



**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 <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	178-213	-
Vitrocerámicas del sistema Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O-MgO-CaO-SiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -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<sup>[23]</sup> 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)

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

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**

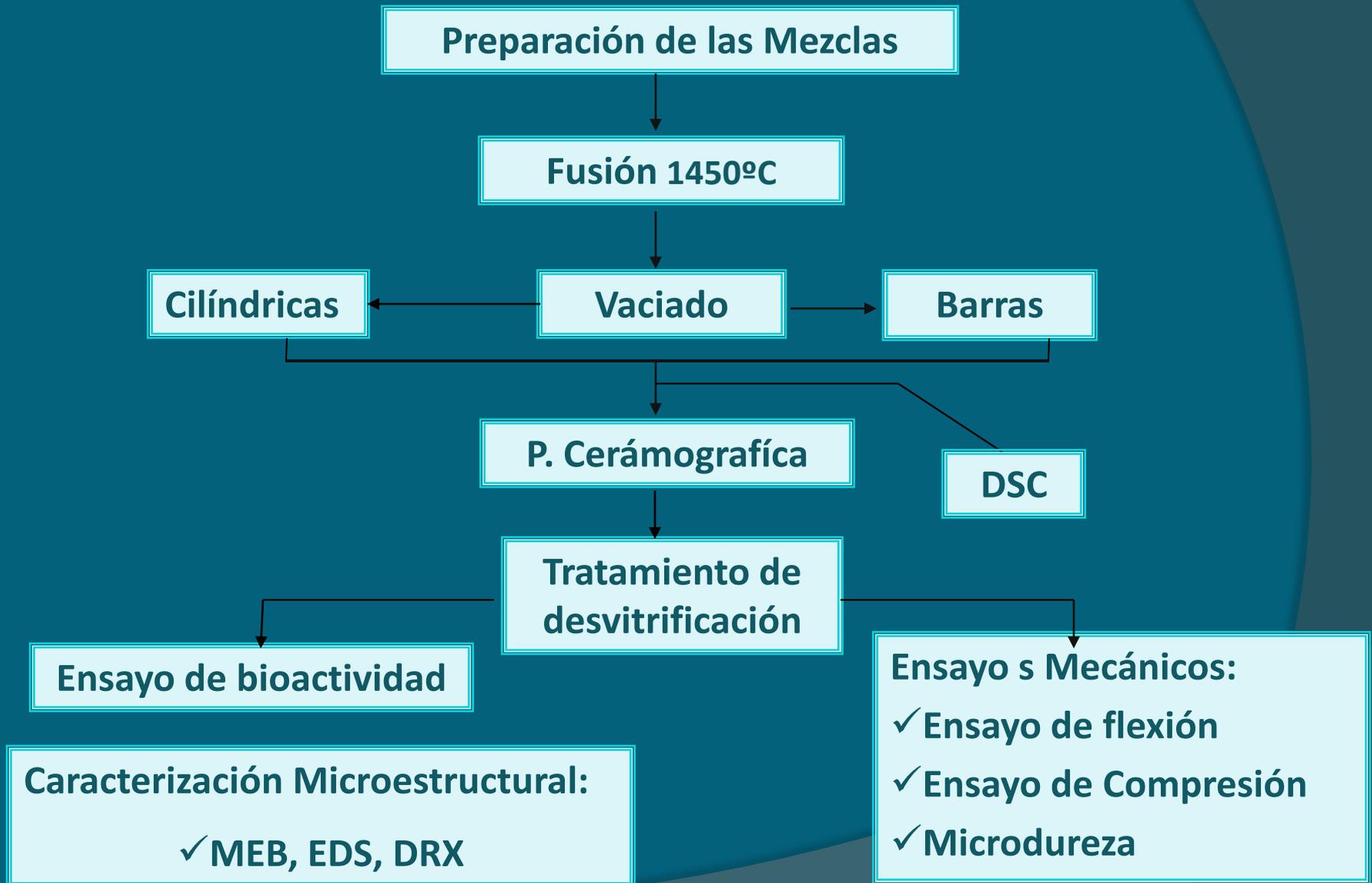
## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ❑ 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)

