



Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química
e Industrias Extractivas

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

Síntesis Sol-Gel y densificación por SPS de compósitos Hidroxiapatita- Al_2O_3

T E S I S

Que para obtener el grado de Maestra en Ciencias en
Ingeniería Metalúrgica

P r e s e n t a :

Ing. Ana Laura Flores Esperilla

Directores de Tesis:

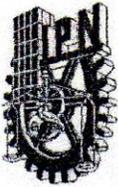
Dr. Heberto Balmori Ramírez

Dra. Lucia Tellez Jurado



México, D.F.

2014



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14-BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 18 del mes de Junio del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:
"Síntesis Sol-Gel y densificación por SPS de compositos Hidroxiapatita-Al₂O₃".

Presentada por el alumno:

FLORES	ESPERILLA	ANA LAURA
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)

 Con registro:

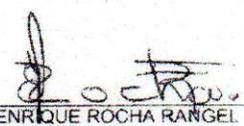
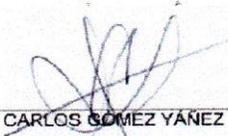
A	1	2	0	6	8	4
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

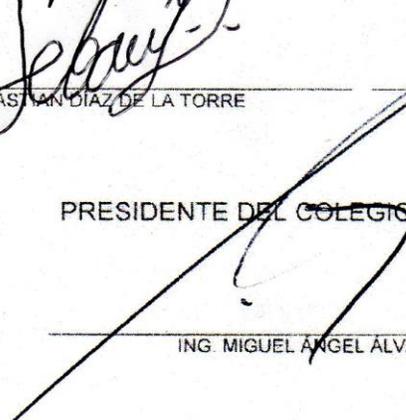
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

 <hr style="border: 0.5px solid black;"/> DR. HEBERTO ANTONIO MARCELINO BALMORI RAMIREZ	 <hr style="border: 0.5px solid black;"/> DRA. LUCIA TELLEZ JURADO
 <hr style="border: 0.5px solid black;"/> DR. JOSÉ ORTIZ LANDEROS	 <hr style="border: 0.5px solid black;"/> DR. ENRIQUE ROCHA RANGEL
 <hr style="border: 0.5px solid black;"/> DR. SEBASTIÁN DÍAZ DE LA TORRE	 <hr style="border: 0.5px solid black;"/> DR. CARLOS GÓMEZ YAÑEZ

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES



 ING. MIGUEL ÁNGEL ALVAREZ GÓMEZ


 SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
 INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
 ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
 E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
 DIRECCIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 2 del mes de Julio del año 2014, el (la) que suscribe Ana Laura Flores Esperilla alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro A120684, adscrito(a) a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dra. Lucia Tellez Jurado y Dr. Heberto Antonio Balmori Ramírez y cede los derechos del trabajo titulado Síntesis Sol-Gel y densificación por SPS de compósitos Hidroxiapatita- Al_2O_3 , al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones lauflores154@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ana Laura Flores Esperilla

Contenido

Lista de figuras

Lista de tablas

Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Objetivos	4
I. Generalidades	
I.1 Biomateriales	5
I.2 Biocerámicas	5
I.3 Hidroxiapatita	7
I.4 Alúmina	10
I.5 Compósitos Al ₂ O ₃ -HA	13
I.6 Sinterizado por Spark Plasma Sintering	15
II. Experimentación	
II.1 Síntesis de los materiales	
II.1.1 Síntesis de HA	16
II.1.2 Síntesis de Al ₂ O ₃	17
II.1.3 Obtención de compósitos Al ₂ O ₃ -HA	19
II.2 Caracterización de los materiales	21
II.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	21
II.2.2 Espectroscopía de infrarrojo (IR)	21
II.2.3 Microscopia Electrónica de Barrida (MEB)	22
II.2.4 Densidad y porosidad	22
III. Resultados y análisis	23
III.1 Síntesis de HA	23
III.2 Síntesis de Al ₂ O ₃	25
III.3 Obtención de compósitos Al ₂ O ₃ -HA	28
III.4 Sinterizado de los materiales por SPS	31
III.4.1 Sinterizado de hidroxiapatita (HA) a 1100 °C	31
III.4.2 Sinterizado de AlO(OH) a 1100 °C	34
III.4.3 Sinterizado de compósitos Al ₂ O ₃ -HA a 1100 °C	37
IV. Conclusiones	46
Referencias	47
Apéndice	50

Lista de figuras

1. Estructura de HA	7
2. Estructura cristalina de α -Al ₂ O ₃	10
3. Esquema del sistema SPS	15
4. Perdida de peso de las muestras AlO(OH) e HA	20
5. Difractograma de la muestra de HA	24
6. Espectro de infrarrojo de la muestra de HA	24
7. Micrografía de los polvos obtenidos de HA	25
8. Difractograma de la muestra de bohemita. B=bohemita	26
9. Espectro de infrarrojo de la muestra de bohemita	27
10. Micrografía de los polvos de bohemita	27
11. Difractograma de las mezclas bohemita-hidroxiapatita (HA)	28
12. Espectro de infrarrojo de las mezclas	29
13. Micrografías de las mezclas bohemita-hidroxiapatita (HA)	30
14. Difractogramas de las muestras de HA sinterizada por SPS a 1100 °C	32
15. Espectros de infrarrojo de las muestras de HA sinterizadas por SPS a 1100 °C	32
16. Micrografías de las muestras de HA sinterizadas a 1100 °C por SPS	33
17. Difractogramas de las muestras de AlO(OH) sinterizadas por SPS a 1100 °C	38
18. Espectros de infrarrojo de las muestras de AlO(OH) sinterizadas por SPS a 1100 °C	35
19. Micrografías de las muestras de AlO(OH) sinterizadas por SPS a 1100 °C	36
20. Difractogramas de compósitos bohemita-HA sinterizados por SPS a 1100 °C, sin tiempo de permanencia	38
21. Difractogramas de compósitos bohemita-HA sinterizados por SPS a 1100 °C, durante 10 min	39
22. Espectros de infrarrojo de compósitos bohemita-HA sinterizados por SPS a 1100 °C, sin tiempo de permanencia	40
23. Espectros de infrarrojo de compósitos bohemita-HA sinterizados por SPS a 1100 °C, durante 10 min	41
24. Micrografías de compósitos bohemita-HA sinterizados por SPS a 1100 °C, sin tiempo de permanencia	43
25. Micrografías de compósitos bohemita-HA sinterizados por SPS a 1100 °C, durante 10 min	44
26. Micrografías de los tratamientos térmicos de la bohemita a diferentes temperaturas	50
27. Difractograma de los tratamientos térmicos de la bohemita a diferentes temperaturas	51

Lista de tablas

1. Propiedades de HA	7
2. Propiedades de Al_2O_3	11
3. Características de reactivos empleados en la síntesis de HA	16
4. Cantidad de reactivos empleados en la síntesis de HA	17
5. Características de reactivos empleados en la síntesis de Al_2O_3	18
6. Cantidad de reactivos empleados en la síntesis de Al_2O_3	18
7. Cantidad de polvo de $\text{AlO}(\text{OH})$ e HA empleada en los compósitos	20
8. Enlaces y su posición en el espectro característico del espectro IR de Al_2O_3	26
9. Densidad y porosidad de compósitos bohemita-HA sinterizados a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 0 y 10 min	45
10. Análisis EDS de los compósitos Al_2O_3 -HA sinterizados por SPS a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sin tiempo de permanencia	52
11. Análisis EDS de los compósitos Al_2O_3 -HA sinterizados por SPS a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, durante 10 min	53

Resumen

Se realiza la síntesis química de biocerámicos alúmina (Al_2O_3)-hidroxiapatita (HA) para preparar compósitos con diferentes concentraciones de Al_2O_3 :HA.

La síntesis de HA se realiza por precipitación controlada de precursores, empleando como tales hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), agua desionizada (H_2O) y ácido fosfórico (H_3PO_4), manteniendo el pH de la solución entre 8.5-9. La síntesis de alúmina se lleva a cabo por el proceso sol-gel, empleando como precursor el trisecbutóxido de aluminio (TSBAI), ácido clorhídrico (HCl) como catalizador y 2-propanil como solvente.

Los polvos obtenidos se caracterizan por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de infrarrojo (IR) para determinar si se obtuvieron las fases deseadas, así como su estructura química de enlace, y por microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar la morfología de las partículas, así como análisis EDS para determinar la composición elemental de los polvos obtenidos.

Posteriormente, se lleva a cabo la mezcla de los polvos de los precursores de HA y Al_2O_3 para formar compósitos Al_2O_3 -HA con una concentración de HA de 5 a 90% peso. La mezcla se realiza en un molino de alta energía, utilizando bolas de circonia. La molienda se realiza durante 20 min. Finalmente, los polvos se sinterizan mediante *Spark Plasma Sintering* (SPS) a 1100 °C con una presión de 12 N, preparando una serie de materiales sin tiempo de permanencia a temperatura y otra con 10 min de permanencia a temperatura.

Después del sinterizado, las pastillas obtenidas se caracterizan por las técnicas anteriormente mencionadas, así mismo se determinó la densidad empleando el método de Arquímedes.

De las síntesis realizadas se obtienen partículas nanométricas de HA y bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$) como precursor de Al_2O_3 . Con la molienda realizada se obtiene una buena mezcla de HA y $\text{AlO}(\text{OH})$ en todos los compósitos. Después del sinterizado por SPS, en la serie de materiales sin tiempo de permanencia se observan fases cristalinas de HA y α - Al_2O_3 . En los compuestos con 20-90% de HA se observa la presencia de alúminas de transición (θ - Al_2O_3 y δ - Al_2O_3). Los compósitos con $\leq 30\%$ HA presentan una morfología de prismas hexagonales. En la serie de materiales sinterizados por 10 min se observn fases cristalinas de HA y α - Al_2O_3 , así como la presencia de alúminas de transición (θ - Al_2O_3 y δ - Al_2O_3) en compósitos con 20-60% HA, también se observa la presencia de prismas hexagonales en los compósitos con $\leq 30\%$ HA.

Abstract

The chemical synthesis of alumina and hydroxyapatite are realized to prepare composites with different concentration of Al_2O_3 -HA.

The synthesis of hydroxyapatite is realized by precipitation, using like precursors: calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), deionized water (H_2O) and phosphoric acid (H_3PO_4), maintaining the pH of solution between 8.5 and 9. The synthesis of alumina is realized by sol-gel method, using like precursors: aluminum tri-sec-butoxide (AlTSB), hydrochloric acid (HCl) and 2-propanol.

The obtained powders are characterized by XDR, FT-IR to determine the obtained phases as well as their chemical structure of bond, and SEM to determine the morphology of the particles.

Later, the powder mixture of HA y Al_2O_3 are made into a high-energy ball mill, using zirconia balls, during 20 min., to form the composites Al_2O_3 -HA with a concentration of HA from 5% to 90% weight. Finally, the powders are sintered by Spark Plasma Sintering (SPS) to 1100 °C with a pressure of 12 N, still during 0 and 10 min.

After the sintering, the obtained pill were characterized by the mentioned technique, as well as the density was determined employing the Arquimides method.

The nanometric particles of HA and boehmite like precursor of alumina is obtained of the realized synthesis. With the milling, a good mixed is obtained. After of sintering by SPS, is observed crystalline phases of HA and α - Al_2O_3 , the presence of transition aluminas (θ - Al_2O_3 y δ - Al_2O_3) in the composites with 20-90% HA are observed, the HA has a morphology like hexagonal prisms in the composites with $\leq 30\%$ HA, in the materials without residence time. The crystalline phases of HA y α Al_2O_3 as well as the presence of transition aluminas (θ - Al_2O_3 y δ - Al_2O_3) in the composites with 20-60% HA, in the sequence of sintered materials during 10 min, in the composites with $\leq 30\%$ HA, the hexagonal prisms are observed.

Introducción

Actualmente existe una elevada demanda de sustitos óseos en el campo de la cirugía ortopédica. Para satisfacer dicha necesidad se emplean injertos óseos, aunque presentan problemas como morbilidad del sitio donante, infección, inflamación y transmisión de enfermedades, entre otros, por lo que se han utilizado materiales artificiales. Dentro de estos materiales se encuentran las biocerámicas. Las biocerámicas con mayor demanda como sustitos óseos son:

- La hidroxiapatita (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), que es un fosfato cálcico y su composición química es similar a la presente en los huesos humanos. Presenta características de biocompatibilidad, no toxicidad, estabilidad química, osteoconducción y bioactividad; tales propiedades hacen al material muy práctico para usos médicos. Algunas aplicaciones de la HA son: inserto para fracturas mandibulares, reconstrucción de huesos faciales, prótesis ortopédicas, implantes dentales, recubrimiento de metales para implantes, liberador de medicamentos, refuerzo en materiales compuestos [1].
- La alúmina (Al_2O_3), que es uno de los cerámicos inertes de mayor interés biológico. Se desarrolló como una alternativa a las aleaciones metálicas utilizadas en prótesis ya que presenta una excelente biocompatibilidad, buena resistencia a la corrosión, buenas propiedades mecánicas y resistencia al desgaste. Algunas aplicaciones de la alúmina son en prótesis de cadera y rodilla, tornillos de fijación de huesos, reconstrucción maxilofacial, reconstrucción de paredes orbitales e implantes dentales [1].
- La circonia (ZrO_2), que es un material que se utiliza como alternativa a la alúmina debido a que tiene una buena resistencia a la fractura, es inerte en medio fisiológico y tiene buena resistencia a la fatiga estática.

Actualmente se busca mejorar las propiedades mecánicas de la HA adicionándole óxidos metálicos con propiedades bioinertes como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 en porcentajes menores a 50%. Dichos compósitos son sometidos a pruebas de dureza, de comprensión, densidad y bioactividad. Se han obtenido como resultados una mejora considerable en la dureza y comprensión [2].

La presente investigación muestra un estudio de la síntesis de Al_2O_3 e HA y el sinterizado de compósitos Al_2O_3 - HA con un contenido de 5-90% peso de HA. En este sentido, se plantean los siguientes objetivos:

Objetivo General

- Preparar compósitos de alúmina-hidroxiapatita por métodos químicos y sinterización por el método de *Spark Plasma Sintering*, que puedan emplearse como sustitutos óseos.

Objetivos Particulares

- Sintetizar precursores de Al_2O_3 e HA por métodos químicos.
- Fabricar compósitos Al_2O_3 -HA por mezcla de polvos y densificación por el método de *Spark Plasma Sintering*.
- Caracterizar los polvos precursores y los compósitos sinterizados.

I. Generalidades

I.1 Biomateriales

El término “biomateriales” se utiliza para designar a aquellos materiales que son implantados en un organismo vivo con la finalidad de restaurar la morfología o funcionalidad de un tejido u órgano dañado por fractura, malformación o alguna enfermedad degenerativa. Los biomateriales cumplen funciones básicas en el cuerpo humano o animal, mejorando la calidad de vida de seres vivos enfermos o que han sufrido accidentes traumáticos, proveyéndolos de implantes ortopédicos, reguladores de sistemas cardiovasculares y biosensores, entre otros [3].

La clasificación de los biomateriales más utilizada es según su naturaleza: metálicos, cerámicos, polímeros y compósitos.

I.2 Biocerámicas

Las cerámicas utilizadas en la reparación y reconstrucción de partes del cuerpo dañadas o enfermas se denominan biocerámicas.

La norma ISO/TR 10993-9 (1994) [4], define una biocerámica como un material cerámico diseñado para lograr un comportamiento fisiológico específico al ser usado en la construcción de prótesis u órganos artificiales internos.

El uso de las cerámicas ha sido limitado debido a su fragilidad, su baja resistencia mecánica a la tracción y/o flexión y a su baja resistencia al impacto. Sin embargo, desde finales de los años sesenta del Siglo XX, se han desarrollado nuevas cerámicas con propiedades muy mejoradas y su uso se ha extendido considerablemente [1].

La gran estabilidad química de las cerámicas, su alta resistencia a la compresión y su apariencia estética, hicieron que estos materiales se comenzaran a utilizar en odontología, sobre todo en coronas dentales. Posteriormente, su uso se extendió como biomateriales del sistema locomotor. Las biocerámicas se pueden clasificar desde diferentes puntos de vista [1].

a) Según el tipo de respuesta del tejido, las biocerámicas se dividen en:

Cerámicas Bioinertes: Son aquellas biocerámicas estables que no reaccionan apreciablemente con el medio al ser implantadas. Muestran muy pocos cambios químicos cuando se exponen a disoluciones fisiológicas. La respuesta del tejido a estas biocerámicas es la formación de una membrana micrométrica fibrosa muy fina que rodea el implante. La fijación del implante en el cuerpo se realiza a través de una fuerte unión física. Cuando se requieren altas resistencias, la unión se realiza mediante perforaciones en el implante utilizando hilos, cementos, etc. Cuando no se requieren resistencias elevadas se pueden

utilizar biocerámicas inertes porosas, con tamaños de poro entre 100 y 150 μm , lo que garantiza el crecimiento de los tejidos hacia dentro del implante asegurando su fijación. La alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) es un ejemplo típico estas cerámicas.

Cerámicas Bioactivas: Se caracterizan porque se unen directamente al hueso sin formación del tejido conectivo en medio. El ejemplo típico y único que se une directamente al hueso es la hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA), que es un compuesto similar a la fase mineral del hueso. El resto de las biocerámicas bioactivas se unen al hueso a través de la formación previa de una capa de HA sobre su superficie. Dentro de este grupo de biocerámicas están las denominadas biovidrios y las vitrocerámicas bioactivas.

Cerámicas Biodegradables o Reabsorbibles: Son biocerámicas que al ser implantadas se disuelven con el tiempo y son reemplazadas gradualmente por el tejido natural. Serían las biocerámicas ideales, puesto que solo permanecen en el cuerpo mientras es necesaria su función y desaparecen a medida que el tejido se regenera y las sustituye. Su gran inconveniente es que su resistencia disminuye también gradualmente durante el proceso de reabsorción. Consecuentemente, su función es participar en el proceso dinámico de formación y reabsorción que se produce en los tejidos óseos, es decir, sirven como andamiaje o llenado de espacios permitiendo a los tejidos su infiltración y su sustitución.

b) Según la aplicación a la que se destinen, las biocerámicas se dividen en:

Biocerámicas Estructurales: Son biocerámicas de elevada resistencia mecánica y generalmente bioinertes. Algunos ejemplos son la alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y la circonia (ZrO_2).

Biocerámicas No Estructurales: Son generalmente biocerámicas bioactivas o reabsorbibles, densas o porosas, de baja resistencia mecánica, ya que no tienen que soportar grandes cargas. Ejemplos típicos son la hidroxiapatita (HA) y el fosfato tricálcico (TCP).

c) Según las características del material, las biocerámicas se dividen en:

Biocerámicas Densas Inertes: Son materiales con porosidad nula. Ejemplo típico de este grupo es la alúmina.

Biocerámicas Porosas Inertes: Son materiales que se unen al hueso de manera mecánica, presentando fijación biológica, ya que se produce el crecimiento del hueso a través de los poros del implante. La alúmina policristalina porosa es también un ejemplo típico.

Biocerámicas Densas o Porosas Bioactivas: Son cerámicas unidas al tejido óseo de manera química con una fijación bioactiva. Ejemplo típico es la HA.

Biocerámicas Densas Reabsorbibles: Son materiales reemplazables por el hueso. A este grupo pertenece el fosfato tricálcico (TCP) y otros fosfatos como el sulfato cálcico ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$).

I.3 Hidroxiapatita (HA)

El mineral hidroxiapatita, también llamado hidroxiapatito, está formado por fosfato de calcio cristalino ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) y representa un depósito del 99% del calcio corporal y 80% del fósforo total. El hueso desmineralizado es conocido como osteoide. Constituye alrededor del 60-70% del peso seco del tejido óseo, haciéndolo muy resistente a la compresión. Ese mineral, muy poco soluble, se disuelve en ácidos, porque tanto el PO_4^{3-} como el OH^- reaccionan con H^+ [5]. La Figura 1 representa la estructura de una hidroxiapatita proyectada sobre el plano 0001 [1].

