



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE
MATERIALES VITROCERÁMICOS
BIOACTIVOS, PARA SUS POSIBLES USOS EN IMPLANTES**

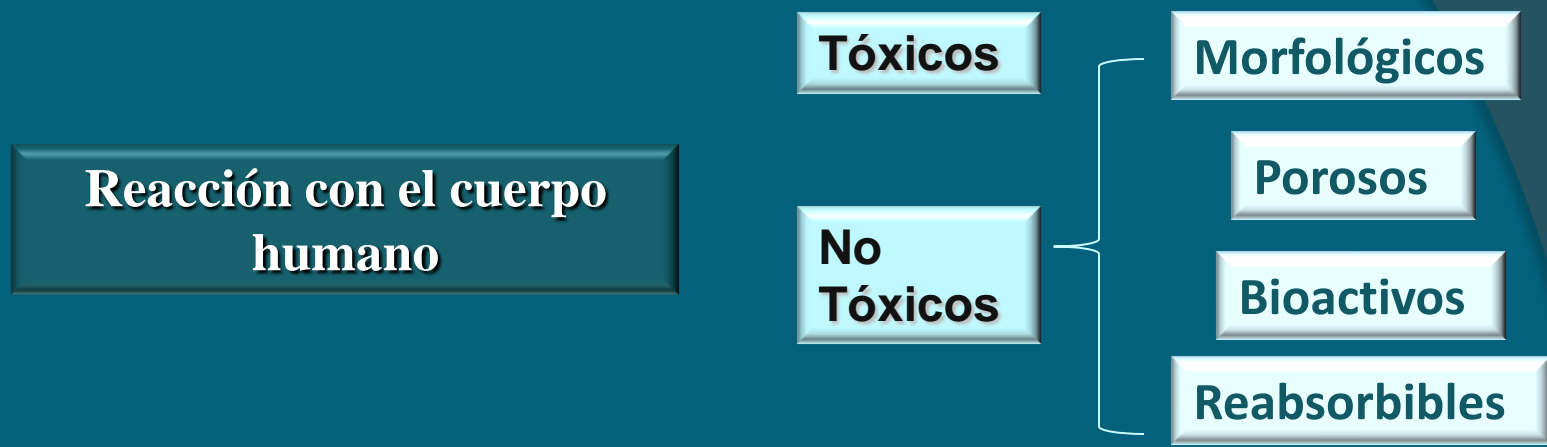
Tutora Académica: Dra. Sonia Camero
Tutora Industrial: Dra. Irene de Arenas

Realizado por:
María A. Piñero

Caracas, Mayo del 2010

INTRODUCCIÓN

- ❑ Los intentos de sintetizar materiales sustitutos del hueso para aplicaciones clínicas, que sean fisiológicamente tolerables, biocompatibles y estables a largo plazo, continua siendo una línea de investigación de gran interés.
- ❑ El hueso presenta unas propiedades físicas y mecánicas poco usuales.
- ❑ Los biomateriales comprenden todos los materiales naturales o sintéticos que van a ser utilizados en aplicaciones médicas y que van a interactuar con los sistemas vivos.
- ❑ Los biomateriales se implantan con el objeto de remplazar y/o restaurar tejidos vivientes y sus funciones, lo que implica que están expuestos de modo temporal o permanente a fluidos del cuerpo.
- ❑ Materiales sintéticos usados para implantación: metálicos, cerámicos, poliméricos y compuestos.



La primera evidencia de un enlace directo entre el hueso y un vidrio fue descubierta por Hench y sus colaboradores a inicios de la década de los 70. En sus estudios demostraron que algunos vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ se enlazaban espontáneamente al hueso sin la aparición del tejido fibroso a su alrededor, estos materiales actualmente son conocidos como Bioglass

CONSIDERACIONES QUE DEBEN SATISFACER LOS BIOMATERIALES

- ✓ Ser químicamente inertes
- ✓ Biocompatibles
- ✓ Sufrir la mínima degradación mecánica y ambiental
- ✓ Propiedades mecánicas satisfactorias: tensión, compresión y corte
- ✓ Deben ser procesables fácilmente por los métodos de manufactura convencionales
- ✓ No deben ser tóxicos y cancerígenos
- ✓ Deben ser esterilizables, sin que sufran alteraciones en su forma o propiedades
- ✓ No deben provocar reacciones inflamatorias ni alterar los fluidos biológicos.

Un material bioactivo es aquel que al entrar en contacto con los fluidos fisiológicos del organismo no es rechazado.

Algunos biomateriales son los vidrios y las vitrocerámicas, estos están compuestos fundamentalmente por óxidos de silicio, calcio y fosforo.

La bioactividad de vidrios y vitrocerámicas esta dada por una serie de reacciones superficiales que involucran:

- ✓ **Intercambio de iones alcalinos, rompiendo enlaces Si-O-Si y generando grupo de silanoles (Si-OH),**
- ✓ **Regeneración de la capa de silicio,**
- ✓ **Precipitación de iones calcio y fosfato en la superficie,**
- ✓ **Cristalización de una capa de hidroxycarbonato de apatita**
- ✓ **Unión al tejido vivo.**

VIDRIOS: son fabricados principalmente a partir de sílice fundida a altas temperaturas, se dice que es una sustancia amorfa (desordenados o poco ordenados), porque no es ni un sólido ni un líquido (líquido sobreenfriado), son inorgánicos, que se ha enfriado a una condición rígida sin cristalizarse

PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS VIDRIOS

Resistencia a la compresión

1000 MPa

Resistencia a la tensión entre 30 y 55 MPa

La resistencia a la flexión:
vidrio pulido y recocido

40 MPa

Vidrio templado

120 a 200 MPa

AUTOR	MODULO DE RUPTURA (MPa)
Andersson	20
Hench	40-60

VITROCERÁMICAS

- ✓ Se obtienen a partir de los vidrios mediante un proceso térmico de desvitrificación (cristalización), controlando las temperaturas de nucleación y crecimiento
- ✓ La desvitrificación consiste en mantener un vidrio a una temperatura específica dentro del intervalo de transformación y debajo de la temperatura del líquido, durante un tiempo muy largo, para impulsar el crecimiento de cristales
- ✓ La desvitrificación de un vidrio depende, además de otros factores estructurales y composicionales, de su comportamiento termodinámico y cinético.
- ✓ Existen dos tipos de procesos de desvitrificación:
 - *Proceso petrúrgico: se obtiene una cristalización de tipo eutéctico.
 - *Proceso Vitrocerámico: Donde la cristalización es de tipo homogénea.

VITROCERÁMICAS

Propiedades

- ✓ Poseen excelentes propiedades térmicas y mecánicas en comparación con las cerámicas tradicionales, y en el campo de los biomateriales se sintetizan con la esperanza de mejorar las propiedades mecánicas de los vidrios, sus precursores, pero sin que el tratamiento térmico, o la adición de precipitados metálicos, afecte, o reduzca la bioactividad de los mismos.

PROPIEDADES MECÁNICAS DE CERAMICAS BIOACTIVAS

Materiales	Esfuerzo (MPa)		Modulo de Young (GPa)
	Compresivo	Flexión	
Bioglass (4SS5)	-	42	35
HA	500-1000	115-260	80-110
Vitrocerámica A-W	1080	220	118
Vitrocerámicas del sistema MgO-CaO-SiO ₂ -P ₂ O ₄	-	178-213	-
Vitrocerámicas del sistema Na ₂ O/K ₂ O-MgO-CaO-SiO ₂ -P ₂ O ₄ -Al ₂ O ₃ -F	-	140-220	-
Hueso cortical humano	0,51-0,560	50-150	7-30

MODELOS DE BIOACTIVIDAD

Desarrollo de modelos que considera, no sólo la biocompatibilidad del implante, sino que también la diferencia entre un implante aceptable ($RN = 4$) y una unión firme ($RN > 5$).

$$RN = 88,3875 - 0,0116272[SiO_2]^2 - 0,980188[Na_2O] - 1,12306[CaO] - 1,20556[P_2O_5] - 0,560527[B_2O_3] - 2,08689[Al_2O_3]$$

Andersson^[23] encontró que los vidrios podrían dividirse en tres grupos: vidrios inertes con $RN \leq 3$, los vidrios compatibles con $RN = 4$ y los vidrios verdaderamente bioactivos con $RN \geq 5$.

La relación entre la actividad superficial del vidrio *in vivo*, y su composición también puede describirse a través del índice de actividad superficial (ISA)

$$\text{ISA} = -8,4 + 79,0 \cdot [(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2] - 1,8 \cdot [(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})^2/\text{SiO}_2] - 11,6 \cdot [\text{MgO}/\text{SiO}_2] - 9,2 \cdot [\text{CaO}/\text{SiO}_2] - 4,8 \cdot [\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2] + 24,1 \cdot [(\text{B}_2\text{O}_3)^2/\text{SiO}_2] + 21,9 \cdot [\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2] - 4,5 \cdot [(\text{P}_2\text{O}_5)^2/\text{SiO}_2]$$

La reacción *in vivo* de los vidrios, está relacionado a un valor numérico tal que un valor de ISA = 1 corresponde a vidrios inertes, ISA = 2 representa aquellos vidrios que desarrollan una capa rica en sílice, ISA = 3 son vidrios que desarrollan una estructura de capas, y un ISA = 4 corresponde a vidrios bioactivos.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar las propiedades mecánicas de vitrocerámicas bioactivas de acuerdo a su composición química

