

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA HIDROXIAPATITA SILICO-
CARBONATADA PARA LA APLICACIÓN EN IMPLANTES ÓSEOS**

JOSÉ PABLO RUEDA SEIDEL

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA HIDROXIAPATICA SILICO-CARBONATADA PARA LA APLICACIÓN EN IMPLANTES ÓSEOS

JOSÉ PABLO RUEDA SEIDEL

**Trabajo de Grado en la modalidad de pasantía de investigación para optar
al título de
Ingeniero Químico**

Director

**Ph.D. GILLES H. GAUTHIER
Universidad Industrial de Santander**

Tutor

**Ph.D. DAVID MARCHAT
Centre Ingénierie et Santé – Ecole Nationale Supérieure des Mines de
Saint-Étienne**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primer lugar a los profesores Gilles H. Gauthier y Maria Paola Maradei por haberme apoyado para poder realizar este proyecto de grado en el *Centre Ingénierie et Santé* de la Escuela Superior de Minas de Saint-Étienne. Sin su ayuda, esto que para mí era un sueño jamás habría sido realidad.

Agradezco también a mis tutores David Marchat y Antoine Boyer por haberme brindado la oportunidad de trabajar en un proyecto de alta relevancia para la industria y la medicina como lo es el desarrollo de nuevos materiales para la elaboración de implantes óseos. A ellos, y a todas las personas que conocí durante el trascurso de esta experiencia, mi más sincero cariño y agradecimiento.

Agradezco a mi universidad, la Universidad Industrial de Santander, por estos cinco años de esfuerzos, alegrías y sacrificios. Sin su apoyo, gran parte de mis metas no serían hoy hechos y mis objetivos no serían frutos.

A todas las personas que estuvieron a mi lado durante estos años, un millón de gracias. Solo ellos saben quiénes son.

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA HIDROXIAPATITA SILICO-CARBONATADA PARA LA APLICACIÓN EN IMPLANTES ÓSEOS.*

AUTOR: JOSÉ PABLO RUEDA SEIDEL**

PALABRAS CLAVES: Biomateriales; implantes óseos; hidroxiapatita silico-carbonatada; estabilidad térmica; sinterización.

El proceso de obtención de implantes macroporosos a partir de hidroxiapatita silico-carbonatada (C-Si-HA) fue evaluado. Polvos de $C_{0,5}\text{-Si}_{0,5}\text{-HA}$ fueron obtenidos mediante síntesis por precipitación acuosa. Posteriormente fueron calcinados a 400 y 1000 °C en atmósfera de aire obteniendo como resultado una baja cristalinidad para la primera, y una descarbonatación de los sitios B de la estructura del material, sumada a la formación de una segunda fase de CaO para la segunda. Contrario a esto, la aplicación de los mismos tratamientos térmicos en atmósfera de CO_2 no solo impide la expulsión de los iones carbonatos de los sitios B sino que además contribuye a la carbonatación de los sitios A. Un análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera de aire y CO_2 fue realizado sobre el material con el fin de evaluar la estabilidad térmica de la composición $C_{0,5}\text{-Si}_{0,5}\text{-HA}$. A partir de estos resultados se fijó como temperatura límite para los diferentes tratamientos térmicos en atmósfera de CO_2 1200 °C, temperatura sobre la cual se inicia la descarbonatación del material bajo estas condiciones. Posterior a esto, se realizó un estudio de sinterización del material, obteniéndose 1200-1250 °C como el rango al cual se obtiene la densificación máxima del mismo. Dos ensayos de sinterización de implantes macroporosos fueron realizados a 1100 y 1150 °C obteniéndose valores altos de densificación (83% y 89% respectivamente). Sin embargo, la aparición de una segunda fase (CaO) fue observada para la temperatura de 1150 °C haciendo que un tratamiento térmico bajo estas condiciones resulte inviable.

* *Proyecto de grado. Modalidad pasantía de investigación.*

** *Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Gilles H. Gauthier. Tutor: Ph.D. David Marchat (Centre Ingénierie et Santé – Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne).*

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILICON-SUBSTITUTED CARBONATED HYDROXYAPATITE FOR ITS APPLICATION IN BONE IMPLANTS.*

AUTHOR: JOSÉ PABLO RUEDA SEIDEL**

KEYWORDS: Biomaterials; bone implants; silicon-substituted carbonated hydroxyapatite; thermal stability; sintering.

The process for the elaboration of silicon-substituted carbonated hydroxyapatite (C-Si-HA) macroporous scaffolds was evaluated. $C_{0,5}$ -Si $_{0,5}$ -HA powders were synthesized by aqueous precipitation. These were heat-treated at 400 and 1000 °C under air atmosphere obtaining a low crystallinity for the first, and a decarbonation of sites B in the molecule, associated with the formation of a second CaO phase for the latter. On the other hand, the application of the same heat-treatments under CO₂ atmosphere not only prevents the loss of carbonates in sites B but also encourages the carbonation of sites A. A thermal-gravimetric analysis (TGA) under air and CO₂ atmosphere was performed in order to study the thermal stability of the $C_{0,5}$ -Si $_{0,5}$ -HA phase. According to the results obtained, 1200 °C was fixed as the maximal temperature at which heat treatments can be applied under CO₂ atmosphere, as over this point, decarbonation of sites B is observed under these conditions. After this, a sintering study of the material was performed with 1200-1250 °C being the range of temperatures fixed for the obtention of a maximal densification. Two sintering tests for macroporous scaffolds were performed at 1100 and 1150 °C with the obtention of high densification values (83% and 89% respectively). However, a second phase (CaO) was observed after the heat treatment at 1150 °C. The application of a sintering procedure under these conditions is thus non-viable.

* Undergraduate project. Research internship modality.

** Universidad Industrial de Santander. Faculty of Physico-Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Ph.D. Gilles H. Gauthier. Advisor: Ph.D. David Marchat (Centre Ingénierie et Santé – Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne).

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	16
1.1 ESTRUCTURA DE LOS HUESOS	16
1.2 FOSFATOS DE CALCIO APATÍTICOS	17
1.3 SINTESIS DE LA HIDROXIAPATITA	18
1.4 ESTABILIDAD TÉRMICA DE LOS FOSFATOS DE CALCIO APATÍTICOS	19
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	20
2.1 PREPARACIÓN DE LOS POLVOS	20
2.2 ELABORACIÓN DE LOS IMPLANTES	22
2.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS	23
2.3.1 Difracción de Rayos-X.....	23
2.3.2 Espectroscopía infrarroja.....	23
2.3.3 Análisis elemental.....	23
2.3.4 Adsorción de nitrógeno.....	23
2.4 ESTABILIDAD TÉRMICA Y ESTUDIO DE SINTERIZACIÓN	24
2.4.1 Análisis termogravimétrico	24
2.4.2 Dilatometría	24
2.4.3 Análisis de densidad.....	24
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	25
3.1 ANÁLISIS DE FASES EN LOS POLVOS	25
3.1.1 Polvos crudos.....	25
3.1.2 Polvos calcinados.....	26
3.2 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LOS POLVOS.....	29
3.3 SINTERIZACIÓN Y DENSIFICACIÓN.....	31
3.3.1 Crecimiento y sinterabilidad	31

3.3.1.1 Crecimiento de los granos.....	31
3.3.1.2 Densificación.....	32
3.4 ELABORACIÓN DE LOS IMPLANTES MACROPOROSOS	34
3.4.1 Análisis de densidad.....	34
3.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	35
3.4.3 Análisis de la composición de fase.....	37
4. CONCLUSIONES	39
5. RECOMENDACIONES.....	40
BIBLIOGRAFÍA	41
ANEXOS.....	44

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 2.1 Composición de la suspensión.....	22
Tabla 3.1 Resultado de ICP y análisis de carbón para la $C_{0,5}$ - $Si_{0,5}$ -HA calcinada a 1000 °C durante 1h en atmósfera de CO_2	29
Tabla 3.2 Densidad hidrostática para la $C_{0,5}$ - $Si_{0,5}$ -HA sinterizada a diferentes temperaturas en atmósfera de CO_2	34

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Proyección de la estructura de la HA sobre los planos (001) y (010).....	18
Figura 2.1 Esquema del reactor utilizado para llevar a cabo la síntesis mediante precipitación acuosa.....	20
Figura 3.1 Comparación de los difractogramas de la HA referencia y la fase C0,5-Si0,5-HA calcinadas a 400 °C durante 2h en atmósfera de aire.....	25
Figura 3.2 Comparación de los espectros infrarrojos de la HA referencia y la fase C0,5-Si0,5-HA calcinados a 400 °C durante 2h en atmósfera de aire.....	26
Figura 3.3 Comparación de los difractogramas de la HA referencia y la C0,5-Si0,5-HA calcinados a 1000 °C durante 15h en atmósfera de aire y durante 1h en atmósfera de CO2.....	27
Figura 3.4 Comparación de los espectros infrarrojos de la C-Si-HA calcinada en atmósfera de aire a 400 °C y a 1000 °C.....	28
Figura 3.5 Comparación de los espectros infrarrojos de la C0,5-Si0,5-HA calcinada a 1000 °C en atmósfera de aire y CO2.....	28
Figura 3.6 Comparación entre las curvas ATG de los polvos crudos de C0,5-Si0,5-HA analizados en atmósfera de helio (rojo) y CO2 (amarillo).....	30

Figura 3.7 Análisis de la SBET para la C-Si-HA calcinada a diferentes temperaturas en atmósfera de CO ₂ durante 1h.....	32
Figura 3.8 Diagrama de dilatometría para la C _{0,5} -Si _{0,5} -HA (precalcinada a 400 °C durante 2h en atmósfera de aire) en atmósfera de CO ₂ (línea gruesa) y resultado de la primera derivada del anterior (línea delgada).....	33
Figura 3.9 Imágenes MEB a diferente número de aumentos de los implantes de C _{0,5} -Si _{0,5} -HA sinterizados a 1100 °C durante 1 hora en atmósfera de CO ₂	35
Figura 3.10 Imágenes de MEB a diferente número de aumentos de los implantes de C _{0,5} -Si _{0,5} -HA sinterizados a 1150 °C durante 1 hora en atmósfera de CO ₂	36
Figura 3.11 Comparación de los difractogramas de la HA de referencia (rojo), calcinada a 1000 °C durante 15h en atmósfera de aire, con los de los implantes sinterizados a 1100 °C (verde) y 1150 °C (azul) durante 1h en atmósfera de CO ₂	37

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. SÍNTESIS DE LOS DISTINTOS TIPOS DE HIDROXIAPATITAS (PURAS Y SUSTITUIDAS).....	44
ANEXO B. ESTABILIDAD TÉRMICA DE LOS DISTINTOS TIPOS DE HIDROXIAPATITAS (PURAS Y SUSTITUIDAS).....	50
ANEXO C. CÁLCULO DE LA DENSIDAD HIDROSTÁTICA.....	55
ANEXO D. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA C_{0,5}-Si_{0,5}-HA VS. TEMPERATURA.....	58

INTRODUCCIÓN

Dada la alta demanda de nuevas soluciones médicas a diversos problemas asociados con el sistema óseo humano, hasta la fecha, una gran parte de los esfuerzos de investigación dentro del campo de la ingeniería médica se centra en el desarrollo de nuevos materiales que puedan suplir las funciones de los huesos.

Hoy en día, uno de los grupos de compuestos más usados para este objetivo, dada su alta biocompatibilidad y capacidad de integración, corresponde a los fosfatos de calcio, y dentro de estos, la hidroxiapatita (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). La HA es el material biocerámico más usado en implantes dentales y ortopédicos dada su alta similaridad química y cristalográfica con los huesos. Sin embargo, esta presenta una limitada habilidad para estimular el desarrollo de nuevo tejido óseo así como una reducida tasa de biodegradación.

El hueso natural es comparable a un material apatítico de fosfato de calcio con sustituciones en su estructura cristalina, siendo esta última bastante tolerante a este tipo de fenómenos [1]. Todas las apatitas biológicas contienen iones carbonato en cantidades reducidas (entre 3-8% en peso) [2], ocupando estos principalmente la posición de los iones fosfato y en menor medida la posición de los iones hidróxido en la estructura apatítica [3,4]. Esta composición depende, entre otros factores, de la ubicación del hueso, la edad, el sexo, etc. [3]. La presencia de iones carbonato en la estructura de la apatita sintética disminuye la cristalinidad de la estructura así como la temperatura a la cual se obtiene la máxima tasa de sinterización [5,6], e incrementa la solubilidad del material en condiciones biológicas (*in vitro* e *in vivo*) [4].

Con el fin de mejorar la bioactividad de los implantes sintéticos, así como su capacidad de ser absorbidos y de incentivar el crecimiento de nuevo tejido óseo, distintos autores sugieren la incorporación de iones carbonato y silicato dentro de la estructura de la HA. Dentro de los distintos elementos presentes

en el tejido óseo, el silicio ha demostrado características esenciales a la hora de estimular el crecimiento y el desarrollo de los huesos [7]. Algunos estudios acerca de la doble sustitución de iones carbonato y silicato en la estructura de la HA han sido recientemente publicados [8-12], mas sin embargo, estos no han podido probar la pureza de la fase apatítica en los materiales obtenidos.

El objetivo principal de este proyecto corresponde a la preparación de un material biocerámico a partir de HA doblemente substituida mediante el uso de iones silicato (SiO_4^{4-}) y carbonato (CO_3^{2-}) (C-Si-HA), con composición estequiométrica controlada, para la elaboración de implantes oseos. El estudio fue enfocado en un primer lugar al proceso de síntesis y obtención de polvos de $\text{C}_{0,5}\text{-Si}_{0,5}\text{-HA}$ mediante un método de precipitación acuosa. Posterior a esto se analizó la estabilidad térmica y el comportamiento a la hora de sinterizar los materiales obtenidos. Finalmente, se realizaron ensayos sobre la obtención de implantes en forma de pastillas macroporosas.