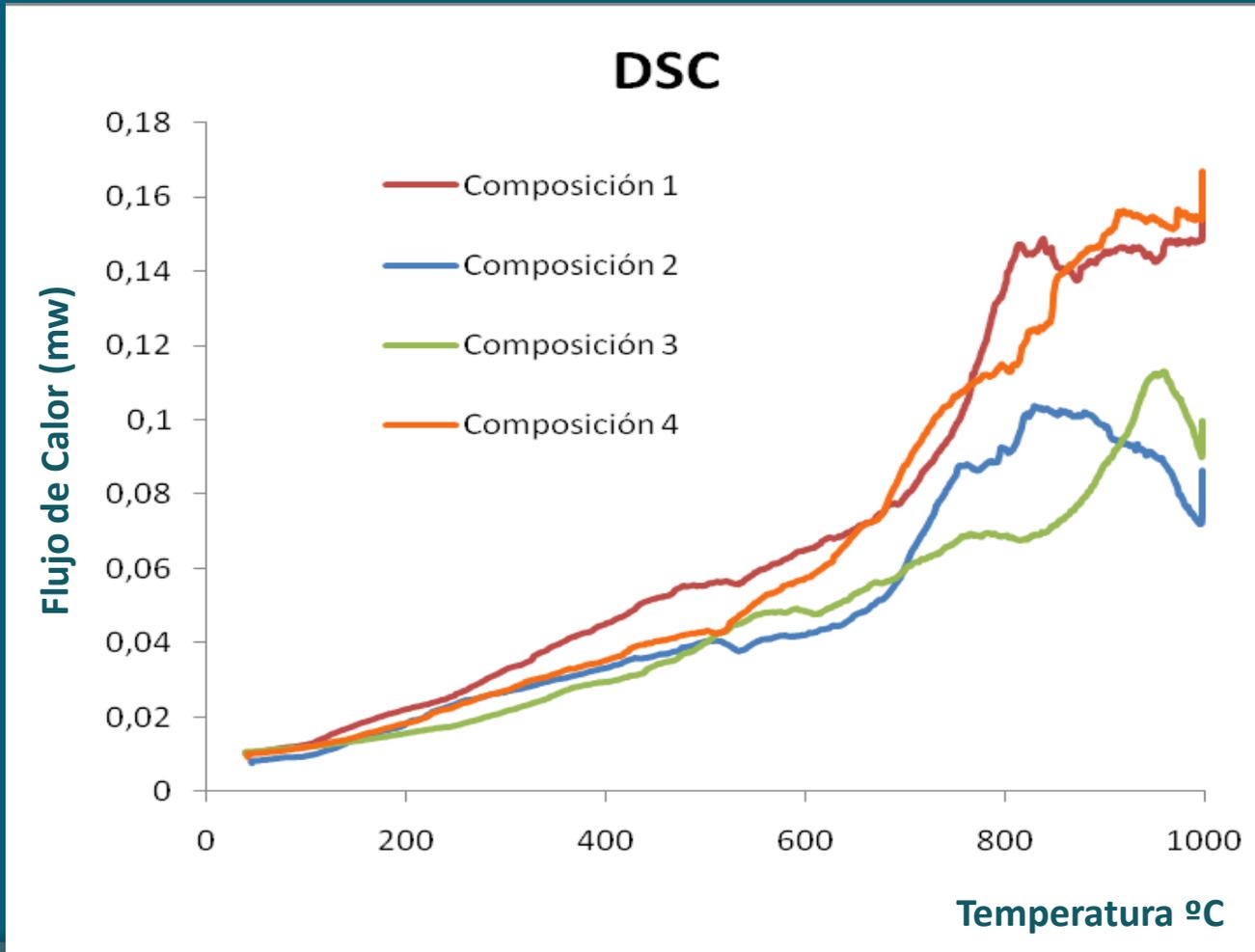


Fig. 1 Curvas obtenidas del ensayo de DSC para las diferentes muestras de vidrios estudiadas.

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

<b>Vidrios</b>	<b>Temperatura de Transición Vítreas (T<sub>g</sub> °C)</b>	<b>Flujo de Calor (mw)</b>	<b>Temperatura de Cristalización (T<sub>c</sub> °C)</b>	<b>Flujo de Calor (mw)</b>
<b>Vidrio 1</b>	<b>512</b>	<b>0,056</b>	<b>684</b>	<b>0,077</b>
<b>Vidrio 2</b>	<b>518</b>	<b>0,040</b>	<b>758</b>	<b>0,087</b>
<b>Vidrio 3</b>	<b>572</b>	<b>0,048</b>	<b>782</b>	<b>0,069</b>
<b>Vidrio 4</b>	<b>510</b>	<b>0,042</b>	<b>674</b>	<b>0,074</b>

# Desvitrificación de los vidrios

**Tabla VIII. Temperaturas del Tratamiento de Desvitrificación**

<b>Tratamiento</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (min)</b>
<b>Nucleación</b>	<b>550</b>	<b>30</b>
<b>Crecimiento</b>	<b>760</b>	<b>60</b>

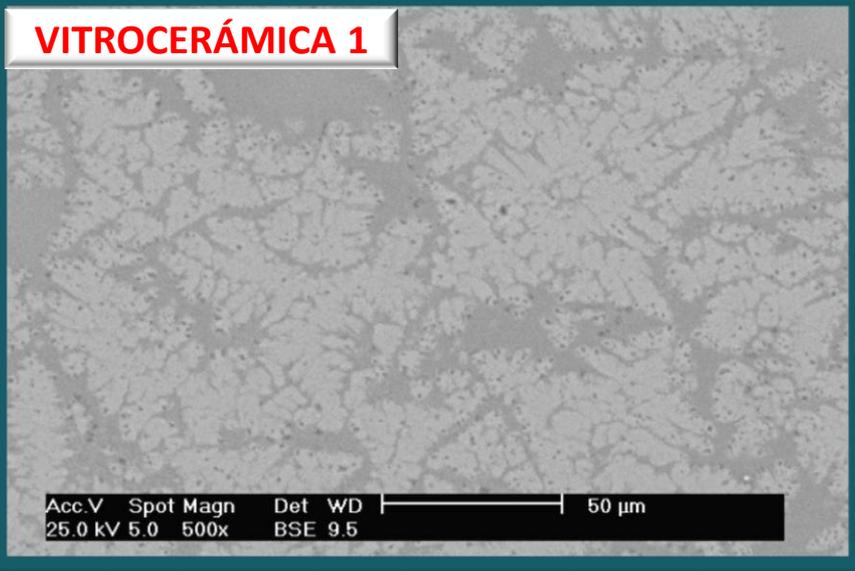
# CARACTERIZACIÓN MICROESTRUTURAL

Microscopia Electrónica de Barrido (M.E.B)

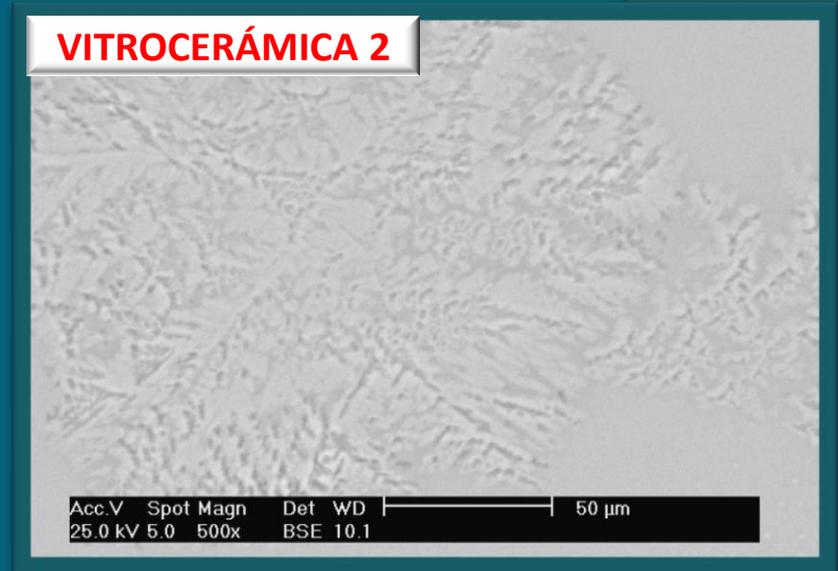
Caracterización Microestructural de las  
Vitrocerámicas