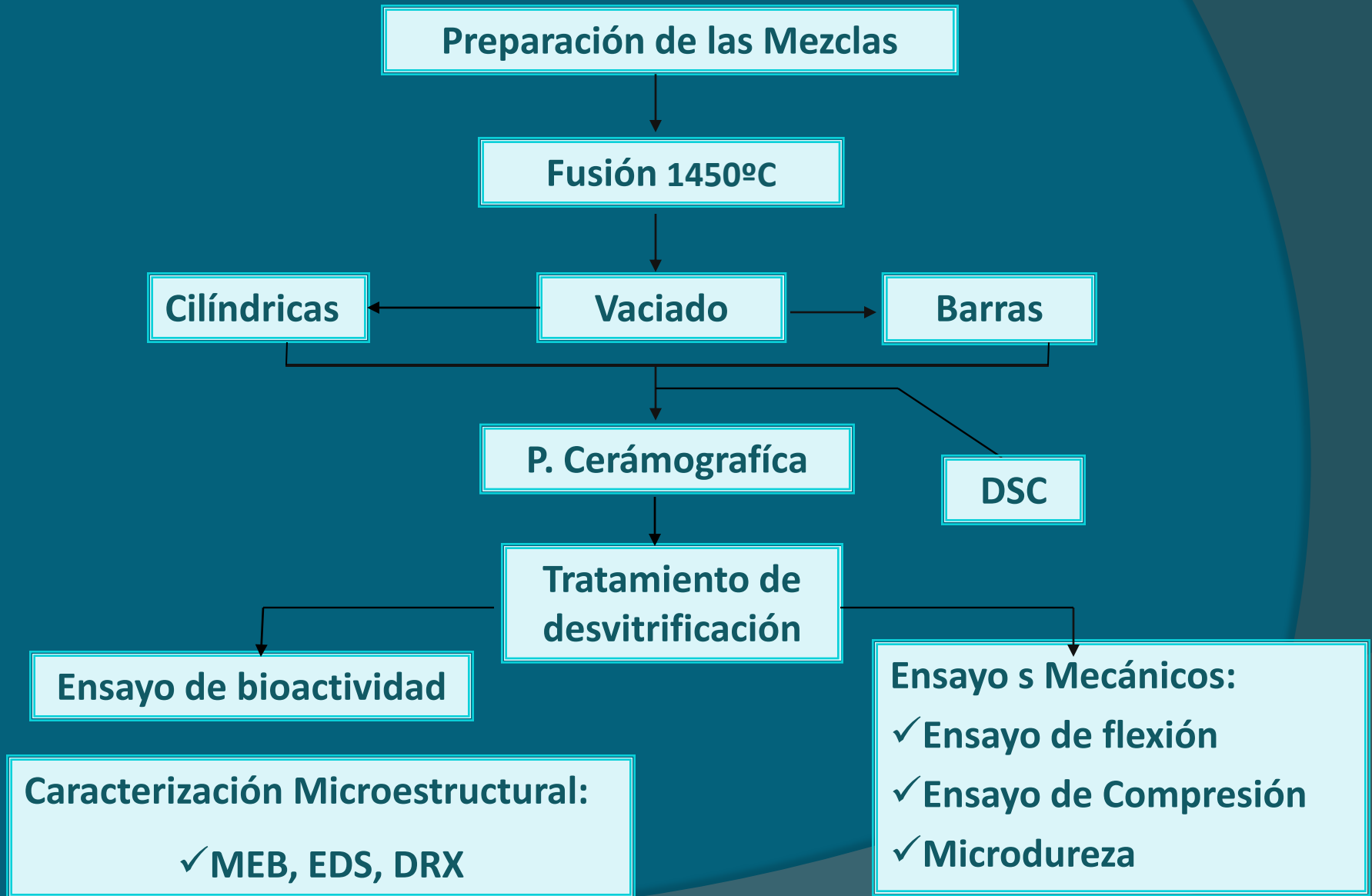
OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❑ Determinar las composiciones químicas a estudiar**
- ❑ Obtención de los vidrios mediante fusión**
- ❑ Obtención de las vitrocerámicas por medio del tratamiento de desvitrificación**
- ❑ Caracterizar las microestructuras presentes en las vitrocerámicas**
- ❑ Verificar el grado de bioactividad de los vidrios obtenidos a través de Microscopía Electrónica de Barrido**
- ❑ Determinar como varían las propiedades mecánicas utilizando el ensayo de flexión de tres puntos.**

ALCANCE

Con el presente trabajo se persigue investigar las propiedades mecánicas de los materiales bioactivos, variando su composición química, de manera de evaluar sus ventajas y desventajas para ser usados como implantes médicos

DESARROLLO EXPERIMENTAL



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS VITROCERÁMICAS

Resultados de los Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

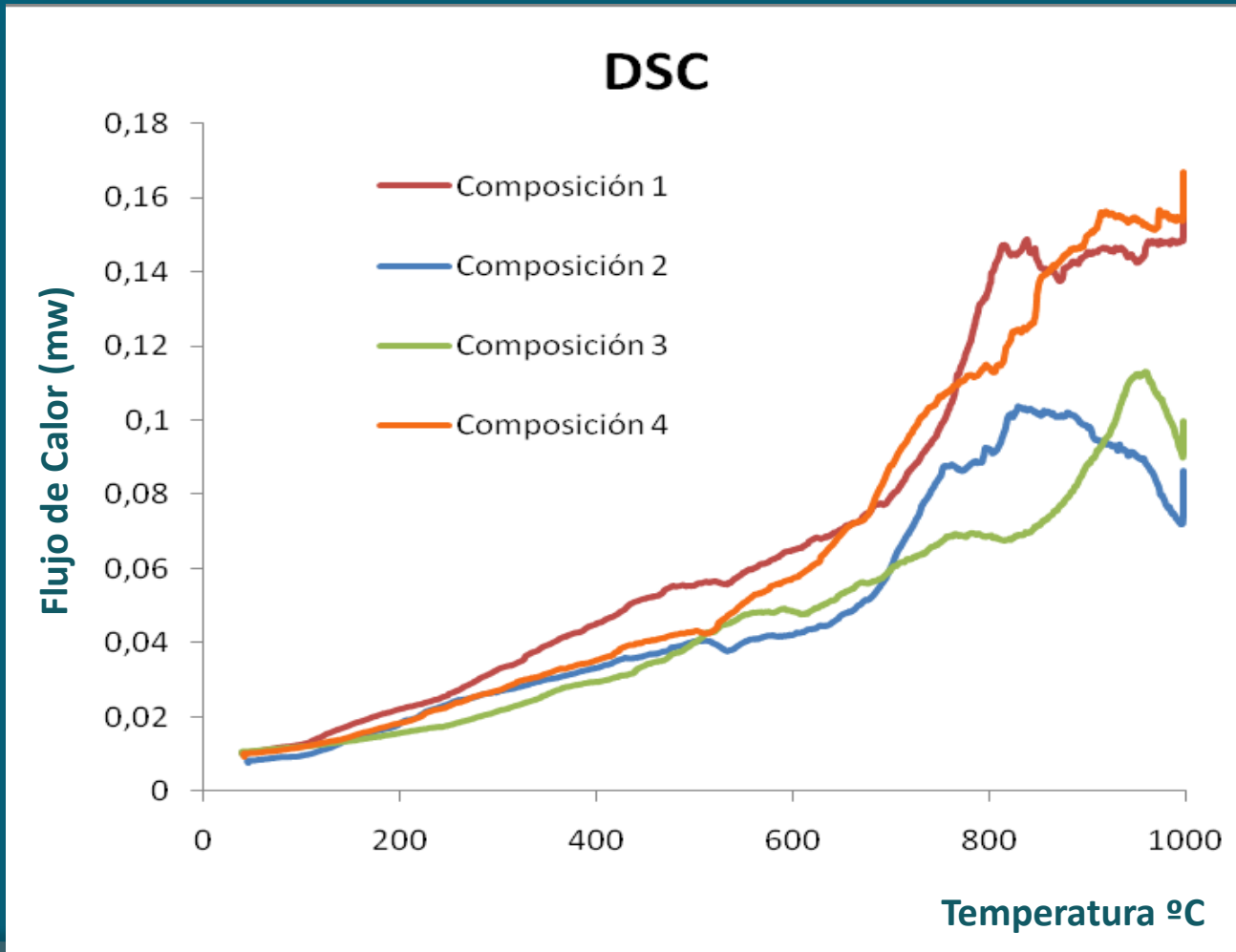


Fig. 1 Curvas obtenidas del ensayo de DSC para las diferentes muestras de vidrios estudiadas.

Tabla VII. Temperaturas de las muestras de vidrios obtenidas por DSC.

Vidrios	Temperatura de Transición Vítrea (T_g °C)	Flujo de Calor (mw)	Temperatura de Cristalización (T_c °C)	Flujo de Calor (mw)
Vidrio 1	512	0,056	684	0,077
Vidrio 2	518	0,040	758	0,087
Vidrio 3	572	0,048	782	0,069
Vidrio 4	510	0,042	674	0,074

Desvitrificación de los vidrios

Tabla VIII. Temperaturas del Tratamiento de Desvitrificación

Tratamiento	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Nucleación	550	30
Crecimiento	760	60

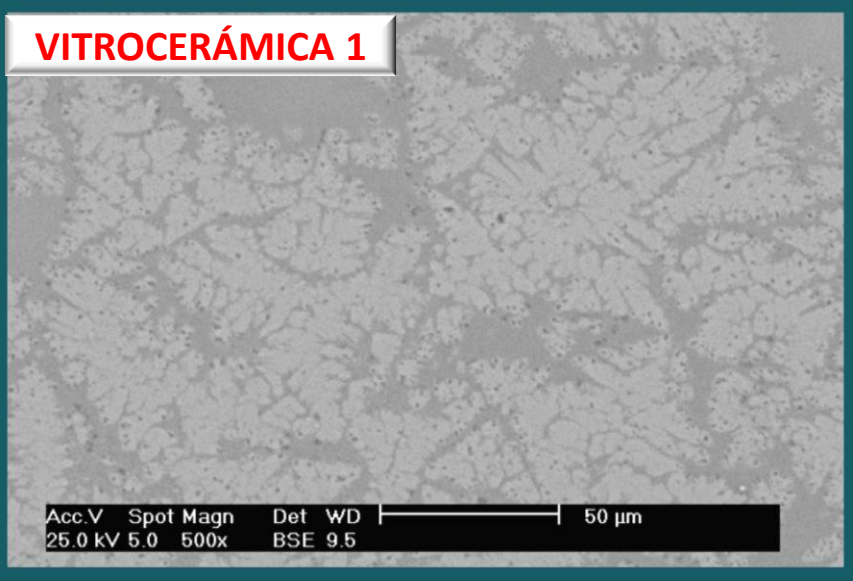
CARACTERIZACIÓN MICROESTRUTURAL

Microscopia Electrónica de Barrido (M.E.B)

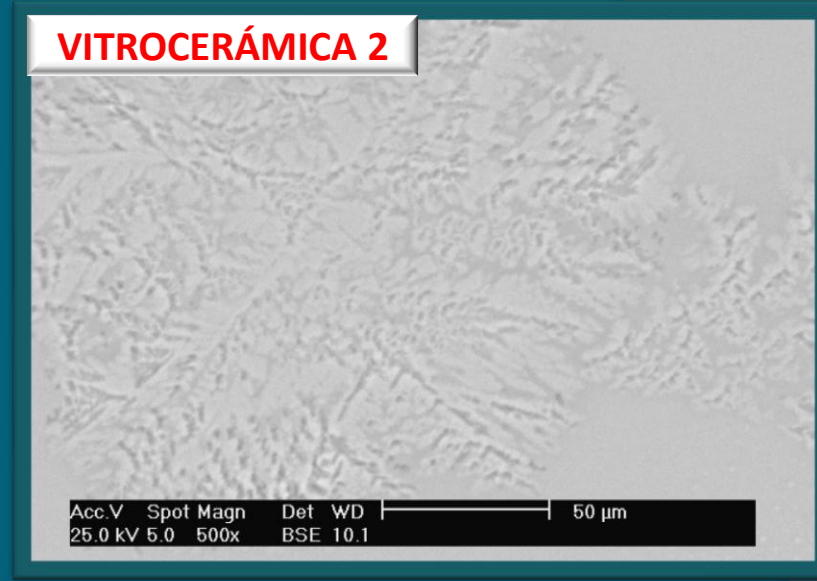
Caracterización Microestructural de las
Vitrocerámicas