Este proyecto fue desarrollado en la modalidad de pasantía de investigación, en convenio con el Centre Ingénierie et Santé de la Ecole Nationale Supérieure des Mines en Saint-Étienne, Francia, entre Marzo y Agosto del año 2012.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

El uso de implantes óseos es una alternativa importante a la hora de realizar procesos quirúrgicos de reparación del sistema esquelético humano. Dependiendo del origen del material a ser usado, los diferentes implantes se pueden clasificar en: (1) autoinjerto: proveniente del paciente mismo, (2) aloinjerto: proveniente de un banco de huesos, (3) xenoinjerto: de origen animal (ovino, bovino, etc.), y (4) de origen sintético: generalmente fabricados a partir de fosfatos de calcio.

Las HA sintéticas han probado ser una excelente opción dada su alta similitud química con la fase mineral del hueso, su alta osteoinductividad, fácil acceso y la ausencia del riesgo a transmitir enfermedades [13].

1.1 ESTRUCTURA DE LOS HUESOS

Los huesos están compuestos principalmente de dos tipos de estructura: (1) hueso trabecular: de naturaleza porosa y esponjosa, y (2) hueso cortical: denso y compacto, rodea la capa trabecular [14]. Por su parte, los huesos se componen de una matriz orgánica (mayoritariamente colágeno) y una fase mineral. Es sobre esta estructura que se ubican las diferentes células del sistema óseo a cargo de todos los procesos de formación y renovación de los huesos.

Las variaciones en la composición de la fase mineral del hueso son función del tipo de éste, el sexo y la edad entre otros factores. Diferentes elementos pueden estar presentes en la estructura del hueso y su importancia radica en la capacidad para influir en el comportamiento del tejido mismo, así como en propiedades tales como la solubilidad, actividad en la superficie y la morfología del material [15,16]. Los principales elementos presentes en la fase mineral del hueso son carbono, en forma de iones carbonatos CO_3^{2-} , presentes hasta en un 8% en peso, y elementos tales como Na, Mg, K, Sr, Zn, Ba, Cu, In, Fe, F, Cl y Si, en cantidades menores al 1% en peso [16].

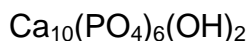
1.2 FOSFATOS DE CALCIO APATÍICOS

Las apatitas son uno de los grupos más importantes dentro de la familia de los minerales de fosfato. Su fórmula general se describe según la siguiente expresión:



Donde Me corresponde generalmente a un metal divalente (Ca^{2+} , Sr^{2+} ,...), XO_4 a un anión trivalente (PO_3^{3-} , AsO_4^{3-} ,...) e Y a un anión monovalente (OH^- , Cl^- ,...). Usualmente su estructura cristalina está conformada por celdas de tipo hexagonal [5].

Dentro de este grupo resalta la familia de las hidroxiapatitas cuya fórmula estequiométrica está dada por la siguiente expresión:



La HA estequiométrica se caracteriza por una razón molar Ca/P igual a 1,667. El grupo espacial de la estructura de la HA corresponde al $\text{P6}_3/\text{m}$ (PDF 09-432) y sus parámetros de celda son $a=9,418 \text{ \AA}$ y $c=6,883 \text{ \AA}$. Un aspecto importante de la estructura de la celda corresponde a la presencia de dos túneles perpendiculares al plano (001). Estos favorecen el intercambio iónico dentro de la estructura, permitiendo así un gran número de sustituciones en el material [14,17].

La principal falencia de la HA en su forma estequiométrica a la hora de ser usada como implante corresponde a su limitada habilidad para estimular el desarrollo de nuevo tejido óseo y su baja tasa de biodegradación. La inserción de diferentes iones dentro de la estructura de la HA ha probado ser una alternativa importante a la hora de afrontar este problema dada la habilidad de estos para incentivar la bioactividad del material. Sin embargo, estas

sustituciones acarrear también un cambio en ciertas propiedades tales como la cristalinidad y la estabilidad térmica [17].

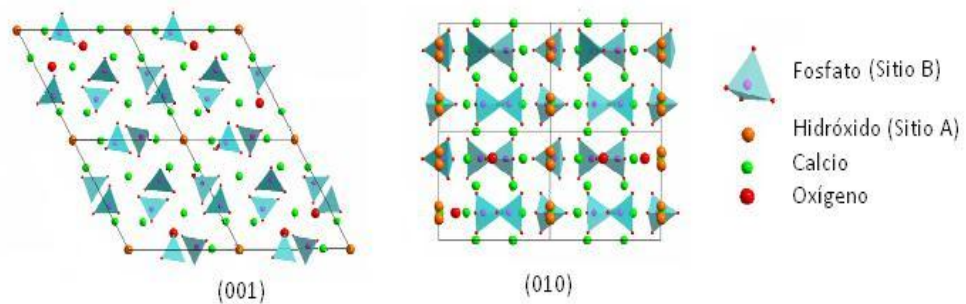


Figura 1.1 Proyección de la estructura de la HA sobre los planos (001) y (010). [14]

Dependiendo de la posición que ocupen las distintas sustituciones, es posible identificar dos sitios aniónicos: (1) sitio A, correspondiente al ocupado por el ión OH^- , y (2) sitio B, correspondiente al ocupado por el ión PO_4^{3-} , y un sitio catiónico correspondiente al ocupado por el ión Ca^{2+} .

Para el caso de sustituciones que impliquen un cambio en el equilibrio de cargas de la molécula, es posible observar vacancias dentro de la estructura en el sitio catiónico o el sitio A. Vacancias en el sitio B nunca han sido observadas [16].

1.3 SINTESIS DE LA HIDROXIAPATITA

Al día de hoy, diferentes rutas de síntesis han sido implementadas para la preparación de fosfatos de calcio tales como las síntesis en estado sólido, síntesis sol-gel, métodos hidrotérmicos, pirolisis, síntesis mecano-química y síntesis mediante precipitación acuosa, siendo esta última el método más usado y el escogido para la realización de este proyecto [17].

Una ventaja importante de esta vía está relacionada con la posibilidad de obtener un material monofásico [14]. Las diferentes reacciones llevadas a cabo en el transcurso de este experimento fueron realizadas utilizando la vía de

síntesis por precipitación acuosa mediante descomposición doble. Una descripción detallada de este método se incluye en el Anexo A de este documento.

1.4 ESTABILIDAD TÉRMICA DE LOS FOSFATOS DE CALCIO APATÍICOS

La estabilidad térmica de los fosfatos de calcio es una función de su composición específica. El estudio de esta corresponde a un factor importante debido a la naturaleza misma del proceso de obtención del material en el cual es necesario aplicar diferentes tratamientos térmicos. Sin un cuidado adecuado a la hora de realizar estos procedimientos, las propiedades finales buscadas podrían verse afectadas en detrimento del desempeño del material. Una descripción detallada de la estabilidad térmica de la HA así como de la, C-HA, Si-HA y C-Si-HA se incluye en el Anexo B de este documento.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se exponen los diferentes materiales y métodos utilizados para preparar y analizar los distintos polvos y materiales cerámicos de fosfato de calcio obtenidos dentro del marco de este proyecto.

2.1 PREPARACIÓN DE LOS POLVOS

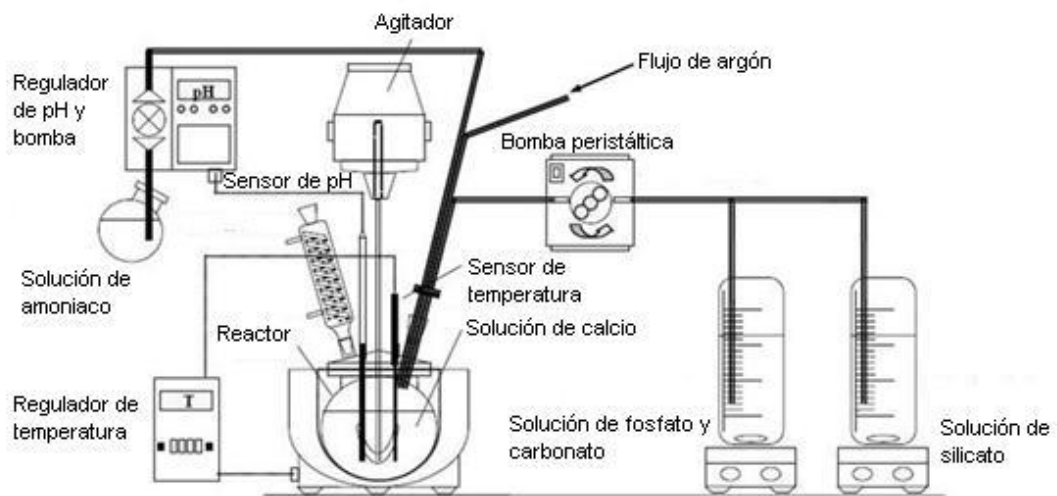


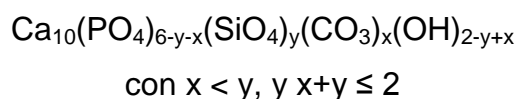
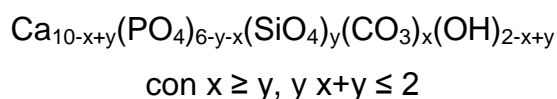
Figura 2.1 Esquema del reactor utilizado para llevar a cabo la síntesis mediante precipitación acuosa. [14]

Los diferentes polvos de HA, C-HA, Si-HA y C-Si-HA fueron preparados mediante el método de precipitación acuosa en un montaje de reacción completamente automatizado. Una solución de di-amonio hidrógenofosfato ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Merck, 99%), y, según el caso, una solución de amonio hidrógenocarbonato ($(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, Merck, 99%) y una solución alcalina de silicato, fueron añadidas a una solución de nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99%) mediante el uso de dos bombas peristálticas.

Las diferentes reacciones fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de argón (AirLiquide, 4,5) mantenida a partir de un flujo constante, con el fin de disminuir la carbonatación incontrolada de los precipitados. El pH de la suspensión fue

ajustado mediante la adición de una solución de amoníaco al 28% (Merck) usando un sistema automatizado (Hanna Instruments). La temperatura fue controlada mediante el uso de un sistema automatizado conectado a una termocupla externa. La suspensión se agitó continuamente a 350 rpm y todo el reactor se acopló a un sistema de reflujo. Posterior a la completa introducción de los reactivos, la suspensión se dejó madurar y a continuación fue filtrada al vacío. Finalmente los precipitados fueron secados a 100 °C durante toda la noche.

El cálculo de los reactivos se realizó con base en dos formulas químicas teóricas establecidas para las C-Si-HA:



Las diferentes reacciones fueron llevadas a cabo a 50 °C y pH 10,8 durante un tiempo de 48 horas de maduración, siendo este contado a partir del momento en que la totalidad de los reactivos ingresa al reactor.

Los polvos secos fueron tratados térmicamente a 400 °C durante 2 horas en atmósfera de aire con el fin de eliminar diferentes residuos de síntesis (ej. nitrato de amonio). Las rampas de temperatura para esta calcinación fueron fijadas a 4 °C/min.

Con el fin de realizar los análisis correspondientes, diferentes muestras de estos polvos (denominados “polvos crudos”) fueron sometidos a dos tipos diferentes de tratamiento térmico basados en (1) la norma ISO 13779-3: 2008 y (2) el trabajo de Lafon *et al.*:

- La norma técnica ISO 13779-3: 2008 sugiere la calcinación a 1000 °C durante 15 horas en atmósfera de aire para la realización de análisis de fases de HA y TCP. Rampas de 4 °C/min fueron utilizadas.
- Lafon *et al.* [17,18,21] y Barralet *et al.* [19] probaron que la C-HA de tipo B, con contenido de CO_3^{2-} , cristaliza y es térmicamente estable posterior al tratamiento a 1000 °C durante 1 hora en atmósfera de CO_2 . Esta última condición previene la eliminación del carbonato de la C-HA. Rampas de 5 °C/min fueron utilizadas.

2.2 ELABORACIÓN DE LOS IMPLANTES

Diferentes implantes macroporosos fueron elaborados con el fin de evaluar, en primer lugar, el comportamiento durante el proceso de sinterización del material y, posterior a esto, el procedimiento de elaboración de los implantes mismos.

Con el fin de obtener cada implante macroporoso, una suspensión compuesta por el polvo de C-Si-HA (en este caso $\text{C}_{0,5}\text{-Si}_{0,5}\text{-HA}$), un dispersante y agua fue preparada. Las cantidades de cada compuesto se exponen en la tabla 2.1:

Tabla 2.1 Composición de la suspensión.

Compuesto	Porcentaje (% peso)
C-Si-HA	55
Agua	40
Dispersante	5

Previamente, esqueletos poliméricos (Polimetilmetacrilato) fueron preparados de acuerdo al método de Descamps *et al.* [22]. Estos fueron posteriormente impregnados con la suspensión líquida. A continuación fueron sometidos a un tratamiento térmico con el fin de eliminar la estructura polimérica y posterior a esto sometidas a un proceso de sinterización en atmósfera de CO_2 .

2.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS

Polvos e implantes fueron analizados utilizando distintas técnicas con el fin de determinar la pureza de fase, composición, estabilidad térmica, sinterabilidad y características físicas.

2.3.1 Difracción de Rayos-X

Las muestras fueron analizadas usando un difractómetro SIEMENS D5000 usando radiación de tipo CuK α . Con el fin de identificar las distintas fases cristalinas presentes en los materiales, un difractograma en el rango de 27-38° con un incremento de 0,02° cada 9 segundos fue realizado.

2.3.2 Espectroscopía infrarroja

Los diferentes espectros infrarrojos fueron obtenidos usando un espectrómetro MIR TF VERTEX 70 dentro del rango de 400-4000 cm⁻¹ con una resolución de 2 cm⁻¹ y una iteración de 64 tomas sucesivas. Todos los espectros fueron normalizados utilizando como referencia la banda ν_4 del grupo fosfato ubicado en 602 cm⁻¹.

