O \quad (1)$$

2.2 Preparación de materiales compactos

La mezcla, homogenización y molienda de las materias primas se llevó a cabo en un molino de atrición, se usó alcohol isopropílico como medio, y bolas de zirconia de 3 mm de diámetro en relación bolas/polvo 5:1, relación sólido/líquido 2:3 y un tiempo de molienda de 60 minutos a una velocidad de 1.000 RPM.

Las composiciones homogeneizadas se secaron en una estufa a 70°C, durante 24 h y se disgregaron en un mortero de ágata. Con el objetivo de eliminar materiales traza y descomponer el $CaCO_3$ se realizó una calcinación a 900 °C, con una rampa de 5 °C/min y un tiempo de sostenimiento de 4h. El producto se disgregó en un mortero de ágata y se tamizó en una malla "Grand Test" de nylon de 38 µm, para facilitar el prensado uniaxial, el cual se

©2017 Universidad Simón Bolívar

realizó a 150 MPa en un molde de acero inoxidable de 12,7 mm de diámetro para fabricar probetas en forma de pastillas.

Con el objetivo de obtener materiales de β-$Ca_3(PO_4)_2$ con diferentes microestructuras se han seleccionado tres temperaturas de sinterización, 1200°, 1300° y 1400 °C, para las tres composiciones M-1, M-4 y M-7, sinterizadas a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta la temperatura de sinterización respectiva, a la cual se han mantenido durante 4 h y un enfriamiento posterior en el horno.

2.3 Caracterización de los materiales

La caracterización estructural del material obtenido se realizó mediante la técnica de Difracción de rayos X (DRX) usando un difractómetro de polvo Bruker D8 Advance con radiación $CuK\alpha_1$, voltaje 40 kV y 30 mA en el intervalo 3,5°-70°. La morfología de la superficie del material se determinó usando la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y la composición química de las fases cristalinas se ha determinado mediante análisis cualitativo por dispersión de energía de rayos X (EDX), con un sensor AMETEK EDX asociado al MEB.

2.4 Ensayo de compresión diametral

La resistencia mecánica de las probetas sinterizadas se realizó utilizando el ensayo de compresión diametral, en una prensa universal TINUS OLSEN H25 KNS, usando las probetas tipo pastilla con diámetro 10,0 ± 0,3 mm (D) y espesor 3,0 ± 0,2 mm (L) (relación L/D=0,27), a una velocidad de aplicación de la carga de 0,05 mm/min, Figura 1. El esfuerzo de rotura σ_r se calculó mediante la ecuación en la Figura 1.

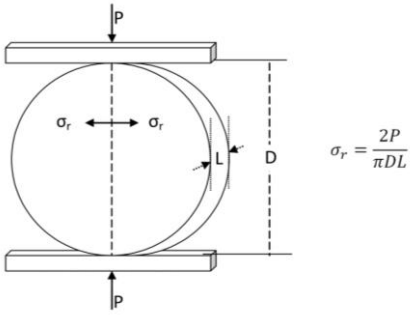


Figura 1. Esquema del ensayo de compresión diametral.

Siendo P la carga máxima aplicada en Newtons, D dimensión de la sección transversal en mm y L longitud de contacto en mm. El tratamiento de los datos se realizó bajo la Norma Europea Experimental preparada por el comité técnico CEN/TC 184 (cerámicas técnicas avanzadas) UNE - ENV - 843-5 (2006) [22], para manejo de datos de resistencia de cerámicos, en términos de una distribución de Weibull, utilizando la técnica de estimación de la probabilidad máxima, válido para el comportamiento de rotura lineal en el punto de falla. La forma básica de la distribución de Weibull se representa mediante la ecuación 2.

$$P_f = 1 - exp\left[-\left(\frac{\sigma_r}{\sigma_o}\right)^m\right] \quad (2)$$

Donde, σ_o es la resistencia característica, que refleja el parámetro de escala de la distribución, m es el parámetro de weibull. El valor de m es un indicativo de la confiabilidad del material, a mayor valor de m se tiene mayor agrupamiento de los datos de resistencia y por tanto mayor confiabilidad. Los cálculos estadísticos se realizaron en un intervalo de confianza del 95%.