Fig. 4-2. Fotomicrografía por M.E.B. de las distintas muestras vitrocerámica

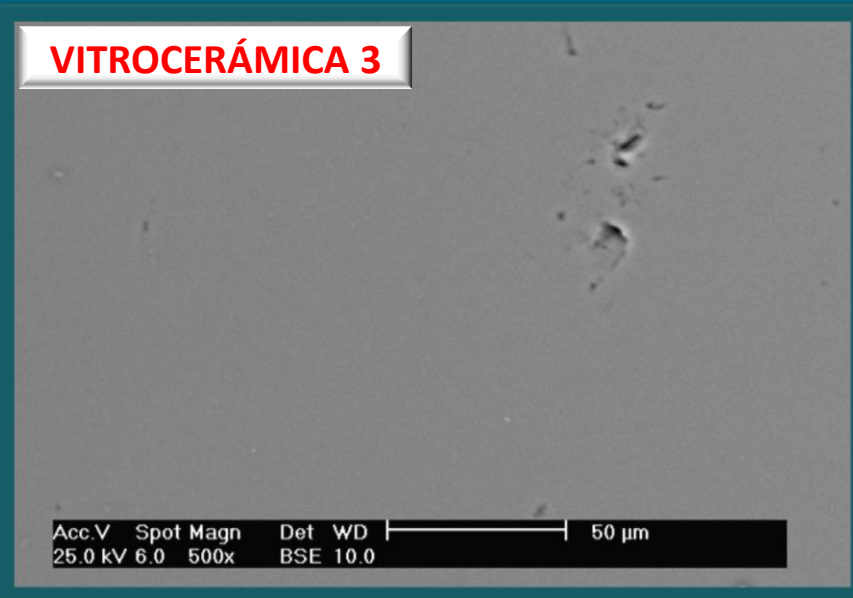
VITROCERÁMICA 1



VITROCERÁMICA 2



VITROCERÁMICA 3



VITROCERÁMICA 4

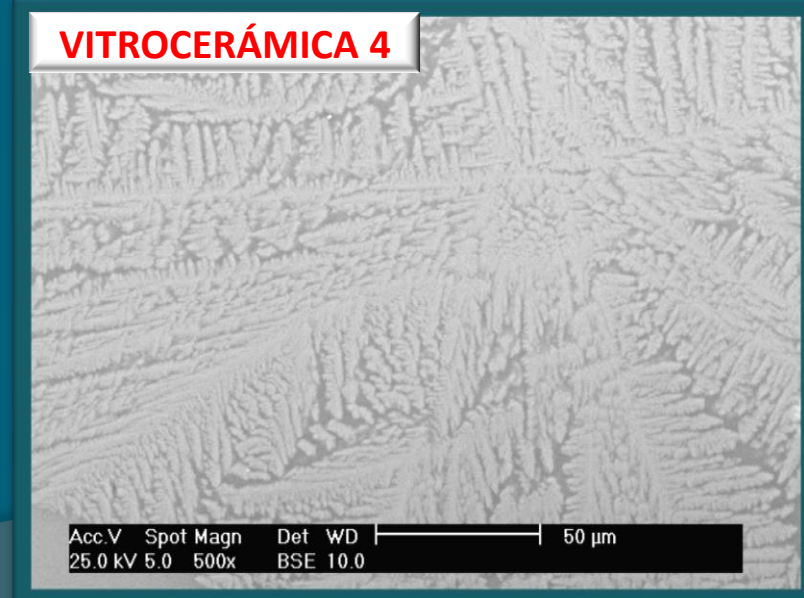
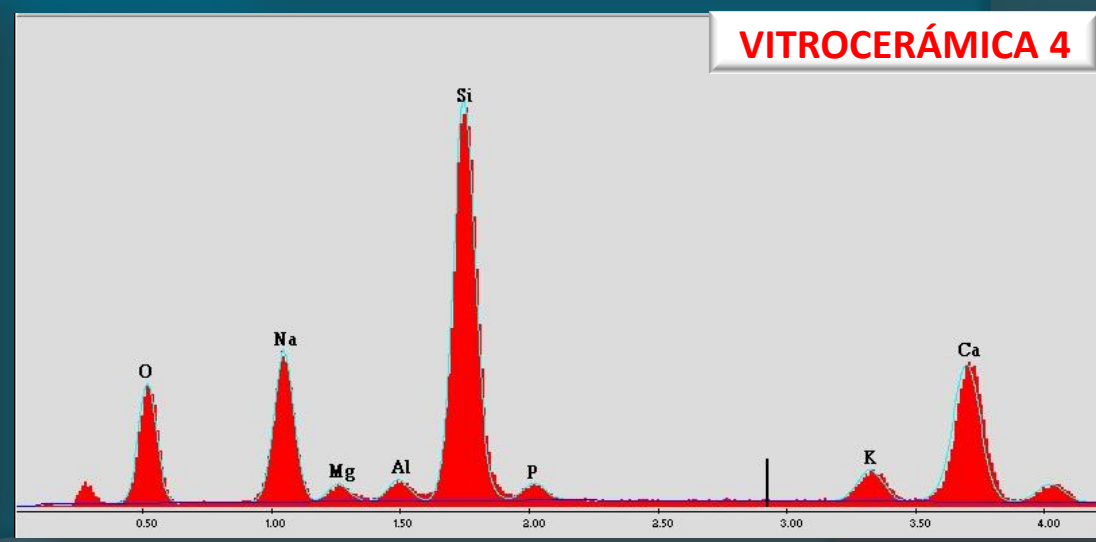
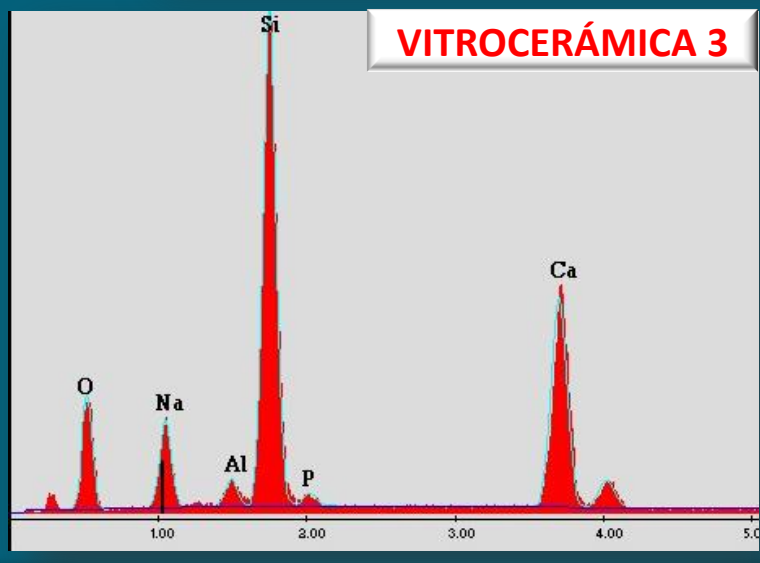
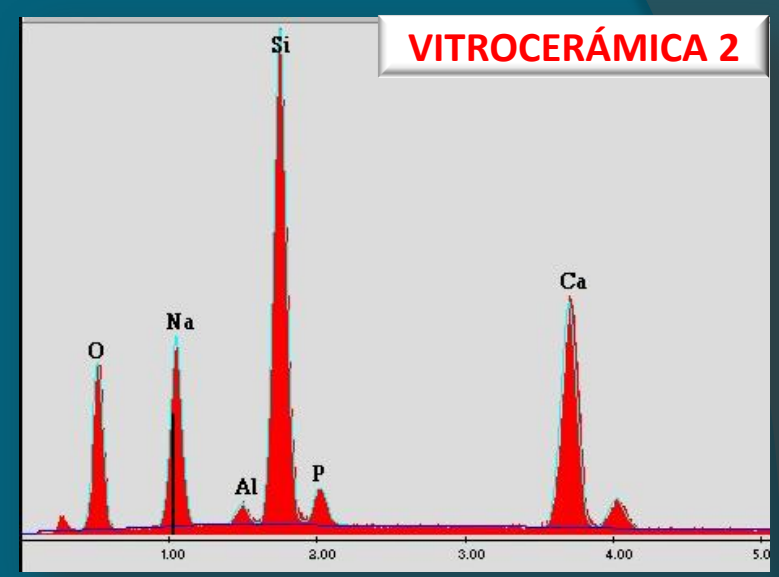
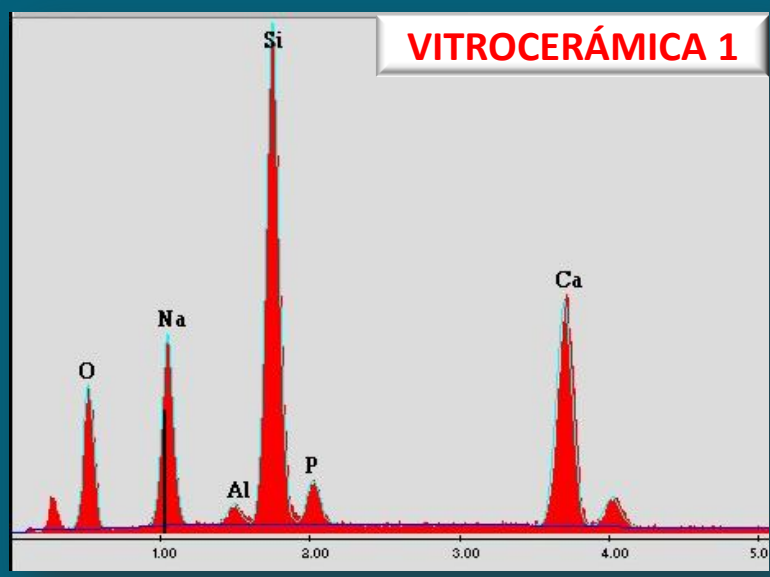
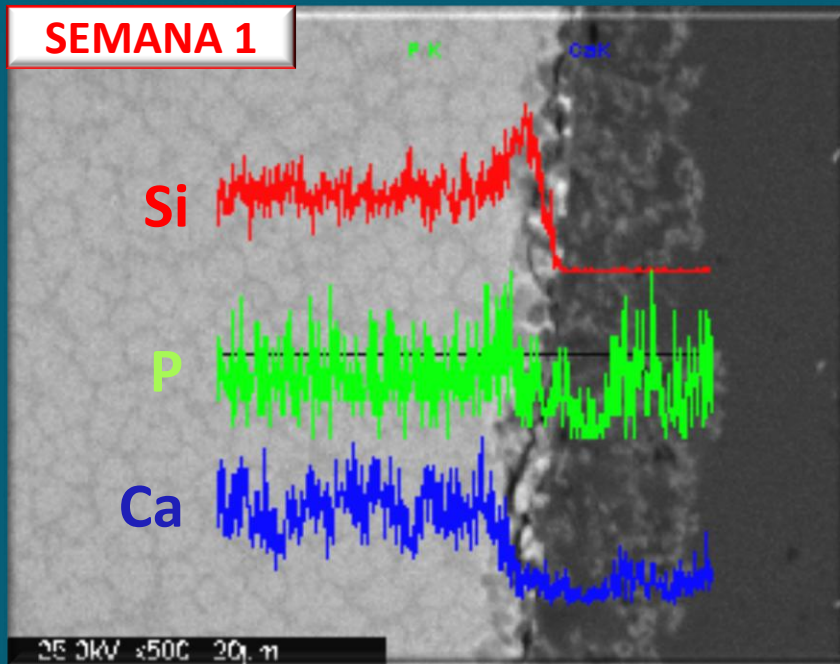


Fig. Microanálisis químicos de las distintas muestras Vitrocerámicas

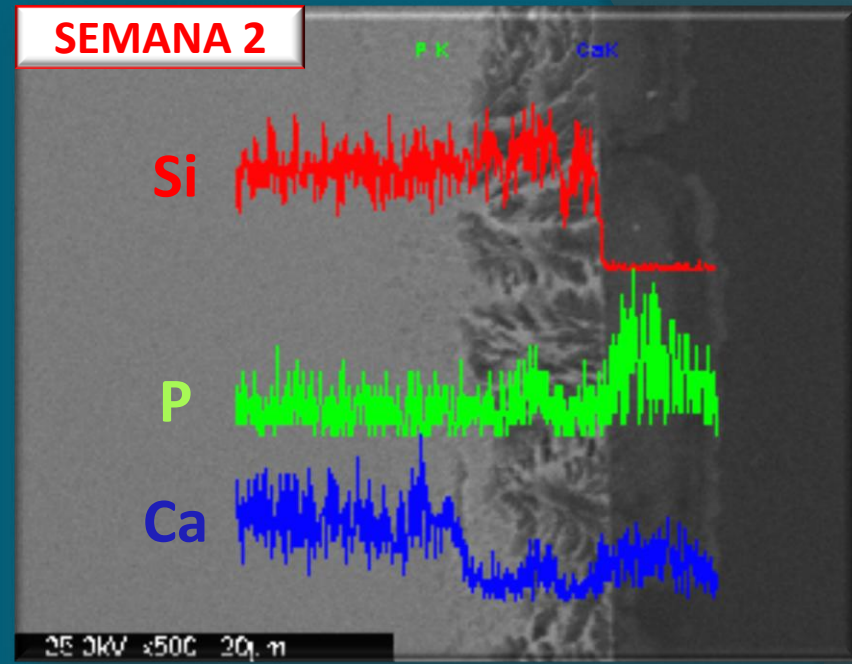


Caracterización Microestructural de las Vitrocerámicas sumergidas en el Fluido Simulado del Cuerpo (FSC)