2.3.3 Análisis elemental

Dos técnicas fueron utilizadas para determinar la composición química de las diferentes muestras: (1) ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry), mediante un espectrómetro HORIBA, Jobin Yvon Activa, y (2) análisis de carbón/azufre, mediante un analizador LECO CS-444.

2.3.4 Adsorción de nitrógeno

Diferentes análisis de adsorción de nitrógeno (BET) fueron realizados utilizando N₂ mediante un analizador Micrometrics ASAP2010. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 250 °C bajo condiciones de vacío.

2.4 ESTABILIDAD TÉRMICA Y ESTUDIO DE SINTERIZACIÓN

La determinación del comportamiento térmico y la sinterabilidad de la C-Si-HA resulta esencial con el fin de desarrollar un proceso de elaboración de implantes exitoso. Teniendo esto en cuenta, los diferentes polvos y pastillas fueron analizados térmicamente de acuerdo a distintas técnicas (análisis termogravimétrico ATG, dilatometría). Las densidades (geométrica e hidrostática) de los implantes macroporosos fueron también evaluadas.

2.4.1 Análisis termogravimétrico

Diferentes análisis termogravimétricos fueron realizados en atmósfera de He o CO₂ dependiendo del caso. Las rampas de temperatura fueron fijadas en 5 °C/min. Todos los análisis fueron llevados a cabo en un dispositivo SETARAM 92-16-18.

2.4.2 Dilatometría

Previo al desarrollo del análisis de dilatometría, varias pastillas de 450 mg fueron preparadas utilizando polvo de C_{0,5}-Si_{0,5}-HA (precalcinado a 835 °C con el fin de obtener una superficie específica entre 25 y 30 m²/g) mediante un proceso de prensado en dos fases: (1) prensado uniaxial usando una matriz de 13 mm de diametro a 48 MPa durante un minuto, y (2) prensado isostático a 3000 bar.

Las pastillas fueron sometidas a análisis de dilatometría en atmósfera de CO₂ usando un dispositivo SETARAM TMA 92. Las rampas de temperatura fueron fijadas en 5 °C/min.

2.4.3 Análisis de densidad

Dos tipos de análisis de densidad fueron llevados a cabo para los implantes macroporosos: (1) densidad geométrica, correspondiente al cociente de la masa de cada implante entre su volumen geométrico, y (2) densidad hidrostática, cuyo método se explica en el Anexo C.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 ANÁLISIS DE FASES EN LOS POLVOS

Esta sección presenta los resultados del análisis de fases en los polvos de $C_{0,5}-Si_{0,5}-HA$. El principal objetivo consiste en confirmar la pureza de los polvos antes de realizar un análisis sobre la estabilidad térmica y el proceso de sinterización.

3.1.1 Polvos crudos

El difractograma de rayos X para los polvos crudos (calcinados a 400 °C durante 2h en atmósfera de aire) se presenta en la Figura 3.1:

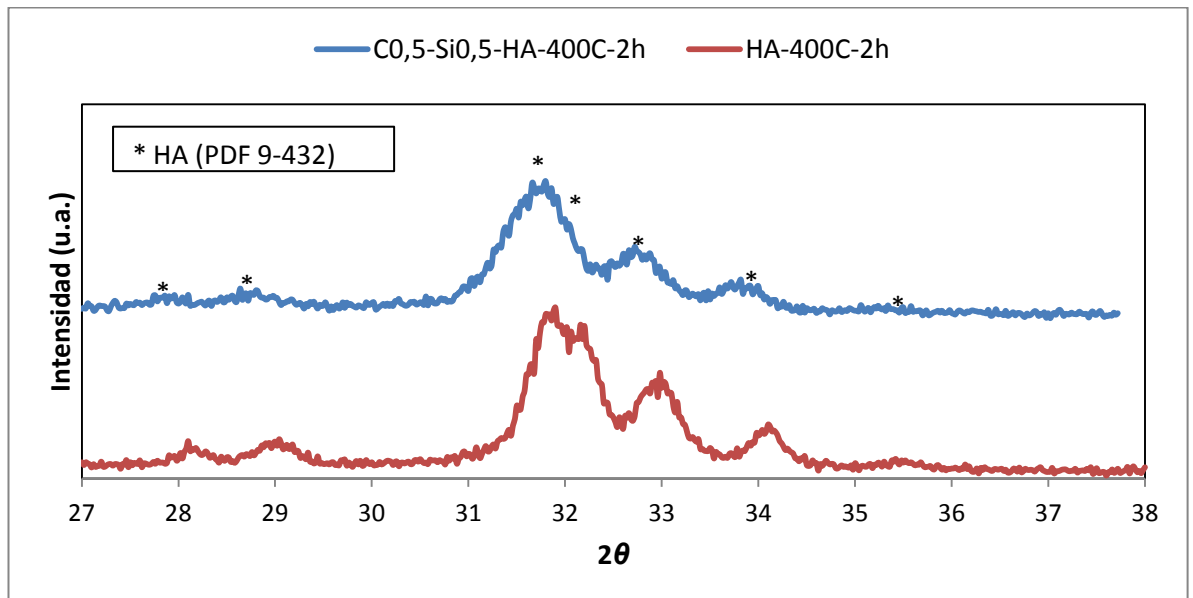


Figura 3.1 Comparación de los difractogramas de la HA referencia y la fase $C_{0,5}-Si_{0,5}-HA$ calcinadas a 400 °C durante 2h en atmósfera de aire.

El ensanchamiento de las líneas observado puede deberse a una disminución del tamaño de los cristalitos o una disminución en la cristalinidad a causa de las sustituciones de carbonato y silicato. Estas, además, alteran el orden local a través de los canales presentes en la estructura apatítica ocasionando un desplazamiento de las líneas hacia la izquierda. No se detectan fases secundarias después de este tratamiento térmico.

Es posible confirmar las sustituciones de los iones carbonato y silicato, presentes en los sitios B en la estructura de la HA, si se observa el espectro infrarrojo correspondiente a los polvos de C-Si-HA (Figura 3.2):

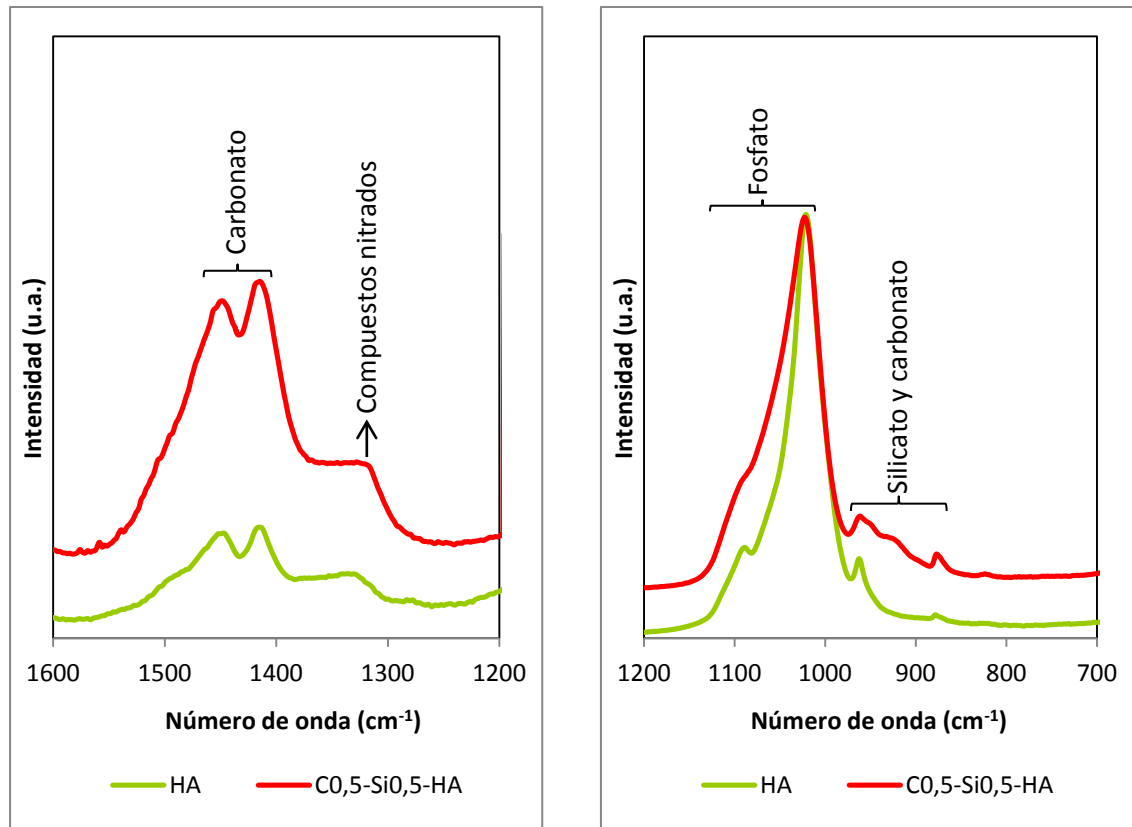


Figura 3.2 Comparación de los espectros infrarrojos de la HA referencia y la fase $C_{0,5}-Si_{0,5}-HA$ calcinados a 400 °C durante 2h en atmósfera de aire.

Nuevas bandas, características de la carbonatación de los sitios B de acuerdo a Landi *et al.* [8] y Lafon *et al.* [18] aparecen ($873, 1430, 1460\text{ cm}^{-3}$). Además, varias bandas (ej. 890 cm^{-1}), características de la sustitución de iones silicatos en el sitio B de acuerdo a Palard *et al.* [20] se observa en el espectro infrarrojo.

3.1.2 Polvos calcinados

A continuación se presentan los resultados para los polvos calcinados de acuerdo a las dos técnicas referidas en la sección 2.1.

El difractograma de rayos X para los polvos calcinados de acuerdo a los métodos expuestos en la sección 2.1 se expone en la figura 3.3:

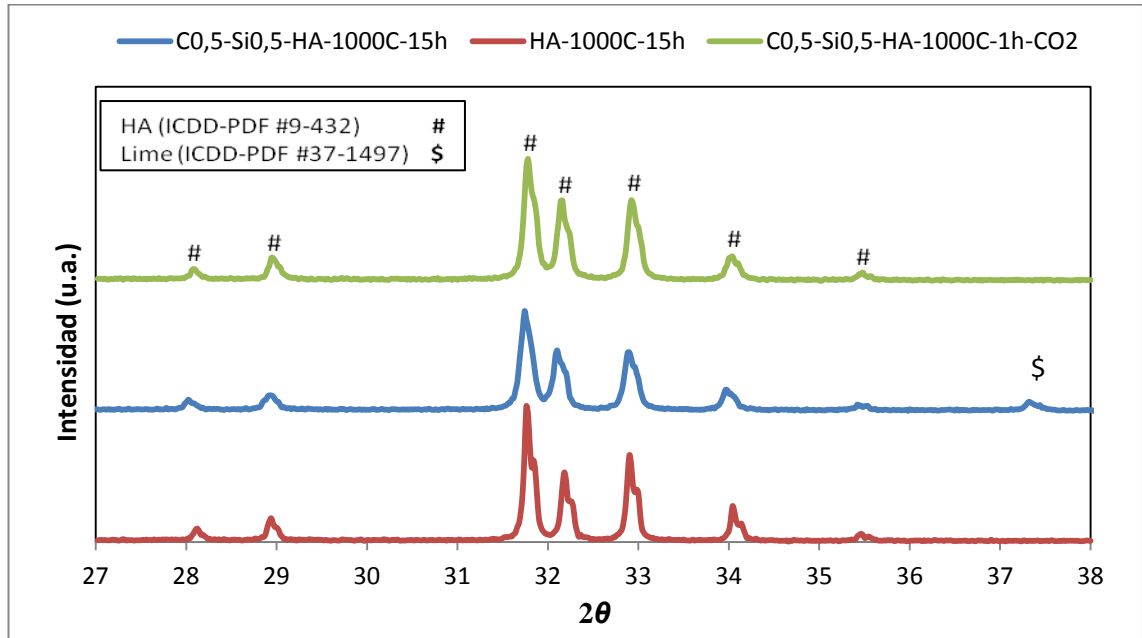


Figura 3.3 Comparación de los difractogramas de la HA referencia y la C0,5-Si0,5-HA calcinados a 1000 °C durante 15h en atmósfera de aire y durante 1h en atmósfera de CO₂.

Las líneas observadas posteriores al tratamiento térmico a 1000 °C ofrecen una mejor definición. Este aspecto está relacionado a una mejor cristalización de los materiales. Una nueva línea de difracción, característica del CaO (Lime) se observa en $2\theta = 37,3^\circ$. La aparición de esta fase se encuentra asociada a la eliminación de los iones carbonato de la estructura de la C-Si-HA. La pérdida de estos se ve evidenciada si se comparan los espectros infrarrojos de los materiales calcinados en atmósfera de aire a diferentes temperaturas y duraciones.

Contrario a esto, el uso de la atmósfera de CO₂ evita la pérdida de los iones carbonatos en el sitio B y, además, induce a la carbonatación de los sitios A. Estos fenómenos se evidencian si se observa el espectro infrarrojo de la C-Si-HA posterior al tratamiento térmico referido (Figuras 3.4 y 3.5).