Según recomendación del diseño experimental para el tamaño de la muestra, con una significación estadística determinada de $\beta < 0,05$, se realizó el ensayo de compresión diametral a 8 pastillas por cada composición y temperatura de sinterización.

2.5 Ensayos de Bioactividad en Fluido Corporal Simulado (SBF)

Se realizó una estimación de la bioactividad mediante la inmersión de probetas en una solución de suero fisiológico artificial, SFA (simulated body fluid, SBF) tamponada a pH= 7,4. Esta solución tiene concentraciones iónicas muy cercanas al plasma sanguíneo humano (Na^+, 142,0; K^+, 5,0; Mg^{2+}, 1,5; Ca^{2+}, 2,5; Cl^-, 147,8; HCO_3^-, 4,2; HPO_4^{2-}, 1,0 y SO_4^{2-}, 0,5) y fue preparada siguiendo la norma ISO 23317 la cual está basada en lo propuesto por Kokubo y Takadama [23]. Estos autores concluyeron que la capacidad de formación de una capa de apatita/carbonatoapatita de un material en SFA, puede ser un indicio de la capacidad de unión ósea del material y por tanto de su bioactividad. Sin embargo, otras investigaciones han demostrado que el β-TCP es de los pocos materiales que no necesitan de la formación de esta capa para lograr la unión ósea [24-26].

En el estudio se usaron pastillas de las

composiciones M-1, M-4 y M-7, de dimensiones iguales a las del ensayo de compresión. Las pastillas se suspendieron en recipientes herméticamente cerrados mantenidos a 37 °C en un baño termostático durante 14 y 28 días. Una vez concluida la prueba, se retiraron las probetas para su análisis microestructural de la superficie por MEB.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Caracterización mediante DRX

Los difractogramas y el análisis cualitativo de los polvos sinterizados a 1200, 1300 y 1400 °C se presentan en la Figura 2 y la Tabla 1. En el análisis se utilizó el software EVA 6.0 Diffrac plus mediante comparación con los patrones de difracción de β-TCP (PDF No.09-0169), α-TCP (PDF No. 09-0348), y apatita Ap (PDF No. 09-0432). En ninguno de los difractogramas se detecta la presencia de picos correspondientes a las materias primas utilizadas, lo que indica una completa reacción y la disolución del Mg y el Zn en las fases sintetizadas.

En todos los casos, la fase cristalina con mayor presencia es el β-TCPss (solución sólida de β-TCP), sólo se presenta la fase α-TCPss en la muestra M-7 a 1400ºC, es decir en la de mayor contenido de Mg y mayor temperatura de tratamiento. Además, se observa la presencia de una fase de tipo apatítico en la probeta M-1 tratada a 1200ºC y en todas las probetas M-7 tratadas a 1200, 1300 y 1400ºC.

Los difractogramas de los polvos muestran ligeros desplazamientos de los picos correspondientes a la fase β-TCP hacia ángulos de 2θ más altos, los cuales se cuantifican en la Tabla 1. Estos desplazamientos pueden deberse a una disminución en el tamaño de la celda del β-TCP y relacionarse con el reemplazo de los iones de Ca^{2+} por los iones Mg^{2+} y/o Zn^{2+}, más pequeños, en su estructura. Esta contracción de la red de β-TCP acerca los planos de difracción y origina el desplazamiento de los picos de 2θ a valores más altos, tal como lo han descrito otros investigadores [26-28].