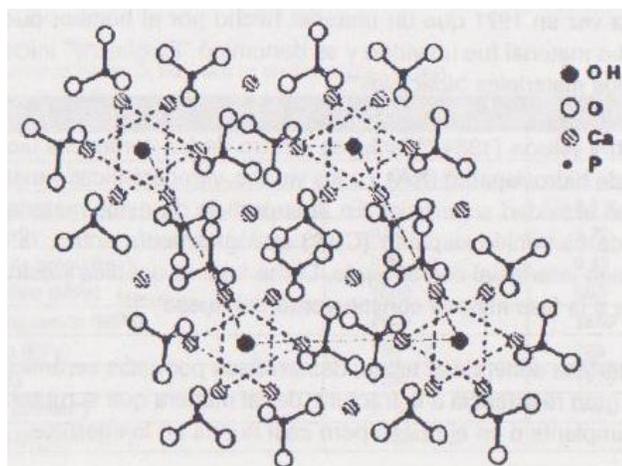


Figura 1. Estructura de la HA.

La HA tiene carácter iónico. Su estructura cristalina consiste de un empaquetamiento hexagonal compacto de átomos de oxígeno con los iones metálicos ocupando los huecos tetraédricos y octaédricos de la red periódica [1]. En la Tabla 1 se dan las propiedades de la hidroxiapatita [6]. La HA permite la sustitución de iones en su estructura en las posiciones de los iones calcio (Ca^{2+}), en los grupos $(\text{PO}_4)^{3-}$ y $(\text{OH})^-$. Consecuencia de esas sustituciones es el cambio de sus propiedades, como parámetro de red, morfología, solubilidad, etc. sin cambiar apreciablemente su simetría hexagonal.

Tabla 1. Propiedades de la Hidroxiapatita (HA).

Propiedades	Valor
Densidad (g/cm^3)	3.16
Resistencia a la compresión (MPa)	100-200
Resistencia a la flexión (MPa)	<100
Tenacidad a la fractura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	<1
Módulo de Young (GPa)	100
Dureza (HV)	500
Coefficiente de expansión térmica (K^{-1})	11×10^6
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1650
Resistencia a la corrosión	Bioactivo

Aunque en general todos los fosfatos de calcio son muy poco solubles en agua, la HA es la menos soluble a pH fisiológico, exceptuando al fluorapatito. El producto de solubilidad de la HA es del orden de 10^{-59} , es decir, que es prácticamente imposible tener iones Ca^{2+} y PO_4^{3-} disueltos en agua a pH neutro; debido a esto la mayor parte del calcio en el organismo está presente en estado sólido, almacenado en tejidos óseos.

El interés de la HA como biomaterial viene dado por su similitud con la fase mineral del tejido óseo. En principio, sería el material idóneo para restauración o sustitución ósea, si no fuera por su baja resistencia mecánica. Así pues, su uso se restringe a todas aquellas aplicaciones donde no se requieran esfuerzos mecánicos, encontrando su más amplio campo de aplicación como recubrimiento de sustratos metálicos, con el fin de acelerar e incrementar la fijación de las prótesis al hueso [1]. La HA como material de implante tiene las siguientes aplicaciones [3]:

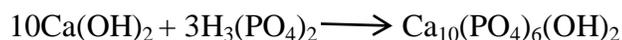
1. Preservación del reborde alveolar.
2. Fracturas mandibulares.
3. Prótesis ortopédicas.
4. Reconstrucción de huesos faciales.
5. Artrodesis: fijación de una articulación por medio de cirugía.
6. Implantes dentales.
7. En la otorrinolaringología para construir prótesis de oído medio.
8. Recubrimiento de implantes metálicos.
9. Como relleno en los vacíos o defectos óseos.

Obtención de hidroxiapatita

Los métodos más comunes de obtención de HA son: a) precipitación; b) hidrólisis; c) reacciones en estado sólido; d) reacciones hidrotermales y e) proceso sol-gel [1].

a) Precipitación

Los métodos basados en la síntesis de HA por precipitación consisten esencialmente en mezclar fuentes de iones calcio y fosfato en un medio acuoso apropiado [1]. La fuente de calcio puede suministrarse en forma de soluciones acuosas de CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ o a partir de CaCO_3 o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sólidos. Como fuentes de fosfato pueden emplearse soluciones acuosas de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 . También ha sido empleada la reacción entre el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y H_3PO_4 :



Se adiciona hidróxido amónico, NH_4OH , para mantener el pH de la reacción muy alcalino y asegurar la formación de HA pura después de calcinar el polvo precipitado.

b) Hidrólisis

La HA se puede obtener por hidrólisis de fosfatos ácidos de calcio, como fosfato ácido dihidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), fosfato ácido octacálcico pentahidratado ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), fosfato ácido de calcio (CaHPO_4), fosfato tricálcico ($(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{TCP})$ o pirofosfato cálcico ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$). El pH se controla mediante un flujo de NH_3 gaseoso o añadiendo soluciones acuosas de NH_4OH , NaOH o KOH . El carbonato cálcico (CaCO_3) puede ser hidrolizado en soluciones de fosfato amónico o sódico [1].

c) Reacciones en estado sólido

La HA se puede obtener igualmente mediante reacciones en estado sólido de mezclas de compuesto de calcio y fosfato procurando que la reacción molar Ca/P sea la estequiométrica de 1.67. Desviaciones de esta relación conducen a la obtención de mezclas de HA con β o α -TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), dependiendo de la temperatura de síntesis empleada, o bien con fosfato tetracálcico ($\text{C}_4\text{P}=\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$), según se puede deducir del sistema binario $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$. El proceso consiste, generalmente, de una molienda conjunta de los sólidos, bien en vía húmeda o seca, peletización y sinterización a temperaturas por encima de los 950°C . Las HA obtenidas por reacción en estado sólido se caracterizan por su alta cristalinidad, estequiometría regulable y baja solubilidad.

d) Reacciones hidrotermales

Mediante técnicas hidrotermales se puede obtener HA nanométrica. Una de las variantes más conocidas del método hidrotermal emplea como precursor una estructura natural con macroporosidad interconectada similar al hueso humano esponjoso (100 a 400 μm) [1].

e) Proceso sol-gel

Los procesos sol-gel tienen la ventaja de la alta homogeneidad y pureza de los productos obtenidos así como las menores temperaturas de síntesis. El sol se prepara poniendo a reflujo disoluciones de P_2O_5 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en etanol:



Este procedimiento permite a los dos precursores pre-reaccionar debido a la reactividad que presentan las especies de fósforo en disolución alcohólica. La temperatura de secado suele ser 150°C y los tratamientos térmicos se llevan a cabo en aire a 500°C . La presencia de los grupos nitrato garantiza la casi total descomposición de los residuos orgánicos. La descomposición contribuye a la formación de la fase carbohidroxiapatita. Otros precursores de la HA que se utilizan en el proceso sol-gel son: $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ y $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ o $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ y $\text{P}(\text{OEt})_3$.

I.4 Alúmina (Al_2O_3)

El material cerámico inerte de mayor interés biológico, probablemente, es la alúmina de elevada densidad y pureza ($>99.5\%$ en peso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), con un tamaño medio de grano $<4\ \mu\text{m}$. Este material fue desarrollado como alternativa a las aleaciones metálicas utilizadas en prótesis de cadera y en implantes dentales, por presentar una excelente biocompatibilidad, buena resistencia a la corrosión, formar una cápsula fibrosa muy fina, poseer un bajo coeficiente de fricción y buenas propiedades tanto mecánicas como al desgaste [1]. La figura 2 muestra la estructura de la celda unitaria de la alúmina [7].

Según la norma ISO 6474 [8], la pureza de la alúmina que se emplea en aplicaciones biomédicas ha de estar por encima del 99.5% , estando el resto de las impurezas (SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , etc.) por debajo de 0.1% en peso, con objeto de evitar la formación de una fase líquida durante la sinterización y el consiguiente aumento del tamaño de grano de la alúmina. Un aumento del tamaño medio de grano a $\sim 7\ \mu\text{m}$ puede disminuir las propiedades mecánicas casi un $20\ \%$. En la Tabla 2 se muestran las características físicas de las biocerámicas de alto contenido de alúmina, junto a los requerimientos según la correspondiente norma ISO 6474 [1].

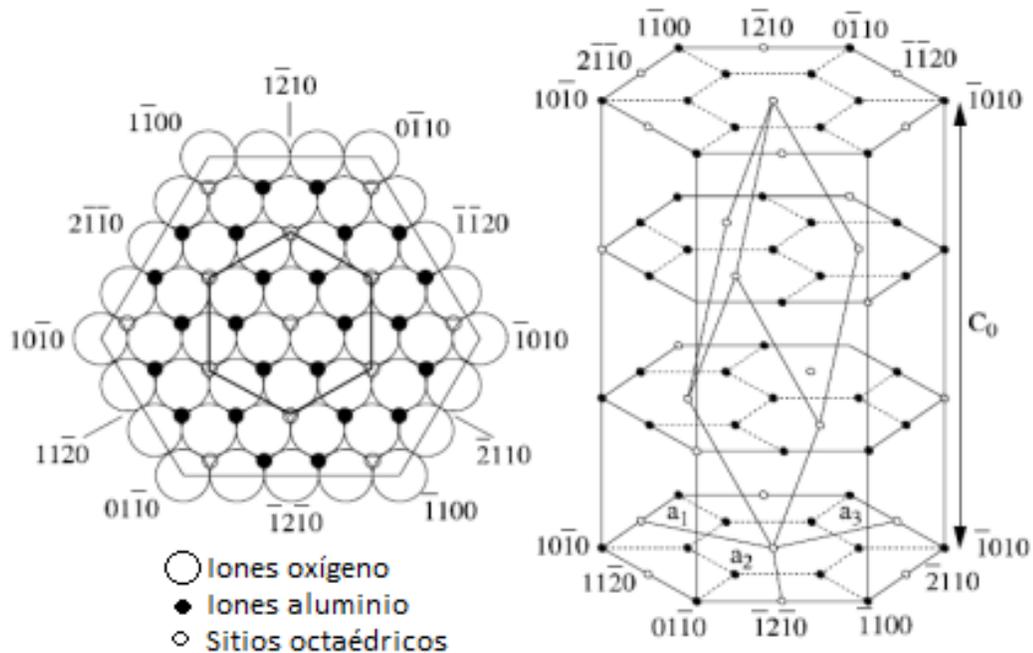


Figura 2. Estructura cristalina de α -Alúmina. Izquierda, vista desde el plano basal. Derecha, vista de la red de cationes.

Tabla 2. Propiedades de la α -Alúmina [9]

Propiedad	Cerámicas de alto contenido en Al_2O_3	Norma ISO 6474
% en peso Al_2O_3	>99.8	≥ 99.5
Densidad (g/cm^3)	>3.93	3.90
Tamaño medio de grano (μm)	3-6	<4
Rugosidad (Ra) (μm)	0.02	----
Dureza (Vickers)	2300	>2000
Resistencia a la compresión (MPa)	4500	----
Resistencia a la flexión (MPa)	550	400
Módulo elástico (GPa)	380	----
Tenacidad a la fractura (K_{IC}) ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	5-6	----
Tensión umbral (τ_0) (MPa)	-2.5	----

Aplicaciones Biomédicas de la Al_2O_3

La Al_2O_3 como material clínico tiene las siguientes aplicaciones:

- En el área de prótesis dentales se utiliza como base de la estructura de coronas y puentes proporcionando gran dureza y resistencia, ligereza y translucidez.
- Fabricación de tornillos e implantes en reconstrucciones maxilofaciales.
- Prótesis articulares de cadera y rodilla.

Obtención de Al_2O_3

Los métodos más comunes de obtención de Al_2O_3 son: a) proceso Bayer; b) sol-gel; c) precipitación.

a) Proceso Bayer

La alúmina se obtiene mediante el proceso Bayer a partir de bauxita, sometiéndola posteriormente a un proceso de purificación, tratamiento térmico para obtener la fase α -

Al_2O_3 y molienda hasta tamaños $<0.5 \mu\text{m}$. A partir de dichos polvos de alta pureza, se obtienen piezas de alúmina mediante técnicas de prensado, generalmente isostático en frío, y sinterización entre 1600 y 1700 °C. Actualmente también se obtienen mediante prensado isostático en caliente (HIP). Con ello se consiguen tamaños de grano menores de $4 \mu\text{m}$.

b) Sol-gel

El proceso sol-gel se clasifica dentro de los procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos. Con el tiempo el proceso se ha mejorado y reorientado para obtener materiales con tamaño de partícula del orden de nanómetros, los cuales presentan un gran potencial tecnológico. El proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y la condensación, éstas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador, que puede o no ser usado, dependiendo del tipo de material y su aplicación final.

La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, y puede ser catalizada con un ácido o una base, en esta etapa se obtienen soles, es decir un sistema de aspecto similar a una suspensión (*sol*), que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm y se forman grupos M-OH (M= metal) al tiempo en que se libera el alcohol correspondiente (ROH). Los grupos M-OH comienzan a polimerizar por medio de condensación, así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces M-O-M al irse eliminando el agua y el alcohol. Al final de la segunda etapa de condensación se forma un *gel* sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado. Las estructuras del *sol* como del *gel*, formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, el tipo de catalizador, y las velocidades relativas de hidrólisis y condensación [10].

El tiempo entre la formación del gel y el secado es conocido como envejecimiento, siendo éste un parámetro importante. Un gel no es estático durante el envejecimiento ya que continúan ocurriendo simultáneamente las reacciones de hidrólisis y condensación. Además ocurre una remoción del solvente a causa del encogimiento del gel y también puede ocurrir una disolución y reprecipitación de partículas. Estos fenómenos afectan a las propiedades químicas y estructurales del gel. Un parámetro que afecta a la estructura de los productos es el proceso y condiciones de secado. El secado por evaporación convencional de un gel induce presión capilar asociada entre la interfase líquido-vapor con un poro. Durante la remoción del solvente se puede obtener como producto seco un xerogel o aerogel. Los aerogeles son obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el fluido (solvente), son procesados por incremento de temperatura y presión arriba del punto crítico. Los xerogeles son obtenidos por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera; mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es colapsada [10].

Se ha obtenido Al_2O_3 por sol-gel empleando como precursor el trisecbutóxido de aluminio (TSBAI), una vez que se forma el gel, se seca en una estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 días, de la síntesis realizada se obtiene bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$), la cual se trata a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sin control de atmósfera para obtener $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5].

c) Precipitación

El método de precipitación involucra la solución de una sal en agua, formación de precipitado mediante neutralización con una base, manteniendo el pH fijo o variable, añejamiento, filtración, lavados, secado y calcinación.

Estos métodos permiten preparar las formas sintéticas de la alúmina con una alta pureza y además controlar las propiedades tales como tamaño de partícula, porosidad, área superficial, etc. y permiten adicionar uno o más cationes con alta homogeneidad.

1.5 Compuestos Al_2O_3 -HA

Como ya se mencionó, la HA es la cerámica que presenta mayor uso como sustituto óseo, es por eso que se ha estudiado ampliamente, variando los métodos de sinterización. Mediante sinterización convencional, se ha estudiado la respuesta de la HA sinterizada a diferentes temperaturas (800 y $1200\text{ }^\circ\text{C}$), sumergida en fluido corporal simulado (FCS), demostrando que la HA sinterizada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ presenta mayor formación de fosfato cálcico en su superficie [11].

Mediante el método de sinterización por arco eléctrico (en inglés denominado *Spark Plasma Sintering*, SPS) se han realizado estudios variando la temperatura de sinterizado. Empleando polvos de HA sintetizados mediante *spray drying* y variando la temperatura de sinterizado entre 850 y $1100\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo un tamaño de partícula entre 2 y $6\text{ }\mu\text{m}$. A $1000\text{ }^\circ\text{C}$ se observa la formación de la fase β del fosfato tricálcico (TCP). Mientras que las mejores propiedades tanto mecánicas como bioactivas se obtienen en muestras sinterizadas a $950\text{ }^\circ\text{C}$ [13]. Por otra parte, se han estudiado polvos de HA comercial sinterizados previamente a $925\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo HA transparente sin cambio de fase y densidad relativa de 99.8% , posteriormente se les realiza un post-sinterizado a temperaturas entre 800 y $1100\text{ }^\circ\text{C}$, sin observar cambio de fase al aumentar la temperatura, sin embargo la HA pierde transparencia, obteniendo compactos blancos a 1000 y $1100\text{ }^\circ\text{C}$. La porosidad de las muestras aumenta por lo que se observa una disminución en la densidad relativa [12].

Al realizar un comparativo de la densidad específica de la HA sinterizada convencionalmente y mediante SPS, se obtiene una mayor densidad (3.04 g/cm^3) al emplear temperaturas de 1100 y $1200\text{ }^\circ\text{C}$ mediante SPS, sin embargo, se observa la formación de la fase β -TCP a partir de los $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [14].

Para mejorar las propiedades mecánicas de la HA se han realizado estudios adicionándole diferentes óxidos. Al dopar la HA con óxidos metálicos (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 y ZrO_2) y empleando temperaturas de sinterización entre 1000 y 1300 °C mediante sinterización convencional, se obtiene la mejor temperatura de sinterización a 1200 °C. El MgO mejora el rendimiento de sinterización, el SiO_2 favorece la formación de una fase vidriosa a 1300 °C lo que provoca la degradación estructural; empleando Al_2O_3 y ZrO_2 no se logra un buen refuerzo, esto puede deberse a la diferencia de temperatura de sinterización entre la HA y estos dos óxidos [2]. En compuestos de HA-10% TiO_2 variando la temperatura de sinterización entre 900 y 1200 °C mediante SPS, se obtienen tamaños de partícula entre 80-120 nm, logrando mayor densidad (2.983 g/cm^3) a los 1100 °C al igual que formación de apatitas al sumergir los compuestos en FCS [15]. Otro óxido cerámico empleado en el dopaje de HA es la circonia el cual se ha añadido en 20% peso y el compuesto se ha sinterizado a 1050 y 1100 °C, obteniendo partículas esféricas y presencia de CaZrO_3 así como la fase β -TCP [16]; la circonia también se ha empleado en porcentajes de 40% sinterizando a temperaturas entre 1050 y 1250 °C, se observa un cambio de fase HA a β -TCP partir de los 1200 °C, mostrando una densidad relativa de 93% [17].

Se han estudiado compuestos HA- Al_2O_3 [18] con contenido de Al_2O_3 de 5, 10, 20 y 30% sinterizados de manera convencional a 900 y 1300 °C. Se observa que a una temperatura de sinterización de 1300 °C se liberan CaO presentes en la HA y al mezclarse con Al_2O_3 forman aluminatos de calcio. En los compuestos sinterizados a 900 °C la cantidad de CaO liberada es mínima.

Empleando sinterización SPS se han estudiado compuestos con 20% de Al_2O_3 sinterizados a 1100 °C con 5 min de permanencia, obteniendo la fase α - Al_2O_3 , HA y fosfato tricálcico con una densidad relativa de 94.4% y una dureza de 61 GPa [19].

Así mismo, se ha sintetizado HA mediante el método Bavaresco [20], el cual es una variante del método de precipitación donde el precipitado se filtra al vacío. Se empleó Al_2O_3 comercial para realizar compuestos con relación HA- Al_2O_3 de 70-30, 60-40 y 50-50%, respectivamente. En este trabajo se concluye que al aumentar el porcentaje de Al_2O_3 aumenta la dureza de 34.6 a 65.9 HV y la resistencia a la compresión de 27.3 a 36.2 MPa y la porosidad aparente disminuye para mejorar las propiedades mecánicas de la HA sin perder sus propiedades bioactivas.

Se ha empleado una película delgada de HA para recubrir un sustrato altamente poroso de Al_2O_3 [21]. La HA se une fuertemente al sustrato a través de la difusión de la interfase. Se presenta una mejora en las propiedades mecánicas de la HA, la resistencia a la compresión del material compuesto de HA alcanza 10 MPa, un valor diez veces mayor que la de HA poroso.

En otro estudio [22] se prepararon compósitos α -Al₂O₃-HA adicionando CaF₂ para aumentar la densidad de los materiales. Al analizar los materiales en cultivos celulares, se demuestra que la Al₂O₃ y la HA con o sin adiciones de CaF₂ son biocompatibles. La adición de CaF₂ mejora la adhesión celular y la proliferación después de 3 días de cultivo

Por otro lado, compuestos de HA-Al₂O₃ se han estudiado como recubrimientos sobre metales a través de electrodeposición [23]. Los resultados muestran que la capa electrodepositada, que contiene una pequeña cantidad de CO₃⁻², tiene una buena estabilidad en FCS y puede inducir la deposición de apatita del FCS, la fuerza adhesiva del recubrimiento es de 3.2 MPa después de la inmersión en FCS durante 7 días.