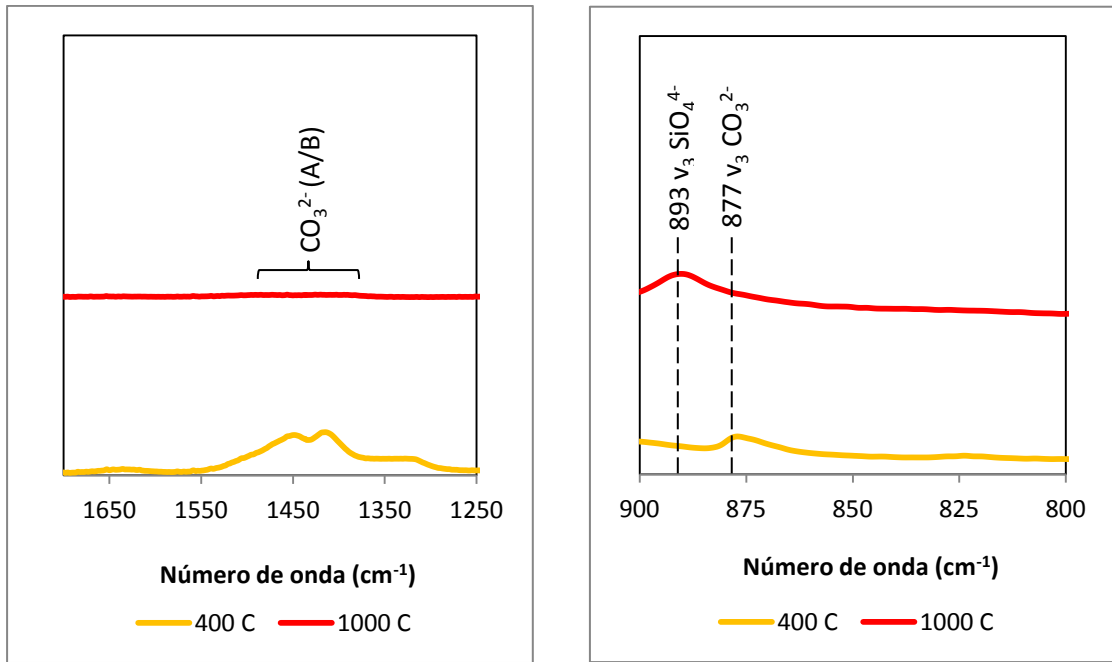


Figura 3.4 Comparación de los espectros infrarrojos de la C-Si-HA calcinada en atmósfera de aire a 400 °C y a 1000 °C.

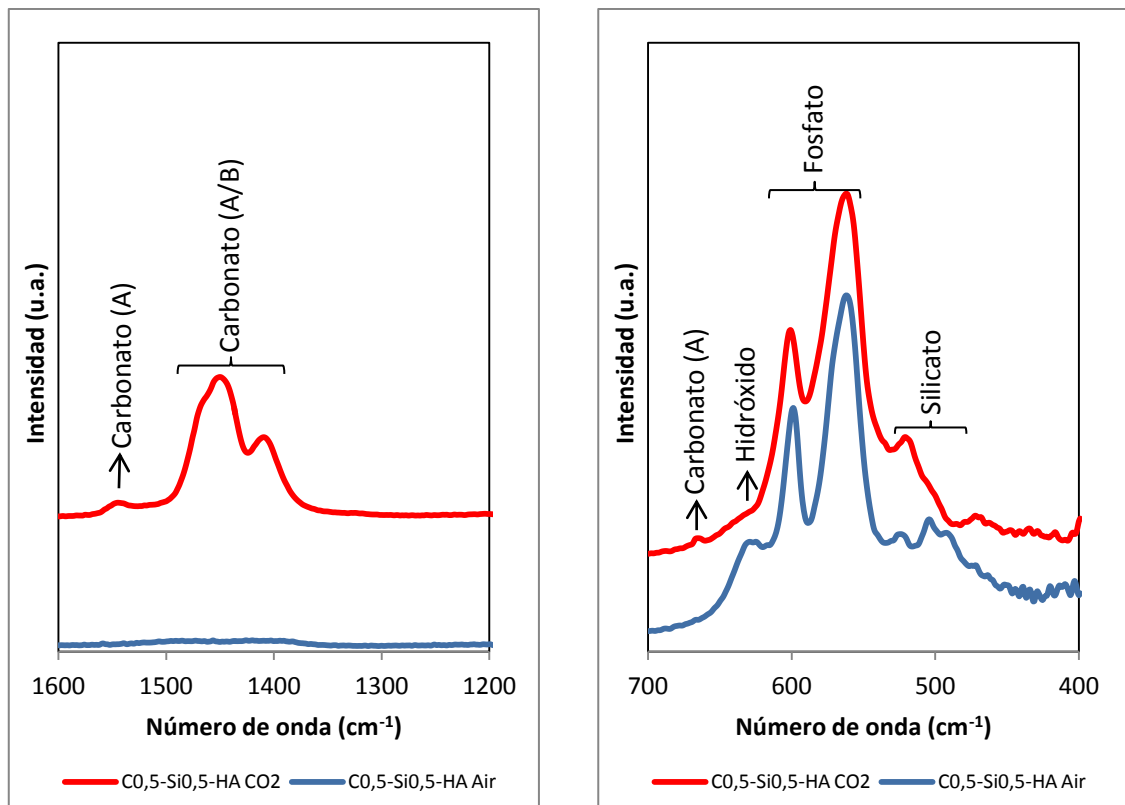


Figura 3.5 Comparación de los espectros infrarrojos de la $C_{0,5}-Si_{0,5}-HA$ calcinada a 1000 °C en atmósfera de aire y CO_2 .

Los resultados obtenidos mediante ICP-AES y análisis de carbón confirman la carbonatación del material (Tabla 3.1):

Tabla 3.1 Resultados de ICP y análisis de carbón para la C_{0,5}-Si_{0,5}-HA calcinada a 1000 °C durante 1h en atmósfera de CO₂.

Composición	Ca (mmol/g)	P (mmol/g)	Si (mmol/g)	C (mmol/g)	x=CO ₃	Ca/(P+Si+C) experimental	Ca/(P+Si+C) teórico
C _{0,5} -Si _{0,5} -HA	10,421	5,315	0,604	0,822	0,80	1,546	1,670

Es posible concluir que, posterior al proceso de síntesis y el tratamiento térmico a 400 °C durante 2h en atmósfera de aire, el polvo obtenido es un material monofásico de C-Si-HA con una baja cristalinidad. Posterior al tratamiento térmico a 1000 °C durante 15h en atmósfera de aire, es posible apreciar un incremento en la cristalinidad. Sin embargo, bajo estas condiciones se produce la expulsión de los iones carbonato de la estructura, generando la aparición de una nueva fase de CaO. Este fenómeno puede ser evitado si se utiliza una atmósfera de CO₂, lo cual además incentiva la carbonatación de los sitios A de la estructura de la C-Si-HA, evidenciada en los resultados obtenidos mediante espectrometría e ICP-AES.

3.2 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LOS POLVOS

El principal objetivo de esta sección corresponde a determinar la estabilidad térmica de la fase C_{0,5}-Si_{0,5}-HA y la influencia específica de la temperatura sobre la composición del material. Polvos crudos de C_{0,5}-Si_{0,5}-HA fueron sometidos a análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera de He (no reactiva) y de CO₂. Los resultados se presentan en la figura 3.6 y en la tabla 3.2:

El diagrama ATG ha sido dividido en tres regiones: (I) hasta 700 °C, (II) entre 700-950 °C, y (III) a partir de 950 °C. La pérdida de masa en la región (I) puede ser asignada a la eliminación de agua adsorbida por el material, así como a la eliminación de residuos nitrados que no fueron eliminados por el tratamiento

térmico a 400 °C durante 2h en atmósfera de aire. La carbonatación de los sitios A en la estructura de la C-Si-HA compensa en cierta medida esta pérdida y esto se evidencia en la diferencia entre los dos análisis.

La pérdida de masa observada en la región (II) para la muestra analizada en atmósfera de He corresponde a la descomposición de la C-Si-HA asociada a una liberación de CO₂ (carbonato en los sitios B). Lafon *et al.* [18] identifican la temperatura a la cual sucede este fenómeno entre 750 – 800 °C. Para el caso de la muestra analizada en atmósfera de CO₂, esta característica impide la descarbonatación de la muestra.

Finalmente, en la región (III), la primera pérdida de masa observada entre 1000-1200 °C para la muestra analizada en atmósfera de CO₂ puede ser asociada a una descarbonatación o una deshidratación de los sitios A. La segunda pérdida, a partir de 1200 °C, está relacionada con la descomposición de la estructura de la C-Si-HA a causa de la pérdida de los iones carbonato de los sitios A y B. Lafon *et al.* [18] determinaron que la pérdida de estos se da entre 600-1000 °C, siendo máxima a 950 °C, para los primeros, y entre 1100-1300 °C para los segundos.

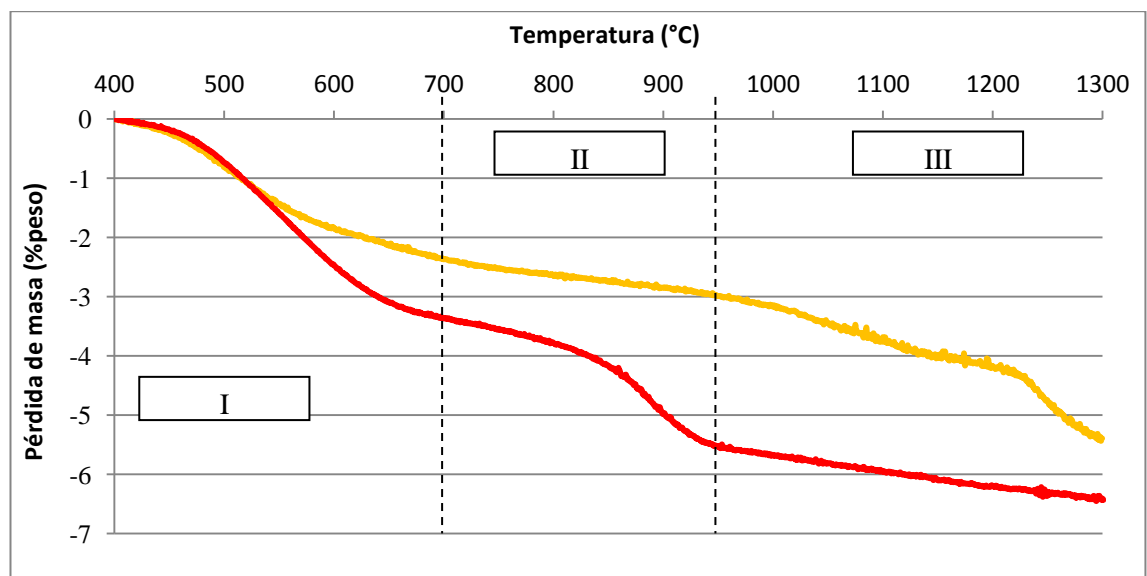


Figura 3.6 Comparación entre las curvas ATG de los polvos crudos de C_{0,5}-Si_{0,5}-HA analizados en atmósfera de helio (rojo) y CO₂ (amarillo).

En conclusión, la atmósfera de CO₂ es evidentemente necesaria con el fin de mantener los iones carbonatos dentro de la estructura de la C-Si-HA durante el tratamiento térmico. La descarbonatación de los sitios B en atmósfera de CO₂ comienza a partir de 1200 °C para la composición de la C_{0,5}-Si_{0,5}-HA. Además, el uso de la atmósfera de CO₂ conlleva a la carbonatación de los sitios A de la C-Si-HA. Es posible considerar que la deshidratación del material es un proceso que ocurre de forma continua a lo largo del rango de temperatura y no se ve afectado por el uso de la atmósfera de CO₂.

En el anexo D es posible encontrar un análisis sobre la evolución química de la C_{0,5}-Si_{0,5}-HA respecto a la temperatura.

3.3 SINTERIZACIÓN Y DENSIFICACIÓN

El principal objetivo de esta sección corresponde a determinar los mejores parámetros de sinterización con el fin de obtener un material biocerámico de C_{0,5}-Si_{0,5}-HA monofásico y denso.

3.3.1 Crecimiento y sinterabilidad

Dos fenómenos ocurren durante el tratamiento térmico de partículas compactadas: (1) crecimiento de los granos, y (2) sinterización.

3.3.1.1 Crecimiento de los granos. La superficie específica de los granos (S_{BET}) se reduce cuando su tamaño aumenta o estos se traslapan entre sí. El objetivo de este experimento es observar el cambio de la S_{BET} en la C_{0,5}-Si_{0,5}-HA (precalcina a 400 °C durante 2h en atmósfera de aire), calcina a diferentes temperaturas en atmósfera de CO₂. Los resultados se exponen en la figura 3.7.

En la gráfica es posible evidenciar que la superficie específica de la C_{0,5}-Si_{0,5}-HA disminuye con el aumento de la temperatura.

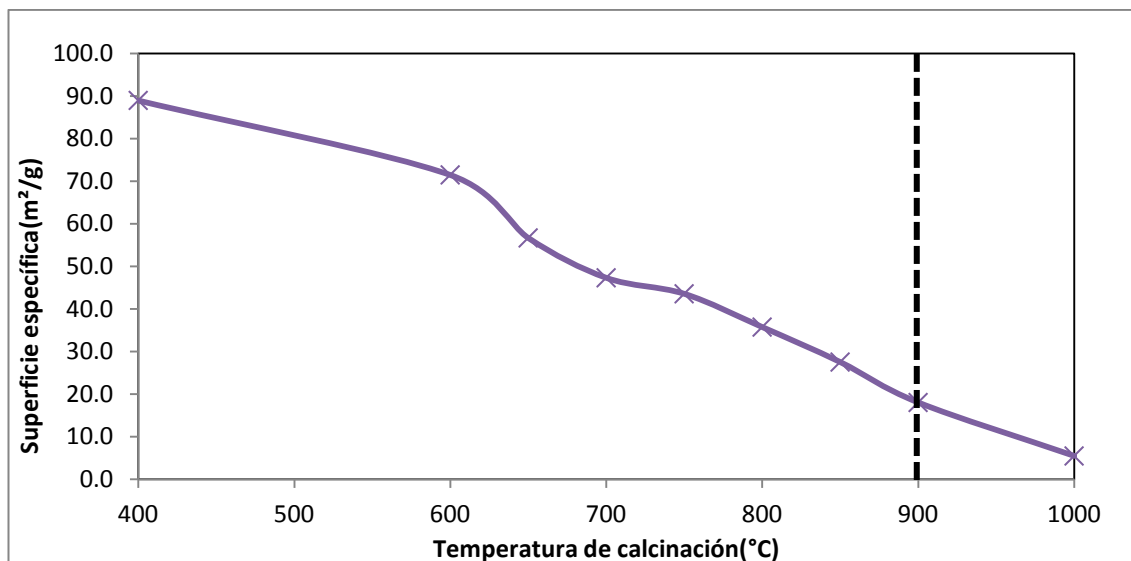


Figura 3.7 Análisis de la S_{BET} para la C-Si-HA calcinada a diferentes temperaturas en atmósfera de CO_2 durante 1h.