El comportamiento del desplazamiento de los picos en la fase β-TCPss se puede dividir entre los materiales que tienen sólo esta fase y en los que hay presencia de apatita. En el caso de las muestras sin presencia de apatita se observa un mayor desplazamiento a medida que aumenta el contenido de Mg^{2+}, pasa de ≈ 0,19 para M-1 a ≈ 0,28 para M-4, lo que indica que para estos niveles de dopado, no se ha alcanzado el nivel de solubilidad de Mg^{2+} en el β-TCP [28,29,30]. Además, se observa que el desplazamiento es independiente de la temperatura de tratamiento para una misma composición, por lo tanto, se concluye que la solubilidad es independiente de la temperatura de sinterización.

En las muestras con presencia de la fase apatita, se observa una disminución considerable del desplazamiento de los picos de la fase β-TCPss, lo que pareciera indicar que hay una disolución preferencial del Mg^{2+} y/o el Zn^{2+} en la apatita. Estos resultados no coinciden con lo expresado por Ryu *et al*. [26] y Kanchana y Sekar [27] quienes concluyen lo contrario desde estudios donde se analizaron sólo mezclas de las dos fases sin el referente del comportamiento en materiales con sólo β-TCPss. Es necesario por lo tanto hacer un estudio más exhaustivo en este sentido con el fin de dilucidar estas diferencias.

Tabla 1. Resumen del análisis cualitativo por difracción de rayos X. (∗) Desplazamiento del pico de mayor intensidad (0 2 10) de la fase β-TCP en 2θ. (Ap, material apatítico).

	M-1		M-4		M-7	
	Fases	Despl. (∗)	Fases	Despl. (∗)	Fases	Despl. (∗)
1200ºC	β-TCP, Ap	0,08	β-TCP	0,28	β-TCP, Ap	0,08
1300ºC	β-TCP	0,18	β-TCP	0,27	β-TCP, Ap	0,09
1400ºC	β-TCP	0,20	β-TCP	0,28	β-TCP, α.TCP, Ap.	0,09

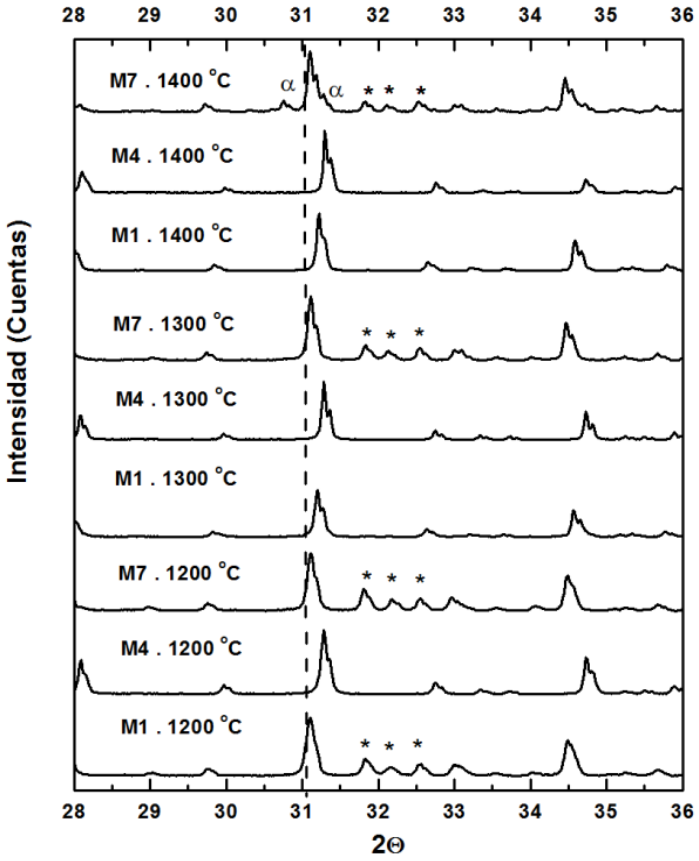


Figura 2. Difractogramas de rayos X correspondientes a los polvos de la composiciones M-1, M-4 y M-7 sinterizados a las temperaturas 1200°, 1300° y 1400 °C por 4 h (velocidad de calentamiento 5 °/min y enfriamiento en el ambiente del horno). (sin marca) β-TCP (PDF No.09-0169), (α) α-TCP (PDF No. 09-0348), y (∗) apatita (PDF No. 09-0432). La línea punteada representa la posición del pico de mayor intensidad (0 2 10) de la estructura del β-TCP puro.