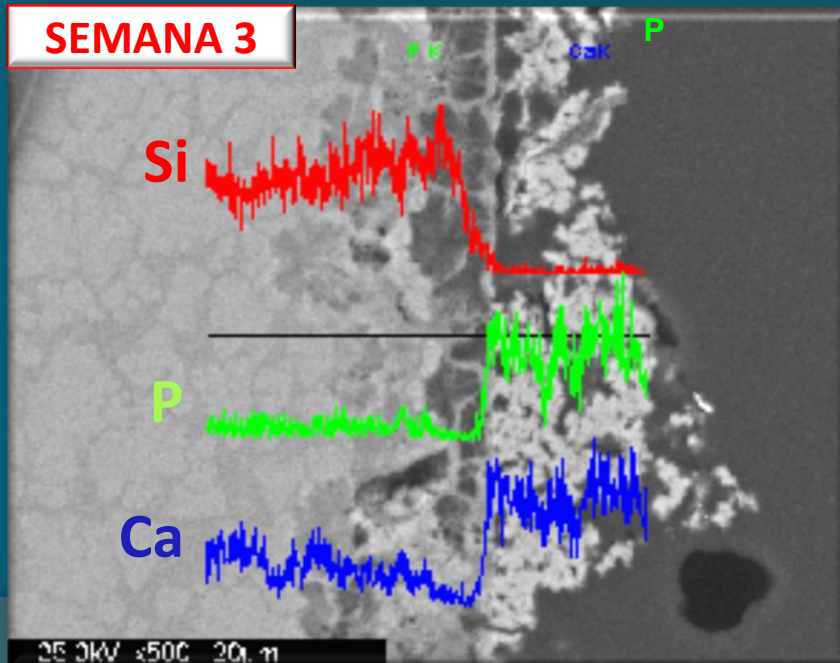
SEMANA 1



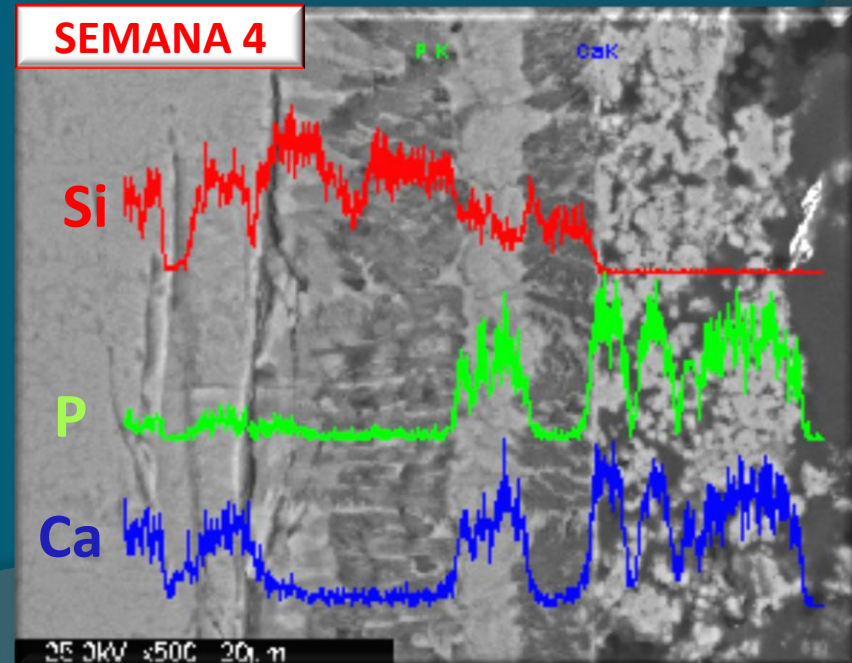
SEMANA 2



SEMANA 3



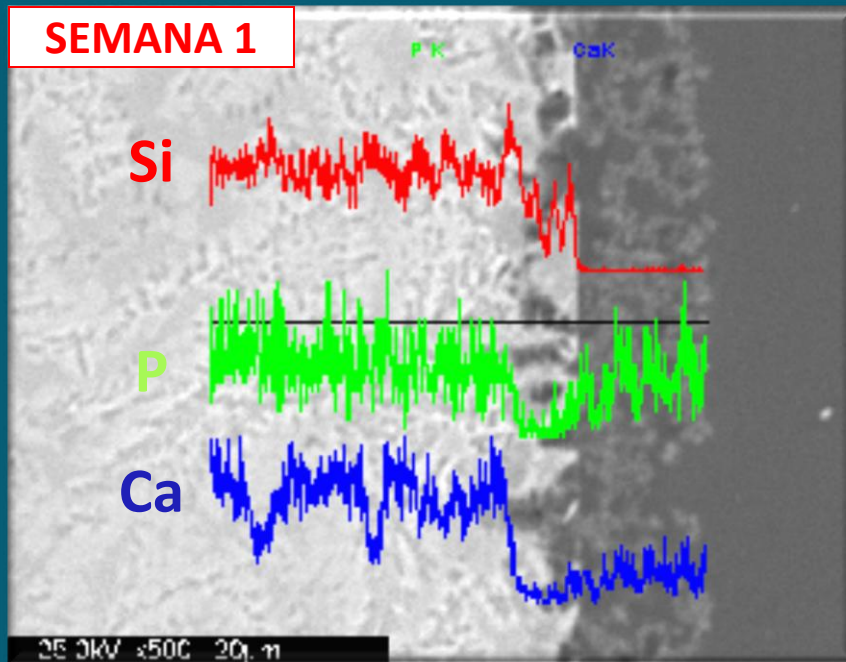
SEMANA 4



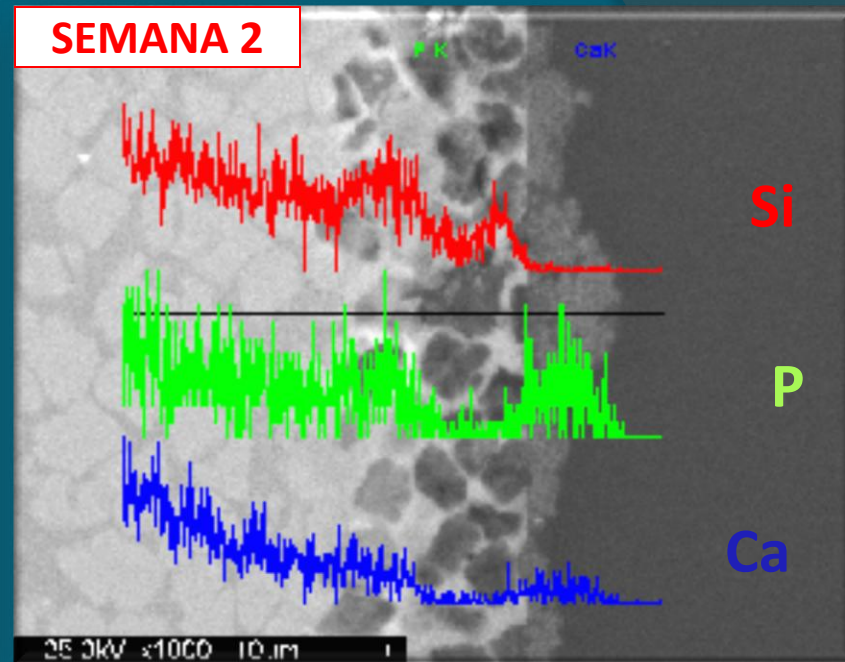
BIOACTIVIDAD

VITROCERÁMICA 2

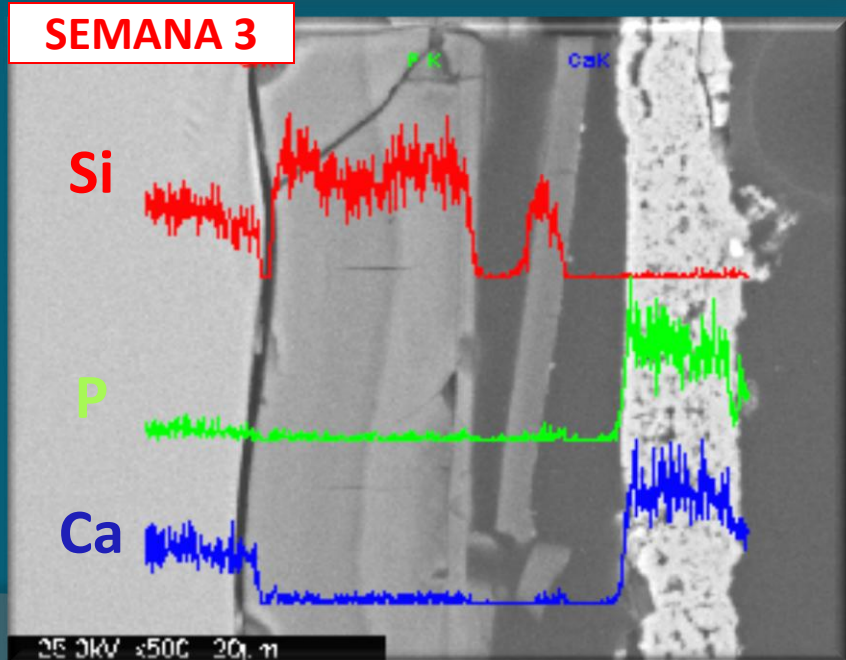
SEMANA 1



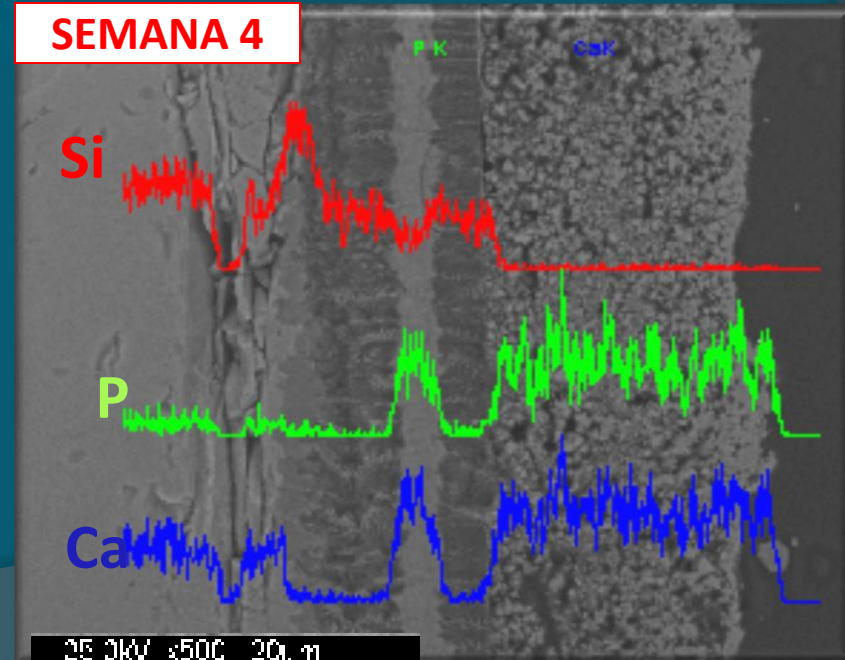
SEMANA 2



SEMANA 3



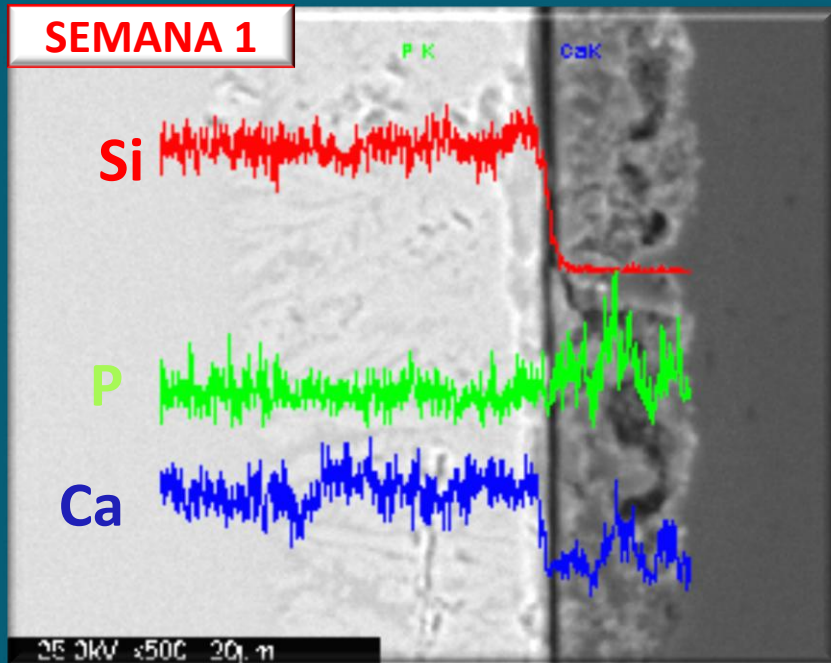
SEMANA 4



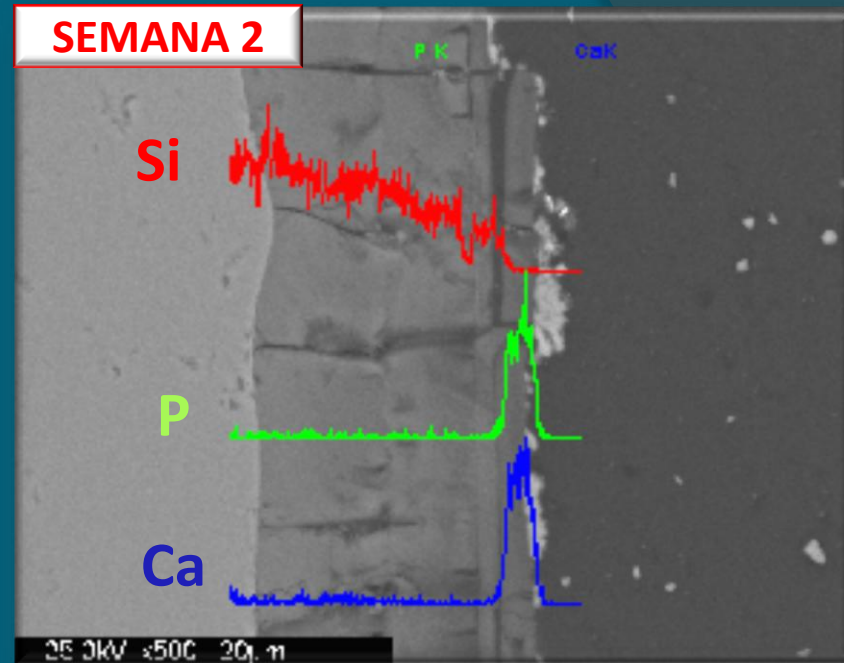
BIOACTIVIDAD