I.6 Sinterizado por Spark Plasma Sintering

La técnica de sinterizado por *Spark Plasma Sintering* (SPS) se basa en el empleo de pulsos de corriente directa DC que se suministra a partir de un generador. La Figura 3 muestra el esquema del sistema SPS [25]. El polvo para ser sinterizado se coloca en un dado de grafito; dicho polvo es energizado por el efecto Joule de calentamiento. Simultáneo al suministro de corriente pulsada se crea en la cámara de sinterizado una condición de alto vacío mientras se aplica una carga axial que se mantiene constante sobre la muestra a lo largo del sinterizado. A pesar que durante el proceso de sinterizado ocurre una disminución de presión debida al encogimiento de la muestra, la carga inmediatamente se restablece por el sistema automatizado del equipo [24].

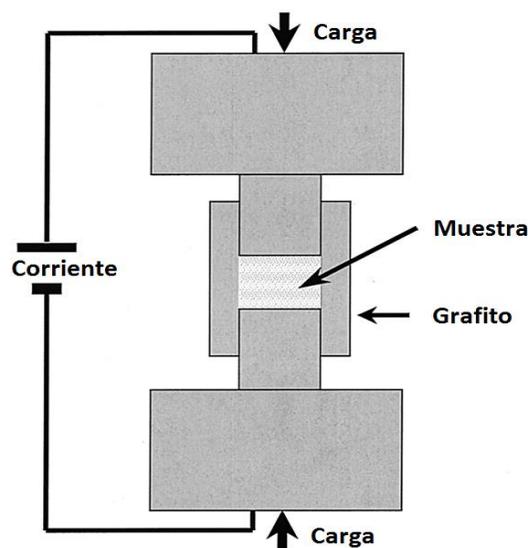


Figura 3. Esquema del sistema SPS

El equipo SPS cuenta típicamente con un sistema de control y monitoreo de temperatura (termopar y/o infrarrojo), presión (carga axial), vacío, voltaje (1-5 V), amperaje (1000-5000 A). También cuenta con un sistema para control de potencia, desplazamiento milimétrico de los punzones; así como también es factible manipular la relación de encendido/apagado (on/off) de los tiempos (en milisegundos) en que se induce la descarga de corriente.

III. Experimentación

En el presente trabajo se preparó HA mediante el proceso de precipitación controlada de precursores y Al_2O_3 por el proceso sol-gel; posteriormente se realizó la mezcla Al_2O_3 -HA mediante molienda de alta energía, los materiales resultantes se sinterizaron vía SPS a una temperatura de 1100 °C durante 0 y 10 min.

III.1 Síntesis de los materiales

III.1.1 Síntesis de HA

a) Materiales y reactivos

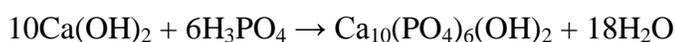
Para la síntesis de HA por el proceso de precipitación se utilizaron como precursores hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), agua desionizada (H_2O) y ácido fosfórico (H_3PO_4). En la Tabla 3 se muestran las características de los materiales empleados en la síntesis.

Tabla 3. Características de los reactivos empleados en la síntesis de HA.

Reactivo	Pureza (%)	Densidad (g/cm^3)	PM (g/mol)	Marca comercial
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	95	2.21	74	Sigma- Aldrich
H_2O	100	1	18	Fermont
H_3PO_4	85	1.7	98	J. T .Baker

b) Metodología experimental

La síntesis de HA por el proceso de precipitación consiste en mezclar fuentes de iones calcio y fosfato en un medio acuoso apropiado, de acuerdo a la reacción entre el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el H_3PO_4 .



La síntesis se llevó a cabo utilizando una base de cálculo de 20 g de HA, de acuerdo a la estequiometría de la reacción. Para la síntesis se prepararon dos soluciones, la primera contenía el precursor de calcio y la segunda el precursor fosfato. La cantidad de reactivos empleada en las dos soluciones para la síntesis de la HA se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Cantidad de reactivos empleada en la síntesis de HA.

Solución 1		Solución 2	
Ca(OH) ₂	14.75 g	H ₃ PO ₄	8 mL
H ₂ O	200 mL	H ₂ O	235 mL

c) **Precipitación de Hidroxiapatita**

Para la síntesis de la HA por el proceso de precipitación, se siguieron las siguientes etapas:

El H₃PO₄ contenido en la solución 2 se agregó a la solución de Ca(OH)₂ por goteo a 9 mL/min manteniendo una agitación magnética continua de 60 RPM. Cuando se terminó la adición de H₃PO₄ se midió el pH final con un potenciómetro, con la finalidad de comprobar que este se encuentre en el rango requerido (8.5-9).

La solución obtenida se dejó precipitar para que los iones calcio y fosfato terminaran de mezclarse formando la estructura deseada. Cuando se obtuvo el precipitado, se filtró para extraer el H₂O y se lavó en repetidas ocasiones con agua desionizada. Ya que el precipitado quedó limpio, se secó en una estufa a 100 °C por 24 h. Una vez obtenido el precipitado seco, se molió en un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de polvo muy fino, los polvos se colocaron en un recipiente y fueron pesados.

III.1.2 Síntesis de Al₂O₃

a) **Materiales y reactivos**

Se realizó la síntesis de Al₂O₃ por el método sol-gel, empleando los compuestos indicados en la Tabla 5.

Tabla 5. Características de los reactivos empleados para la síntesis de Al₂O₃.

Reactivo	Función	Pureza (%)	Densidad (g/cm ³)	PM (g/mol)	Marca comercial
TSBAI	Precursor	97	0.967	246.33	Aldrich
HCl	Catalizador	37.4	1.19	36.46	Fermont
2-propanol	Solvente	99.9	0.79	60.1	J. T .Baker
H ₂ O	Medio	100	1	18	Fermont

b) Metodología experimental

Para la síntesis de Al₂O₃ por el proceso sol-gel, se calcularon las cantidades de cada reactivo considerando las relaciones molares en relación al alcóxido empleado mostradas en la Tabla 6, donde también se indica la cantidad empleada de cada reactivo.

Tabla 6. Cantidad de reactivos empleada en la síntesis del Al₂O₃.

Reactivo	Cantidad (mL)	Relación molar
TSBAI	39.7	1
2-isopropanol	51.8	4.5
H ₂ O	7.3	3
HCl	1.3	0.1

La síntesis de Al₂O₃ se llevó a cabo en varias etapas:

1. Preparación de la solución precursora

Para realizar la síntesis se prepararon las siguientes soluciones:

Solución 1: contenía el total de TSBAI y la mitad de volumen de 2-isopropanol. Se colocó en un matraz de tres bocas de vidrio y se agitó 30 min.

Solución 2: contenía el total de agua, la mitad de volumen de 2-isopropanol y el total de HCl. Se colocó en un matraz y se sometió a agitación magnética 30 min.

2. Mezcla de las soluciones

La solución 2 se agregó por goteo en el matraz de tres bocas de la solución 1, a una temperatura de 80 °C y manteniendo una agitación mecánica de 600 rpm, una vez que terminó la adición, la solución se deja en agitación durante 1 h para que terminen de reaccionar las dos soluciones.

3. Gelificación

Al terminar el tiempo de reacción, la solución se colocó en un contenedor de polipropileno. Se midió el tiempo de gelificación, de manera visual, hasta que se notó claramente el estado gelatinoso del material.

4. Envejecimiento

Una vez que el material gelificó, se retiró el líquido exudado (alcohol y agua de exceso), hasta que la pérdida de peso fue prácticamente nula.

5. Secado

Cuando ya no hubo pérdida de peso, el material resultante se secó en una estufa a una temperatura de 100 °C durante 3 días.

6. Molienda

Debido a que el material se requería en polvo, una vez seco se molió en un mortero de ágata hasta obtener polvos finos, los polvos obtenidos se colocaron en un recipiente y fueron pesados.

III.1.3 Obtención de compósitos Al₂O₃-HA

Se obtuvieron compósitos Al₂O₃-HA, con porcentajes de HA desde 5 hasta 90 % en peso, empleando los polvos obtenidos previamente, considerando la pérdida de peso a 1100 °C, la cual se observa en la Figura 5.

Considerando una temperatura de calcinación de 1100 °C, se tiene una pérdida de peso de AlO(OH) de 35 % y una pérdida de peso de HA de 14 %, por lo que se realizaron los cálculos para obtener 4 g de cada compósito. En la Tabla 7 se presentan las cantidades de polvo de ambos materiales empleadas en los compósitos Al₂O₃-HA.

Tabla 7. Cantidad de polvo empleado en los compósitos Al₂O₃-HA.

AlO(OH)-HA	Polvo de AlO(OH)	Polvo de HA
95-5	5.13	0.22
90-10	4.86	0.45
80-20	4.32	0.91
70-30	3.78	1.36
60-40	3.24	1.82
50-50	2.7	2.28
40-60	2.16	2.73
30-70	1.62	3.19
20-80	1.35	4.56
10-90	0.67	5.13

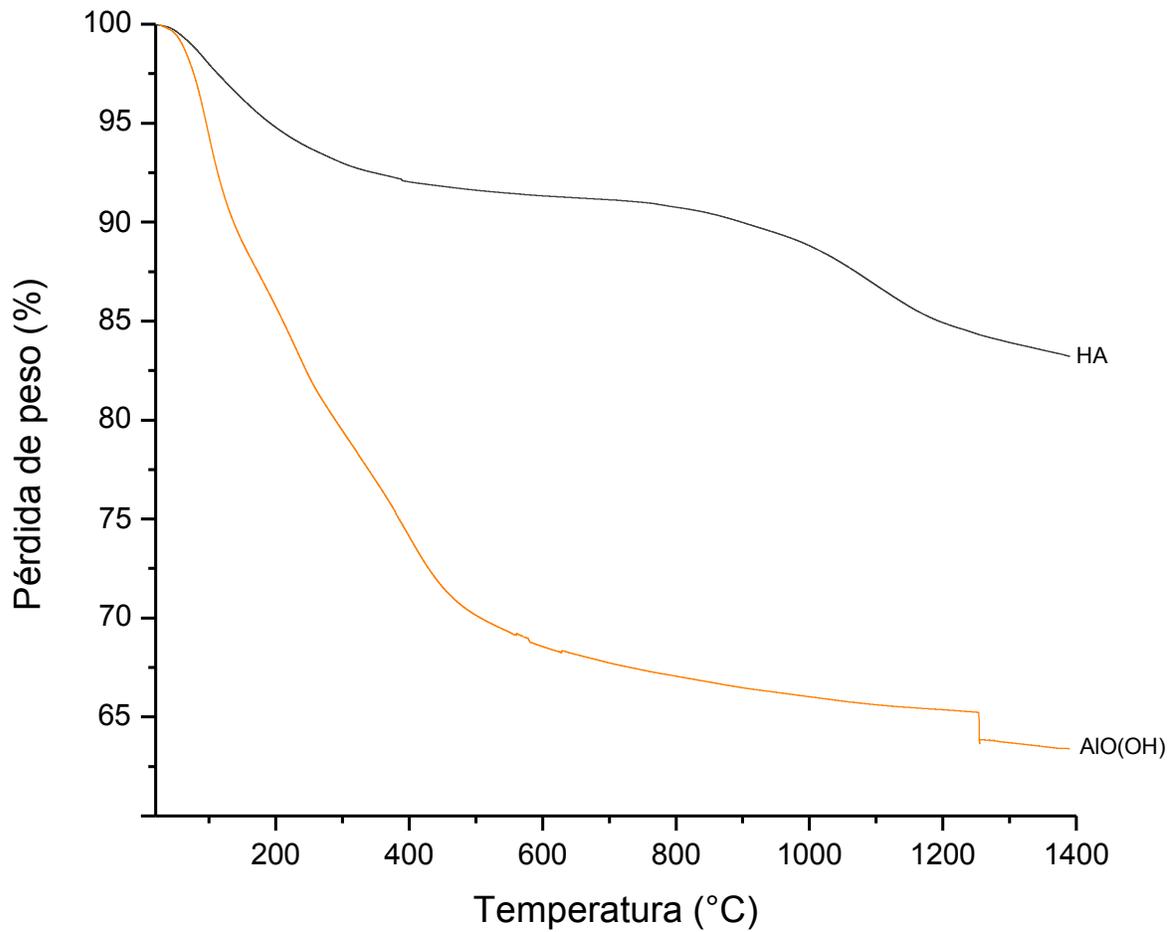


Figura 4. Pérdida de peso de las muestras de AlO(OH) e HA.

Mezcla de polvos

Los polvos precursores se mezclaron en un molino de alta energía Spex, modelo 8000 M, empleando un vial de acero inoxidable de diámetro interno de 4 cm y altura de 5 cm y 65 bolas esféricas de circonia con diámetro de 5 mm y peso de 0.4 g cada una, con una relación de bolas:muestra de 5:1, durante 20 min.

Sinterizado

Se realizaron sinterizados por SPS de los polvos usando un equipo marca Sumitomo, modelo Dr. Sinter, SPS-1050; a 1100 °C, con una velocidad de calentamiento de 100 °C/min, la cual se midió con un termopar colocado dentro del dado de grafito. Se colocaron 2 g de polvo de cada compuesto en un dado de grafito de 20 mm de diámetro, aplicando una carga de 12 N durante todo el sinterizado, variando el tiempo de permanencia a temperatura: 0 y 10 min. Los experimentos de SPS se hicieron en el Centro de Investigación para la Innovación Tecnológica (CIITEC-IPN).

III.2 Caracterización de los materiales.

Los polvos precursores de HA, Al₂O₃ y de los compósitos, así como de los materiales sinterizados, se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier y microscopia electrónica de barrido. La evaluación de la densidad en verde después de la sinterización se realizó por el método de Arquímedes. Tales técnicas de análisis se describen a continuación.

III.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

A través de la caracterización por difracción de rayos X (DRX), se identificaron las fases que componen el material. El equipo que se empleó fue un difractómetro Bruker AXS, modelo D8 FOCUS, con filtro de níquel para la radiación K α de cobre monocromada a 35 kv y 25 mA. La muestra se analizó bajo las siguientes condiciones: velocidad de barrido 8°/min, incrementos de 0.02 cps, intervalo de ángulo de 20° a 80° 2 θ , apertura del colimador de 0.2 mm. Se utilizó la técnica de polvos para el análisis de la muestra, empleando las tarjetas PDF 00-009-0432 para la HA, 00-021-1307 para la AlO(OH), 00-010-0173 para la α -Al₂O₃, 00-023-1009 para la θ -Al₂O₃, 00-004-0877 para δ -Al₂O₃.

III.2.2 Espectroscopia de infrarrojo (IR).

La espectroscopia de infrarrojo (IR) determina los tipos de enlaces y los grupos funcionales presentes en los materiales compuestos Al₂O₃-HA. Para el análisis se realizaron mezclas de los materiales con bromuro de potasio grado analítico con una relación de 100/1, ya mezclados se calentaron en un horno a 100°C por 12 horas con la finalidad de eliminar humedad que pudiera haber ganado en el ambiente. Posteriormente fueron

conformados en pastillas con una presión de 10 toneladas. Para el estudio se utilizó un espectrómetro Bruker modelo Equinox 55 en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

III.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La microscopia electrónica de barrido permitió analizar la microestructura, morfología y el análisis composicional del material (análisis por EDS). Las muestras en verde así como los sinterizados se observaron en el microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL-JSM-670IF; con una distancia de trabajo de 15 mm, un voltaje de 20 kV y con señal de electrones secundarios y retrodispersados. Las muestras se montaron en un portamuestra de Cu pegadas con cinta de grafito y fueron recubiertas con una capa de Au-Pd para hacerlas conductoras.

III.2.5 Densidad y porosidad

Para determinar la densidad y porosidad de compactos de las muestras sinterizadas, se empleara la norma ASTM C20-92 (porosidad aparente, absorción de agua, gravedad específica aparente y densidad volumétrica de formas y ladrillos refractarios quemados por ebullición de agua) [8]. El procedimiento se realizó de la siguiente manera:

1. **Secado.** Las muestras empleadas en el análisis se secaron en una estufa a 100 °C durante 24 h.
2. **Pesado.** Cuando las muestras están secas se pesan para determinar el peso real de las pastillas.
3. **Inmersión.** En un vaso de precipitados con agua desionizada se colocan los compactos.
4. **Vacío.** El vaso de precipitado se coloca en una cámara de vacío para que los poros presentes en los compactos se llenen de agua.
5. **Pesado.** El vaso de precipitado se coloca en una balanza, para pesar los compactos sin sacarlos del agua desionizada.

Para determinar la densidad se empleó la ecuación [8]:

$$\rho_{exp} = \frac{M_s}{M_s - M_h} (\rho_{H_2O} - \rho_{aire}) + \rho_{aire}$$

Donde:

M_s = Peso de la muestra en seco

M_h = Peso de la muestra en húmedo

ρ_{H_2O} = Densidad del agua

ρ_{Aire} = densidad del aire

Para determinar la porosidad de las muestras se empleó la ecuación [8]:

$$\%P = \frac{(S - M_s)}{(S - M_h)} * 100$$

S = Peso de la muestra saturada de agua

IV. Resultados y análisis

Como se mencionó en la parte experimental, para obtener los compuestos de Al_2O_3 -HA se sintetizó la HA por el método de precipitación. También se sintetizó la alúmina por el método sol-gel. Posteriormente se realizaron los compósitos y se sinterizaron por SPS a 1100°C variando el tiempo de sinterizado en 0 y 10 min. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

IV.1 Síntesis de HA

La Figura 5 muestra el patrón de difracción de los polvos de HA obtenidos después de la síntesis por precipitación. El difractograma corresponde al espectro característico de la HA ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), de acuerdo con la tarjeta PDF 00-009-0432. La amplitud de los picos de la HA indican que los cristales de esta se encuentran en tamaños pequeños y no se encuentra totalmente cristalina.

En la Figura 6 se muestra el espectro de IR típico de la HA sin tratamiento térmico, donde se observa la banda característica de grupos OH^- en 3416 cm^{-1} [21]. Las bandas de los grupos fosfato (PO_4^{3-}) en los espectros IR presentan cuatro modos vibracionales, identificados como ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4 . El modo ν_1 se localiza a 962 cm^{-1} , el cual se observa como un pequeño hombro. La banda del modo ν_2 se localiza a 472 cm^{-1} [26]. Las bandas del modo ν_3 son las más intensas y presenta dos picos, uno en 1090 cm^{-1} y el otro en 1040 cm^{-1} . Las bandas correspondientes al modo ν_4 están definidas en 601 y 567 cm^{-1} . El espectro muestra la presencia de grupos carbonato (CO_3^{2-}), en diferentes modos vibracionales. La banda correspondiente al modo vibracional ν_1 se localiza en 420 cm^{-1} . La banda del modo ν_2 se localiza en 875 cm^{-1} . El modo ν_3 presenta 2 bandas en 1453 y 1421 cm^{-1} [21]. Lo cual indica que los materiales de HA obtenidos en estas condiciones de síntesis se encuentran ligeramente carbonatados ya que no se trabajó en condiciones de vacío o bajo atmósfera inerte. La fuente de carbonatos puede ser el CO_2 de la atmósfera. Estos carbonatos no fueron observados por DRX, lo cual puede deberse a la poca cantidad de esta fase en el material para ser detectado por esta técnica.

La Figura 7 muestra la micrografía de los polvos obtenidos de la síntesis de HA. Se observan partículas con tendencia esférica de tamaño nanométrico, así como aglomerados, lo cual corresponde a la morfología de la HA obtenida por el método de precipitación [27].