La presencia de los picos correspondientes a α-TCPss sólo en las muestras sinterizadas a 1400 °C, confirma el efecto de la presencia de magnesio en la estabilización de la fase β-TCP, o lo que es lo mismo, en el retardo de la transformación β-TCP →α-TCP a valores más altos que los determinados para su estado puro, 1125 °C, y que puede llegar a ser de hasta 1600 °C para una incorporación de aproximadamente el 9,09% molar de magnesio [18, 29, 30].

Finalmente, se puede concluir que el desplazamiento de los picos del β-TCP, y la ausencia de picos correspondientes a las materias primas de zinc y magnesio, confirman la incorporación de Zn^{2+} y Mg^{2+} en su estructura y por tanto la formación de soluciones sólidas mixtas de carácter sustitucional de Zn^{2+} y Mg^{2+} en el compuesto, $Mg_xZn_yCa_{(3-X-Y)}(PO_4)_2$.

3.2 Ensayo de compresión diametral

El ensayo de compresión diametral se realizó para las tres composiciones a las tres temperaturas de sinterización del estudio, y con un fosfato tricálcico puro a 1300°C con fines de comparación. La sinterización de las probetas de TCP puro fue deficiente, tal que fallaban de manera catastrófica antes que se pudiera registrar un valor de carga. Así, la única comparación que se pudo realizar fue con datos obtenidos en estudios anteriores con fosfatos tricálcicos comerciales.

En la Figura 3, se muestran las curvas de probabilidad acumulada de falla para cada una de los compuestos obtenidos a las diferentes temperaturas. En las gráficas, los símbolos corresponden a los datos experimentales de las 8 probetas ensayadas por cada temperatura y las líneas continuas a la distribución de Weibull calculadas utilizando los datos experimentales de m y σ_0, obtenidos bajo la

©2017 Universidad Simón Bolívar

norma UNE - ENV - 843-5 (2006) [22]. En estas curvas se puede observar una gran variación de los módulos de weibull entre 1,00 y 11,89 MPa.

Los valores de la resistencia característica son similares a estudios reportados previamente con fosfatos tricálcicos comerciales donde se hallaron valores entre 1 MPa y 5 MPa dependiendo de la temperatura del tratamiento [31-34]. Sin embargo, estos valores están por debajo de los 15 MPa que se obtuvieron cuando en la compactación en verde se usó presión isostática y el fosfato tricálcico fue dopado con Si y Mg [17]. En cuanto a la confiabilidad del material, representada en el valor del módulo de Weibull, m, se hallaron valores próximos a los 12, ligeramente por debajo del valor de 15 reportado en estudios previos [17].