3.3.1.2 Densificación. El objetivo de este experimento consiste en definir la sinterabilidad del material con respecto a los parámetros del tratamiento térmico y las propiedades físicas del compuesto. Este método permite observar las diferentes etapas durante la densificación, entre estas el inicio y el punto para el cual la densificación es máxima. Referida al análisis S_{BET} es posible distinguir las etapas de crecimiento y sinterización de los granos. Los resultados del análisis de dilatometría se exponen en la figura 3.8.

El punto de inflexión a 1157 °C corresponde al punto de máxima densificación obtenido para una rampa de temperatura de 2 °C/min en atmósfera de CO_2 y una S_{BET} inicial de 89 m²/g. De acuerdo a los resultados obtenidos por Lafon *et al.* [21], Palard [14] y Bernache *et al.* [23], es posible deducir que la influencia de las sustituciones de iones carbonato y silicato se mantiene aun cuando estas se efectúan simultáneamente: los iones silicato retrasan la sinterización de la fase apatítica (efecto refractario) mientras que los iones carbonato incrementan la difusión en estado sólido y, por lo tanto, disminuyen la temperatura a la cual se da inicio la sinterización (siendo 1100 °C la temperatura de densificación máxima para la HA [23]).

Finalmente, la comparación entre los diagramas S_{BET} y de dilatometría permiten concluir que, por debajo de 900 °C, la disminución de la superficie específica de la $C_{0,5}-Si_{0,5}-HA$ está controlada principalmente por el crecimiento del grano (coalescencia), mientras que la sinterización de estos es el principal fenómeno observado por encima de 900 °C.

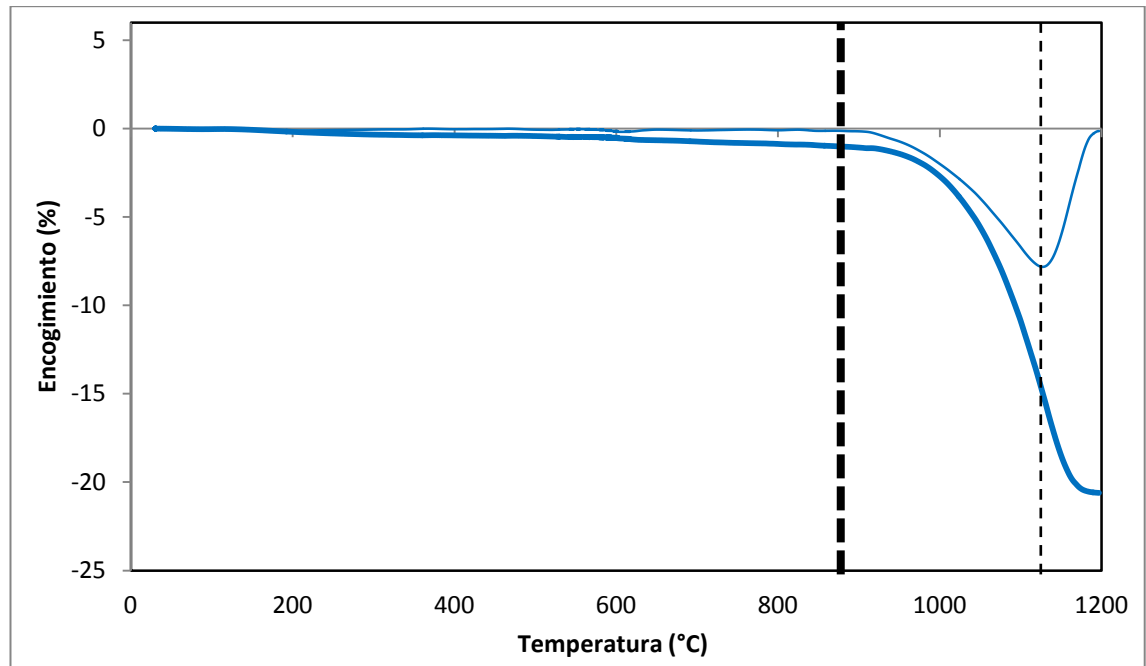


Figura 3.8 Diagrama de dilatometría para la $C_{0,5}-Si_{0,5}-HA$ (precalcificada a 400 °C durante 2h en atmósfera de aire) en atmósfera de CO_2 (línea gruesa) y resultado de la primera derivada del anterior (línea delgada).

Experimentos previos realizados en polvos de HA permitieron establecer que la superficie específica más apropiada para elaborar implantes se encuentra en el rango de 20-25 m^2/g . Con el fin de alcanzar este valor, los polvos de $C_{0,5}-Si_{0,5}-HA$ deben ser precalcificados a una temperatura entre 850-900 °C durante 1 hora en atmósfera de CO_2 . A continuación, y de acuerdo a experiencias anteriores, la mejor temperatura para alcanzar una sinterización apropiada corresponde a 50 o 100 °C por encima de la temperatura de máxima densificación (1200-1250 °C para la $C_{0,5}-Si_{0,5}-HA$). Por desgracia, y como ya se observó anteriormente, un tratamiento térmico por encima de esta temperatura resulta inconveniente.

3.4 ELABORACIÓN DE LOS IMPLANTES MACROPOROSOS

El principal objetivo de esta sección corresponde a analizar los resultados obtenidos posteriormente a la elaboración de los implantes macroporosos. Dos temperaturas diferentes de sinterización fueron utilizadas de acuerdo a los resultados anteriormente obtenidos.

Los polvos usados para la elaboración de los implantes fueron previamente precalcinados a 865 °C durante 1 hora en atmósfera de CO₂ con el fin de alcanzar una S_{BET} apropiada (25 m²/g), y posteriormente sinterizados a 1100 y 1150 °C respectivamente durante 1 hora en atmósfera de CO₂. Estas temperaturas fueron seleccionadas de acuerdo a los resultados obtenidos mediante el análisis térmico del material, así como su sinterabilidad.

3.4.1 Análisis de densidad

El objetivo de esta sección corresponde a analizar el porcentaje de densificación, la porosidad abierta y cerrada de los implantes después de la sinterización. Los resultados se exponen en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Densidad hidrostática para la C0,5-Si0,5-HA sinterizada a diferentes temperaturas en atmósfera de CO₂.

T°	Masa seca	Masa húmeda	Masa inmersa	Densidad h/stática	Porosidad			Densificación Relativa	
					Abierta	Cerrada	Total	Implante	Cerámica ¹
/ °C	/ g.	/ g.	/ g	/ g.cm ⁻³	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
		<i>(en etanol d=0.79)</i>							
1100	0.50±0.00	0.84±0.02	0.37±0.00	0.84±0.04	73±1	0±1	73±2	27.3±1.1	83±1
1150	0.48±0.02	0.82±0.02	0.36±0.01	0.83±0.01	73±1	0±1	73±2	26.8±0.3	89±1

¹ $\rho_{cerámica} = Masa\ seca / [V_{implante} * (1 - \%porosidad)]$

Es posible optimizar el valor de la densificación obtenida (en el mejor de los casos 89% para la temperatura de 1150 °C) con el fin de alcanzar 92%, valor en el cual la porosidad cerrada desaparece totalmente. Para esto se requeriría un incremento en la temperatura de sinterización.

3.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El objetivo de esta sección corresponde a realizar un análisis cualitativo de los implantes sinterizados mediante la técnica de MEB (electrones secundarios). Las imágenes obtenidas de los implantes de $C_{0,5}-Si_{0,5}-HA$ sinterizados a 1100 y 1150 °C durante 1 hora en atmósfera de CO_2 se presentan en las figuras 3.9 y 3.10.

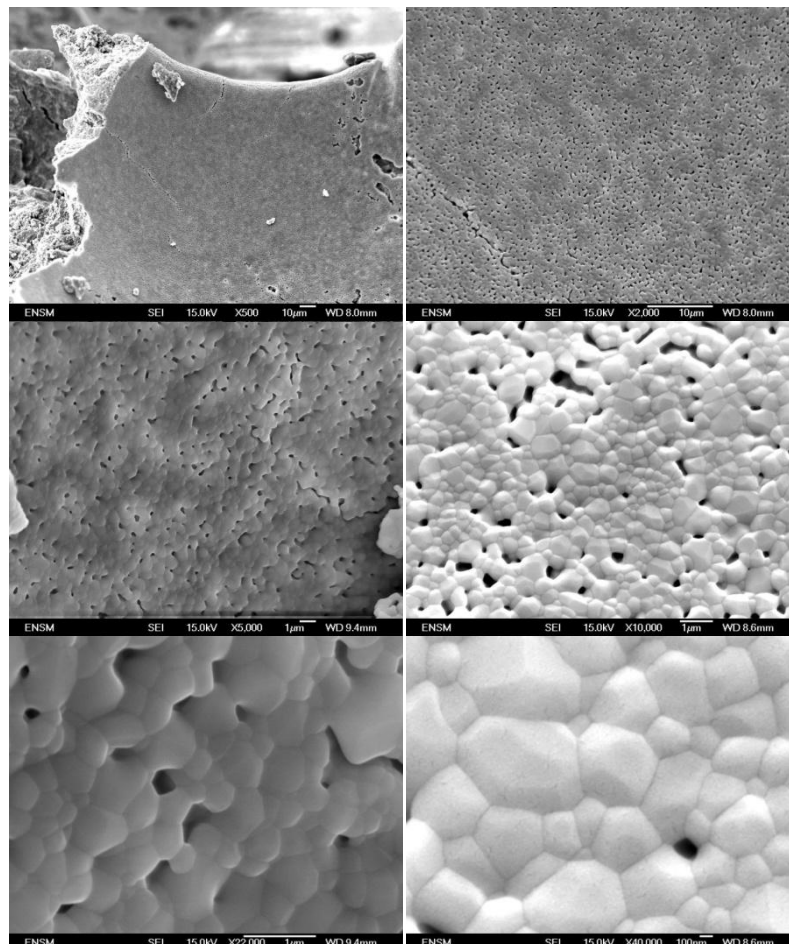


Figura 3.9 Imágenes MEB a diferente número de aumentos de los implantes de $C_{0,5}-Si_{0,5}-HA$ sinterizados a 1100 °C durante 1 hora en atmósfera de CO_2 .

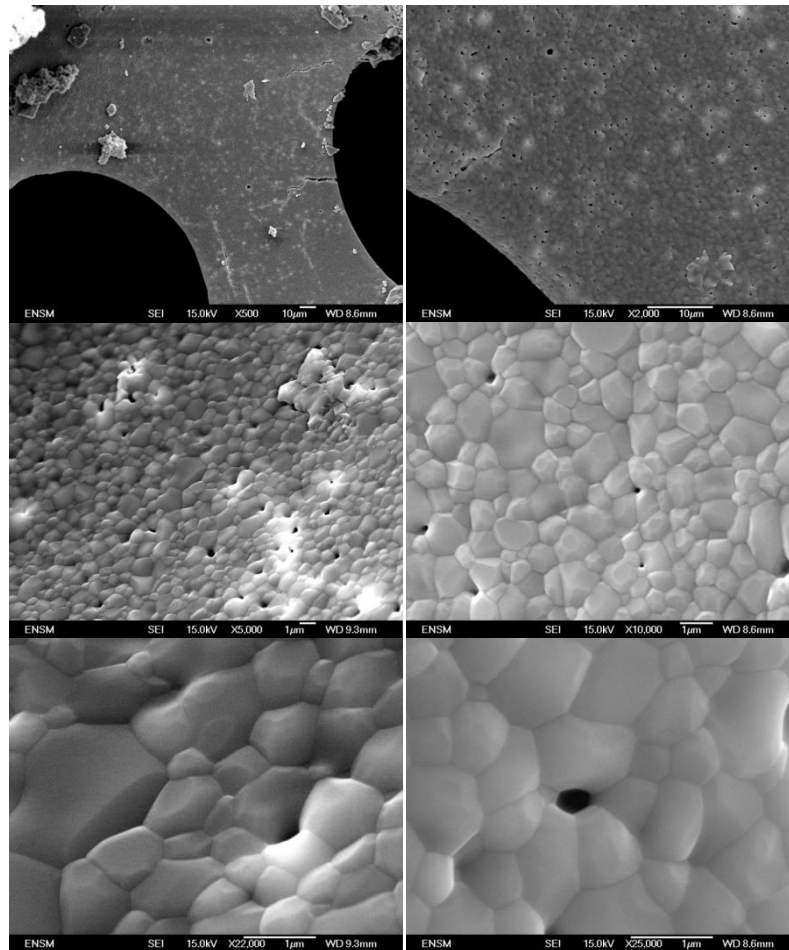


Figura 3.10 Imágenes de MEB a diferente número de aumentos de los implantes de $C_{0,5}-Si_{0,5}-HA$ sinterizados a $1150\text{ }^{\circ}C$ durante 1 hora en atmósfera de CO_2 .

Se observan grietas alrededor de los macroporos como consecuencia del método de preparación del implante. El incremento de la temperatura de sinterización se relaciona con la disminución en la microporosidad como es posible observar en las imágenes para los dos casos.