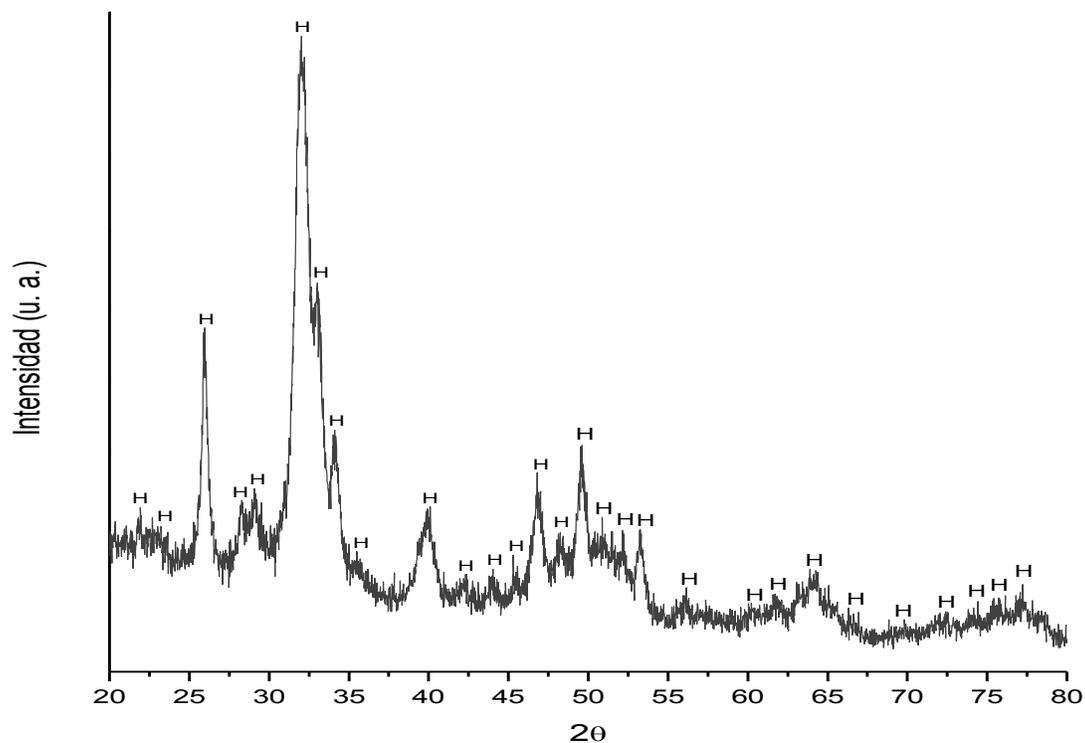


Figura 5. Difractograma de la muestra de HA sin sinterizar.

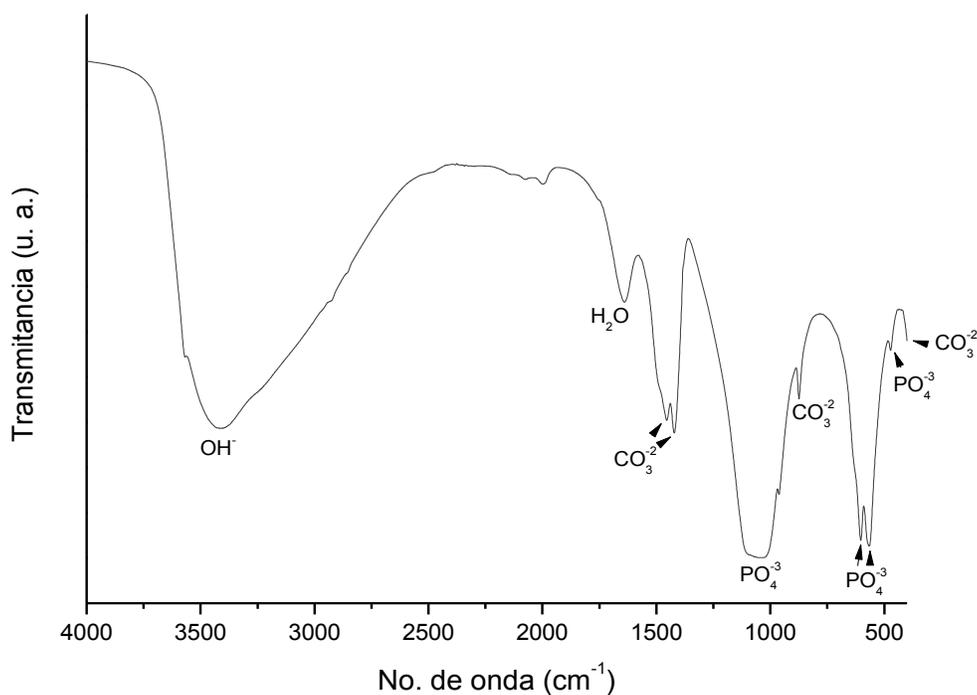


Figura 6. Espectro de infrarrojo de la muestra de Hidroxiapatita.

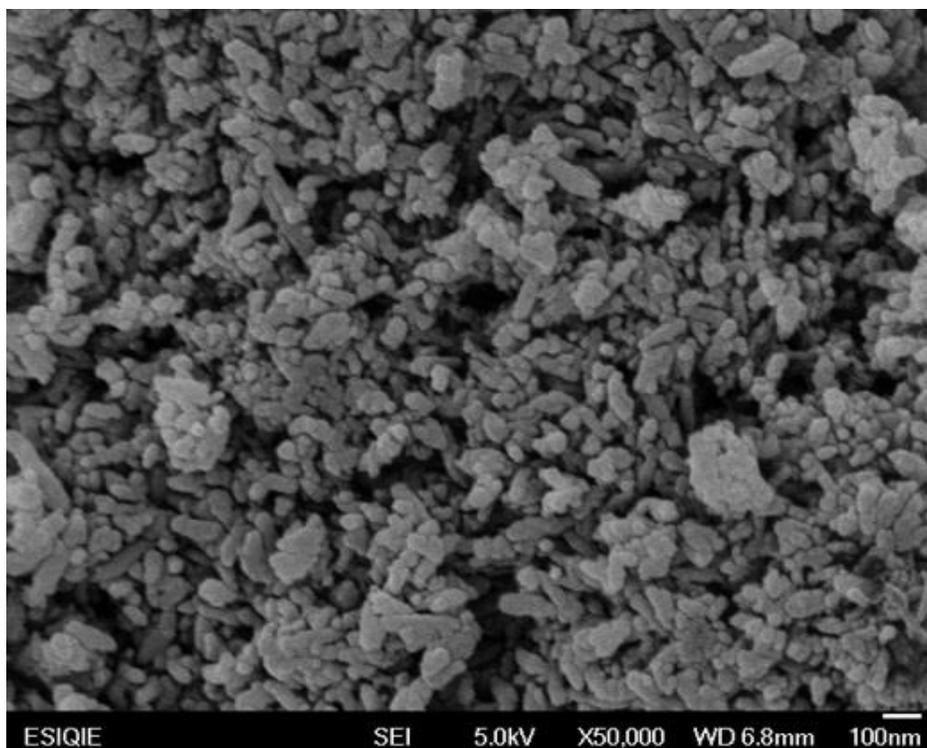


Figura 7. Micrografía de los polvos obtenidos de HA.

III.3.2 Síntesis de Al_2O_3

En la Figura 8 se observa el patrón de difracción de los polvos obtenidos de la síntesis de Al_2O_3 . En el difractograma se observan picos característicos de la bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o $\text{AlO}(\text{OH})$) la cual es una fase mineral precursora de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con respecto a la tarjeta PDF 00-021-1307 [28].

La Figura 9 muestra el espectro de infrarrojo de los polvos obtenidos de la síntesis de Al_2O_3 . En la figura se observa una banda localizada en 3427 cm^{-1} la cual corresponde a enlaces característicos del precursor de Al_2O_3 , bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) [29], el cual no fue detectado por DRX, también se presenta un pico en 3097 cm^{-1} asociados a vibraciones de absorción de grupos OH tanto en la molécula de agua como grupos OH asociados al Al en forma de hidróxido, (este hidróxido de aluminio no es visible por DRX), también se presentan bandas pequeñas en 2922 , 2854 y 1465 cm^{-1} que corresponde a enlaces C-H asociados a vibraciones correspondientes a los componentes orgánicos del sebutóxido [30], en 1633 cm^{-1} se observa una banda correspondiente a enlaces AlCl_3 lo cual indica una reacción entre el catalizador y el aluminio presente en el sebutóxido [31], se observa una banda en 1540 cm^{-1} característica de enlaces Al_2O_3 , en 1074 cm^{-1} se localiza la banda correspondiente a enlaces Al-OH y en 731 , 622 y 488 cm^{-1} se observan bandas correspondientes a enlaces Al-O-Al característicos del precursor de alúmina, bohemita [30], lo cual se asocia con los resultados obtenidos por DRX.

En la Tabla 8 se muestra un resumen de los enlaces característicos de la alúmina así como su posición en el espectro IR.

Tabla 8. Enlaces y su posición en el espectro IR de la alúmina.

Posición de la banda (cm^{-1})	Asignación
470, 609, 727	Al-O-Al
1066	Al-O
3295	OH
2846	C-H
650-700	O-Al-O
1000-1200	Al-CH ₃

La Figura 10 muestra la micrografía de los polvos obtenidos de la síntesis de Al_2O_3 . En la figura se observan partículas nanométricas con una morfología homogénea, dichas partículas se presentan en aglomerados. Con lo anterior se puede decir que mediante la síntesis de Al_2O_3 por sol-gel se obtienen partículas finas.

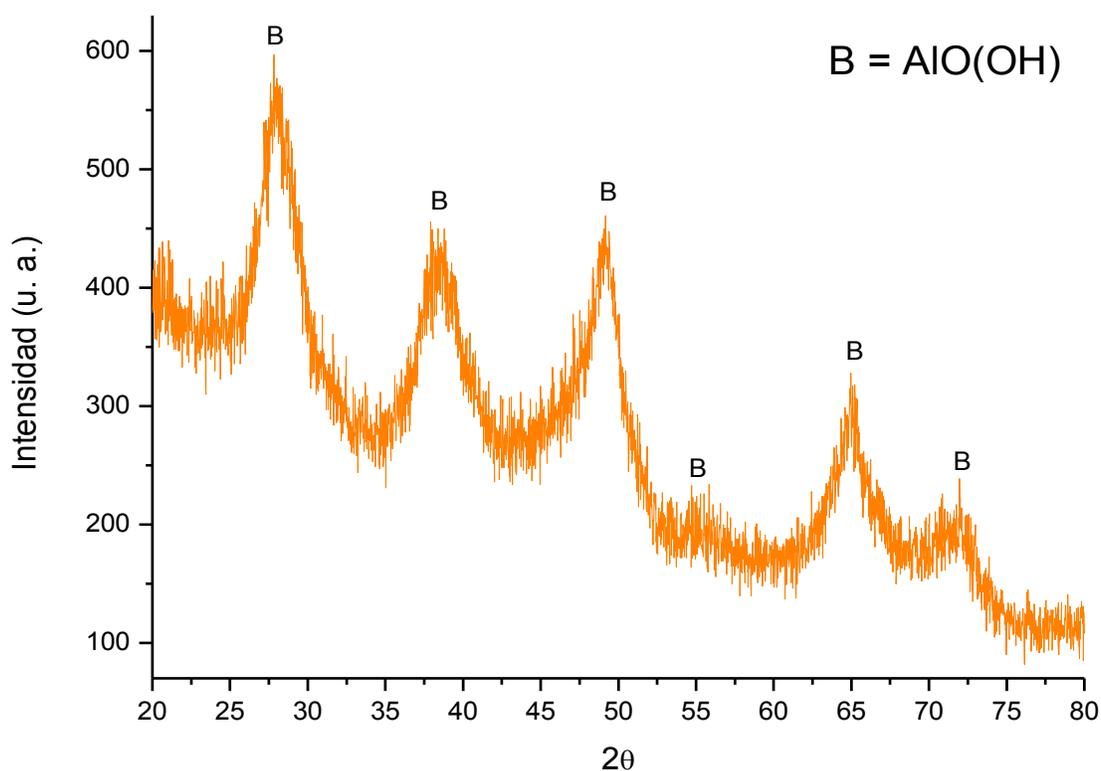


Figura 8.- Difractograma de la muestra de bohemita sin sinterizar. B= Bohemita.

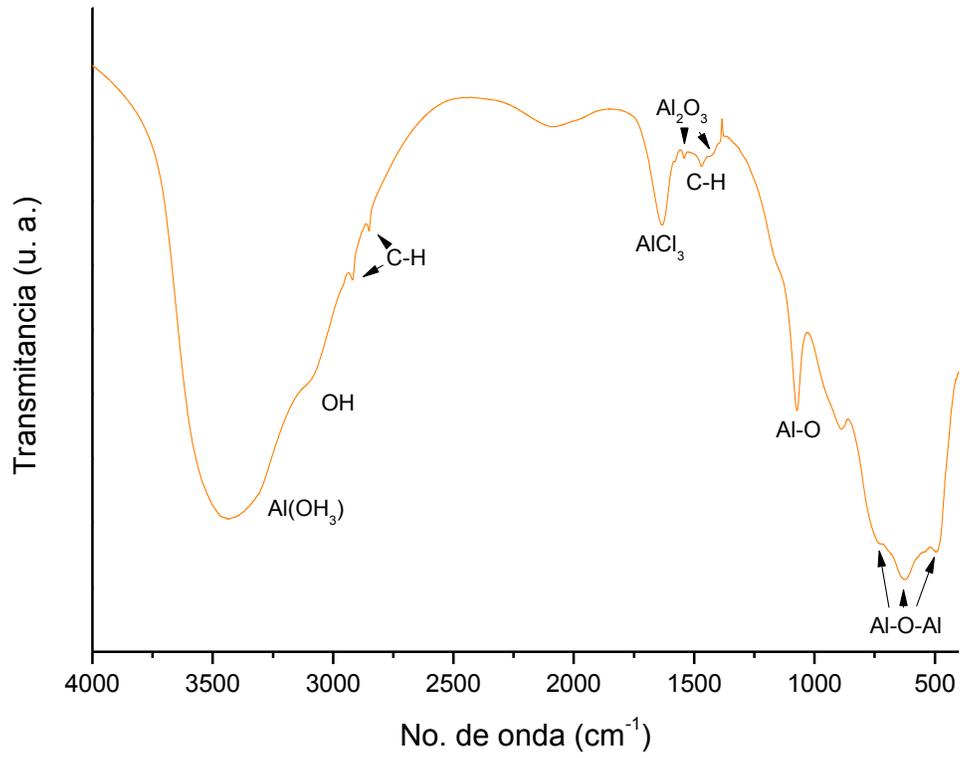


Figura 9. Espectro de infrarrojo de la muestra de bohemita.

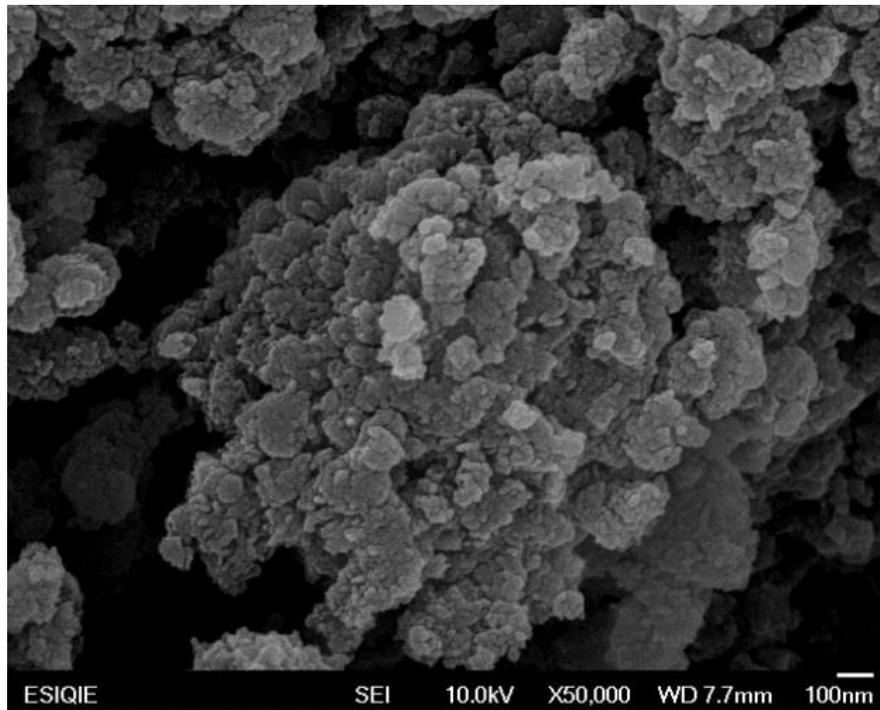


Figura 10. Micrografía de los polvos obtenidos de bohemita.

IV.3 Obtención de compuestos Al_2O_3 -HA

En la Figura 11 se presentan los difractogramas de las mezclas bohemita-hidroxiapatita previos a la sinterización. En la figura anterior se muestra la presencia de $\text{AlO}(\text{OH})$ e HA en todos los compuestos, lo cual indica que las mezclas se homogenizaron durante la molienda, sin embargo en los compósitos con mayor porcentaje de Al_2O_3 los picos presentan mayor amplitud. A medida que aumenta el porcentaje de HA ($\geq 40\%$) los picos de $\text{AlO}(\text{OH})$ localizados en 27.93 y 49.21° , comienzan a traslaparse con los picos de HA.

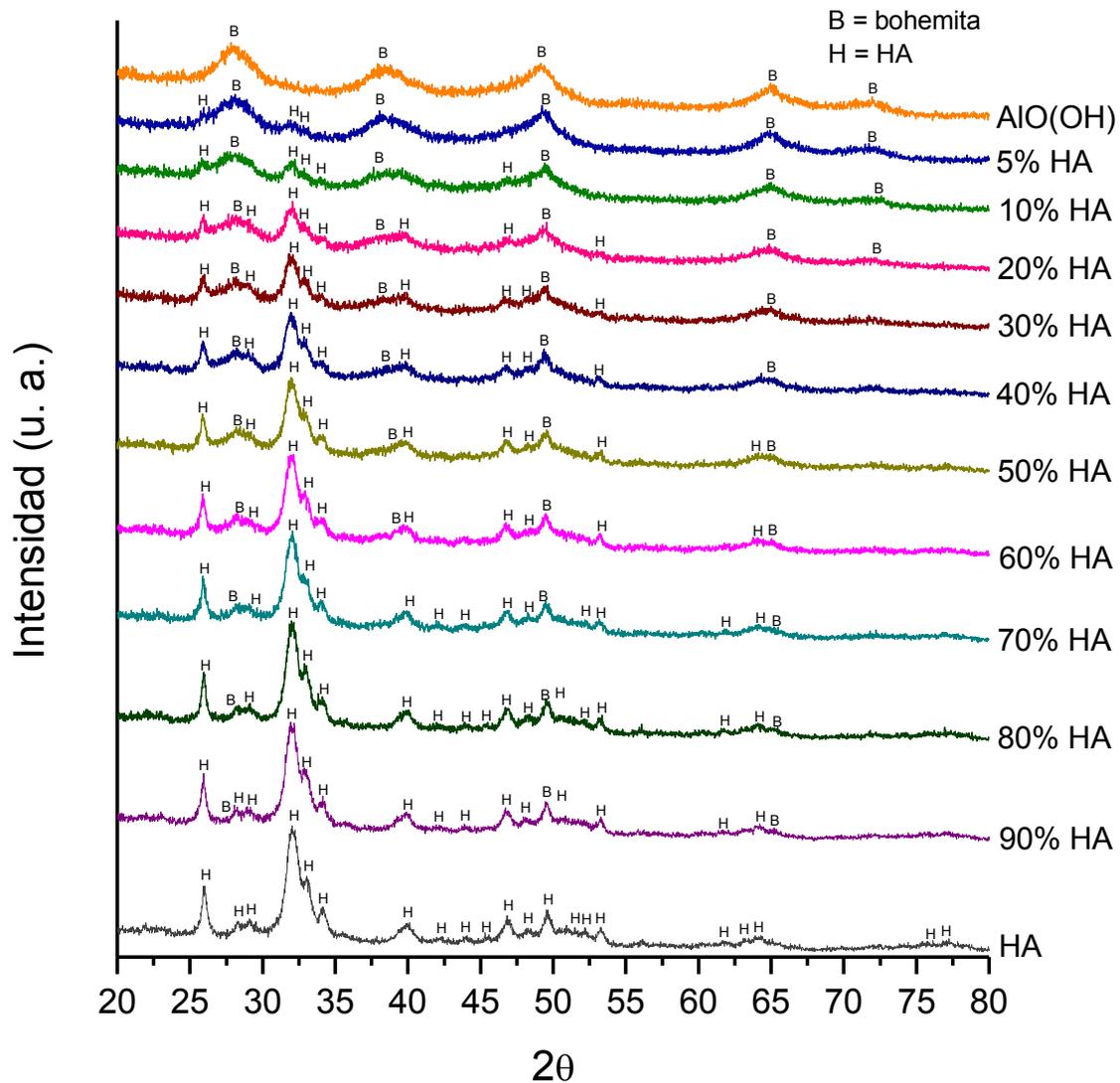


Fig. 11. Difractogramas de las mezclas bohemita-hidroxiapatita (HA).