VITROCERÁMICA 3

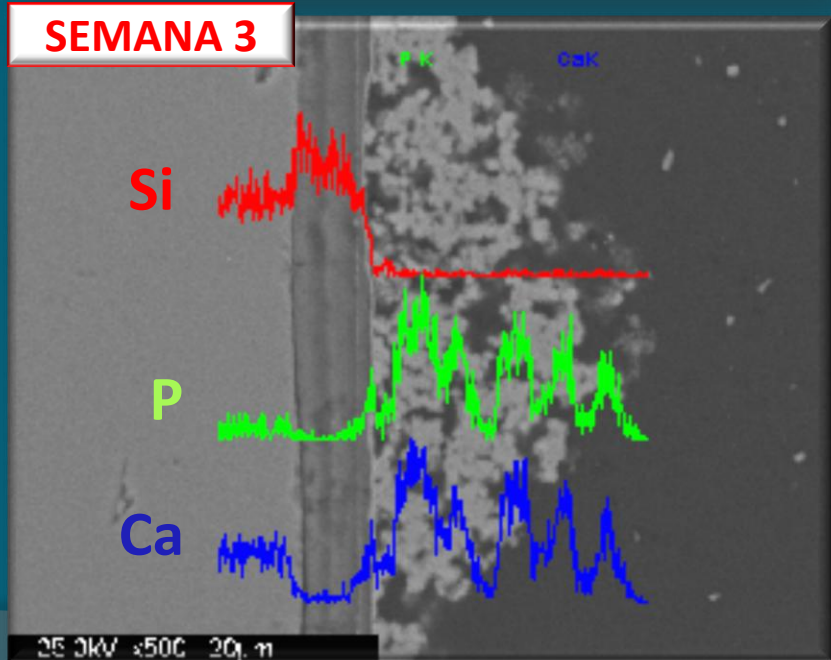
SEMANA 1



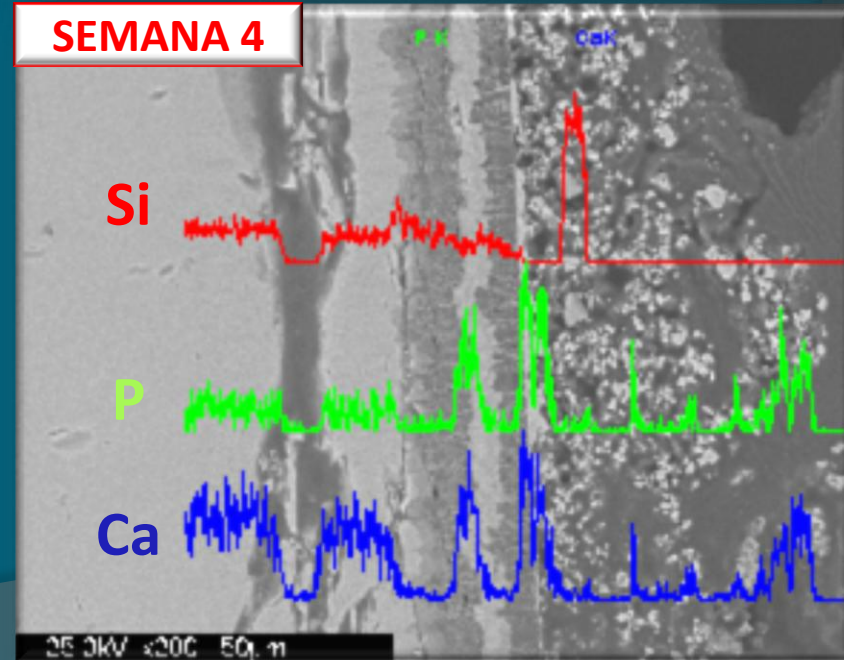
SEMANA 2



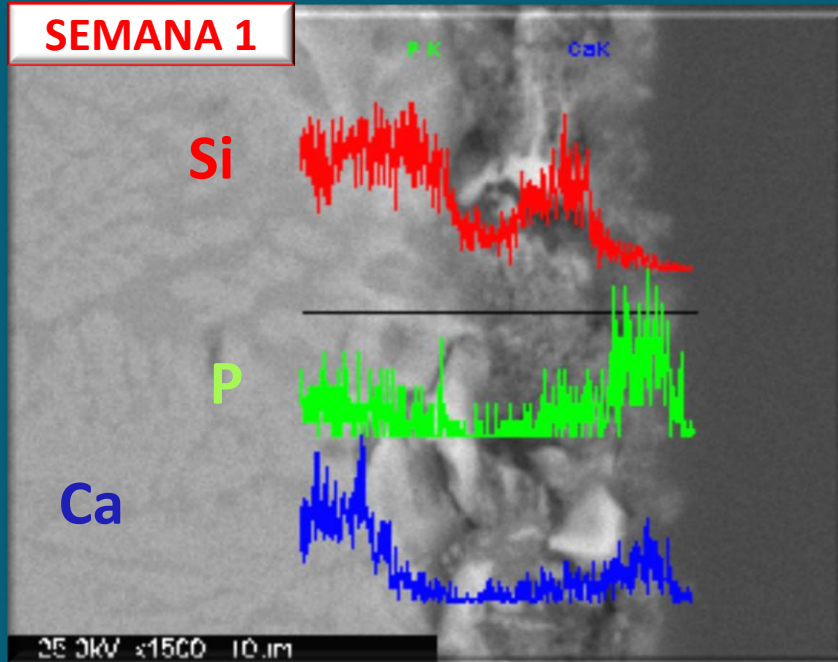
SEMANA 3



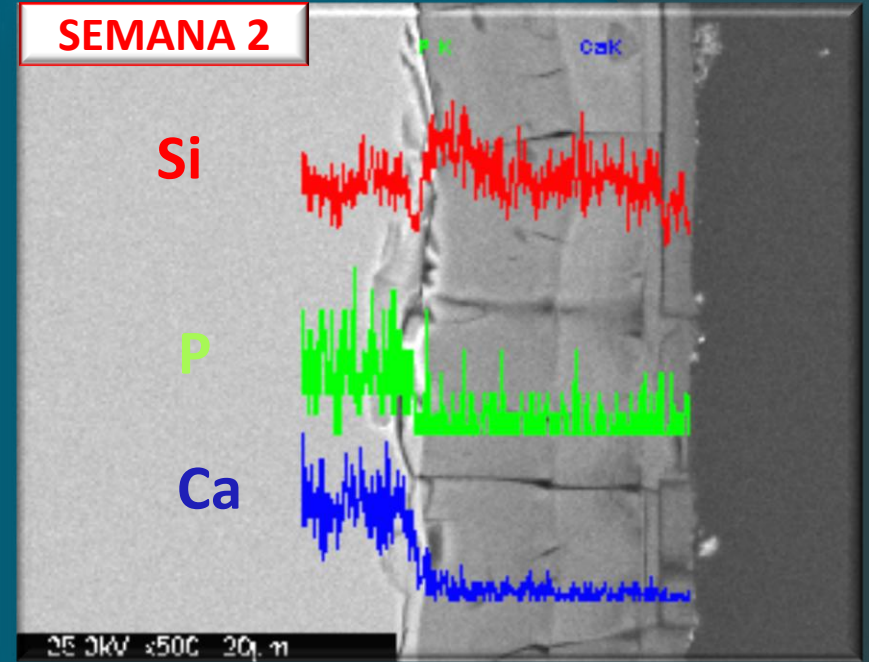
SEMANA 4



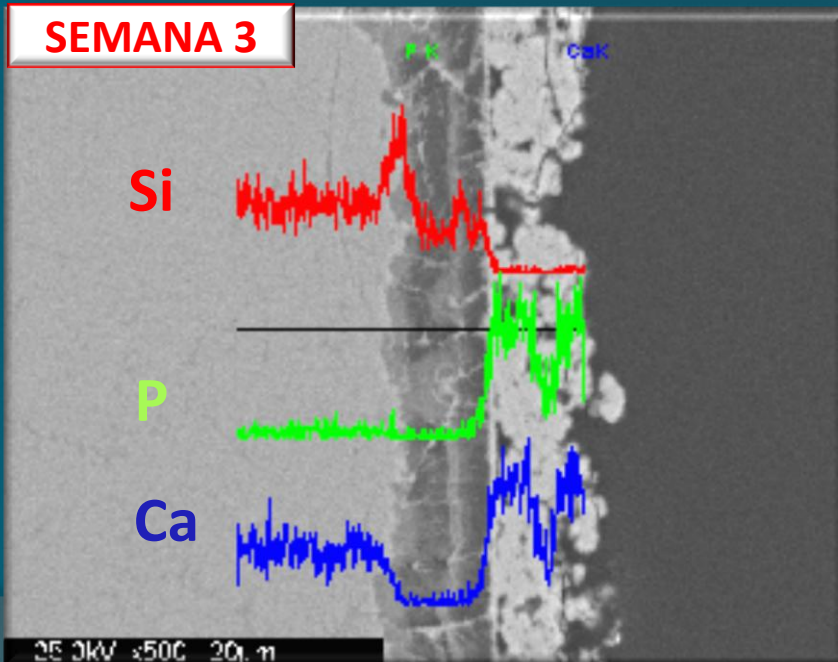
SEMANA 1



SEMANA 2



SEMANA 3



SEMANA 4

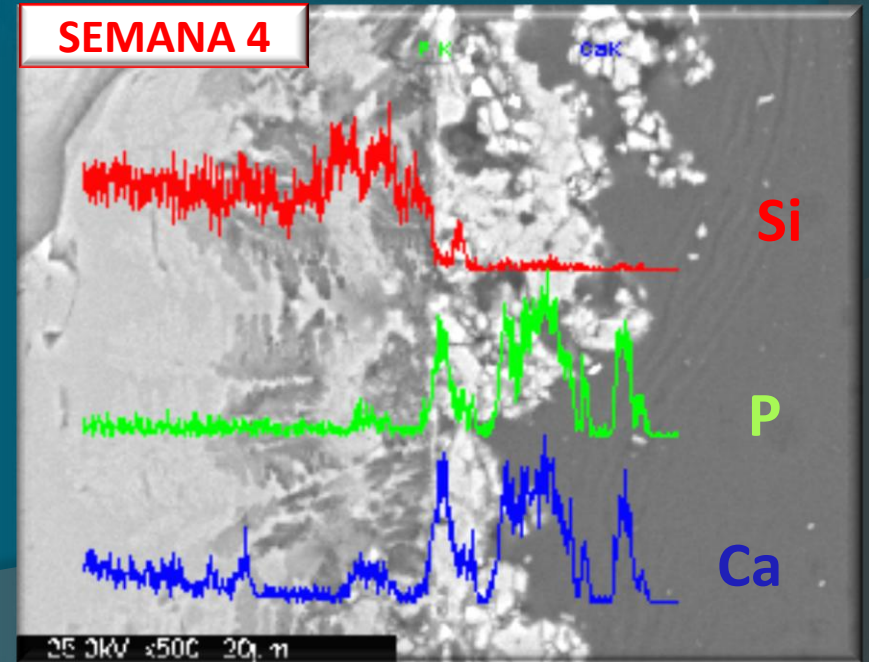
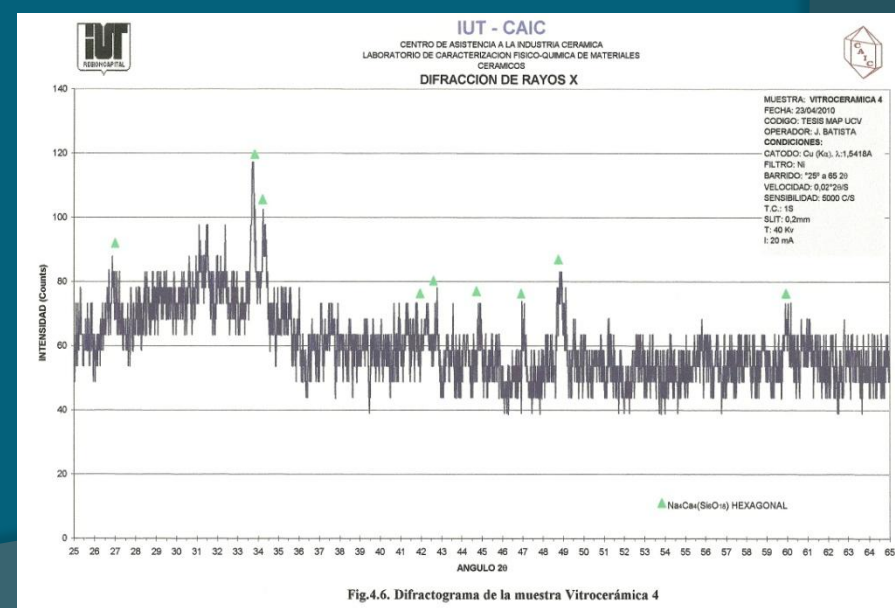
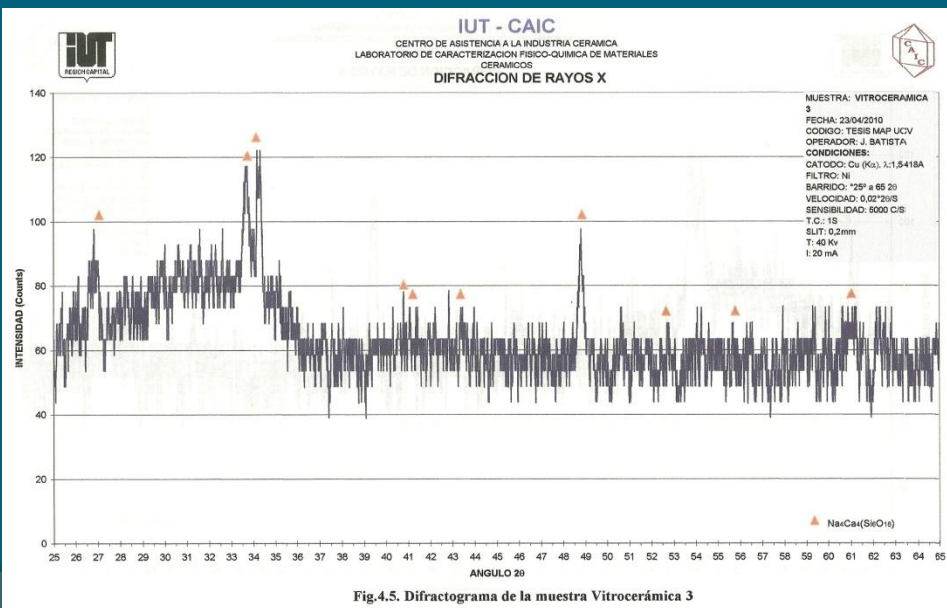
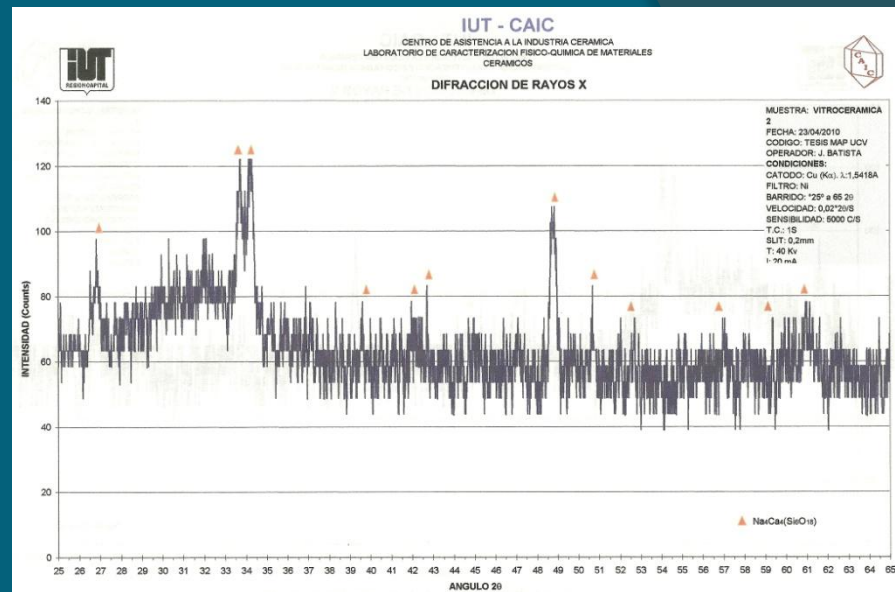