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

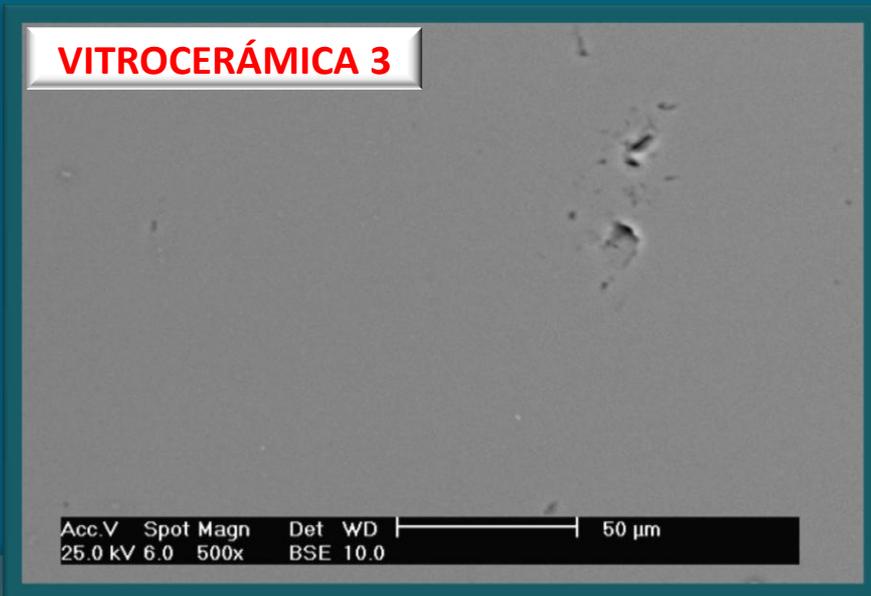
### VITROCERÁMICA 1



### VITROCERÁMICA 2



### VITROCERÁMICA 3



### VITROCERÁMICA 4

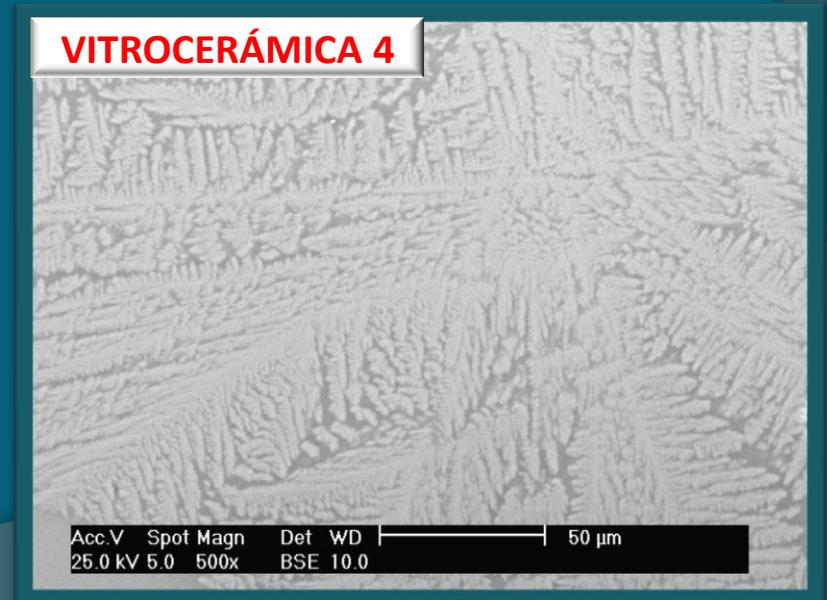
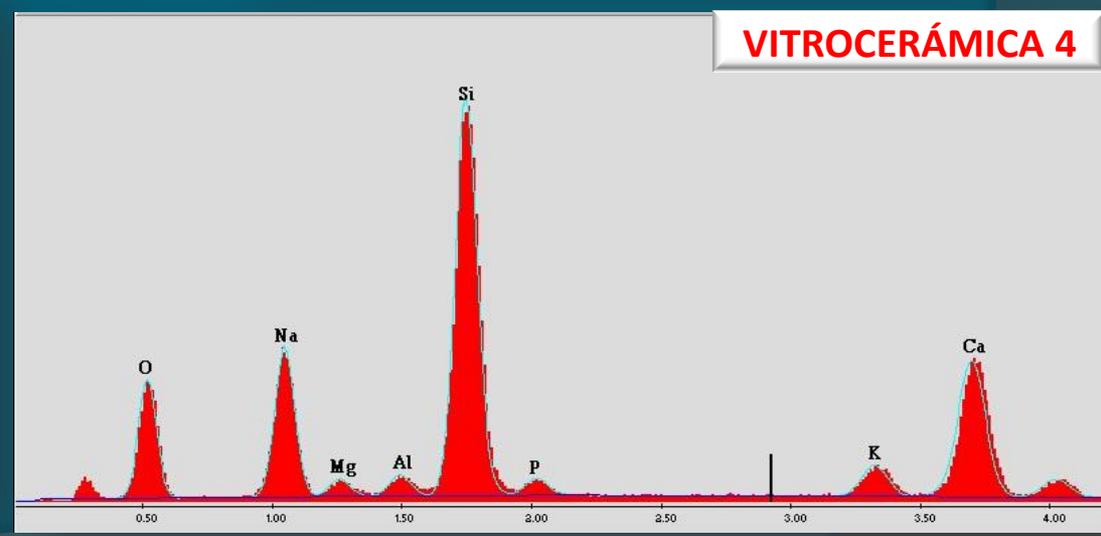
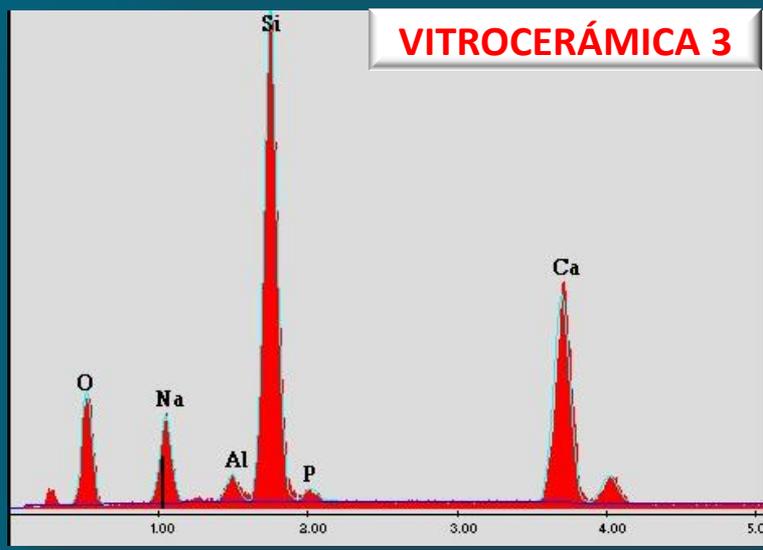
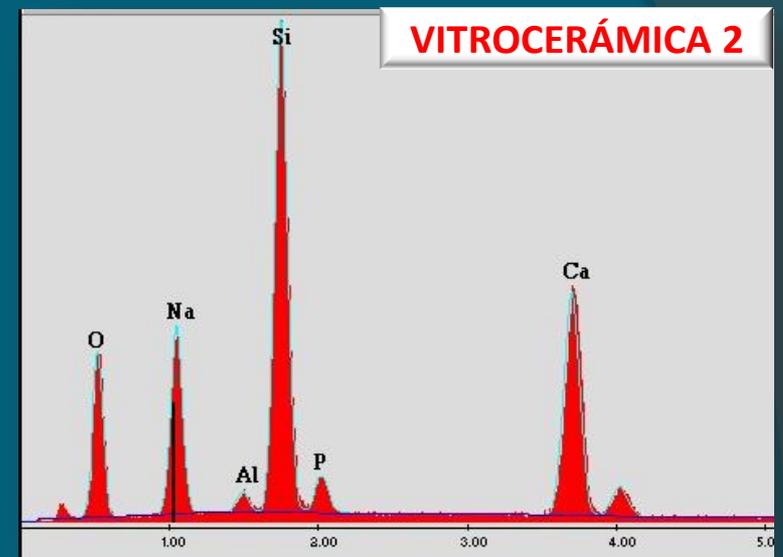
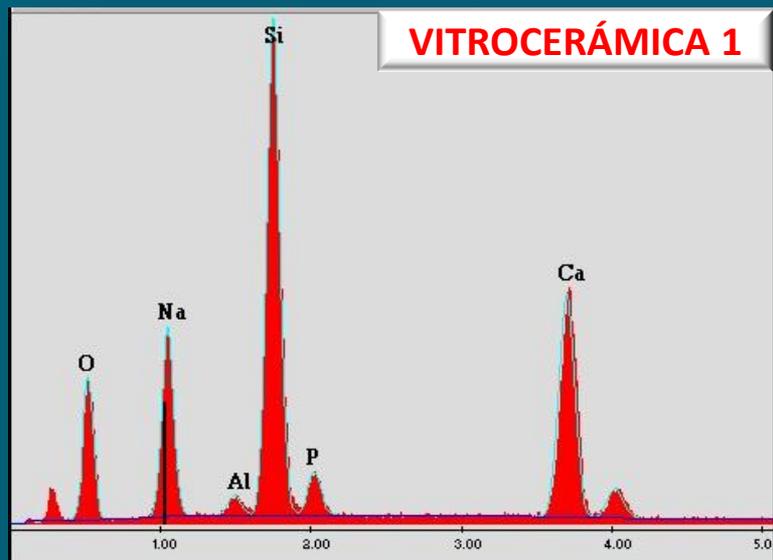