En la Figura 12 se muestran los espectros de infrarrojo de los compósitos Al_2O_3 -HA previos a la sinterización. En la figura se puede observar que los espectros de las muestras con alto contenido de $\text{AlO}(\text{OH})$ (5 % HA y 10 % HA) son bastante parecidos al espectro de la $\text{Al}(\text{OH})$ (Figura 10), A partir de las muestras con 80% de HA se observa un desplazamiento hacia la derecha de la banda correspondiente a enlaces $\text{Al}(\text{OH}_3)$, AlCl_3 y Al-O , esto podría deberse al traslape de las bandas OH^- , H_2O y PO_4^{-3} , características de la HA respectivamente, en las muestras con 30 % HA se presentan las bandas de enlaces PO_4^{-3} localizadas en 601 y 567 cm^{-1} , la banda correspondiente a enlaces CO_3^{-2} localizada en 420 cm^{-1} se observa solo en los compósitos con 80 y 90 % HA.

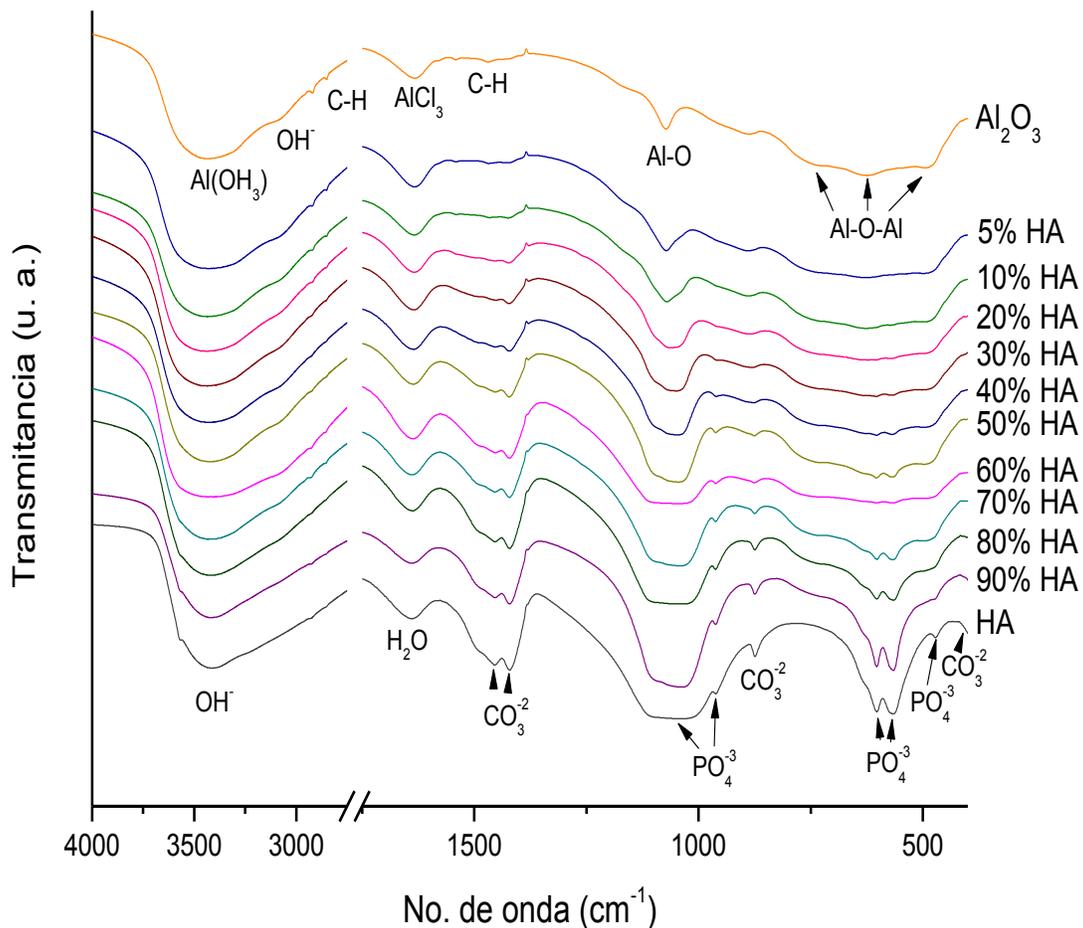


Figura 12. Espectros de infrarrojo de las mezclas bohemita-hidroxiapatita (HA).

La Figura 13 muestra las micrográficas de las mezclas bohemita-HA antes de la sinterización. Se observa que la molienda homogeniza los polvos. Las muestras con 5 y 10% de HA muestran partículas nanométricas de forma irregular aglomeradas. Los aglomerados aumentan su tamaño al aumentar el contenido de HA. Los compósitos con 80 y 90 % de HA tienen partículas con una morfología similar a las partículas de la HA (Figura 8). Sin embargo, no se distinguen las partículas de la bohemita y la HA.

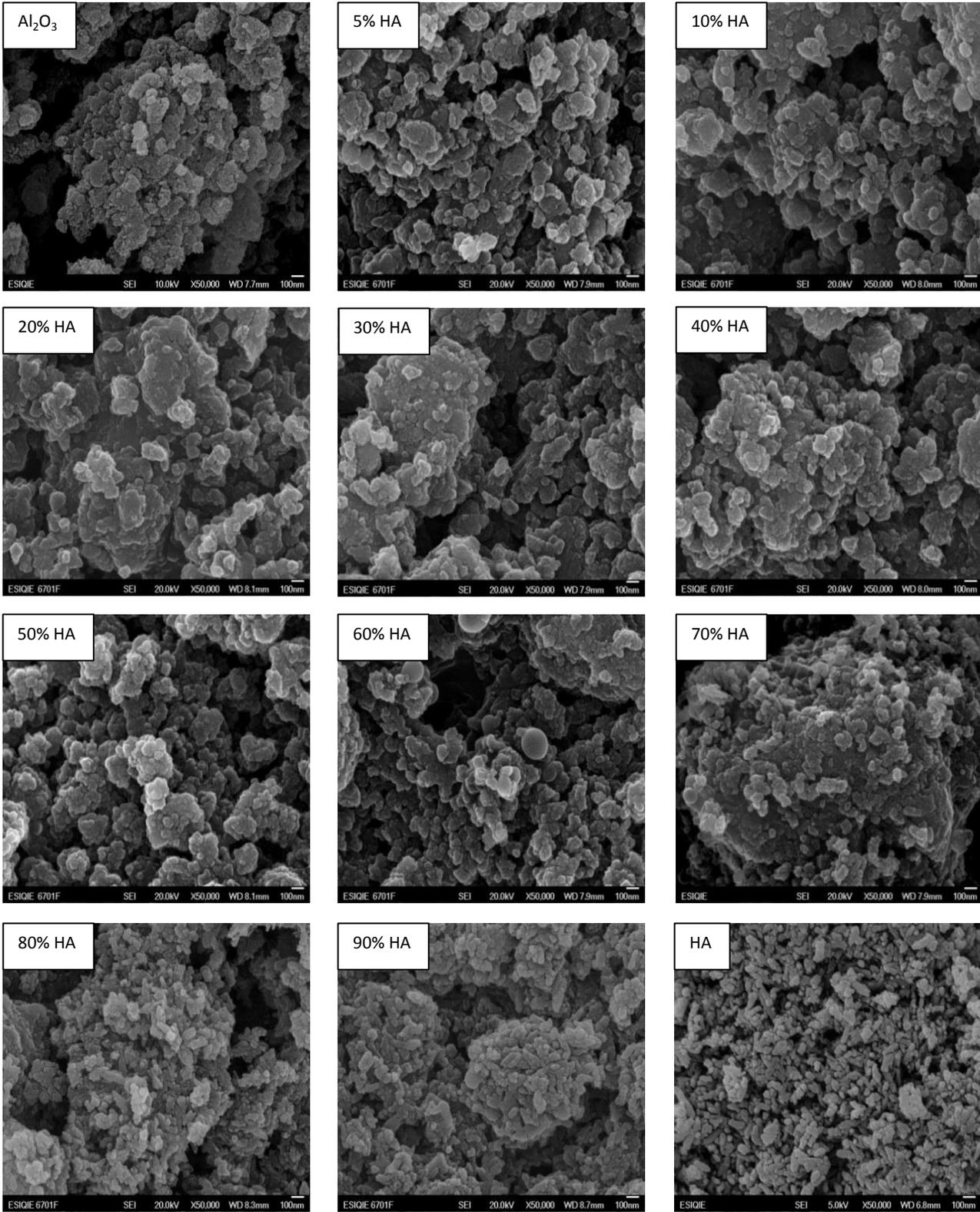


Figura 13. Micrografías de las mezclas bohemita-hidroxiapatita (HA).

IV.4 Sinterizado de los materiales por SPS

Los polvos precursores de Al_2O_3 y HA, y sus mezclas, se sinterizaron por SPS a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, aplicando una carga de 12 N, durante 0 y 10 min de permanencia. En la sección siguiente se presentarán primero los resultados de la densificación de los polvos precursores de HA y bohemita, y después se mostrarán los resultados de los compósitos.

IV.4.1 Sinterizado de hidroxiapatita (HA) a $1100\text{ }^\circ\text{C}$

La Figura 14 muestra los difractogramas de los polvos de HA sinterizados por SPS a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 0 y 10 min. Como se observa, los difractogramas son característicos de la HA ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$). Ambas muestras presentan mayor cristalinidad que los polvos obtenidos de la síntesis (Figura 4), sin embargo, los picos de la muestra sinterizada durante 10 min son más definidos, sin presentar cambio de fase. Esto es relevante, pues se ha reportado que la HA se descompone al calentar a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Esto puede deberse a la velocidad y modo de calentamiento durante el sinterizado por SPS [13].

La Figura 15 muestra los espectros de infrarrojo de las muestras de HA sinterizadas por SPS a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, durante 0 y 10 min. Existen cambios en los espectros de las muestra sinterizadas respecto al espectro de la muestra obtenida de la síntesis. En los espectros se observan las bandas características de una HA cristalina, la cual muestra bandas más definidas comparadas con las bandas del espectro IR de los polvos precursores. Las bandas correspondientes a los enlaces del grupo OH^- del agua (~ 3300 y 1640 cm^{-1}) en la muestra sintetizada desaparecen en las muestras sinterizadas, lo cual hace que el grupo OH^- ($\sim 3500\text{ cm}^{-1}$) asociado a la HA sea más intenso [21]. Por otro lado, los grupos carbonato (CO_3^{2-}) comentados anteriormente (Figura 7) se observan también más definidos, principalmente las bandas localizadas en 420 , 1453 y 1421 cm^{-1} [21]. Respecto a los grupos fosfato, (PO_4^{3-}), se puede observar que los espectros muestran también picos mejor definidos y además existe la presencia de un nuevo pico situado en 635 cm^{-1} , que corresponde al modo vibracional ν_4 del grupo fosfato [26], el cual no es observable en el espectro de la muestra sintetizada. Lo anterior se debe al aumento en la cristalinidad de la HA, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por DRX.

En la Figura 16 se muestran las micrografías de las muestras de HA sinterizadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, durante 0 y 10 min. En la micrografía de la muestra sinterizada durante 0 min se observa el crecimiento de los granos hasta formar una superficie densa, sin embargo, no todos los granos presentan una completa densificación ya que se observan granos con superficie rugosa. El tamaño de grano es de 1 a $2\text{ }\mu\text{m}$, lo que señala que durante la densificación por SPS ocurrió un considerable crecimiento de grano. En la micrografía de la muestra sinterizada durante 10 min, se observa una completa densificación del material, los límites de grano son poco perceptibles, lo cual indica que la fractura es transgranular. Las muestras son ópticamente transparentes.

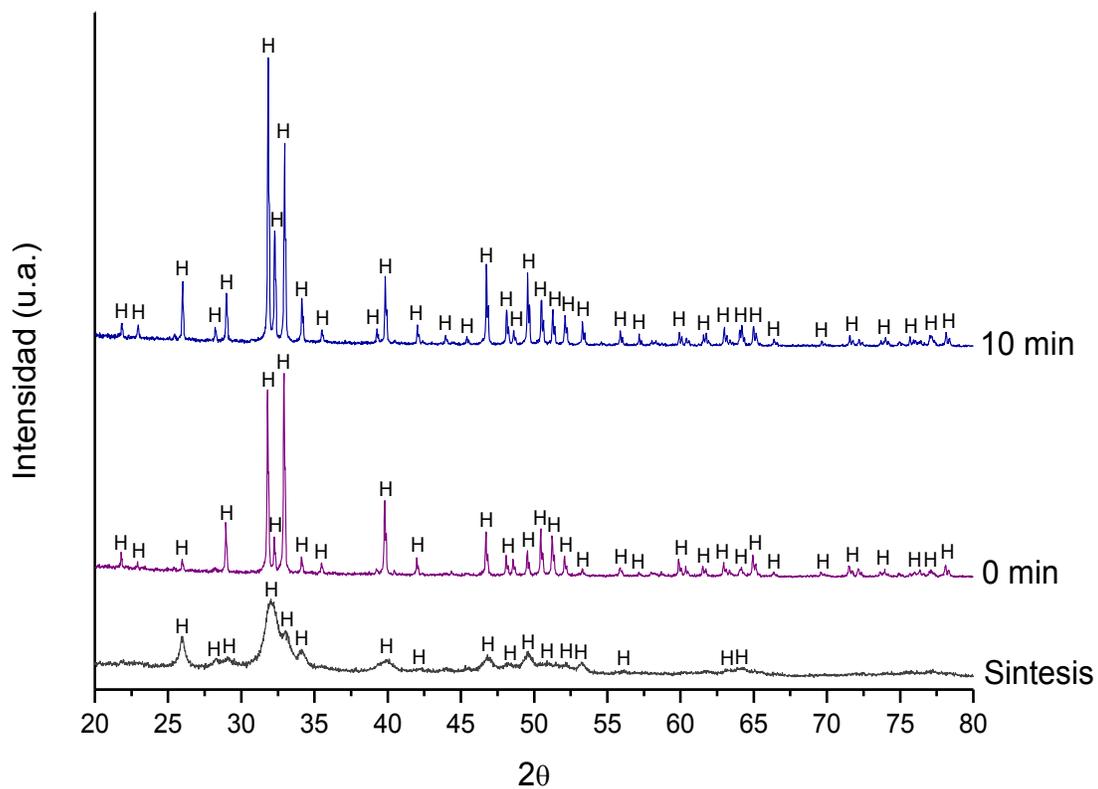


Figura 14. Difractogramas de la HA sinterizada por SPS a 1100°C por 0 y 10 min.

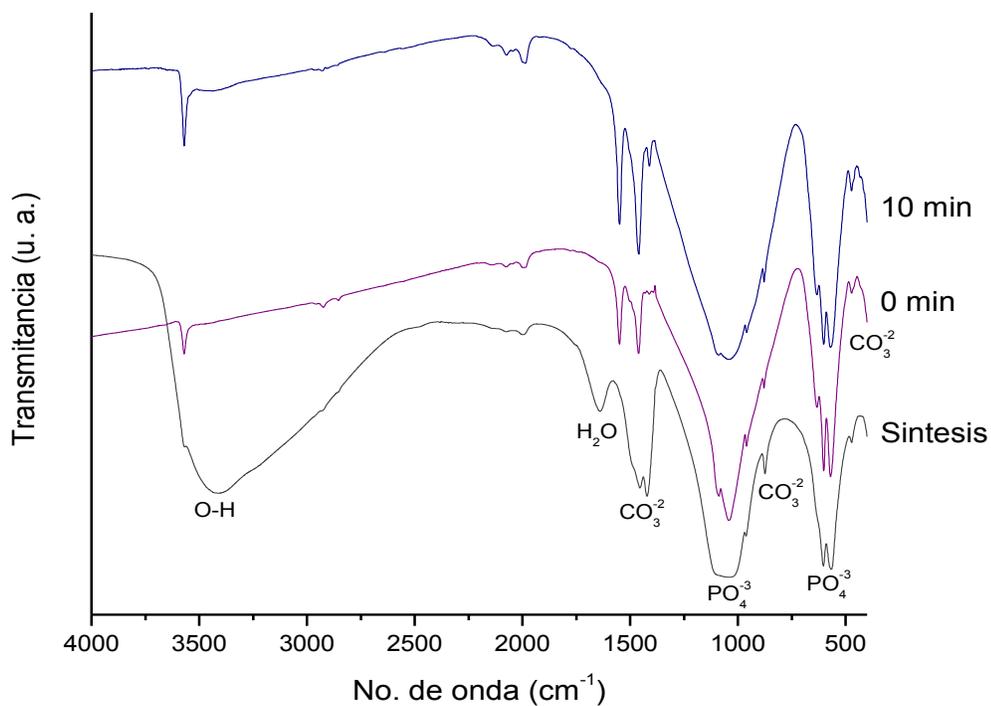


Figura 15. Espectro de infrarrojo de la muestra de HA sinterizada a 1100 °C, durante 0 y 10 min.

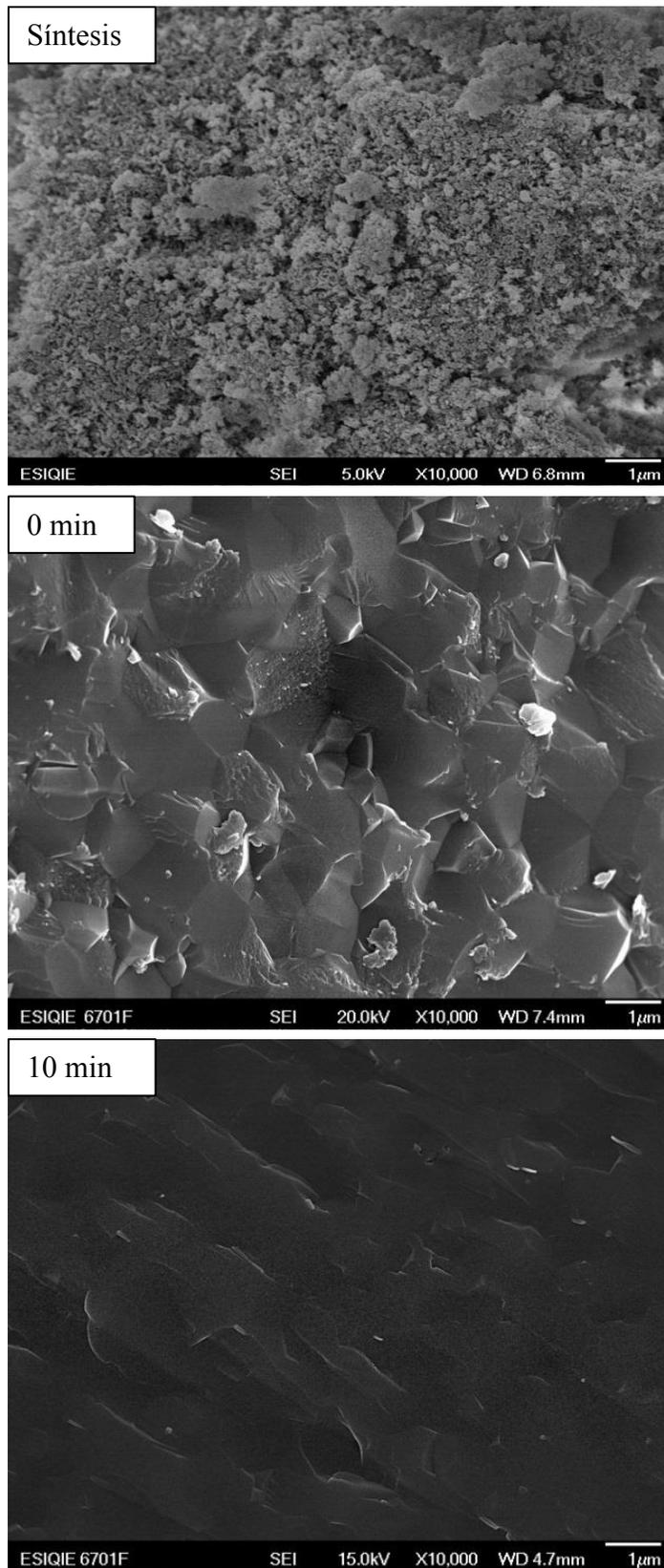


Figura 16. Micrografía de la muestra de HA sinterizada por SPS a 1100 °C durante 0 y 10 min.