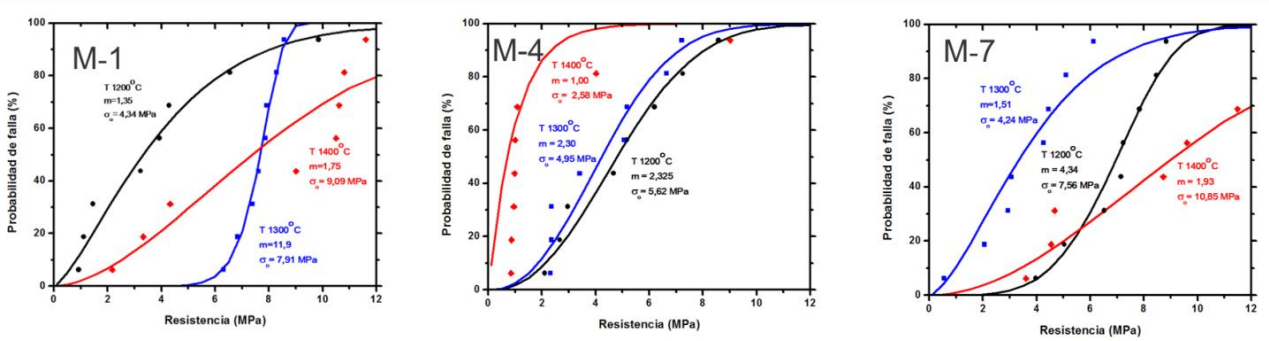


Figura 3. Distribución de la probabilidad acumulativa de falla frente a la resistencia a la compresión diametral de compactos de las tres composiciones M-1, M-4, y M-7 sinterizados a 1200, 1300 y 1400 °C. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas continuas a la distribución de Weibull calculada utilizando los valores de m y σ_o.

Al comparar los resultados obtenidos en los diferentes productos, se puede concluir que definitivamente los materiales de M-7 y los sinterizados a 1400 ºC tienen resistencias características y módulos de weibull muy bajos, por tanto, muy baja fiabilidad. El material con los mejores resultados es el de composición M-1 sinterizado a 1300 ºC (m=11,9 y σ_o =7,91 MPa) cuya fiabilidad es relativamente alta para este tipo de materiales. Los materiales de la composición M-4 sinterizados a 1200 ºC (m=2,32 y σ_o =5,62) y 1300 ºC (m=2,30 y σ_o =4,95 MPa) presentan resultados aceptables.

Con el propósito de analizar el comportamiento obtenido en el estudio mecánico se realizó la caracterización microestructural mediante Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras tratadas térmicamente. En la Figura 4, se presentan tres fotomicrografías de la composición M-1 a las temperaturas 1200, 1300 y 1400 °C, cuyas características mecánicas son muy disímiles.

En la muestra tratada a 1200 °C se puede apreciar una muestra muy porosa con muy baja sinterización, lo que explica sus bajas propiedades mecánicas. Además, se observa un elevado crecimiento del tamaño del grano a partir de la temperatura de 1300 °C, pasando de un rango de (3-10 µm) a 1300 °C a uno de (12-40 µm) para 1400 °C, igualmente se observa una elevada presencia de microgrietas que aumentan en tamaño y cantidad con la temperatura del tratamiento térmico. Por tanto, los bajos valores de resistencia a 1200 °C se corresponden con una muy baja densificación, mientras que en el caso de la muestra a 1400 ºC están asociados al elevado crecimiento de grano y alta presencia de grietas. El material tratado a 1300 ºC presenta las mejores propiedades mecánicas producto de una adecuada sinterización, tamaño de grano medio y baja presencia de grietas. Este mismo comportamiento se aprecia para las otras dos composiciones.

Desde los resultados obtenidos no se puede determinar una relación específica entre la adición de magnesio y las propiedades mecánicas. Este comportamiento puede deberse a la presencia de varios efectos en forma simultánea, tales como: el aumento en la temperatura de transformación de la fase β- a α-TCP, tanto durante el calentamiento como en el enfriamiento, y los cambios de volumen durante el procesamiento debidos a estas transformaciones y a la disminución en las dimensiones de la celda del β-TCP, entre otros.

©2017 Universidad Simón Bolívar

El análisis de MEB-EDX en las superficies de algunas de las muestras permitió comprobar la incorporación de Zn y Mg en la estructura del fosfato tricálcico, puesto que se encontraron los picos correspondientes, tal como se muestra en la Figura 4d de la composición M-1 sinterizada a 1300ºC. El pico etiquetado como carbono (C) se debe a que la muestra fue tratada superficialmente con grafito para su observación en el MEB.