Fig. Microanálisis químicos de las distintas muestras Vitrocerámicas

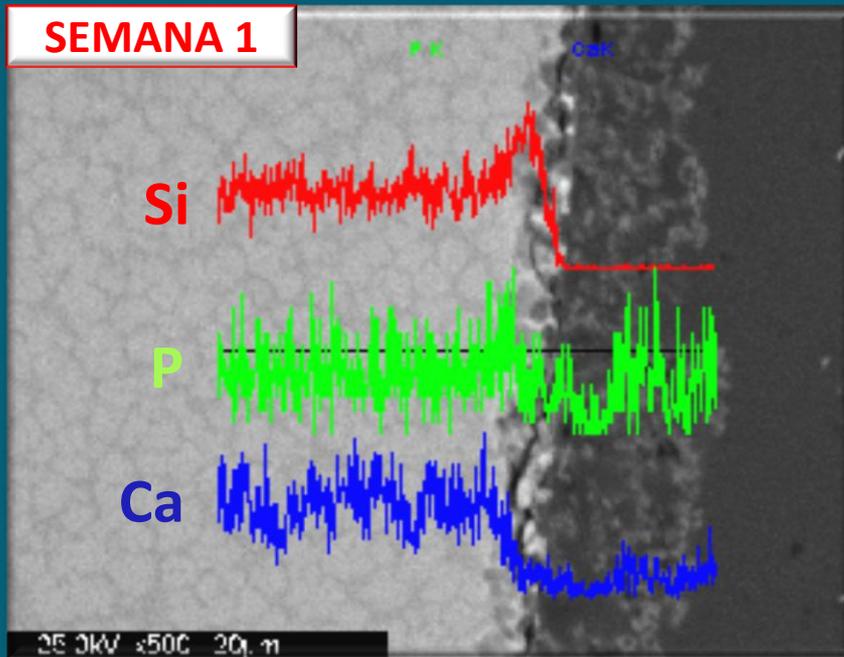


# Caracterización Microestructural de las Vitrocerámicas sumergidas en el Fluido Simulado del Cuerpo (FSC)

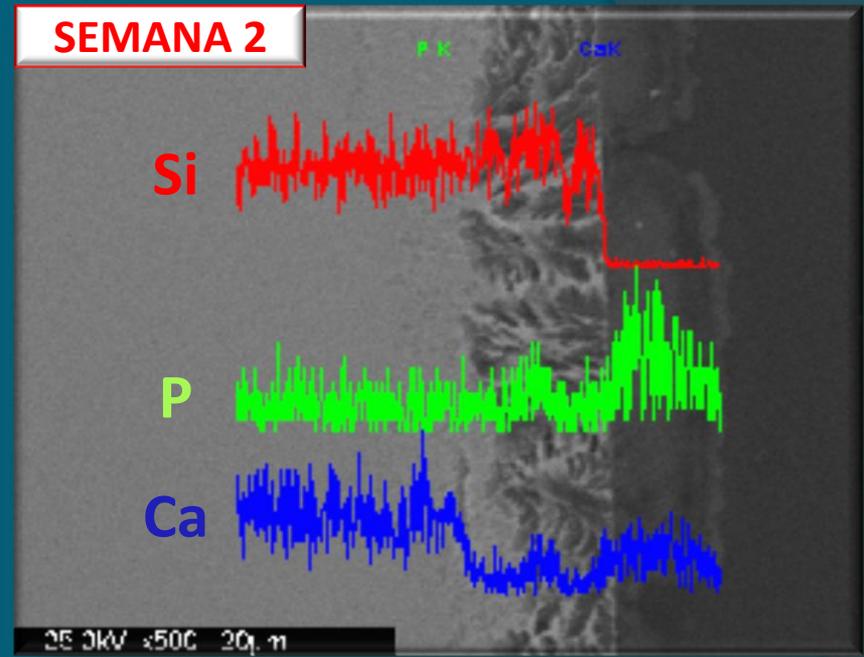