IV.4.2 Sinterizado por SPS de los polvos precursores de alúmina.

En la Figura 17 se muestra el difractograma de los polvos de $\text{AlO}(\text{OH})$ sinterizados por SPS a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 0 y 10 min. Durante el sinterizado, ocurre la transformación de la $\text{AlO}(\text{OH})$ en α -alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), ya que los picos que se observan en la figura corresponden al patrón característico de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Es notable que la transformación ocurre a una baja temperatura y en un tiempo muy corto como efecto del calentamiento por SPS, ya que en condiciones normales de sinterización o calcinación la formación de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ inicia a temperaturas $> 1200\text{ }^\circ\text{C}$, pero suele completarse por arriba de $1400\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 18 se muestran los espectros de infrarrojo de las muestras de $\text{AlO}(\text{OH})$ sinterizadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por SPS durante 0 y 10 min. Las bandas características de grupos OH del agua (3097 cm^{-1}) y de AlCl_3 (1633 cm^{-1}) ya no se aprecian en los espectros de las muestras sinterizadas. Sin embargo se aprecia la banda de enlaces característicos de la Al_2O_3 en 483 cm^{-1} . Las bandas de enlaces Al-O-Al y O-Al-O en la alumina se encuentran bien definidas, lo cual indica que se tienen muestras cristalinas. Lo cual concuerda con los resultados obtenidos por DRX.

En la Figura 19 se muestran las micrografías de las muestras de $\text{AlO}(\text{OH})$ sinterizadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, durante 0 y 10 min. La muestra sin tiempo de permanencia contiene partículas nanométricas aglomeradas, presenta una gran cantidad de porosidad, la morfología de estas partículas es similar a los polvos de bohemita obtenidos de la síntesis (Fig 11). En la micrografía de la muestra sinterizada durante 10 min, se observa un cambio en la morfología de los granos, ya que se aprecian granos prismáticos hexagonales de tamaño micrométrico. Sin embargo, la microestructura es heterogénea, pues también se observan regiones de partículas muy pequeñas. Respecto a la porosidad, se observa un crecimiento del tamaño de los poros con relación a la muestra densificada por 0 min a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, pues hay poros de varios μm de tamaño.

En un estudio realizado (apéndice a) se obtienen polvos de bohemita por Sol-Gel, posteriormente se sinterizan de manera convencional a temperaturas entre 400 y $1300\text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 h, obteniendo a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ partículas con una morfología irregular, ya que se aprecian partículas nanométricas alargadas y aglomerados de partículas con tendencia esférica. Con lo cual se puede decir que el sinterizado por SPS favorece el aumento de tamaño de las partículas, así como la densificación de las muestras.

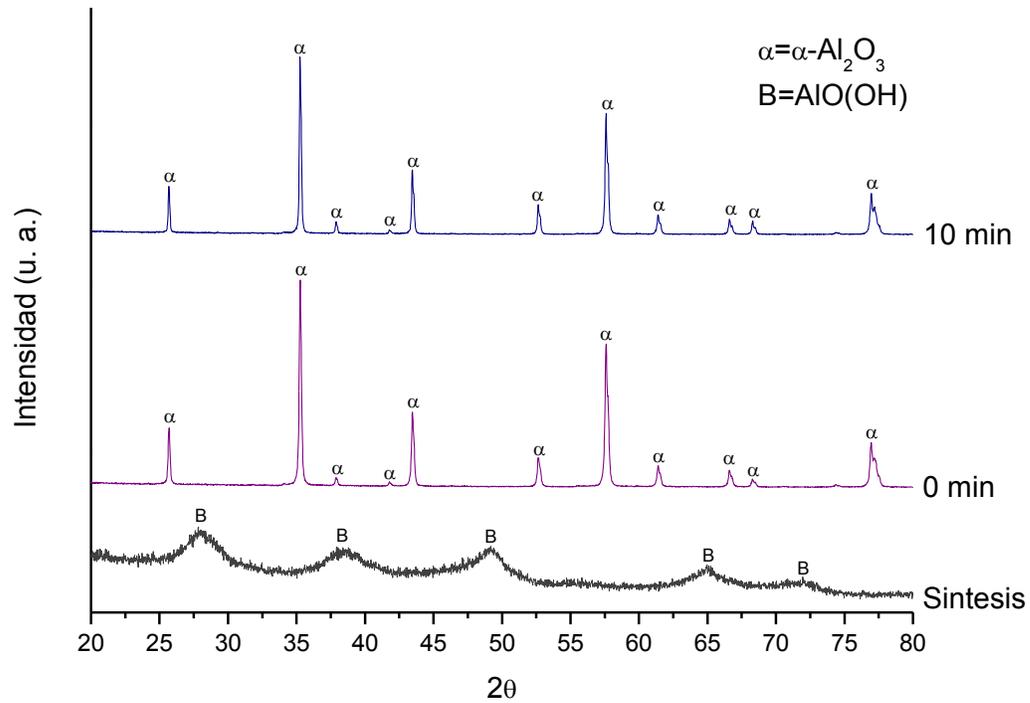


Figura 18. Difractograma de las muestras de $\text{AlO}(\text{OH})$ sinterizadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, durante 0 y 10 min.

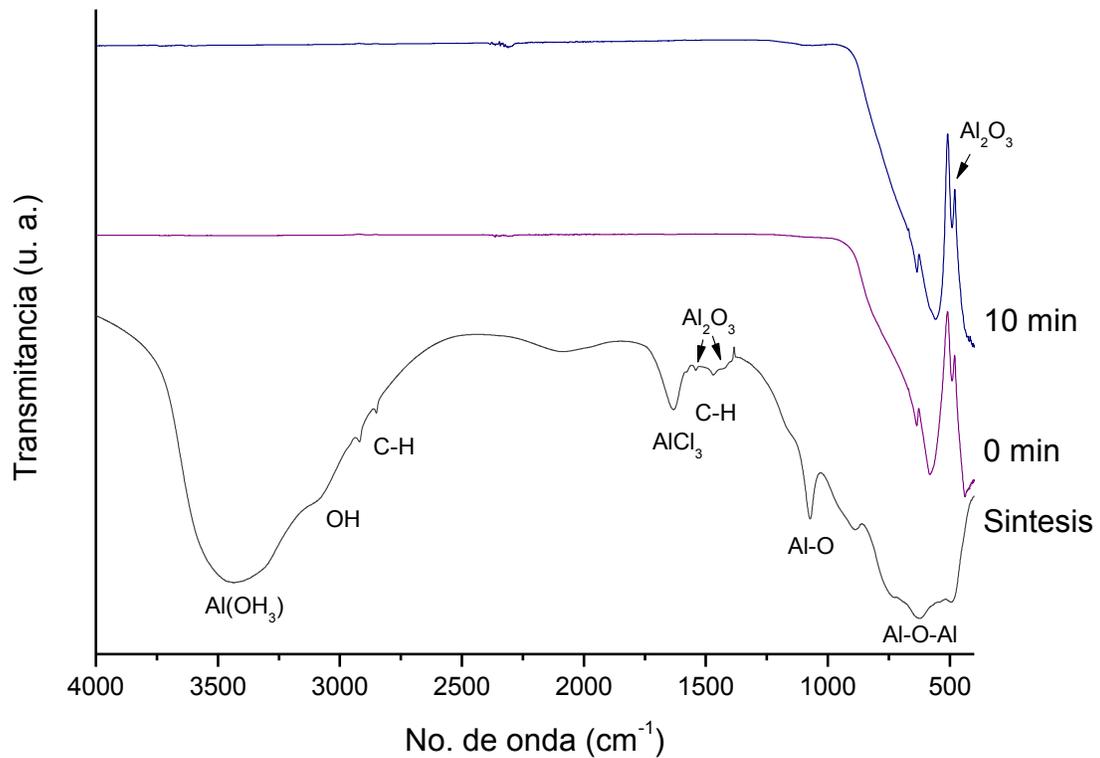


Figura 19. Espectros de infrarrojo de las muestras de $\text{AlO}(\text{OH})$ sinterizadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, durante 0 y 10 min.

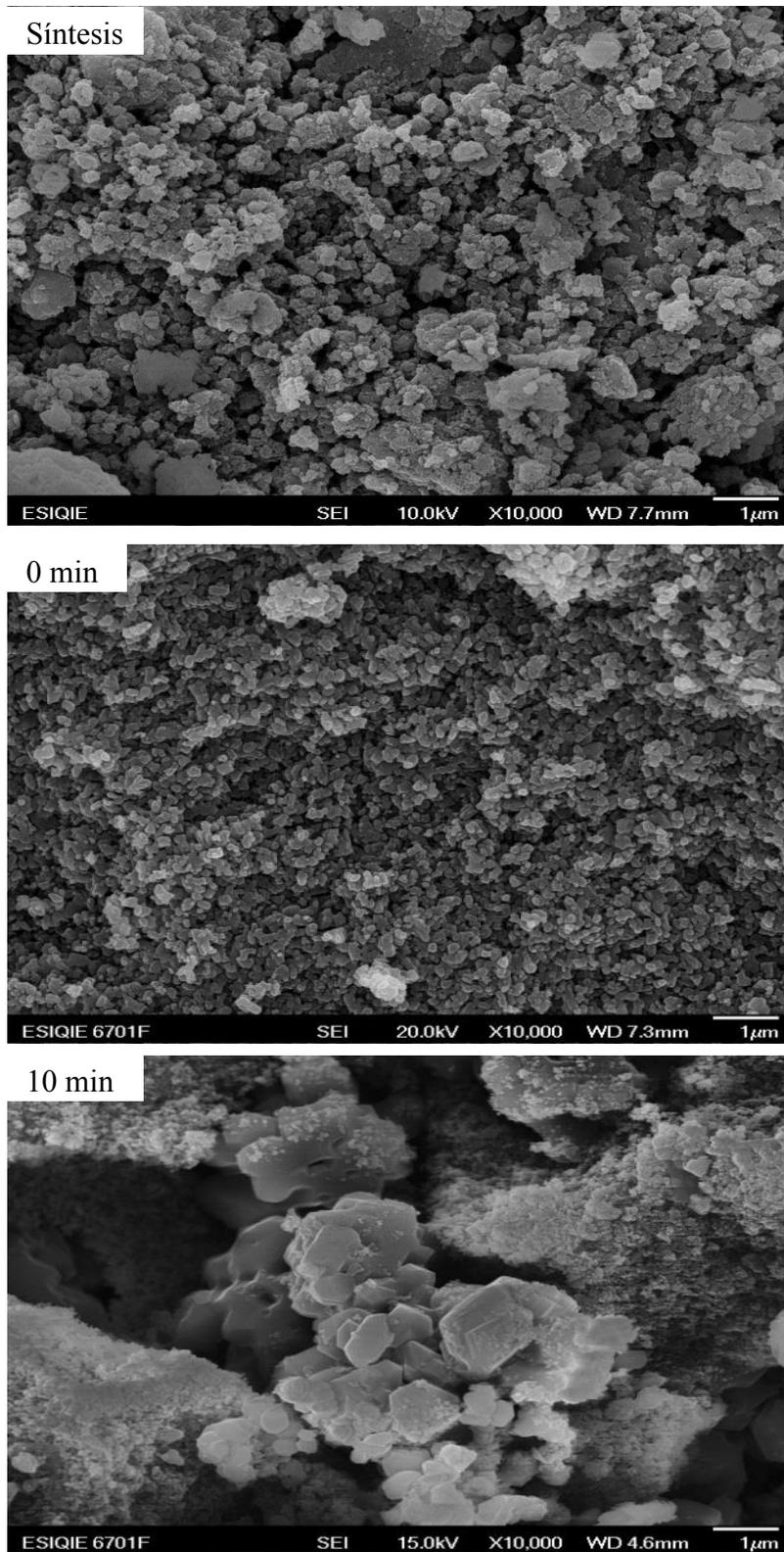


Figura 19. Micrografía de la muestra de AlO(OH) sinterizada a 1100 °C, por 0 y 10 min.

IV.4.3 Sinterizado de compósitos Al₂O₃-HA a 1100 °C

En la Figura 20 se aprecian los difractogramas de los compósitos Al₂O₃-HA sinterizados a 1100 °C por SPS, sin tiempo de permanencia a la temperatura de sinterización. Los patrones de las composiciones con 5 a 90 % de HA muestran la presencia de HA y α -Al₂O₃. Sin embargo, los compósitos con 10 % o más de HA muestran señales de las alúminas de transición θ -Al₂O₃ y δ -Al₂O₃ en pequeñas proporciones. Específicamente, las composiciones con 10 % o más de HA presentan picos de θ -Al₂O₃ en las posiciones 36.45°, 39° y 56.89° 2 θ . Por otro parte, los compósitos con > 30 % HA también presentan picos de δ -Al₂O₃ en 47.49°, 62.4° y 67.36° 2 θ . Las muestras con 30 a 70% HA presentan un pico de carbono (C) en la posición 26.23° 2 θ , el cual puede deberse a la difusión del carbono de los dados en las muestras durante el sinterizado.

Los patrones de difracción de los compósitos Al₂O₃-HA sinterizados por 10 min a 1100°C se muestran en la Figura 21. Todas estas muestras presentan picos de α -Al₂O₃ y HA. Las muestras con > 20 % HA tienen picos de la alúmina de transición θ -Al₂O₃. La fase δ -Al₂O₃ sólo se aprecia en muy pequeñas cantidades en las muestras con 50 y 60 % HA. Estos resultados indican que la permanencia a la temperatura de sinterización por 10 min contribuye a la formación de la α -Al₂O₃, pues las señales de las fases de transición han disminuido. Sin embargo, estas condiciones son insuficientes para completar la formación de la α -Al₂O₃ en los compósitos Al₂O₃-HA.

La transformación de la bohemita en α -Al₂O₃ durante el calentamiento sigue la secuencia:



Las muestras de alúmina pura sinterizadas por SPS a 1100°C con 0 y 10 min de permanencia a temperatura se transforman completamente en α -Al₂O₃. Por otro lado, los compósitos con > 10 % HA sinterizados sin permanencia a la temperatura de sinterización tienen las alúminas de transición δ -Al₂O₃ y θ -Al₂O₃. Después de sinterizar por 10 min a 1100°C, desaparece casi toda la δ -Al₂O₃, pero permanecen trazas de θ -Al₂O₃. Estos resultados indican con claridad que en los compósitos Al₂O₃- HA, la hidroxiapatita retrasa o dificulta la formación de α -Al₂O₃.

En un estudio realizado (apéndice b) se obtienen polvos de bohemita por Sol-Gel, posteriormente se sinterizan de manera convencional a temperaturas entre 400 y 1300 °C), durante 2 h, posteriormente, se estudia la evolución de la transformación de fase hasta obtener la α -Al₂O₃, obteniendo la α -Al₂O₃ cristalina a temperaturas a partir de 1200 °C, a 1100 °C se observa la presencia de las alúminas de transición amorfas δ -Al₂O₃ y θ -Al₂O₃, con lo cual se puede decir que la sinterización por SPS favorece la obtención de la α -Al₂O₃ a más baja temperatura,

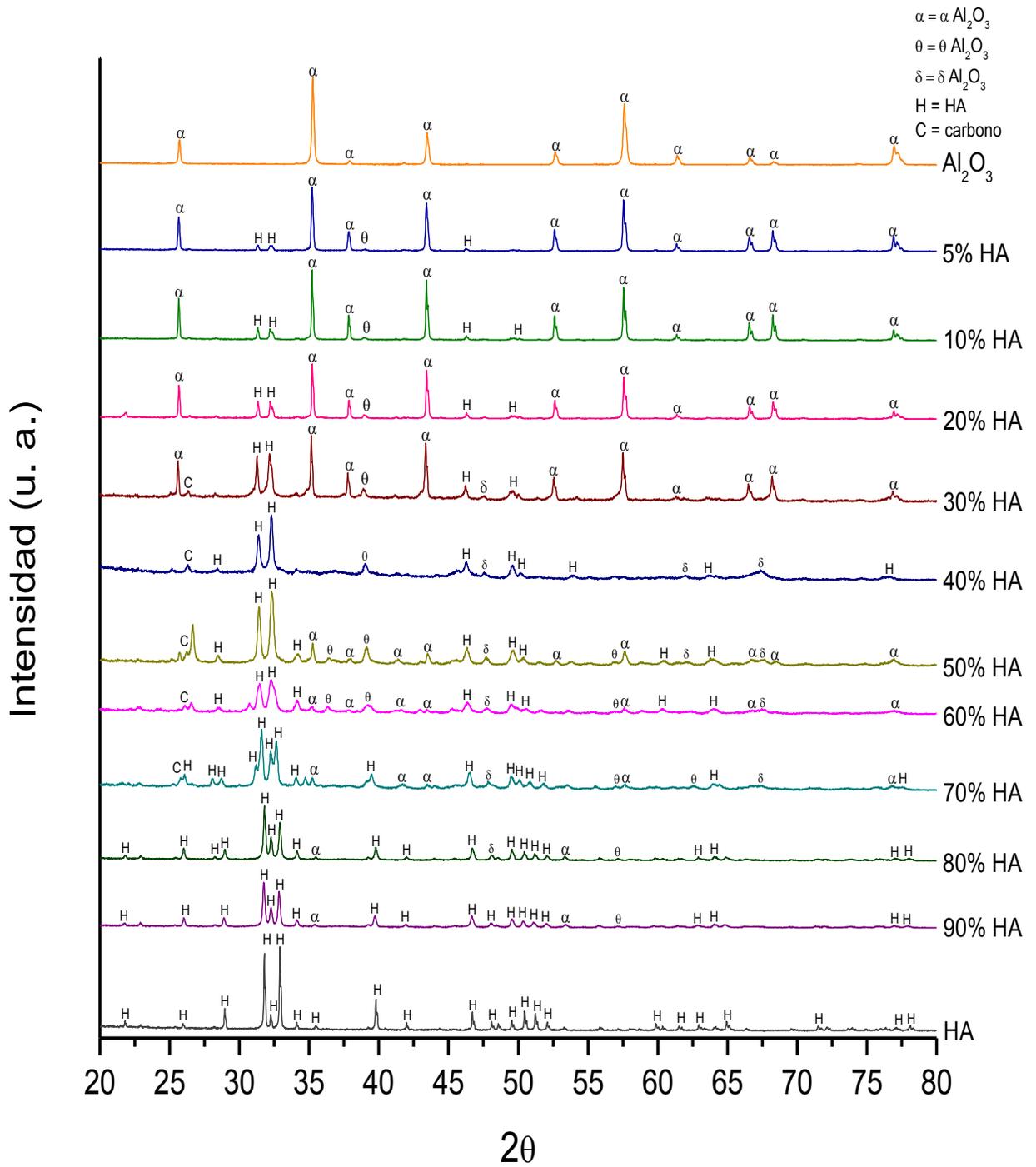


Figura 20. Patrones de DRX de los compósitos bohemita-HA sinterizados por SPS a 1100°C sin tiempo de permanencia a la temperatura de sinterización.