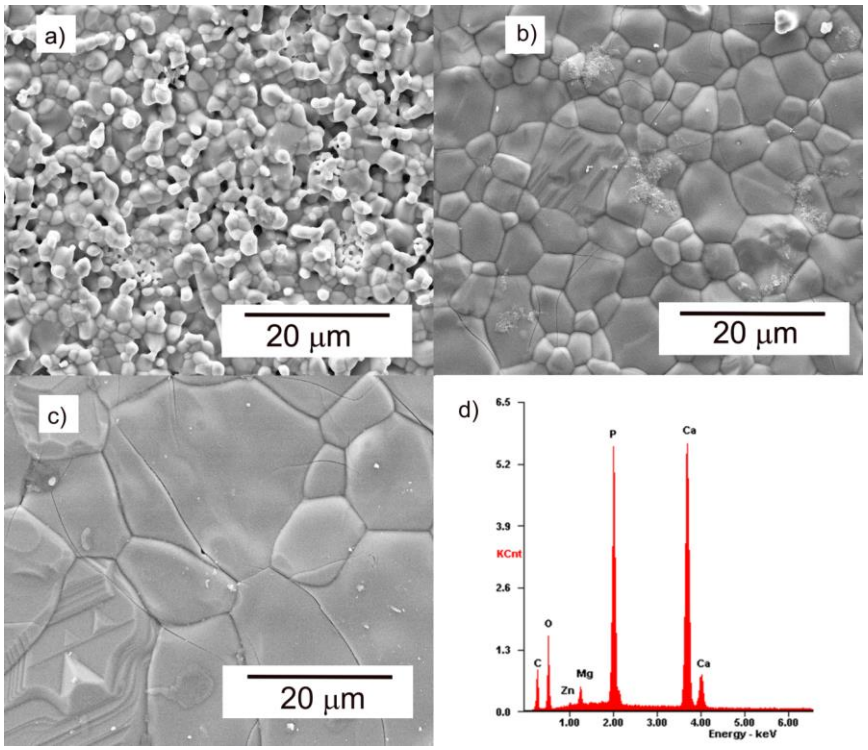


Figura 4. Micrografía superficial de las probetas a 5000X. a) M-1 sinterizada a 1200 °C, b) M-1 sinterizada a 1300 °C, c) M-1 sinterizada a 1400 °C, d) EDX de la muestra M-1 a 1300 °C.

3.3 Ensayos de Bioactividad en Fluido Corporal Simulado (SBF)

El análisis de la microestructura superficial de las muestras luego de 28 días de inmersión fue analizada por MEB. En la Figura 5 se presentan los resultados obtenidos para las muestras de la composición M-1 sinterizadas a 1200 y 1300 °C y que son características del resto de las muestras. En las microfotografías no se puede apreciar la formación de una capa de producto de apatita/carbonatoapatita sino apenas un incipiente precipitado nanométrico sobre la superficie de las muestras. Estos resultados concuerdan con varios estudios realizados previamente, en los cuales, no se observa formación de capa de apatita en los estudios *in vitro;* sin embargo, estos mismos trabajos han observado integración ósea en los estudios *in vivo* también sin la formación de capa de apatita y por lo tanto un carácter bioactivo del β-TCP [24-26].

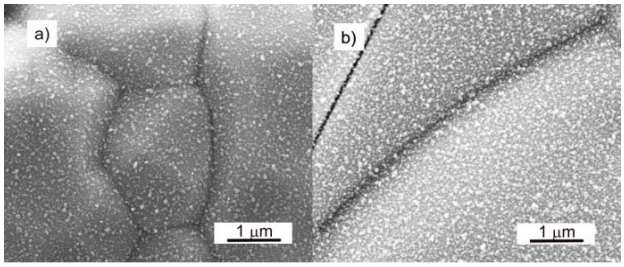


Figura 5. Microfotografía superficial de la muestra a) M-1 sinterizada a 1200 °C, b) M-1 sinterizada a 1300 °C, e inmersas en SFA durante 28 días. (5000 aumentos).