Es posible concluir, mediante las imágenes de MEB, sobre la densificación incompleta del material. Sin embargo, para aplicaciones biológicas es bien sabido que la presencia de microporos puede incrementar la actividad biológica del material mejorando el acoplamiento de la matriz celular. Según Daculsi *et al.* [24], esta microporosidad puede también inducir la formación de nuevo

hueso. De esta forma, mientras las propiedades mecánicas del implante sean satisfactorias, la microporosidad del material resulta una ventaja.

3.4.3 Análisis de la composición de fase

El objetivo de esta sección corresponde a determinar la composición de fases de los implantes sinterizados con el fin de confirmar su pureza, siendo el principal objetivo de este proyecto la elaboración de implantes monofásicos de C-Si-HA.

Los difractogramas de los implantes sinterizados a 1100 °C y 1150 °C durante 1 hora en atmósfera de CO₂ se exponen en las figuras 3.11:

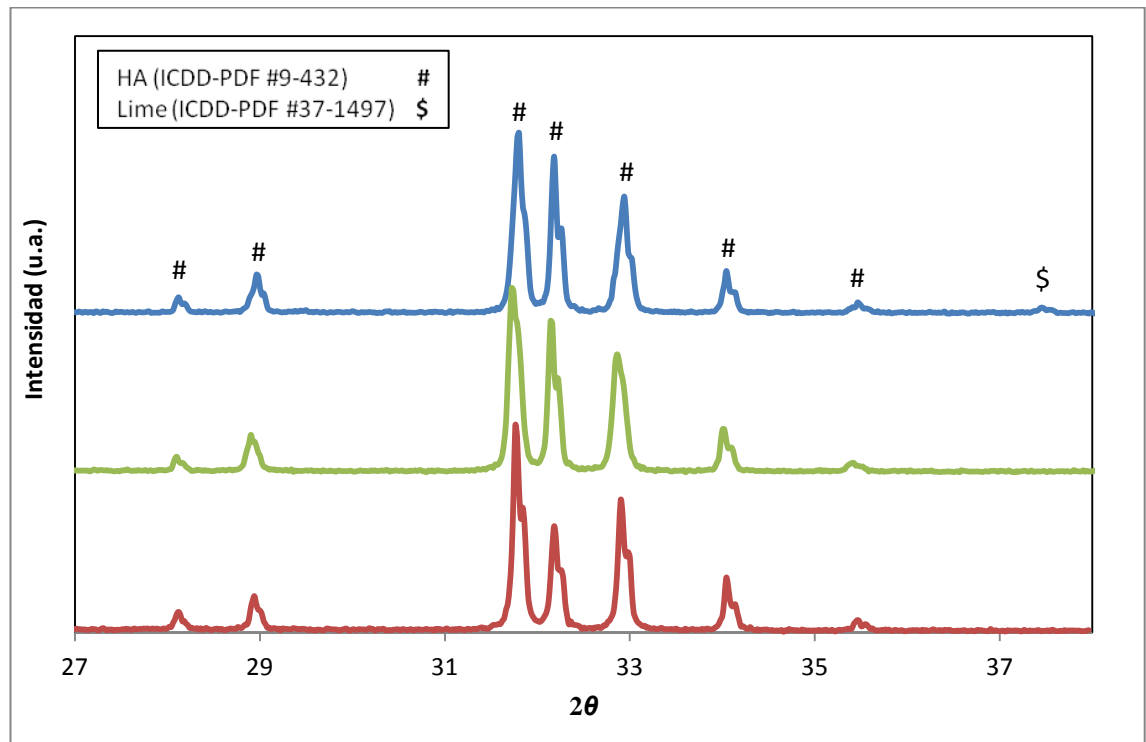


Figura 3.11 Comparación de los difractogramas de la HA de referencia (rojo), calcinada a 1000 °C durante 15h en atmósfera de aire, con los de los implantes sinterizados a 1100 °C (verde) y 1150 °C (azul) durante 1h en atmósfera de CO₂.

La aparición de CaO posterior al proceso de sinterización a 1150 °C evidencia la descomposición parcial o completa de la C-Si-HA a causa de la pérdida de

carbonato en los sitios B. De esta forma se hace evidente la aparición de esta fase entre 1100-1150 °C. Es necesario mejorar las condiciones de sinterización con el fin de incrementar la densificación del implante sin incurrir en la descomposición del material.

4. CONCLUSIONES

Polvos puros de C-Si-HA fueron preparados mediante el método de precipitación acuosa. El tratamiento térmico en atmósfera de aire fue descartado debido a que conlleva a la descarbonatación del material y la formación de una segunda fase de CaO. Por el otro lado, el tratamiento térmico en atmósfera de CO₂ incrementa la temperatura a la cual esta descomposición sucede, permitiendo la sinterización de implantes de C-Si-HA sin incurrir en su descomposición. Además, el tratamiento térmico en atmósfera de CO₂ permite la carbonatación de los sitios A en la estructura del material.

Un procedimiento de elaboración de implantes macroporosos, basado en la impregnación de un esqueleto polimérico con una suspensión acuosa de C-Si-HA fue desarrollado. Los implantes obtenidos mediante este procedimiento presentan una arquitectura porosa controlada (tamaño de poro, interconexión), así como una morfología en la superficie apropiada. La sinterización llevada a cabo a 1100 °C y 1150 °C durante 1 hora en atmósfera de CO₂ permitió obtener implantes manipulables y relativamente densos, siendo la máxima densificación obtenida la correspondiente a la temperatura de 1150 °C (89%). Desafortunadamente, la C-Si-HA presenta una descomposición a esta temperatura, a raíz de la expulsión de los iones carbonatos ubicados en los sitios B, ocasionando así la aparición de CaO como segunda fase.

5. RECOMENDACIONES

Estudios posteriores acerca de la estabilidad térmica de la C-Si-HA deberán ser llevados a cabo con el fin de mejorar la sinterización del material biocerámico. El objetivo principal deberá estar relacionado con la prevención de la descomposición observada a 1150 °C.

Diferentes composiciones deberán ser también evaluadas con el fin de establecer la influencia de la presencia de los iones silicatos y carbonatos en la estructura de la C-Si-HA y sus propiedades (físicas, químicas y biológicas), además de adaptar las distintas composiciones para futuras aplicaciones biológicas.

Finalmente, experimentos *in vivo* e *in vitro* deberán ser llevados a cabo con el fin de evaluar las propiedades biológicas de dichos materiales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.C. Elliott, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, *Studies in Organic Chemistry*, Elsevier Amsterdam (1994).
- [2] F. Driessens, H. Schaeken, R. Verbeeck, On the mechanism of substitution in carbonated apatites, *Journal of Dental Research*, 62 (1983) 455.
- [3] G. Montel, G. Bonel, J.C. Heughebaert, J.C. Trombe, C. Rey, New concepts in the composition, crystallization and growth of the mineral component of calcified tissues, *Journal of Crystal Growth*, 53 (1981) 74–99.
- [4] C. Rey, B. Collins, T. Goehl, I.R. Dickson, M.J. Glimcher, The carbonate environment in bone mineral: A resolution-enhanced fourier transform infrared spectroscopy study, *Calcified Tissue International*, 45 (1989) 157–164.
- [5] J. Barralet, S. Best, W. Bonfield, Effect of sintering parameters on the density and microstructure of carbonate hydroxyapatite, *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, 11 (2000) 719–724.
- [6] Z. Zyman, M. Tkachenko, CO₂ gas-activated sintering of carbonated hydroxyapatites, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (2011) 241–248.
- [7] E.M. Carlisle, Silicon: A Possible Factor in Bone Calcification, *Science*, 167 (1970) 279–280.
- [8] E. Landi, J. Uggeri, S. Sprio, A. Tampieri, S. Guizzardi, Human osteoblast behavior on as-synthesized SiO₄ and B-CO₃ co-substituted apatite, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 94A (2010) 59–70.
- [9] T. Huang, Y. Xiao, S. Wang, Y. Huang, X. Liu, F. Wu, Z. Gu, Nanostructured Si, Mg, CO₃- Substituted Hydroxyapatite Coatings Deposited

by Liquid Precursor Plasma Spraying: Synthesis and Characterization, *Journal of Thermal Spray Technology*, 20 (2011) 829–836.

[10] D.M. Ibrahim, A.A. Mostafa, S.I. Korowash, Chemical characterization of some substituted hydroxyapatites, *Chemistry Central Journal*, 5 (2011) 74.

[11] N.Y. Mostafa, H.M. Hassan, O.H. Abd Elkader, Preparation and Characterization of Na^+ , SiO_4^{4-} , and CO_3^{2-} co-substituted hydroxyapatite, *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (2011) 1584–1590.

[12] N.Y. Mostafa, H.M. Hassan, F.H. Mohamed, Sintering behavior and thermal stability of Na^+ , SiO_4^{4-} and CO_3^{2-} Co-substituted hydroxyapatites, *Journal of Alloys and Compounds*, 479 (2009) 692–698.

[13] R. Gunzburg, *The Use of Bone Substitutes in Spine Surgery: A State of the Art Review*, Springer (2002).

[14] M. Palard, *Synthèse et frittage d'hydroxyapatites phosphocalciques silicatées*, Tesis de doctorado, Université de Limoges, Limoges, Francia (2007).

[15] G. Penel, C. Delfosse, M. Descamps, G. Leroy, Composition of bone and apatitic biomaterials as revealed by intravital Raman microspectroscopy, *Bone*, 36 (2005) 893–901.

[16] A.M. Pietak, J.W. Reid, M.J. Stott, M. Sayer, Silicon substitution in the calcium phosphate bioceramics, *Biomaterials*, 28 (2007) 4023–4032.

[17] J.-P. Lafon, *Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées*, Tesis de doctorado, Université de Limoges, Limoges, Francia (2004).

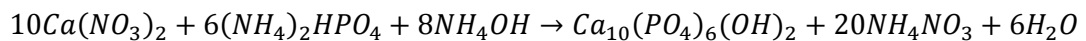
- [18] J. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assollant, R. Gibert, A. Danna, Thermal decomposition of carbonated calcium phosphate apatites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72 (2003) 1127–1134.
- [19] J. Barralet, J.C. Knowles, S. Best, W. Bonfield, Thermal decomposition of synthesized carbonate hydroxyapatite, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 13 (2002) 529–533.
- [20] M. Palard, E. Champion, S. Foucaud, Synthesis of silicated hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$, *Journal of Solid State Chemistry*, 181 (2008) 1950–1960.
- [21] J.P. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assollant, Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ ceramics with controlled composition, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 139–147.
- [22] M. Descamps, T. Duhoo, F. Monchau, J. Lu, P. Hardouin, J.C. Hornez, A. Leriche, Manufacture of macroporous tricalcium phosphate bioceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, (2008), 149-157.
- [23] D. Bernache-Assollant, A. Ababou, E. Champion, M. Heughebaert, Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ I. Calcination and particle growth, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 229–241.
- [24] G. Daculsi, P. Layrolle, Osteoinductive Properties of Micro Macroporous Biphasic Calcium Phosphate Bioceramics, *Key Engineering Materials Vols. 254-256* (2004) 1005-1009.

ANEXO A
SÍNTESIS DE LOS DISTINTOS TIPOS DE HIDROXIAPATITAS (PURAS Y SUSTITUIDAS)

A.1 SÍNTESIS POR PRECIPITACIÓN ACUOSA MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN DOBLE

El método de descomposición doble corresponde a la reacción entre dos sales que contengan, la primera el catión Me (según la nomenclatura de la estructura de la apatita) y la segunda el anión XO_4 . Para el caso de la hidroxiapatita, los reactivos usados generalmente corresponden a nitrato de calcio $Ca(NO_3)_2$ e hidrogenofosfato de diamonio $(NH_4)_2HPO_4$.

La ecuación de la reacción de síntesis por doble descomposición para la hidroxiapatita de calcio $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HA) se expone a continuación:



Ec. A.1

Las características del precipitado pueden ser altamente influenciadas por las condiciones a las cuales se lleva a cabo el proceso de síntesis. Como se expone en la figura A1.1, alrededor de la composición estequiométrica de la hidroxiapatita de calcio, tres casos pueden ser diferenciados dependiendo del valor de la razón molar Ca/P en el precipitado:

- $1,5000 < (Ca/P)_f < 1,6667$, corresponde a una apatita deficiente en calcio de fórmula $Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x}$ para x entre 0 y 1.
- $(Ca/P)_f = 1,6667$, corresponde al valor de la HA estequiométrica $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.
- $(Ca/P)_f > 1,6667$, caracterizado por una composición bifásica de HA e hidróxido de calcio.

La cristalinidad y el valor de la razón molar Ca/P del precipitado incrementan con el tiempo de maduración [1-3]. La cinética de maduración de los primeros cristalitos de fosfato de calcio precipitados es una función de los parámetros de

síntesis y aún más de la temperatura y el pH al cual se llevó a cabo la reacción. Rocha *et al.* [4] y Raynaud *et al.* [2,5] probaron diferentes temperaturas y valores de pH entre 50-95 °C y 7-9, respectivamente.