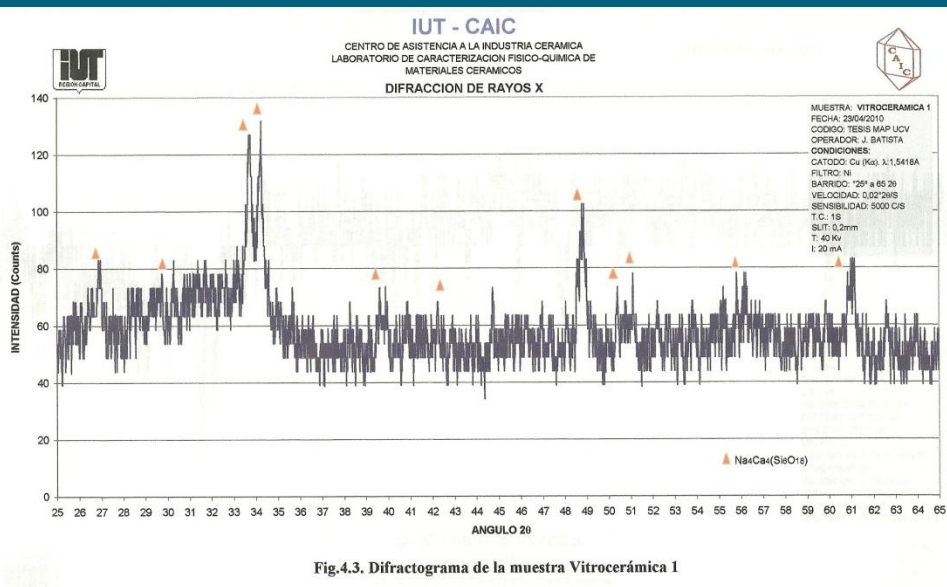


Tabla X. Espesores de las capas de reacción de las muestras vitrocerámicas, después del ensayo de bioactividad

	Semanas		1		2		3		4	
	Capa (μm)		Si	Ca P	Si	Ca P	Si	Ca P	Si	Ca P
Vitrocera mica	RN	ISA								
1	5,65	4,63	5,31	21,83	10,91	16,52	26,11	21,83	8,26	29,20
2	5,46	4,84	8,7	17,4	6,97	8,14	32,45	16,08	7,67	35,55
3	5,3	5,18	8,7	17,11	38,35	-	10,47	38,35	10,34	100
4	5,4	4,8	5,4	3,44	35,69	-	12,24	16,22	7,08	28,17