El primer estudio sobre el mecanismo de la integración ósea del β-TCP sin la formación de capa de apatita data desde 1991 y fue realizado por Kotani *et al.* [24]. Según este estudio, inicialmente ocurre una biodegradación *in vivo* del β-TCP, con intervención celular, la cual genera una superficie rugosa que permite que los cristales de β-TCP se unan directamente a los cristales de la apatita ósea a

©2017 Universidad Simón Bolívar

través de un micro-anclaje. La resistencia del anclaje entre el hueso y el β-TCP es del mismo orden que la obtenida con otros materiales unidos mediante una capa de apatita.

4. CONCLUSIONES

El análisis microestructural por MEB, composicional por DRX y elemental por EDX, permitió determinar que la fase mayoritaria en todos los materiales es el β-TCP, y que el cambio de fase β →α-TCP sólo se presentó en la probeta M-7 a 1400 °C. Además, se comprobó la incorporación de los iones de Mg^{2+} y Zn^{2+} en la estructura del β-TCP, mediante la presencia de Mg en el análisis químico de EDX de los granos de β-TCP y el desplazamiento de los picos del fosfato tricálcico y la no presencia de materias primas de Mg^{2+} y Zn^{2+} en los difractogramas de los productos.

El ensayo de compresión diametral de las probetas obtenidas con las formulaciones planteadas en este trabajo permitió determinar que los materiales con mejores propiedades son los sinterizados a 1300 ^{o}C, temperatura a la cual se logra una adecuada sinterización y se evita la presencia de grietas y un crecimiento exagerado de grano. Las adiciones de Mg por encima del 4% desfavorecen el comportamiento frente a las propiedades mecánicas. Así pues, el material de mejor comportamiento es el de la composición M-1 tratado a 1300^{o}C con m=11,9 y σ_o =7,91 MPa.

Las pruebas *in vitro* en SFA permitieron determinar que no se presenta formación de capa de apatita durante los 28 días de inmersión, sin embargo, para los materiales de β-TCP esta no es condición necesaria para la unión ósea en pruebas *in vivo*, tal como se ha encontrado en investigaciones anteriores.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Fondo de Investigaciones (FINU) de la Universidad Francisco de Paula Santander, por el apoyo económico al proyecto y al Grupo GIMBA de la Universidad Industrial de Santander, por facilitar el uso de sus laboratorios.

6. REFERENCIAS

[1]. Yoshida K, Hyuga H, Kondo N, Kita H, Sasaki M, Mitamura M, Toda Y. J. Am. Ceram. Soc. 2006; 89 (2): 688-690.

[2]. Hadley B, Newman M, Hunt R. The Journal of Nutritional Biochemistry. 2010; 21, 297-303.

[3]. Bandyopadhyay A, Bernard S, Xue W, Bose S. J Am. Ceram. Soc. 2006; 89 (9): 2675–2688.

[4]. Yin X, CalderinL, Stott MJ, Sayer M.Biomaterials. 2002; 23: 4155-4163

[5]. Yoshida K, Kondo N, Kita H, Mitamura M, Hashimoto K, Toda Y. J Am. Ceram. Soc. 2005; 88(8): 2315-2318.

[6]. Enderle R, Götz-Neunhoeffer F, Göbbels M, Müller FA, Greil P. Biomaterials. 2005; 26 (17): 3379-3384.

[7]. Gomes S, Nedelec JM, Jallot E, Sheptyakov D, Renaudin G. Chem. Mater. 2011; 23 (12): 3072–3085.

[8]. Safronova TV, Mukhin EA, Putlyaev VI, Knotko AV, Evdokimov PV, Shatalova TB, Karpushkin EA. Ceramics International, 2017; 43 (1): 1310-1317.

[9]. Singh SS, Roy A, Lee B, Banerjee I, Kumta PN. Materials Science and Engineering: C, 2016; 6: 636-645.

[10]. Wang MC, Chen HT, Shih WJ, Chang HF, Hon MH, Hung IM. Ceramics International, 2015; 41 (2): 2999-3008.