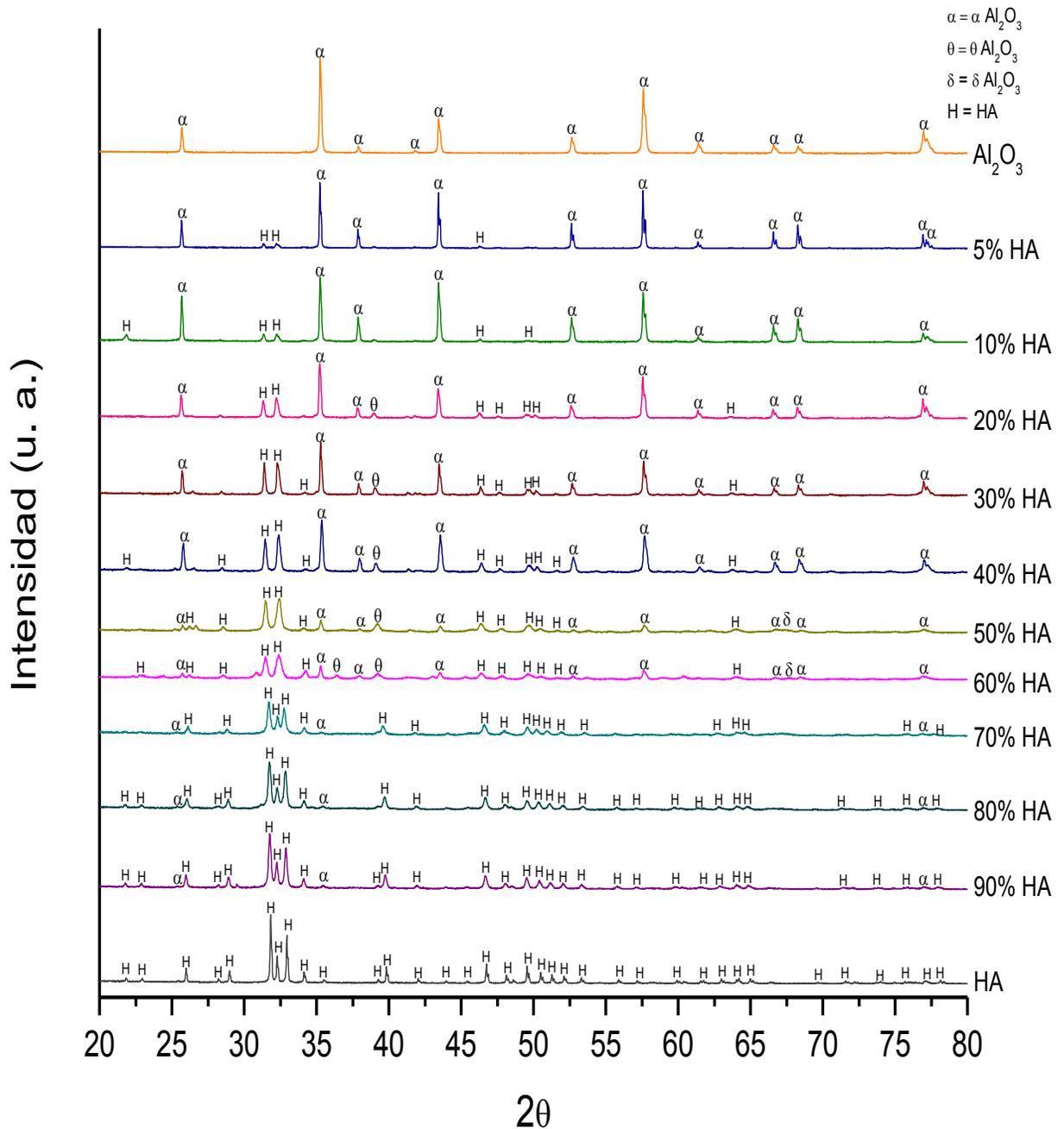


Figura 21. Patrones de DRX de los compósitos bohemita-HA sinterizados por SPS a 1100°C durante 10 min.

La Figura 22 muestra los espectros de infrarrojo de los compósitos sinterizados a diferentes temperaturas sin tiempo de permanencia en el sinterizado. De forma general se puede decir que a medida que se incrementa el contenido de HA en los compósitos, las

bandas características de este, mencionadas anteriormente en la Fig. 16 son más evidentes, no se observa la formación de nuevas bandas. En la figura se observa que la banda característica de enlaces Al-O-Al se observa a partir de los compósitos con 30% HA, mientras que la banda de enlaces Al(OH)₃ se observa hasta la composición 40% HA, las bandas de enlaces Al-O-Al y PO₄⁻³ se encuentran presentes en todas las composiciones. Las bandas correspondientes a enlaces CO₃⁻² localizadas en 1460 y 1411 cm⁻¹ son perceptibles en compuestos con 70-90% HA, mientras que la banda localizada en 472 cm⁻¹ se observa en los compósitos con 80 y 90 % HA. Los espectros IR de las muestras sinterizadas por 10 min presentan características semejantes.

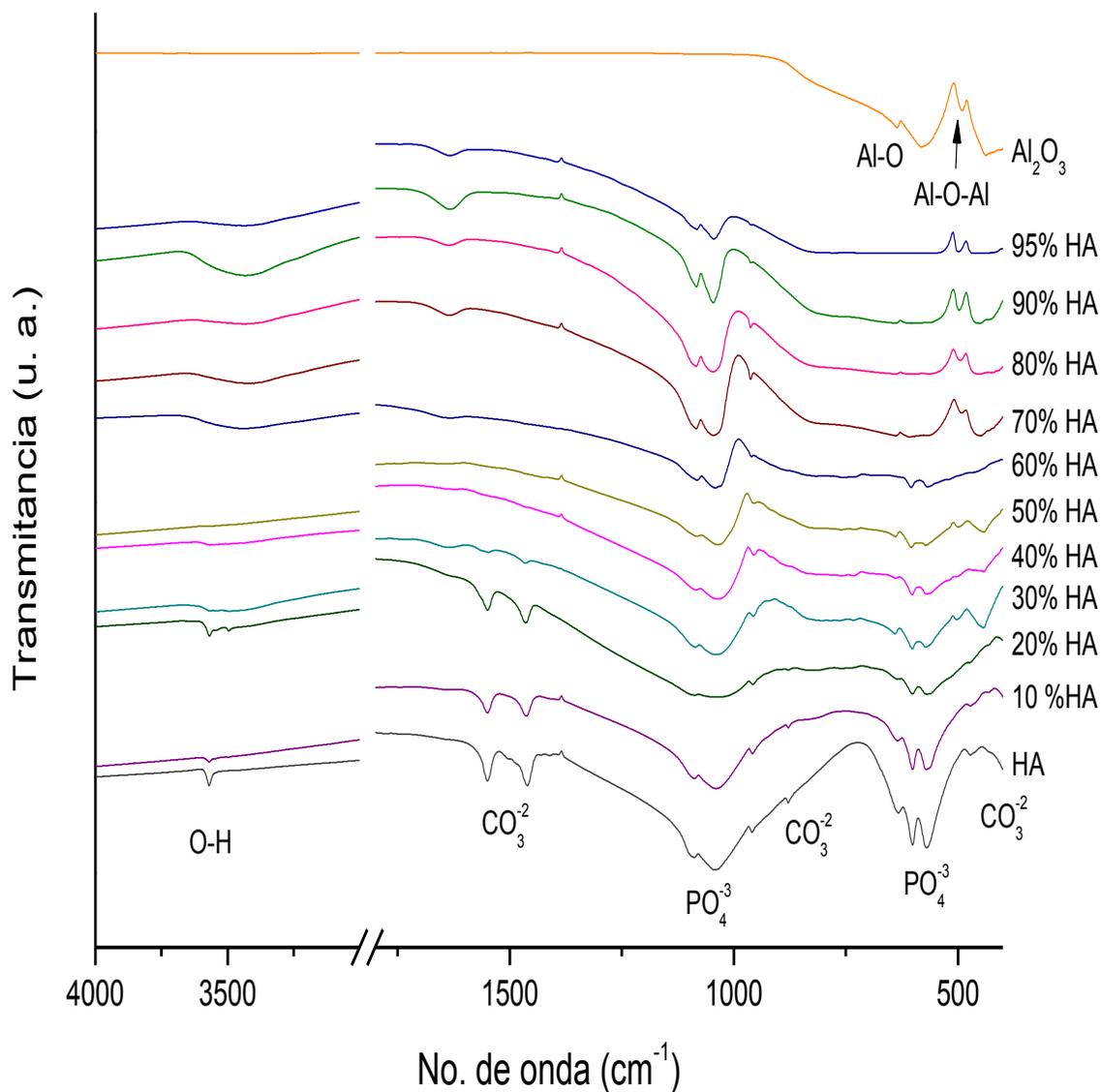


Figura 22. Espectros de infrarrojos de compósitos bohemita-HA sinterizados a 1100 °C, sin tiempo de permanencia.

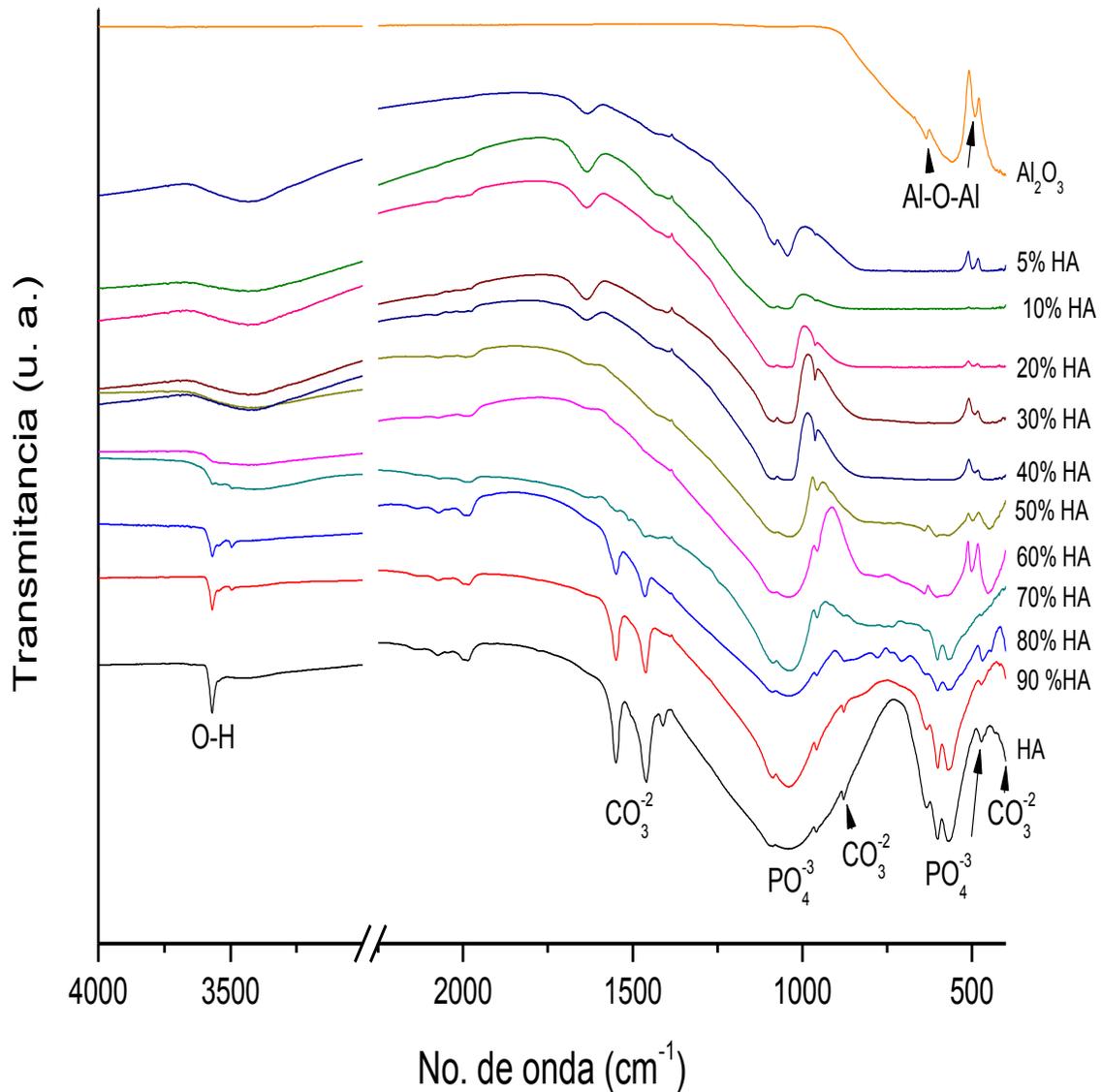


Figura 23. Espectros de infrarrojos de compósitos bohemita-HA sinterizados a 1100 °C, durante 10 min.

Las micrografías de los compósitos Al_2O_3 -HA sinterizados a 1100°C por 0 min se presentan en la Figura 24. Las muestras con 5 a 30% de HA muestran partículas en forma de prismas y plaquetas hexagonales las cuales corresponden a la α - Al_2O_3 , mientras que la HA se presenta como aglomerados, la superficie de estas muestras se observan demasiado porosas. Las muestras con porcentajes de HA $\leq 40\%$ presentan la sinterización de la HA, por lo que se dejan de apreciar los prismas hexagonales característicos de la α -

Al_2O_3 y se observa una superficie con menor porosidad, el número de poros disminuye a medida que aumenta el porcentaje de HA, hasta obtener una superficie densa.

En la figura 25 se observan las micrografías de las muestras sinterizadas a 1100 °C por SPS, durante 10 min. El tiempo de sinterizado favorece el aumento del tamaño de las partículas, se siguen observando prismas hexagonales en los compósitos con porcentajes de HA entre 5 y 30%, se observa mayor sinterización de la HA en los compósitos con \leq 40% HA, hasta obtener una superficie rugosa con baja porosidad.

Se ha realizado la síntesis de Al_2O_3 por Sol-Gel, adicionando de 0.01 a 5% mol de AlF_3 , observando que el F tiene un efecto significativo en la obtención de partículas hexagonales de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a medida que el contenido de F aumenta, las partículas hexagonales aumentan su grosor [32].

En el presente estudio el Cl favorece la obtención de partículas hexagonales de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. En los análisis por EDS (apéndice c y d) se observa que al aumentar el porcentaje de HA presente en los compósitos, el porcentaje de Cl aumenta hasta llegar a un punto de saturación en un porcentaje de HA igual a 50% para las muestras sin tiempo de permanencia y 40% para las muestras sinterizadas durante 10 min, a porcentajes mayores de los ya mencionados, la cantidad de Cl disminuye.

El tiempo de permanencia durante la sinterización aumenta el tamaño de partículas de los compósitos, y favorece la densificación en los compósitos con bajos porcentajes de HA \geq 20%.

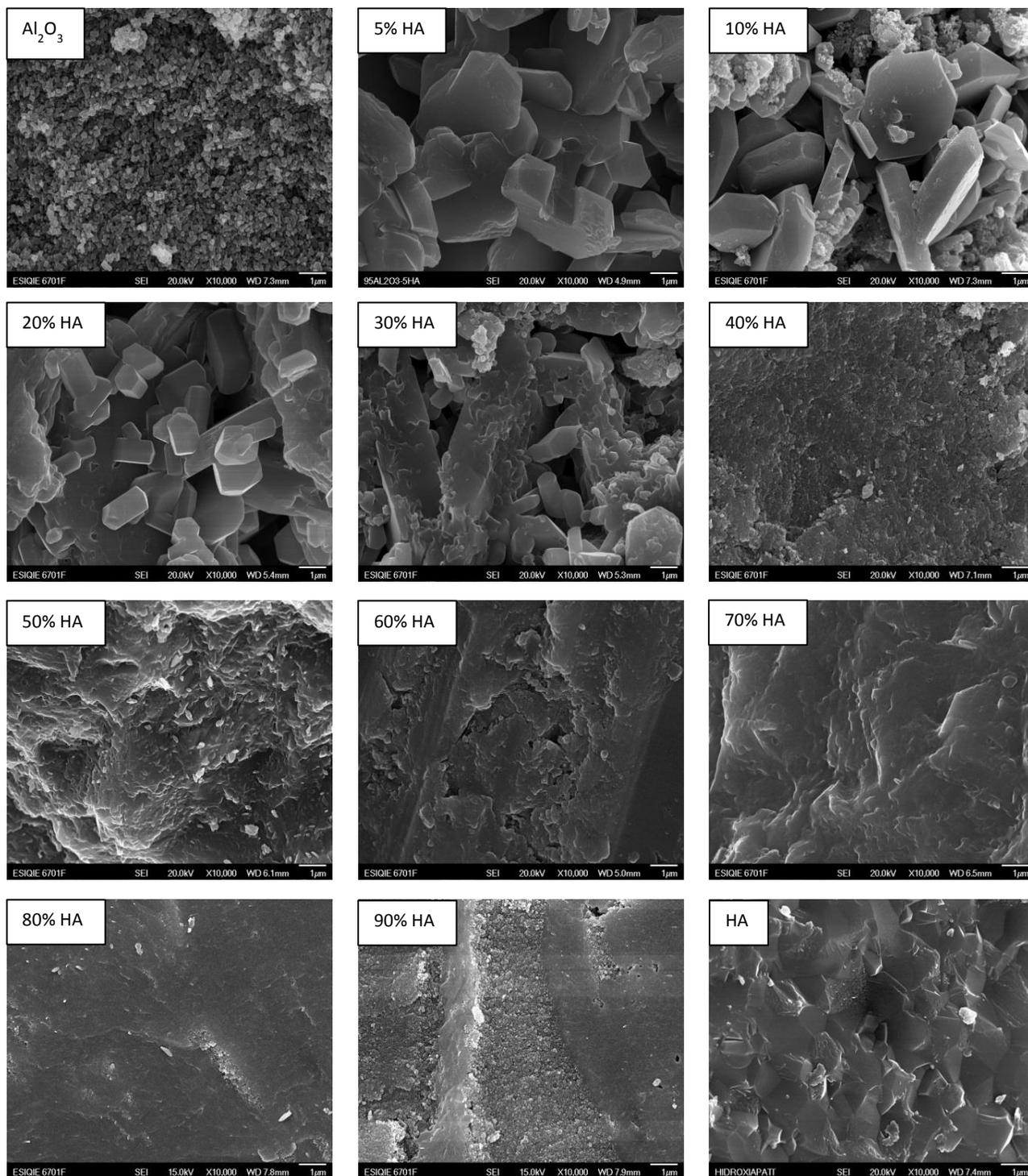


Figura 24. Micrografías de los compósitos bohemita-HA sinterizados a 1100 °C, sin tiempo de permanencia

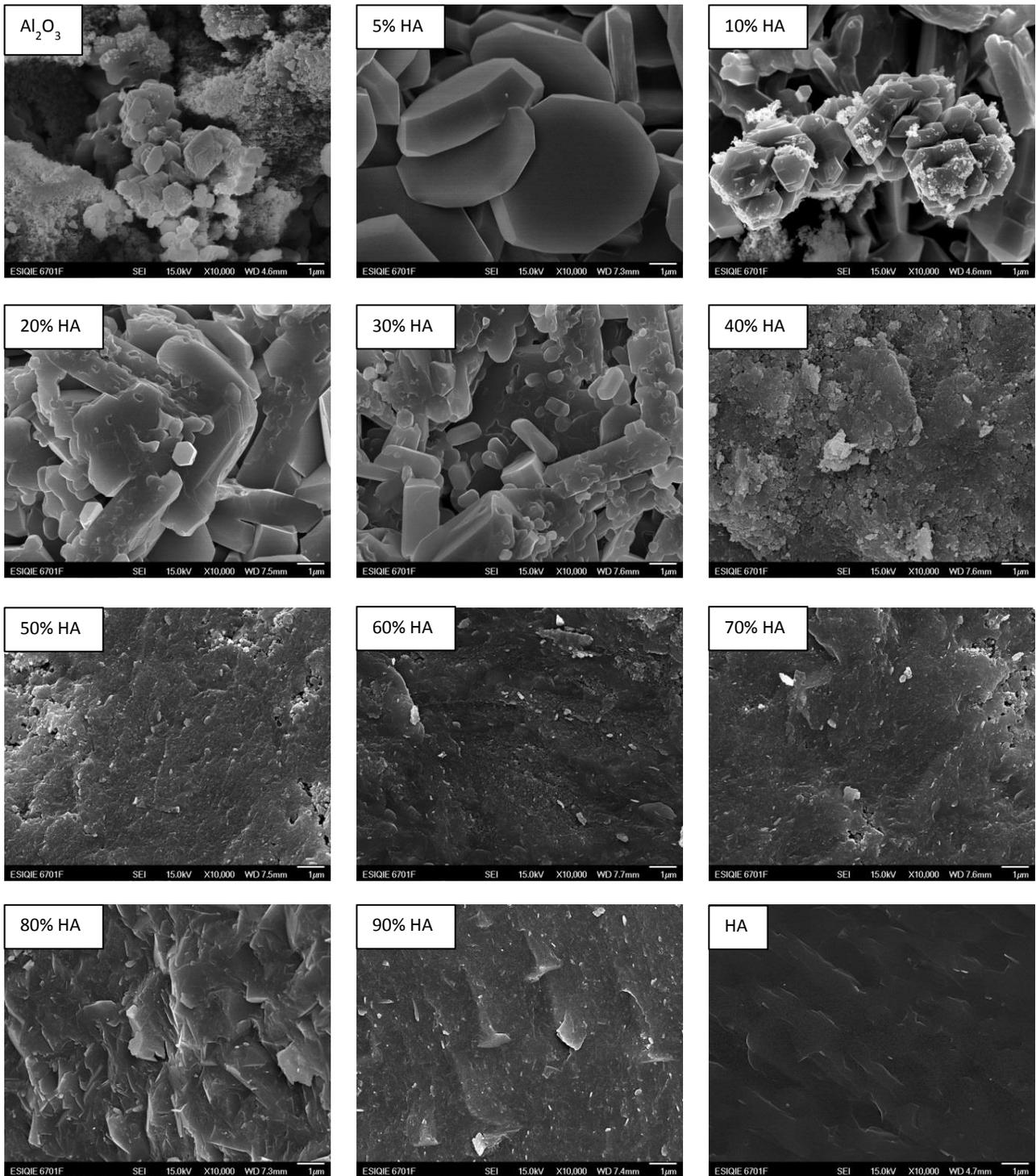


Figura 25. Micrográficas de los compósitos bohemita-HA sinterizados a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, durante 10 min.