# BIOACTIVIDAD

# VITROCERÁMICA 1

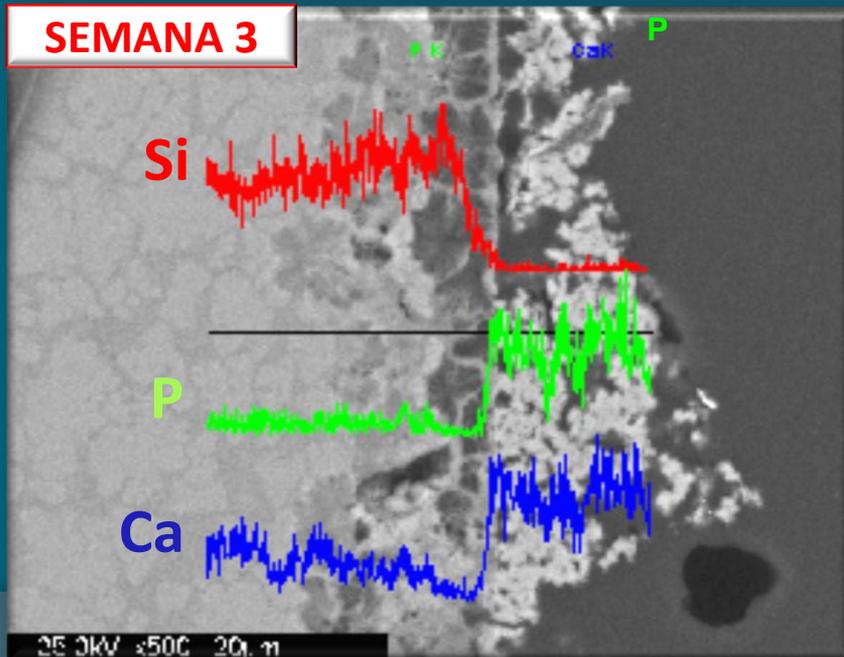
**SEMANA 1**



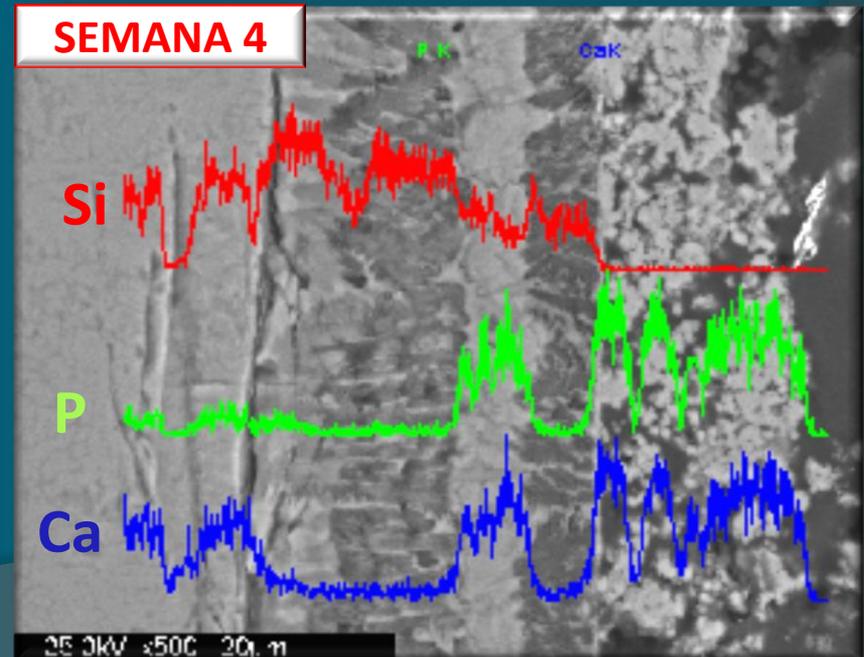
**SEMANA 2**



**SEMANA 3**



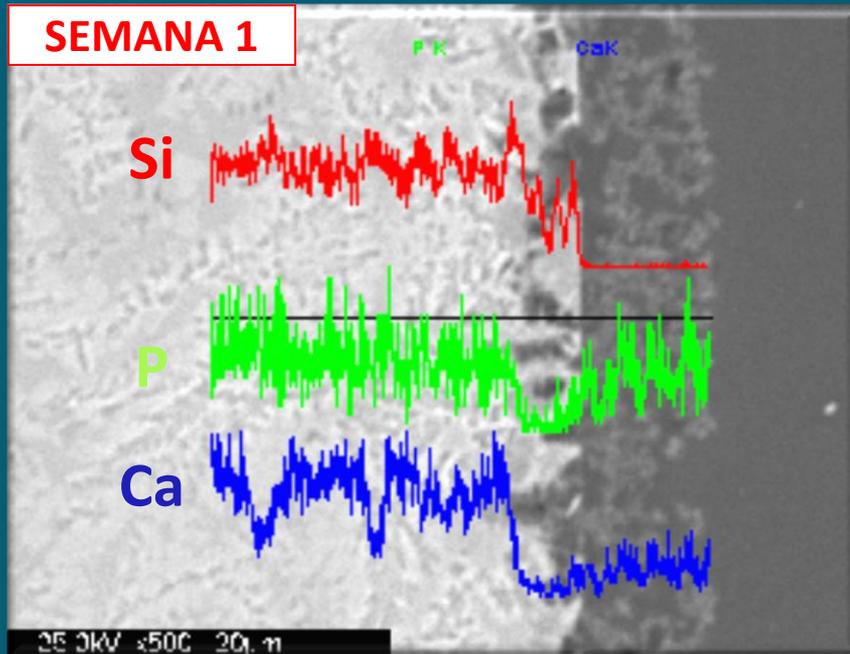