VI.2.2. Ensayo de Difracción de Rayos X (DRX)



ENSAYOS MECÁNICOS

✓ Ensayo de Flexión de tres puntos en una Prensa Hidráulica

Tabla XII. Resultados del Ensayo de Flexión de tres puntos (S)

Vitrocerámicas	Módulo de rotura (MPa) Prom \pm desviación estándar
1	204,545 \pm 41,455
2	257,634 \pm 30, 090
3	174,080 \pm 26,559
4	110,816 \pm 16,916

Tabla XIII. Valores del esfuerzo de Flexión obtenidos por diversos autores

Muestra	Esfuerzo de Flexión (MPa)	Autor
Vitroceraámicas del sistema MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅	178-213	Tadashi Kokubo y colaboradores [34]
Vitroceraámicas con 3%MgO	116	P Alizadeh [35]
Vitroceraámicas del sistema Na₂O/K₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-P₂O₅-F	140 - 220	W. Vogel y colaboradores [36]
Vitroceraámica A-W	220	Tadashi Kokubo y colaboradores [37]

✓ Ensayo de Compresión

Tabla XIV. Valores Promedios de Resistencia a la Compresión (RC)

Vitrocerámicas	Resistencia a la compresión Prom. (MPa) ± Desviación S.
1	9,820 ± 2,587
2	11,030 ± 1,524
3	23,782 ± 3,606
4	33,243 ± 4,126

✓ Ensayo de Microdureza Vickers

Tabla XV. Valores de Microdureza Vickers, de las diferentes muestras Vitrocerámica

Vitrocerámica	Fase Vítreo	Fase Cristalina
1	396 ± 31,4	482 ± 87,9
2	342 ± 29,54	513 ± 54,09
3	141 ± 5,77	314 ± 88,9
4	224 ± 40,42	456 ± 108,66

Figura 4.10. Diferentes doble, (IV) capa tipos de superficies de vidrio. (I) vidrio inerte, (II) formación de capa protectora, (III) capa protectora no protectora y (V) vidrio soluble.

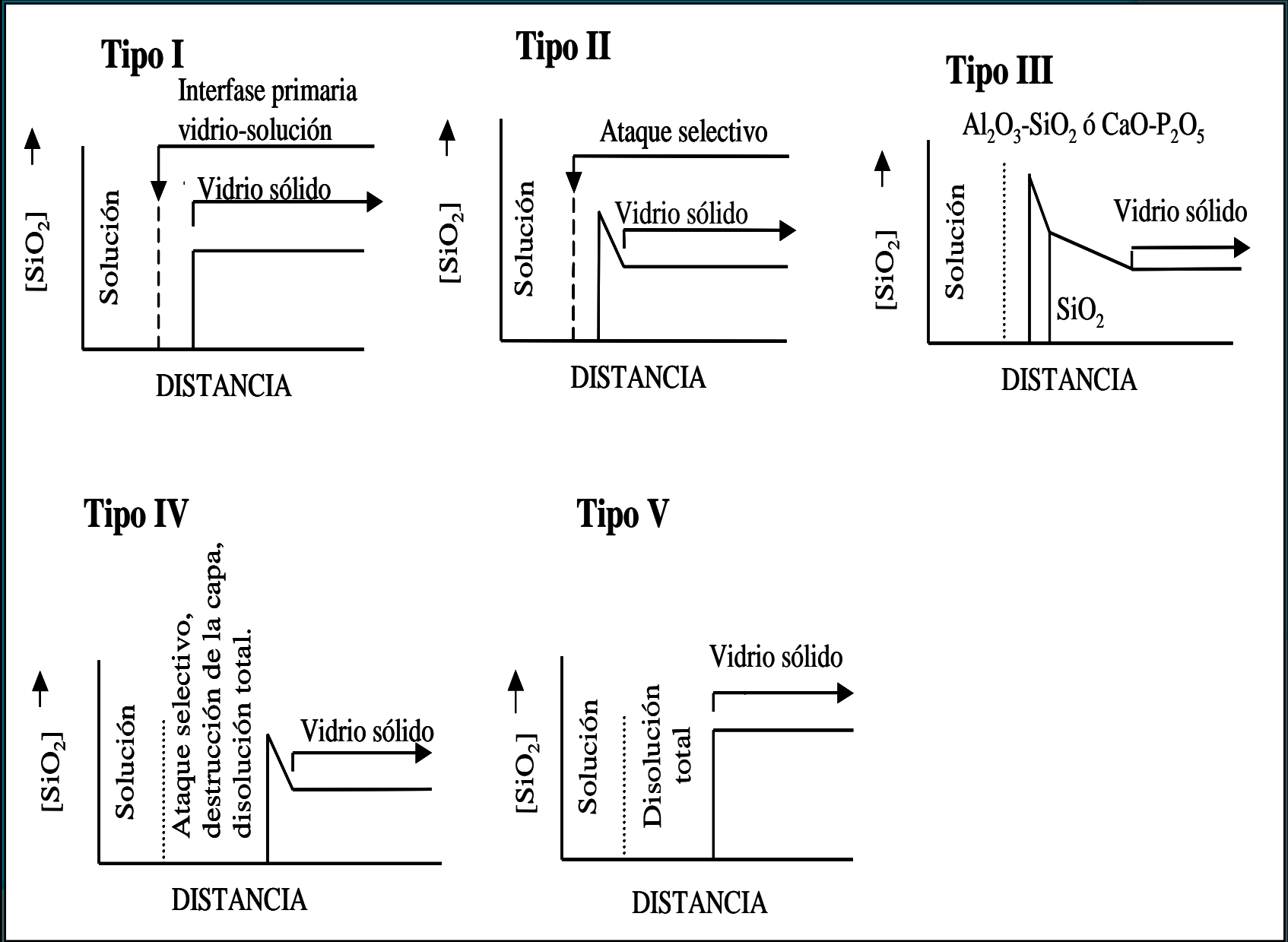
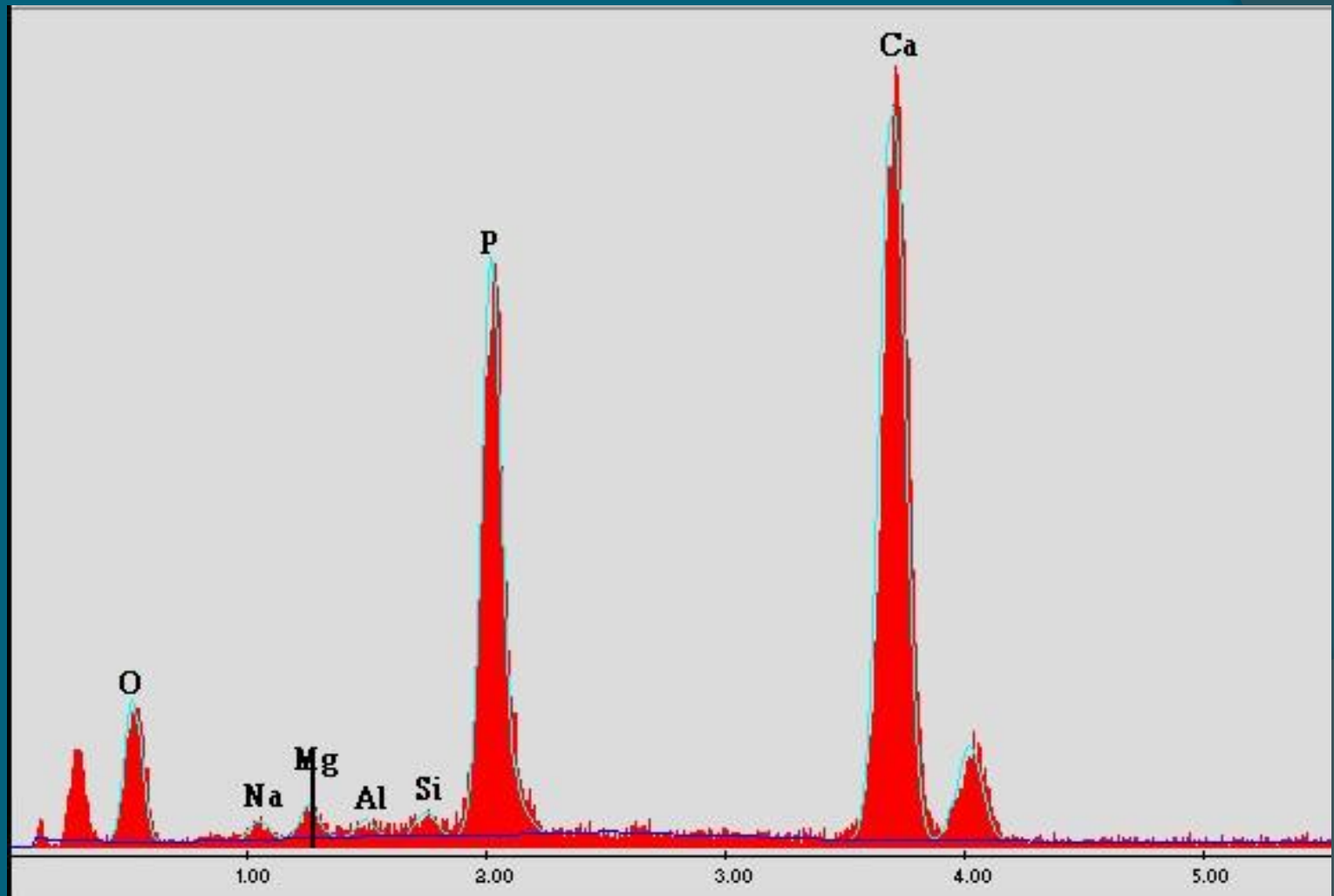


Tabla XI. Microanálisis químico puntual por EDS de la vitrocerámica 4, inmersa por 2 semanas en el FSC.



Mecanismo de reacción de un vidrio reactivo en contacto con un fluido.