En la tabla 17 se presenta la densidad experimental y el % de porosidad de las muestras sinterizadas a 1100 °C por SPS, durante 0 y 10 min, de manera general, al aumentar el porcentaje de HA la densidad de los compósitos disminuye, sin embargo no se observa una alta influencia del tiempo de sinterizado, ya que los valores de densidad son aproximados.

La HA muestra una influencia en los valores de porosidad de los compósitos, ya que al incrementar el contenido de HA la porosidad disminuye significativamente, esto se puede asociar con los resultados obtenidos de las micrografías de los compósitos (Fig. 25). Ya que en los compósitos con porcentajes de HA $\geq 40\%$ se observa la sinterización de la HA y una disminución en el tamaño de los poros. El tiempo de permanencia durante la sinterización genera una disminución en el porcentaje de porosidad presente en los compósitos, debido al incremento de tamaño de los granos durante la permanencia de la sinterización (Fig 26), con lo cual se obtiene una porosidad nula.

Tabla 9. Densidad experimental y porosidad de los compósitos bohemita-HA sinterizados a 1100 °C, durante 0 y 10 min.

% HA	0 min		10 min	
	Densidad experimental (g/cm ³)	% Porosidad	Densidad experimental (g/cm ³)	% Porosidad
0	3.76	43.51	3.64	28.57
5	3.76	41.2	3.95	40
10	3.64	36.13	3.79	35.44
20	3.46	26.08	3.5	22.19
30	3.40	10.56	3.38	13.52
40	3.27	14.78	3.43	14.4
50	3.3	-3.12	3.19	2.54
60	3.37	0	3.38	0
70	3.31	0	3.14	0.68
80	3.12	0.6	3.18	0
90	3.04	0.85	3.15	0
100	3.1	5.26	3.1	-3.57

V Conclusiones

Al realizar la síntesis de HA por el método de precipitación, se obtienen partículas nanométricas con una morfología irregular de una HA amorfa. Al someter la HA a un sinterizado de 1100 °C por SPS se obtienen HA cristalina, sin la presencia de otras fases, durante el sinterizado los granos aumentan de tamaño hasta formar una superficie densa.

De las síntesis de Al_2O_3 por sol-gel se obtienen partículas nanométricas con morfología irregular de bohemita amorfa como precursor de la alúmina, dicha muestra presenta un bajo contenido de Cl. Al realizar los sinterizados a 1100 °C por SPS, durante 0 y 10 min, se observa la transformación de fase a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cristalina, así como la pérdida total del Cl, el tiempo de sinterizado influye en el tamaño y la forma de los granos, ya que en las muestras sinterizadas sin tiempo de permanencia se aprecian aglomerados de granos nanométricos y al aumentar el tiempo de sinterizado se observan aglomerados de prismas hexagonales micrométricos.

Al emplear un molino de alta energía se tuvo un buen homogenizado entre las partículas de bohemita y las de HA.

La HA influye en la transformación de fase a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que se observan las alúminas de transición: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a medida que el contenido de HA aumenta, también influye en la morfología de los compósitos ya que retiene el Cl presente en la bohemita y favorece la formación de prismas hexagonales, la HA provoca una disminución en la densidad de los compósitos, así como, una disminución en el porcentaje de porosidad de los compósitos.

El tiempo de permanencia durante la sinterización, favorece la transformación de fase de la alúmina, así mismo influye en la morfología de los compósitos, ya que se observan granos con mayor tamaño al sinterizar las muestras durante 10 min, sin embargo no tiene un efecto notorio en la densidad de los compósitos.

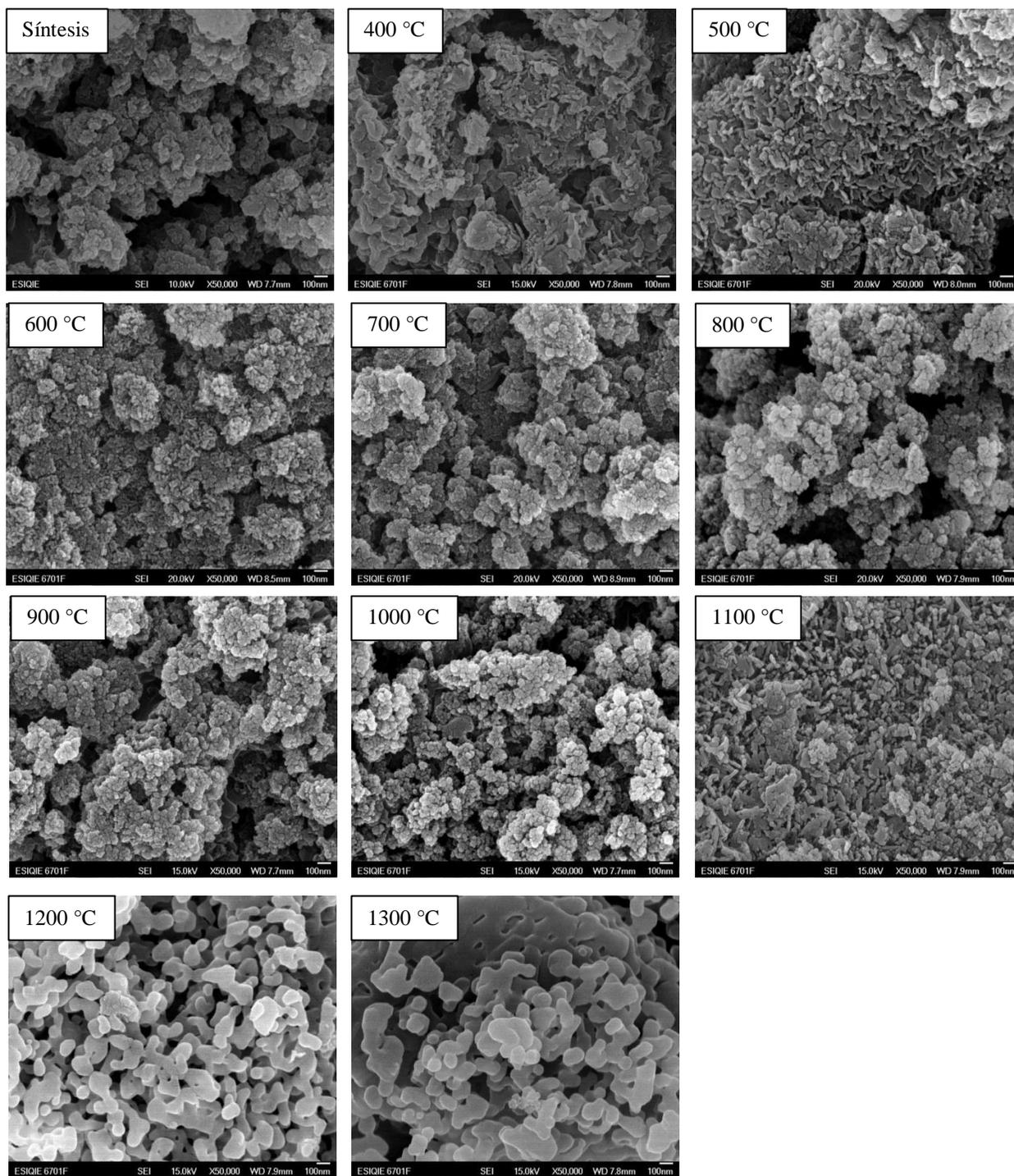
Referencias

1. Sastre Roberto, De Aza Salvador y San Román Julio, “Biomateriales”, CYTED Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo, (2004) Pág.: 42-59.
2. Faik Nüzhet Oktar, Simeon A., L. Sevgi O., Oguzhan G., Nermin D., Yahya B., Serdar S. J, “Mechanical properties of bovine hydroxyapatite (BHA) composites doped with SiO₂, MgO, Al₂O₃, y ZrO₂”, Mater Sci: Mater Med (2007) 18:2137-2143.
3. Rodríguez Reyes Marlene, “Síntesis, caracterización y evolución bioactiva de híbridos base siloxano con diferentes contenidos de TiO₂ y CaO”, Tesis de M. en C. en Ingeniería en Metalurgia, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, (2008) Pág.: 17-18.
4. Norma ISO/TR 10993-9 (1994)
5. Flores Esperilla Ana Laura, “Desarrollo de compuestos alúmina-hidroxiapatita (Al₂O₃-HA)”, Tesis de Licenciatura en Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, México, D.F, (2012) Pág: 5.
6. Guzmán-García Carolina y Manzo C. Fabiana Y, “Efecto de la radiación gamma sobre los materiales compuestos de PEAD con Hidroxiapatita.” Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas (2003) Pág: 8-9
7. García Negrete Carlos Andrés, “Síntesis de nanopartículas de Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ y Al₂O₃ para el desarrollo de sólidos porosos de interés biomédico”, Tesis de M. en C. en Química, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, (2009) Pág.: 12
8. Norma ISO 6474
9. Arévalo Hernández Rosa María, “Efecto de precursores de aluminio en la obtención de mullita por sol-gel.”, Tesis de Licenciatura en Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional. México, D. F., (2012) Pág: 30.
10. Ramírez Palma María Teresa, Huirache Acuña Rafael, Espinosa Acosta Guillermo y Hernández Padrón Genoveva, “Estado del arte del proceso sol-gel en México”, Instituto de Investigadores en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, (2010) Vol. 17-2.
11. Hyun-Min Kim, Teruyuki Himeno, Tadashi Kokubo, Takashi Nakamura, “Process and kinetics of bonelike apatite formation on sintered hydroxyapatite in a simulated body fluid”, Biomaterials, República de Korea, (2005) Vol 26, Pág: 4366-4373.
12. Yi Liu, Zhijian Shen, “Dehydroxylation of hydroxyapatite in dense bulk ceramics sintered by Spark Plasma Sintering”, Journal of the European ceramic Society 32, (2012) 2691-2696.

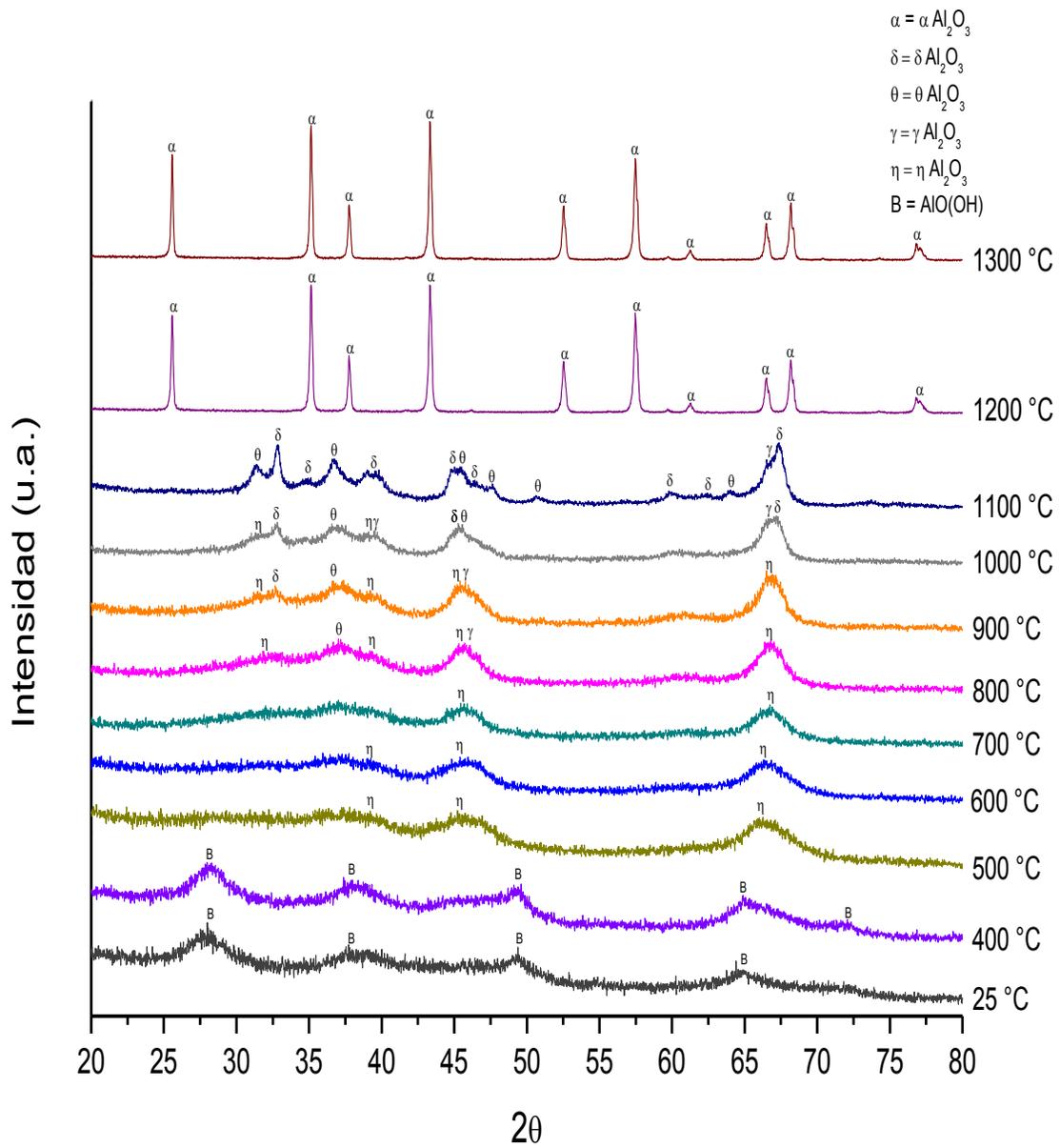
13. Y. W. Gu, N. H. Loh, et. al., "Spark plasma sintering of hydroxyapatite powders", School of Mechanical and production Engineering, Nanyang Technological University, *Biomaterials*, 23 (2002) 37-43.
14. J. L. Xu, K. A. Khor, R. Kumar, "Physicochemical differences after densifying radio frequency plasma sprayed hydroxyapatite powders using spark plasma and conventional sintering techniques", *Materials Science and Engineering, A* 457 (2007) 24-32
15. Wenxiu Que, K. A. Khor, et. Al., "Hydroxyapatite/titania nanocomposites derived by combining high-energy ball milling with spark plasma sintering processes", *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 3083-3090.
16. R. Kumar, K. H. Prakash, et. al., "Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered zirconia-hydroxyapatite nano-composite powders", *Acta Materialia*, 53 (2005) 2327-2335.
17. Xigeng Miao, Yanming Chen, et. al., "Spark plasma sintered hydroxyapatite-ytria stabilized zirconia composites", *Ceramics International*, 30 (2004) 1793-1796.
18. L. M. Epure, S. Dimitrievska, Y. Merchi, L. H. Yahia, "The effect of varying Al₂O₃ percentage in hydroxyapatite/Al₂O₃ composite materials: Morphological, chemical and cytotoxic Evaluation", *Journal of biomedical materials research part A. Vol 83A*. Pág: 1009-1023.
19. Sushma Kalmodia, Shilpi Goenka, Tapas Laha, et. al., "Microstructure mechanical properties, and in vitro biocompatibility of spark plasma sintered hydroxyapatite-aluminum oxide-carbon nanotube composite", *Materials Science and Engineering C* 30 (2010) 1162-1169.
20. V. S. Gomide, C. A. C. Zavaglia, "Desenvolvimento e caracterização mecânica e estrutural do compósito hidroxiapatita-alumina para fins biomédicos", *Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil*, (2006).
21. Donglu Shi, Gengwei Jiang, "Synthesis of hydroxyapatite films on porous Al₂O₃ substrate for hard tissue prosthetics", *Materials Science and Engineering* (1998), Vol 6. Pág: 176-182.
22. Baçar B., Tezcaner A. Keshin D., Evis Z, "Synthesis, phase transitions and cellular biocompatibility of nanophase alumina-hydroxyapatite composites", *Advances in applied ceramics*, (2011), Vol. 110. Pág: 238-243.
23. Kuei Suan Jen Hsueh Pao, "Study on hydroxyapatite/alumina composite biocoating prepared by a two-step electrochemical method", *Journal of the Chinese Ceramic Society*, (2005) Vol. 33. Pág:230-234
24. José Ricardo Escalona González, "La técnica del sinterizado de polvos por arco eléctrico, Spark Plasma Sintering SPS –Estado tecnológico del arte, expectativas y límites." Tesis de M. en C. en Metodología de la Ciencia, Centro de Investigaciones Económicas, Administrativas y Sociales, Instituto Politécnico Nacional, México, D. F., (2010), Pág.: 58-59.
25. Zhijian Shen, Mats Johnsson, et. al., "Spark Plasma Sintering of Alumina", *J. A. Ceram. Soc.*, 85 (2002). [8] 1921-27

26. I. Rehman, W. Bonfield, "Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy", *Journal of materials science: Materials in medicine* 8 (1997) 1-4.
27. Úrsula Spadavecchia, Gema González, "Obtención de hidroxiapatita nanométrica para aplicaciones médicas", *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 22 (2007)
28. Dibyendu Chakravarty, Hayagreev Ramesh, et. al., "High strength porous alumina by Spark plasma sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 1361-1369.
29. S. Music, D. Dragcevic, "Microstructural properties of boehmite formed under hydrothermal conditions", *Materials Science and Engineering*, B52 (1998) 145-153.
30. Gustavo García, Marisa Falco, et. al., "Alúminas mesoporosas obtenidas por la ruta de los atranos para su aplicación como matrices en creaqueo catalítico", *Revista Boliviana de Química*, 27 (2010).
31. Bin Wang, Lunwu Zhang, et. al., "Investigation on the corrosión behavior of aluminum alloys 3A21 and 7A09 in chloride aqueous solution", *Materials and Design* 50 (2013) 15-21).

Apéndice



26. Micrografías de los tratamientos térmicos de la bohemita a diferentes temperaturas.



27. Difractogramas de los tratamientos térmicos de la bohemita a diferentes temperaturas.

Tabla 10. Análisis EDS de los compósitos Al₂O₃-HA sinterizados por SPS a 1100 °C sin tiempo de permanencia

Al ₂ O ₃ -HA	% Al	% Cl	% O	% Ca	% P
100-0	46.63	---	53.37	---	---
95-5	41.37	1.06	53.72	2.52	1.33
90-10	37.25	1.59	51.80	7.24	2.12
80-20	31.29	1.68	52.75	10.19	4.09
70-30	27.49	2.33	51.49	13.27	5.42
60-40	25.31	2.74	43.32	21.89	6.74
50-50	20.46	2.20	49.33	20.35	7.66
40-60	14.96	0.95	73.78	4.08	6.25
30-70	23.26	0.81	57.25	11.47	7.22
20-80	9.68	0.69	57.92	19.58	12.13
10-90	5.33	0.43	55.16	24.59	14.50
0-100	---	---	63.33	21.18	15.49

Tabla 11. Análisis EDS de los compósitos Al₂O₃-HA sinterizados por SPS a 1100 °C, durante 10 min

Al ₂ O ₃ -HA	% Al	% Cl	% O	% Ca	% P
100-0	53.64	---	46.36	---	---
95-5	41.32	1.45	50.84	4.44	1.96
90-10	38.98	2.17	49.79	6.44	2.61
80-20	33.76	1.94	52.01	8.28	4.01
70-30	26.95	2.68	51.67	13.4	5.29
60-40	27.15	3.03	44.24	18.26	7.32
50-50	20.43	2.07	52.88	15.52	9.1
40-60	18.01	1.99	49.29	20.23	10.49
30-70	11.67	0.92	61.34	16.01	10.07
20-80	8.06	1.05	47.02	30.2	13.67
10-90	8.68	0.3	68.72	11.69	10.62
0-100	---	---	64.87	20.9	14.24