**SEMANA 4**



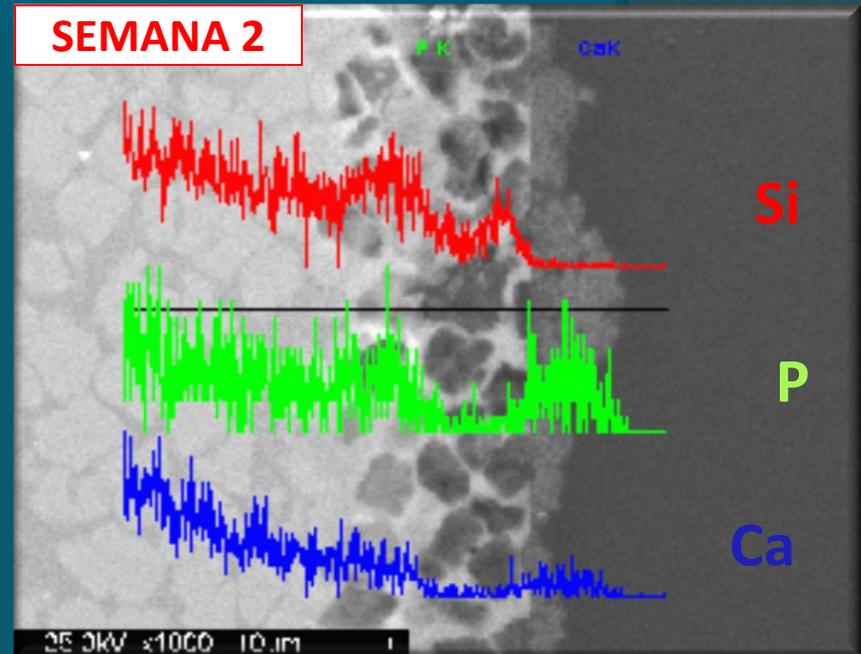
# BIOACTIVIDAD

# VITROCERÁMICA 2

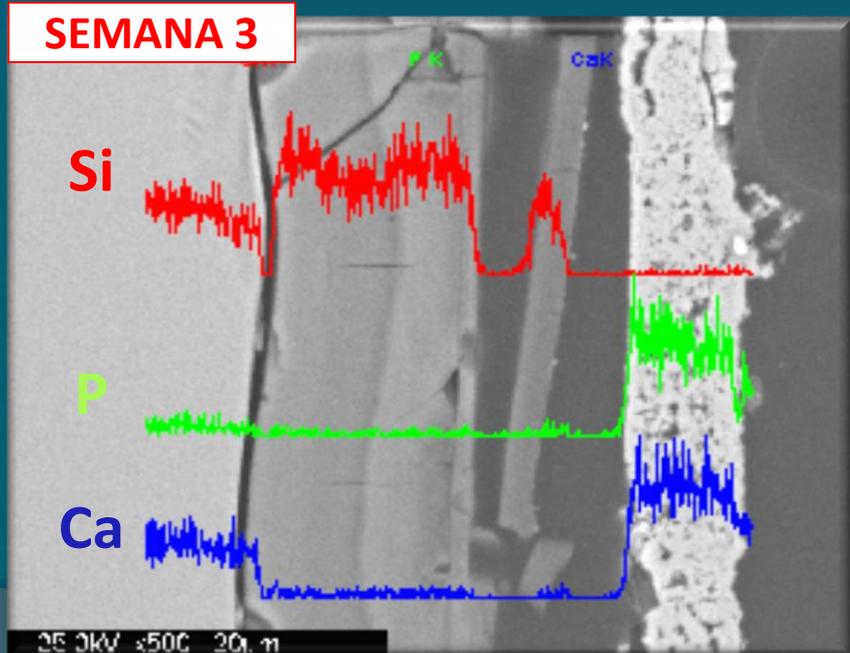
**SEMANA 1**



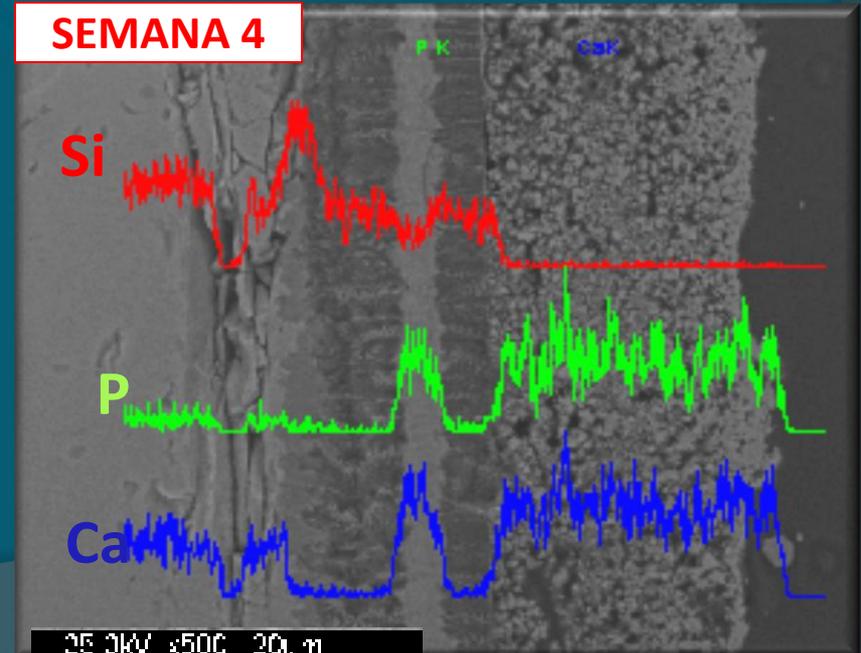
**SEMANA 2**



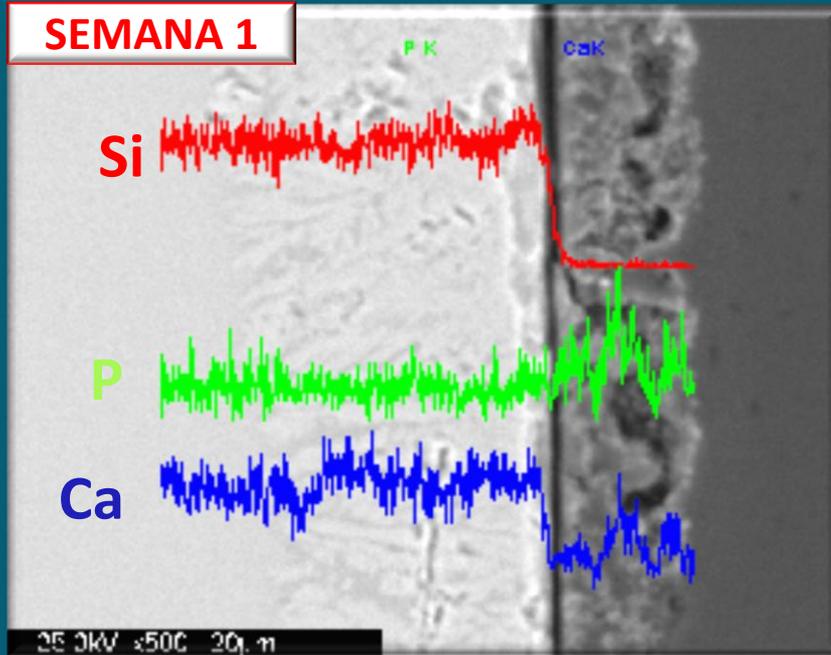