Proceso

- ✓ Intercambio de iones alcalinos del vidrio (Na^{2+}) con H^+ de la solución fisiológica.
- ✓ Formación de una segunda fase de disolución interfacial de la red vítrea, la cual provoca la ruptura de los enlaces Si-O-Si con la creación posterior de enlaces silanol (Si-OH) en la superficie del material.
- ✓ proceso de condensación y repolimerización del silicio, con formación de una capa rica en sílice,
- ✓ Migración de iones Ca^{2+} y PO_4^{2-}
- ✓ Deposición de una capa de fosfato de calcio,

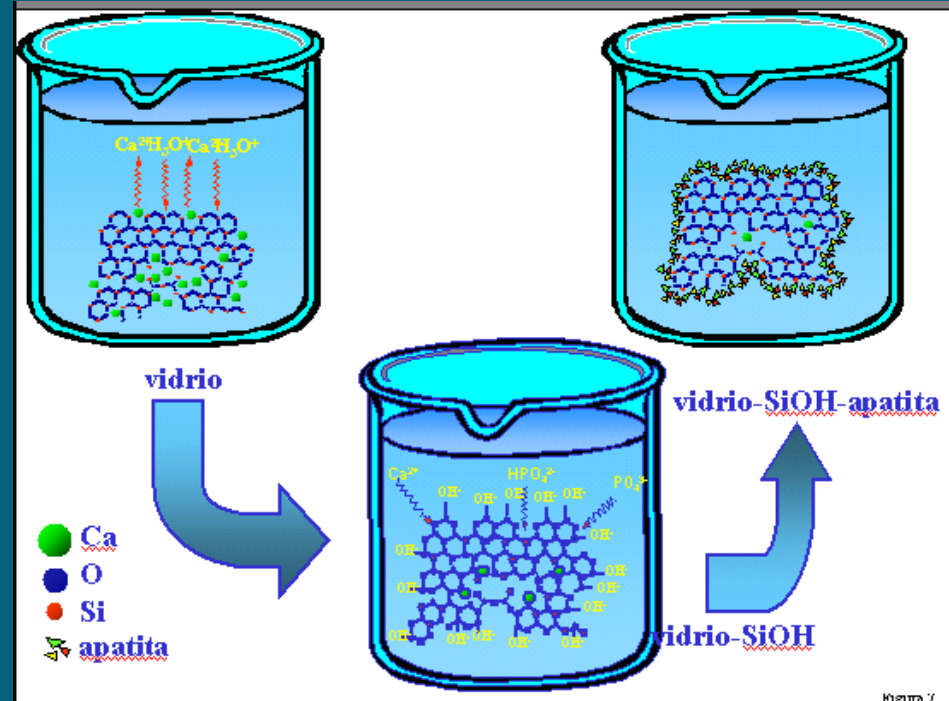
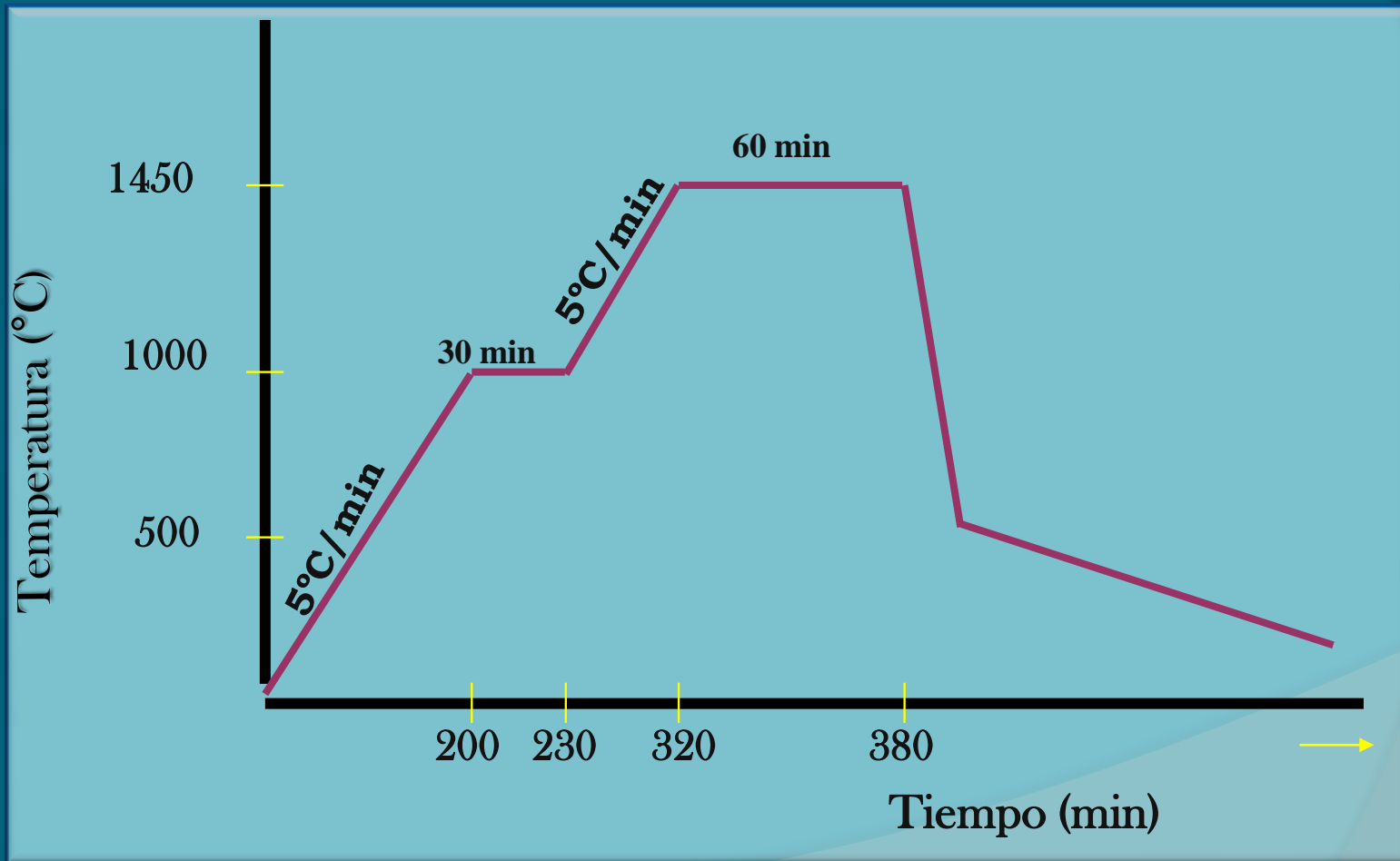
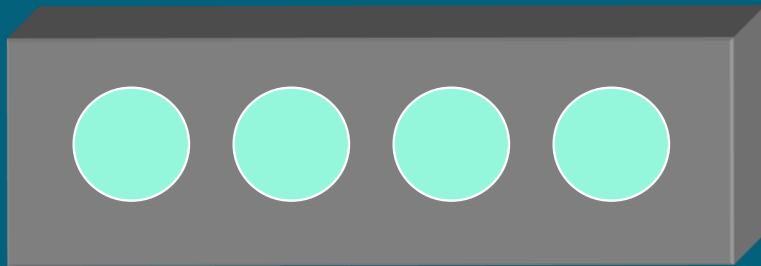


Fig. 7: Posible mecanismo de reacción de un vidrio reactivo en contacto con un fluido.

COMPOSICIONES DE LAS MEZCLAS SELECCIONADAS

	1	2	3	4
SiO₂	49,00	49,00	48,00	48,00
Na₂O	23,60	23,80	24,90	20,00
CaO	22,00	21,60	20,80	20,00
P₂O₅	4,00	3,80	3,50	2,00
B₂O₃	0,50	0,60	1,00	1,00
Al₂O₃	0,90	1,20	1,80	1,50
K₂O	-	-	-	4,00
MgO	-	-	-	3,50

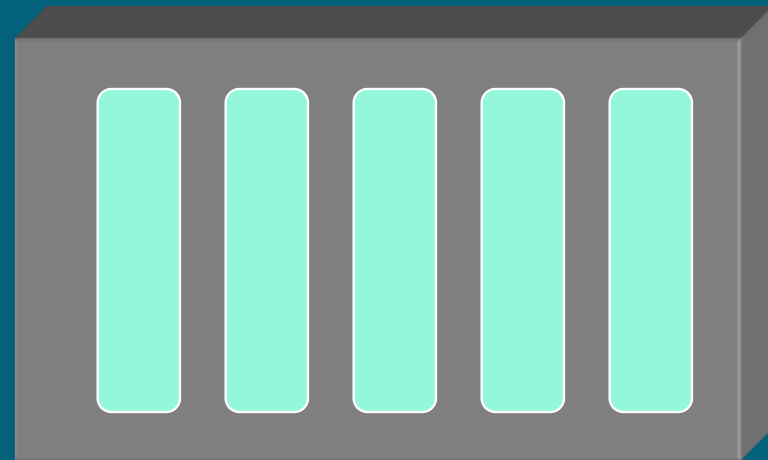




CILÍNDRICO

10 mm de Diámetro

12 probetas por composición



RECTANGULAR

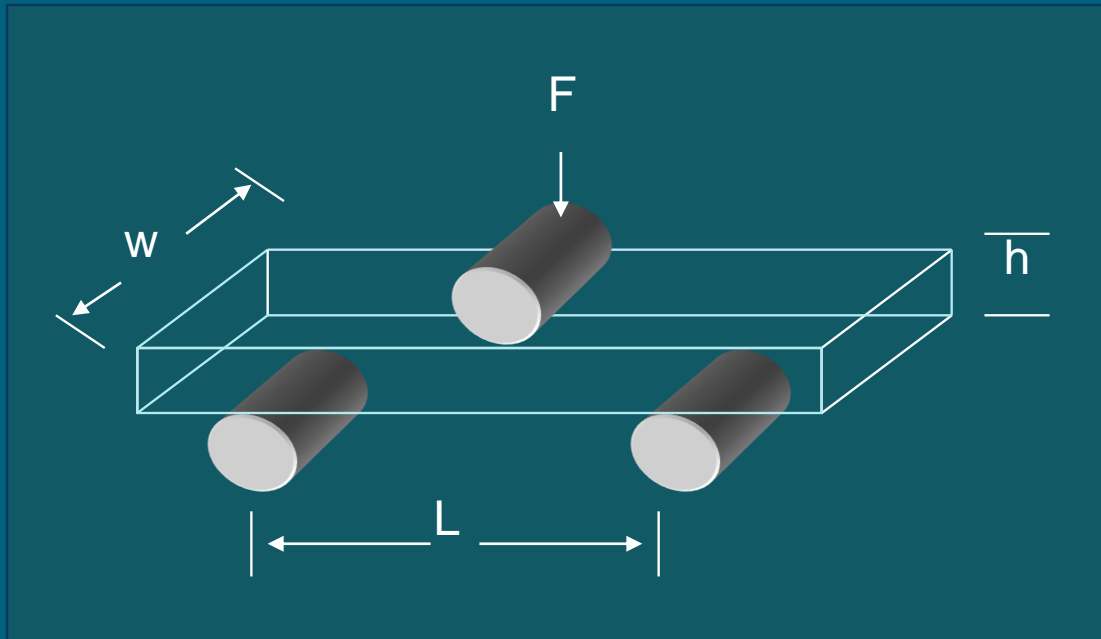
Dimensiones: 30 x 6 x 6 mm

10 probetas por composición

El fluido se va a preparar de acuerdo a las proporciones especificadas por Kokubo* en estudios previos, empleando reactivos de grado químico: NaCl, NaHCO₃, KCl, K₂HPO₄·3H₂O, MgCl₂·6H₂O, CaCl₂ y Na₂SO₄.

Se va a disolver en agua destilada ajustando el pH a 7,25 con la adición de 50 mM de un TRISMA (tris(hidroximetil)-aminometano (NH₂C(CH₂OH)₃) y 45 mM de ácido clorhídrico (HCl).

- ✓ Tiempo de duración del ensayo: 4 semanas
- ✓ Cantidad de probetas: 3 Muestras por composición



w= Ancho de la probeta

h= Altura de la probeta

L= Distancia entre 2
puntos de apoyo

Resistencia a la Flexión = $\frac{3FL}{2w(h)^2}$

Unidades=MPa

Según norma ASTM C1161-90

**Barrios de Arenas Irene, Vásquez Maritza, Spadavecchia Ursula,
Camero Sonia, González Gema**

Rev. LatinAm. Met. Mat. v.25 n.1-2. Caracas. Enero 2005

Estudio comparativo de la bioactividad de diferentes materiales cerámicos sumergidos en fluido simulado del cuerpo

- ✓ El propósito de esta investigación fue comparación entre la bioactividad de tres materiales diferentes: vidrios, vitrocerámicas e hidroxiapatita porosa.
- ✓ La investigación se llevó a cabo sumergiendo muestras de materiales estudiados en Fluido Simulado del Cuerpo (FSC)
- ✓ Para las vitrocerámicas se observó una capa rica en Si y en CaP
- ✓ La hidroxiapatita muestra presencia de Ca y P en toda la muestra.