[11]. Tanaka H, Ohnishi A. Advanced Powder Technology, 2013; 24 (6), 1028-1033.

[12]. Nabiyouni M, Ren Y, Bhaduri SB. Materials Science and Engineering: C, 2015; 52: 11-17.

[13]. Zhao J, Zhu YJ, Zheng JQ, Chen F, Wu, J. Microporous and Mesoporous Materials, 2013; 180: 79-85.

[14]. Sebdani MM, Fathi MH. Ceramics International, 2012; 38 (2): 1325-1330.

[15]. Ramezani S, Emadi R, Kharaziha M, Tavangarian F. MaterialsChemistry and Physics. 2016; 186: 415-425.

[16]. Webler GD, Zapata MJM, Agra LC, Barreto E, Silva AOS, Hickmann JM, Fonseca EJS. Current Applied Physics, 2014; 14 (6): 876-880.

[17]. García-Páez IH, Carrodeguas RG, De Aza A, Baudín C, Pena, P. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. 2014; 30: 1-15.

[18]. Frasnelli M, Sglavo VM, Acta Biomater. 2016; 33: 283-289.

[19]. Kawabata, K., Yamamoto, T. &Kitada, A., (2011). Substitution mechanism of Zinc ions in ß-tricalcium phosphate. Physica B: Condensed Matter, [406] 4 890-894.

[20]. Kannan S, Goetz-Neunhoeffer F, Neubauer J, Ferreira M. J. Am. Ceram. Soc. 2009; 7: 1592-1595

[21]. Carbajal L, Sainz MA, Serena S, Caballero AC, Caballero Á. J. Am. Ceram. Soc., 2011; 94(7):

©2017 Universidad Simón Bolívar

2213-2219.

[22]. Norma UNE-EN 843-5. Cerámicas técnicas avanzadas. Cerámicas monolíticas. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Parte 5: Análisis estadístico. (Ratificada por AENOR en enero de 2007.) España: AENOR, 2006

[23]. Kokubo T, Takadama H. Biomaterials, 2006; 7: 2907-2915.

[24]. Kotani S, Fujita Y, Kitsugi T, Nakamura T, Yamamuro T, Ohtsuki C, Kokubo, T. Journal of biomedical materials research, 1991; 25(10), 1303-1315.

[25]. XinR. Leng Y, Chen J, Zhang Q. Biomaterials, 2005; 26(33): 6477-6486.

[26]. Ryu HS, Hong KS, Lee JK, Kim DJ, Lee JH, Chang BS, Chung SS. Biomaterials,2004; 25(3): 393-401.(2004).

[27]. Kanchana P, Sekar C. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2012; 11(10), 982-988.

[28]. Torres PMC, Abrantes JCC, Kaushal A, Pina S, Döbelin N, Bohner M, Ferreira JMF. Journal of the European Ceramic Society, 2016; 36 (3): 817-827.

[29]. Carrodeguas RG, De Aza A, Turrillas X, Pena P. y De Aza S,J. Am. Ceram. Soc., 2008; [91]: 1281-1286

[30]. Xue W, Dahlquist K, Banerjee A, Bandyopadhyay A, Bose S. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2008; 19(7): 2669-2677.

[31]. Bouslama, N, Ayed FB, Bouaziz J. Ceramics International, 2009; 35(5): 1909-1917.

[32]. Sakka S, Ayed FB, Bouaziz J. Mechanical properties of tricalcium phosphate–alumina composites. En: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2012, (Vol. 28, No. 1, p. 012028). IOP Publishing.

[33]. Koepp HE, Schorlemmer S, Kessler S, Brenner RE, Claes L, Günther KP, Ignatius AA. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2004; 70 (2): 209-217.

[34]. Journal of Minerals & Materials Characterization &Engineering, Vol. 11, No. 1, 2012, pp. 55-67.

©2017 Universidad Simón Bolívar