**SEMANA 3**



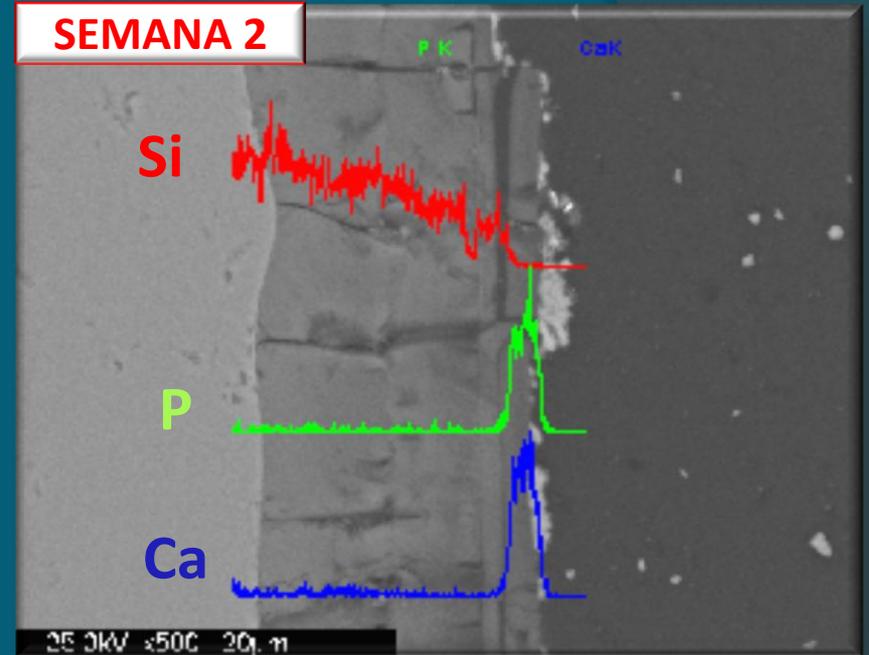
**SEMANA 4**



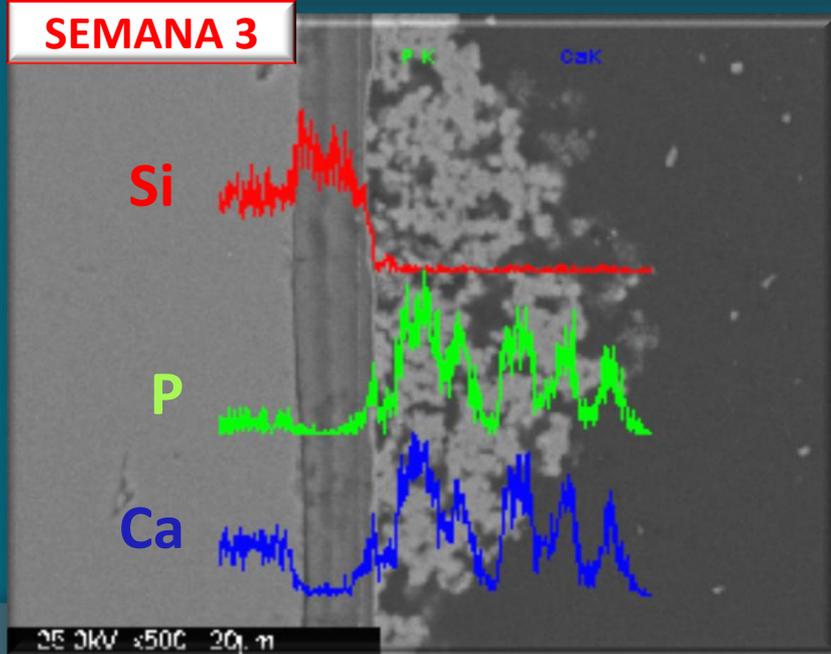
**SEMANA 1**



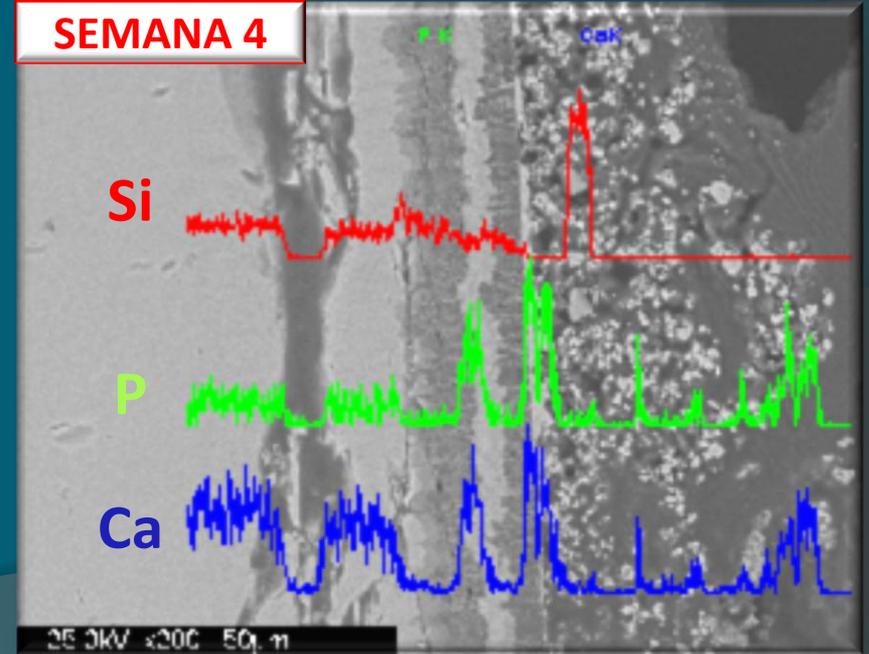
**SEMANA 2**



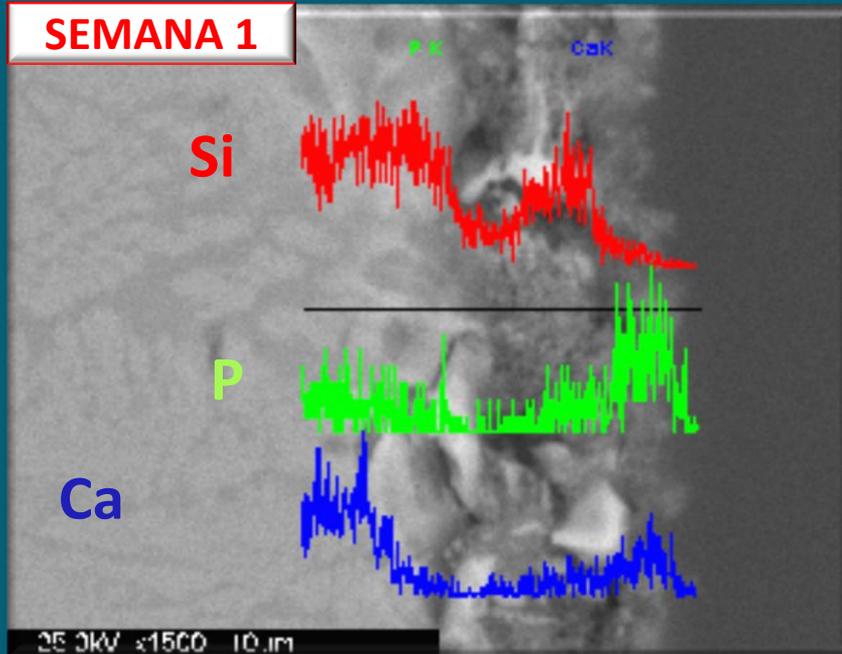