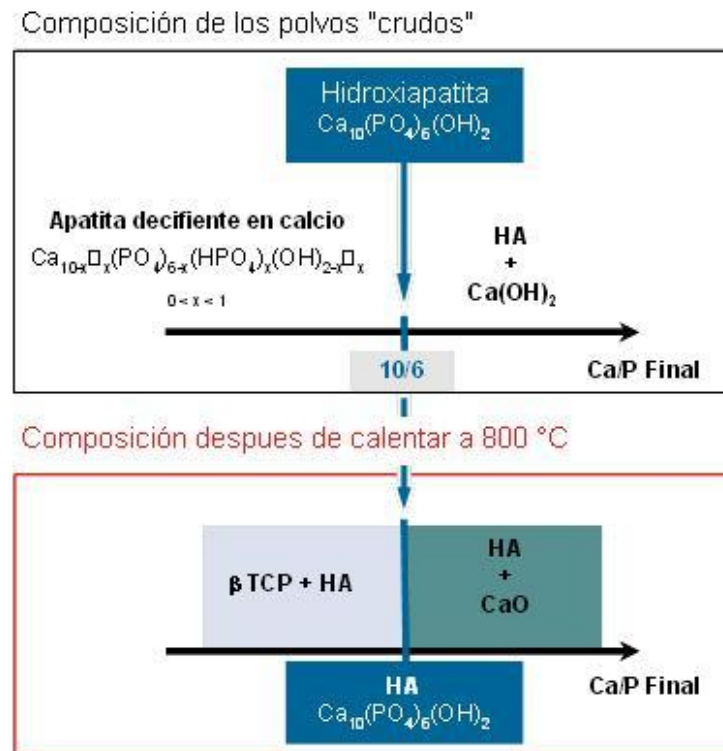


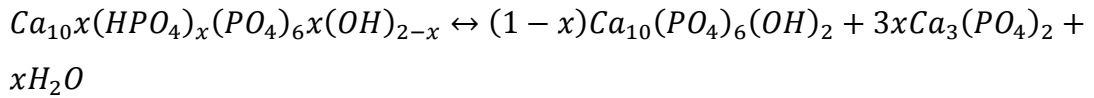
Figura A.1 Composición de los precipitados alrededor de la razón molar Ca/P de 10/6, antes y después de la calcinación.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la HA estequiométrica debe ser sintetizada con un pH igual o mayor a 8 y una temperatura superior a 70 °C. La mayor reproducibilidad fue obtenida para una temperatura de 95 °C y un pH de 8. Por encima de este último valor, el riesgo de obtener hidróxido de calcio como precipitado es muy alto. Por encima de 400 °C, este se deshidrata hacia óxido de calcio CaO de acuerdo a la siguiente reacción:



Para una temperatura menor ($T < 95$ °C) y/o un pH menor ($pH < 8$) los precipitados corresponden a una apatita no estequiométrica cuya

descomposición se da por encima de 750 °C de acuerdo a la siguiente ecuación (para $0 \leq x \leq 1$):

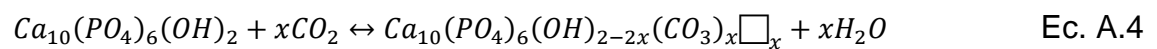


Ec. A.3

A.2 SÍNTESIS DE LA HIDROXIAPATITA CARBONATADA

Diferentes métodos de síntesis son usados para el caso de la C-HA dependiendo del tipo de sustitución deseada (sitios A o B).

Para el caso de la sustitución de los sitios A, este proceso involucra el reemplazo dentro de la estructura del material de los iones OH^- por iones CO_3^{2-} , presentes en forma de CO_2 gaseoso. Esta reacción ocurre entre 800-1000 °C y se da de acuerdo al mecanismo expuesto en la ecuación a continuación:

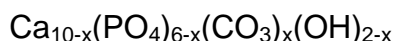


Ec. A.4

Esta sustitución implica la creación de vacancias en la estructura de forma que dos grupos OH^- son reemplazados por un CO_3^{2-} dejando un espacio vacío [6].

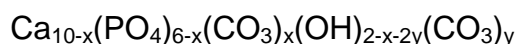
Para el caso de la sustitución de los sitios B o A/B simultáneamente, diferentes métodos han sido desarrollados con el fin de obtener hidroxiapatitas carbonatadas tales como reacciones a alta temperatura (método hidrotermal, reacción entre $CaCO_3$ y α -TCP), síntesis en medio acuoso a presión atmosférica (precipitación directa o inversa), síntesis continua y síntesis en medio líquido en ausencia de iones alcalinos o amonio [6].

Diferentes formulas han sido propuestas para la C-HA (tipo B), siendo la más simple y a la vez más usada la siguiente:



Con $0 \leq x \leq 2$. [8]

Para el caso de la C-HA (tipo A/B), la fórmula propuesta por Lafon *et al.* [7] puede ser expresada de la siguiente forma:



Con $0 \leq x \leq 2$ and $0 \leq y \leq x/2$.

A.3 SÍNTESIS DE LA HIDROXIAPATITA SILICONADA

Distintos métodos son usados hoy en día para preparar la Si-HA tales como reacción sol-gel, proceso de re-suspensión, reacción en estado sólido, método hidrotermal, método mecano-químico, pulverización mediante magnetrón, deposición mediante pulsos laser, deposición electroforética y precipitación mediante soluciones acuosas [8].

Relacionado a este último, dos procedimientos diferentes se asocian a esta vía con el fin de obtener Si-HA: (1) neutralización ácido-base y (2) descomposición doble. Para el primero se utiliza hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y ácido ortofosfórico H_3PO_4 como fuente de iones de calcio y fósforo respectivamente. Para el segundo, el procedimiento involucra la participación de nitrato de calcio tetrahidratado $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e hidrogenofosfato de diamonio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

A.4 SÍNTESIS DE LA HIDROXIAPATITA SILICO-CARBONATADA

Al día de hoy, solo cuatro artículos científicos han sido publicados acerca de la C-Si-HA [8-11]. En el caso de Landi *et al.* [9], los autores proponen una síntesis basada en la neutralización de hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y ácido fosfórico H_3PO_4 , adicionando además ortosilicato de tetraetil (TEOS) como fuente de silicio. La reacción fue llevada a cabo en atmósfera de aire con el fin de permitir una carbonatación espontánea pero controlada de los sitios B.

Mostafa *et al.* [10,11] obtuvieron HA co-sustituidas con iones Na^+ , SiO_4^{4-} y CO_3^{2-} mediante un método de precipitación acuosa. Este fue llevado a cabo mediante titulación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ simultáneamente con una solución de NaH_2PO_4 y una solución de Na_4SiO_4 .

Ninguno de estos artículos propone una ecuación de las reacciones llevadas a cabo.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J.C. Elliott, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Studies in Organic Chemistry, Elsevier Amsterdam (1994).

[2] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, P. Thomas, Calcium phosphate apatites with Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders, Biomaterials (2002); 23; 1065-1072.

[3] A. Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assollant, E. Laborde, Synthesis, Characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate, Materials Chemistry and Physics (2003); 80; 269-277.

[4] N. C. C. D. Rocha, R. C. D. Campos, A. M. Rossi, E. L. Moreira, A. D. F. Barbosa, G. T. Moure, Cadmium Uptake by Hydroxyapatite Synthesized in Different Conditions and Submitted to Thermal Treatment, Environmental Science and Technology (2002), 36: 1630-1635.

[5] S. Raynaud, Synthèse, frittage et propriétés mécaniques de phosphates de calcium dans le système hydroxyapatite – Phosphate tricalcique, Tesis de doctorado, Université de Limoges, Limoges, Francia (1999).

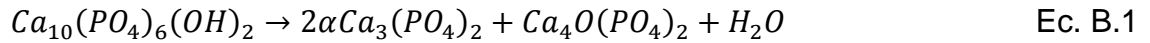
[6] J. Barralet, S. Best, W. Bonfield, Effect of sintering parameters on the density and microstructure of carbonate hydroxyapatite, Journal of Material Science: Materials in Medicine, 11 (2000) 719–724.

- [7] J. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assollant, R. Gibert, A. Danna, Thermal decomposition of carbonated calcium phosphate apatites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72 (2003) 1127–1134.
- [8] S. Yoshiko, B. Hideo, M. Mineo, S. Hajime, Synthesis of compositionally regulated hydroxyapatite from calcium hydroxide and phosphoric acid, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, (1993), vol. 101, p. 659-664.
- [9] E. Landi, J. Uggeri, S. Sprio, A. Tampieri, S. Guizzardi, Human osteoblast behavior on as-synthesized SiO_4 and B-CO_3 co-substituted apatite, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 94A (2010) 59–70.
- [10] N.Y. Mostafa, H.M. Hassan, O.H. Abd Elkader, Preparation and Characterization of Na^+ , SiO_4^{4-} , and CO_3^{2-} Co-Substituted Hydroxyapatite, *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (2011) 1584–1590.
- [11] N.Y. Mostafa, H.M. Hassan, F.H. Mohamed, Sintering behavior and thermal stability of Na^+ , SiO_4^{4-} and CO_3^{2-} co-substituted hydroxyapatites, *Journal of Alloys and Compounds*, 479 (2009) 692–698.

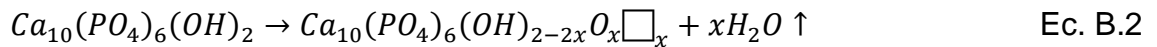
ANEXO B
ESTABILIDAD TÉRMICA DE LOS DISTINTOS TIPOS DE
HIDROXIAPATITAS (PURAS Y SUSTITUIDAS)

B.1 ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA HIDROXIAPATITA (HA)

A alta temperatura (>1450 °C), la HA se descompone en fosfato tricálcico $Ca_3(PO_4)_2$ (α -TCP, forma alotrópica estable del TCP por encima de 1180 °C) y fosfato tetracálcico $Ca_4O(PO_4)_2$ (TCPM) [1]. La reacción general de descomposición se describe a continuación:



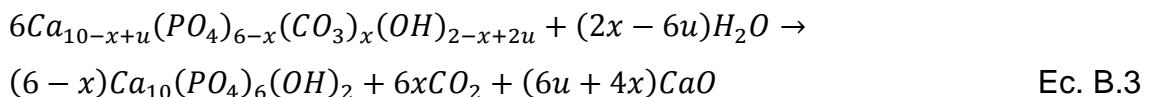
Es sabido también que la HA sufre un proceso de deshidratación influenciado por la temperatura. Esta deshidratación es acompañada por la creación de vacancias (\square) en los sitios A:



La temperatura a la cual este fenómeno ocurre varía dependiendo del tipo de atmósfera: 900 °C en aire y 850 °C en atmósfera seca. [2]

B.2 ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA HIDROXIAPATITA CARBONATADA (C-HA)

La hidroxiapatita carbonatada se descompone a alta temperatura. La presencia de CaO se hace evidente entre 750-800 °C a modo de una segunda fase cuando la taza Ca/P > 1,6. La aparición de esta fase, observable hasta los 1250 °C, corresponde a una consecuencia de la descarbonatación de la C-HA de tipo B [3]. Labarthe [4] propone una explicación para este fenómeno, resumida en la siguiente ecuación:



La descarbonatación de la C-HA ocurre entre 600-1050 °C, siendo esta última la temperatura a la cual no es posible observar la presencia de iones carbonatos en la estructura. Es probable que los iones carbonatos presentes en los sitios A de la estructura sean los primeros en ser expulsados (alrededor de 600 °C). Posterior a esto se observa la descarbonatación de los sitios B por encima de 750 °C. Sin embargo, este tema todavía resulta un aspecto controversial del comportamiento térmico de la C-HA [5]. Barralet *et al.* establecen que esta pérdida depende del tiempo de calentamiento del material [6].

Una forma de mejorar el comportamiento térmico de la C-HA corresponde a la aplicación de los diferentes tratamientos en atmósfera de CO₂. Bajo estas condiciones, la primera pérdida asociada a iones carbonatos (sitios A) ocurre entre 600-1000 °C, siendo a 950 °C la temperatura a la cual es máxima. La segunda pérdida asociada a iones carbonatos (sitios B) se hace evidente entre 1100-1300 °C [5]. El tratamiento térmico en atmósfera de CO₂ permite además la carbonatación de los sitios A como se explica en el anexo A.

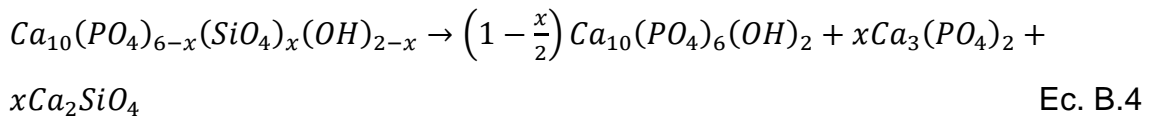
La cantidad de carbonatos en la estructura de la C-HA también es un factor que afecta el crecimiento de los granos, así como a altas cantidades de carbonatos, disminuye la temperatura a la cual este crecimiento se observa. El contenido de humedad en la atmósfera afecta la cristalización de la C-HA de forma que, en atmósferas húmedas, este fenómeno se da a temperaturas mayores. La presencia de humedad también incrementa la temperatura a la cual se produce la descomposición de la C-HA en β-TCP en atmósfera de CO₂, y disminuye la temperatura a la cual se produce la descomposición en α-TCP en atmósfera de nitrógeno [6].

B.3 ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA HIDROXIAPATITA SILICONADA (Si-HA)

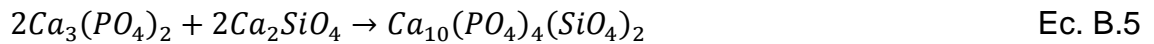
Según Palard *et al.* [7], la estabilidad térmica de la hidroxiapatita siliconada depende de la cantidad de grupos silicatos presente en la estructura del

material. A mayor cantidad de silicatos, menor es la temperatura de descomposición. Si_y-HA, con y>1, se descompone en un sistema bifásico con la formación de α-TCP por encima de 700 °C. Para polvos que contengan 0,8<y≤1, esta descomposición se observa a partir de 900 °C. Finalmente, para polvos con y≤0,8, una composición monofásica permanece hasta 1000 °C [8].

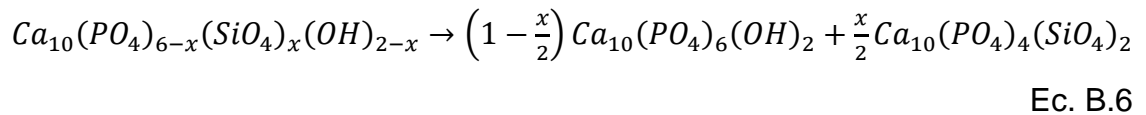
La descomposición de la Si-HA en HA, α-TCP y silicato de calcio Ca₂SiO₄ ocurre por encima de 1100 °C para y=1,0. La temperatura a la cual esto sucede se ve incrementada en función de la disminución de la cantidad de silicato en la estructura, siendo 1200 °C cuando y=0,5. Esta reacción ocurre de acuerdo a la siguiente ecuación:



Teniendo en cuenta que el TCP y el silicato de calcio reaccionan de acuerdo a la siguiente ecuación:



Resumiendo ambas reacciones, la descomposición térmica de la Si-HA puede escribirse de la siguiente forma [8]:



B.4 ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA HIDROXIAPATITA SILICO-CARBONATADA (C-Si-HA)

Actualmente son pocos los artículos publicados acerca de la hidroxiapatita silico-carbonatada (C-Si-HA), y la información aportada sobre su comportamiento térmico es escasa y poco clara.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D.M. Ibrahim, A.A. Mostafa, S.I. Korowash, Chemical characterization of some substituted hydroxyapatites, *Chemistry Central Journal*, 5 (2011) 74.
- [2] P.E. Wang, T.K. Chaki, Sintering behaviour and mechanical properties of hydroxyapatite and dicalcium phosphate, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 4 (1993) 150–158.
- [3] J. Barralet, S. Best, W. Bonfield, Effect of sintering parameters on the density and microstructure of carbonate hydroxyapatite, *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, 11 (2000) 719–724.
- [4] J.-P. Lafon, Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées, Tesis de doctorado, Université de Limoges, Limoges, Francia (2004).
- [5] J. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assollant, R. Gibert, A. Danna, Thermal decomposition of carbonated calcium phosphate apatites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72 (2003) 1127–1134.
- [6] J. Barralet, J.C. Knowles, S. Best, W. Bonfield, Thermal decomposition of synthesized carbonate hydroxyapatite, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 13 (2002) 529–533.
- [7] M. Palard, Synthèse et frittage d'hydroxyapatites phosphocalciques silicatées, Tesis de doctorado, Université de Limoges, Limoges, Francia (2007).
- [8] M. Palard, E. Champion, S. Foucaud, Synthesis of silicated hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$, *Journal of Solid State Chemistry*, 181 (2008) 1950–1960.

ANEXO C

CÁLCULO DE LA DENSIDAD HIDROSTÁTICA

El cálculo de la densidad hidrostática, basado en el principio de Arquímedes, se llevó a cabo a partir de la medida del peso en tres situaciones diferentes: seco, sumergido en un líquido y húmedo (con la porosidad abierta completamente inundada de líquido). Estas variables permiten calcular la densidad y los porcentajes de porosidad abierta y cerrada. El método utilizado se expone a continuación:

Cuando las muestras se encuentran sumergidas en el líquido se cumple que:

$$P = F + R \quad \text{Ec. C.1}$$

Donde P corresponde al peso de la muestra, F a la fuerza ejercida por el líquido sobre la muestra sumergida, y R a la fuerza ejercida sobre la balanza. La misma expresión puede escribirse de la siguiente manera:

$$m_s g = m_l g + m_a g \quad \text{Ec. C.2}$$

Donde m_s corresponde a la masa de la muestra seca, m_l a la masa del líquido desplazada, m_a a la masa de la muestra sumergida y del líquido y g a la aceleración de la gravedad. m_l puede ser expresada de la siguiente forma:

$$m_l = \rho' V_l \quad \text{Ec. C.3}$$

y:

$$V_l = V_m + V_{pf} \quad \text{Ec. C.4}$$

Donde ρ' corresponde a la densidad del líquido, V_l al volumen del líquido desplazado, V_m al volumen sólido de la muestra y V_{pf} al volumen ocupado por la porosidad cerrada.

La densidad de la muestra puede ser expresada como se expone a continuación:

$$\rho = \frac{m_s}{V_m + V_{po} + V_{pf}} \quad \text{Ec. C.5}$$

Donde V_{po} corresponde al volumen ocupado por la porosidad abierta. Reorganizando los términos en la expresión:

$$V_m + V_{po} + V_{pf} = \frac{m_s}{\rho} \quad \text{Ec. C.6}$$

El volumen ocupado por la porosidad abierta se obtiene usando la siguiente relación:

$$V_{po} = \frac{m_o}{\rho'} = \frac{m_h - m_s}{\rho'} \quad \text{Ec. C.7}$$

Donde m_o corresponde a la masa del líquido dentro de la porosidad abierta después de haber sido sumergida la muestra, y m_h a la masa de esta después de haber sido sumergida.

Combinando las ecuaciones 4, 6 y 7:

$$V_l = V_m + V_{pf} = \frac{m_s}{\rho} - \frac{m_h - m_s}{\rho'} \quad \text{Ec. C.8}$$

y tomando en cuenta que:

$$m_l = \rho' \left[\frac{m_s}{\rho} - \frac{m_h - m_s}{\rho'} \right] \quad \text{Ec. C.9}$$

Reemplazando la ecuación 9 en la ecuación 2:

$$m_s g = \rho' \left[\frac{m_s}{\rho} - \frac{m_h - m_s}{\rho'} \right] g + m_a g \quad \text{Ec. C.10}$$

Simplificando la ecuación 10, la densidad de la muestra puede expresarse como se expone a continuación:

$$\rho = \frac{m_s}{m_h - m_a} \rho' \quad \text{Ec. C.11}$$

La porosidad abierta de la muestra puede ser calculada usando la siguiente ecuación:

$$P_o = \frac{V_{po}}{V_m + V_{po} + V_{pf}} \quad \text{Ec. C.12}$$

Combinando la ecuación 12 con las ecuaciones 5 y 7:

$$P_o = \frac{m_h - m_s}{\rho'} \frac{\rho}{m_s} \quad \text{Ec. C.13}$$

Reemplazando la ecuación 11 en la 13 y simplificando:

$$P_o = \frac{m_h - m_s}{m_h - m_a} \quad \text{Ec. C.14}$$

La porosidad cerrada puede expresarse como se expone a continuación:

$$P_f = 1 - \frac{\rho}{\rho_{th}} - P_o \quad \text{Ec. C.15}$$

Donde ρ_{th} corresponde a la densidad teórica de la muestra.

ANEXO D

ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA C_{0,5}-Si_{0,5}-HA VS. TEMPERATURA

El objetivo de este anexo corresponde a analizar los cambios observados en la composición de la C_{0,5}-Si_{0,5}-HA conforme se incrementa la temperatura de calcinación en atmósfera de CO₂.

Los espectros infrarrojos para distintas temperaturas de calcinación se presentan en la figura A3.1.

Las bandas atribuidas a los iones carbonato (ej. $\nu=872\text{ cm}^{-1}$) y silicato (ej. $\nu=519\text{ cm}^{-1}$) incrementan con la temperatura de calcinación de 400 a 1000 °C. Las bandas asociadas a los iones carbonato en los sitios A (ej. $\nu=1545\text{ cm}^{-1}$) se hacen evidentes a partir de 700 °C e incrementan con la temperatura hasta 1100 °C. La carbonatación de los sitios A tiene lugar a raíz de la aplicación del tratamiento térmico en atmósfera de CO₂.

El incremento de las bandas asociadas a iones carbonato y silicato en los sitios B sugiere un incremento en el orden local de la estructura posterior al tratamiento térmico. La disminución en la intensidad de las bandas asociadas a iones carbonato entre 1000 -1100 °C podría ser un indicador del inicio de la descomposición de la C-Si-HA o por lo menos un cambio en su estructura.

Las sustituciones de iones carbonato y silicato por iones fosfato (sitios B) induce la creación de vacancias de hidróxido (sitios A). Esto explica la ausencia de bandas asociadas a iones hidróxidos y la aparición de nuevas bandas entre $910\text{-}960\text{ cm}^{-1}$, características de la interacción entre iones fosfato, rodeados por iones silicato y carbonato, con vacancias de hidróxido a lo largo de los canales.

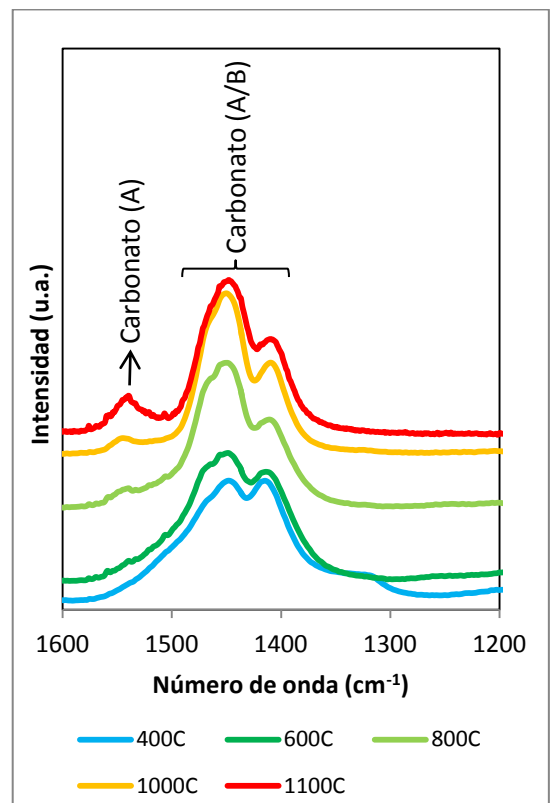
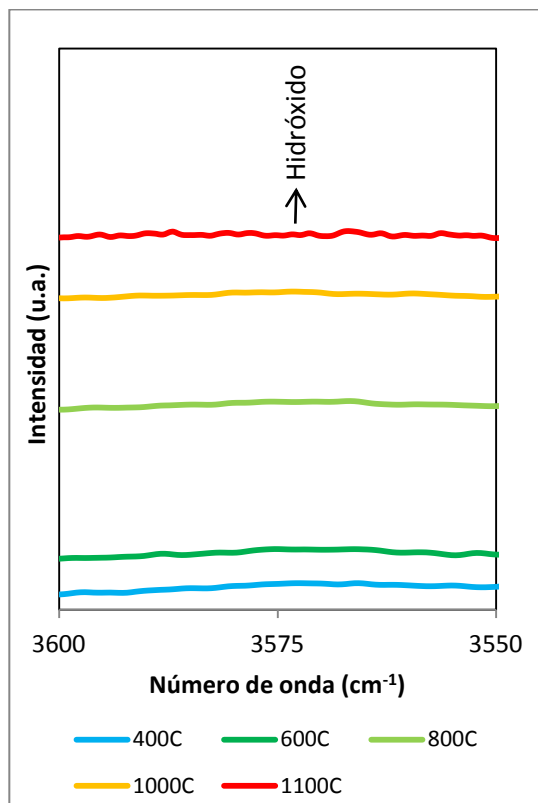
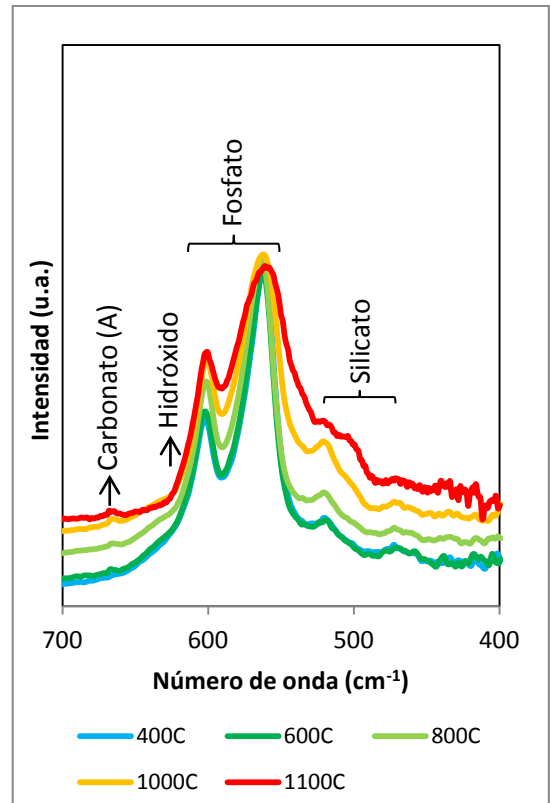
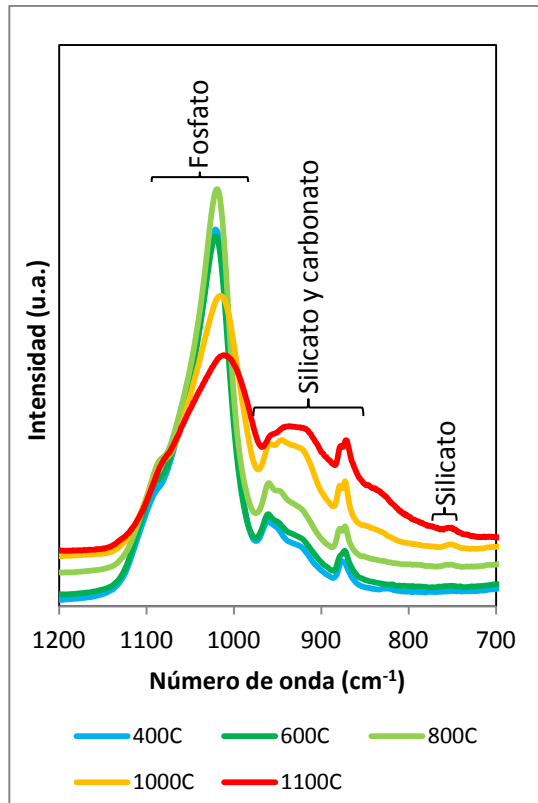


Fig D.1 Comparación de los espectros infrarrojos de la C_{0,5}-Si_{0,5}-HA calcinada a diferentes temperaturas en atmósfera de CO₂.