**SEMANA 3**



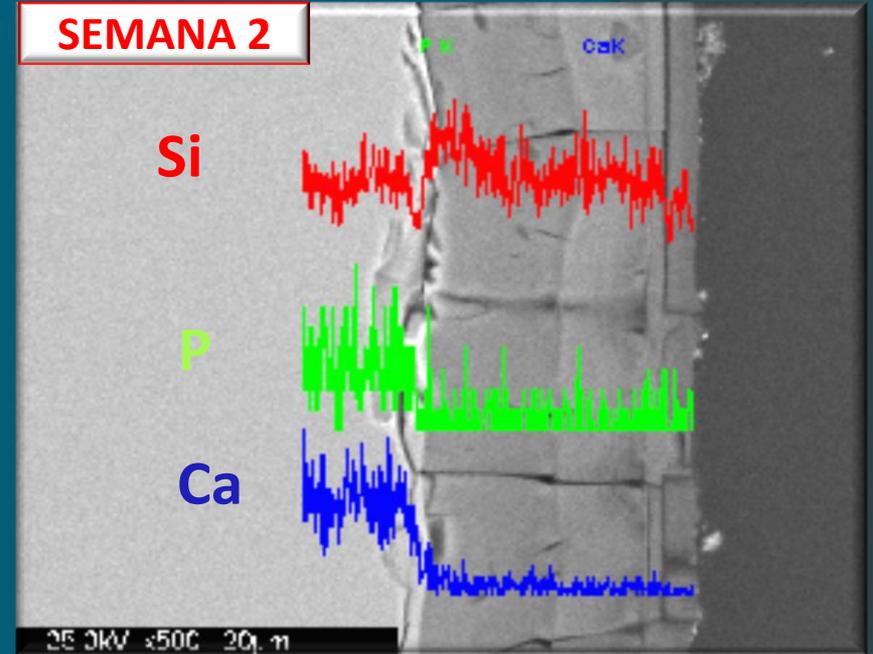
**SEMANA 4**



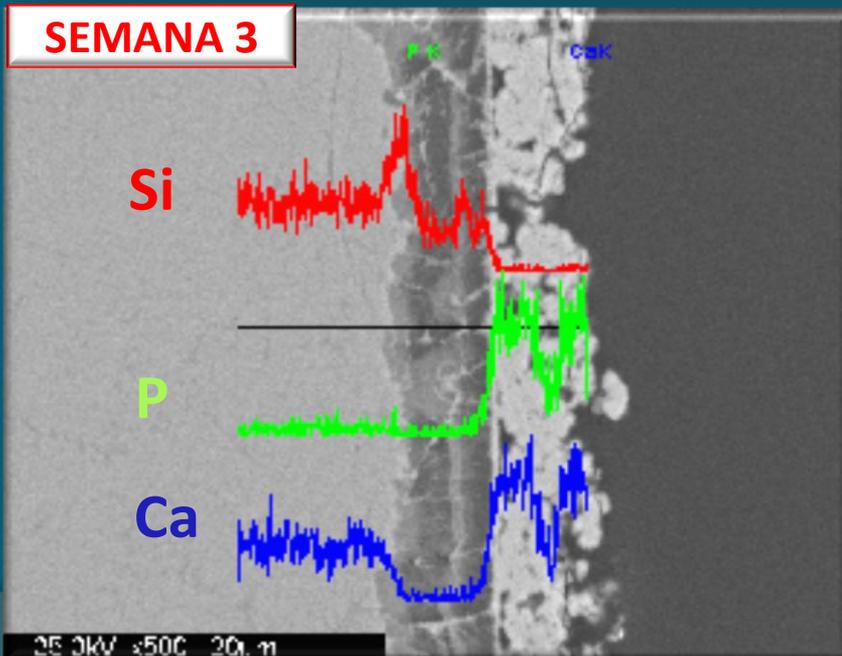
**SEMANA 1**



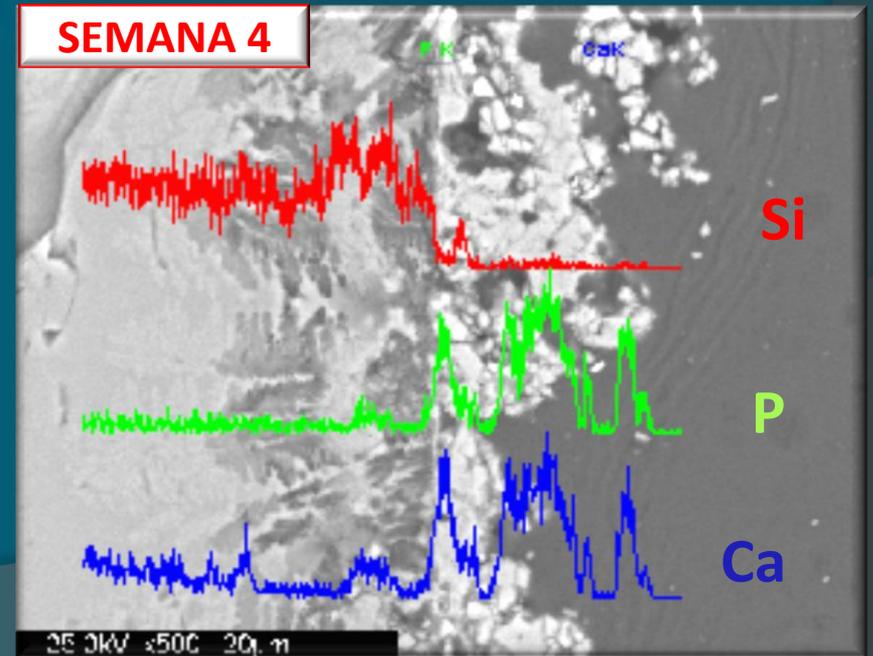
**SEMANA 2**



**SEMANA 3**



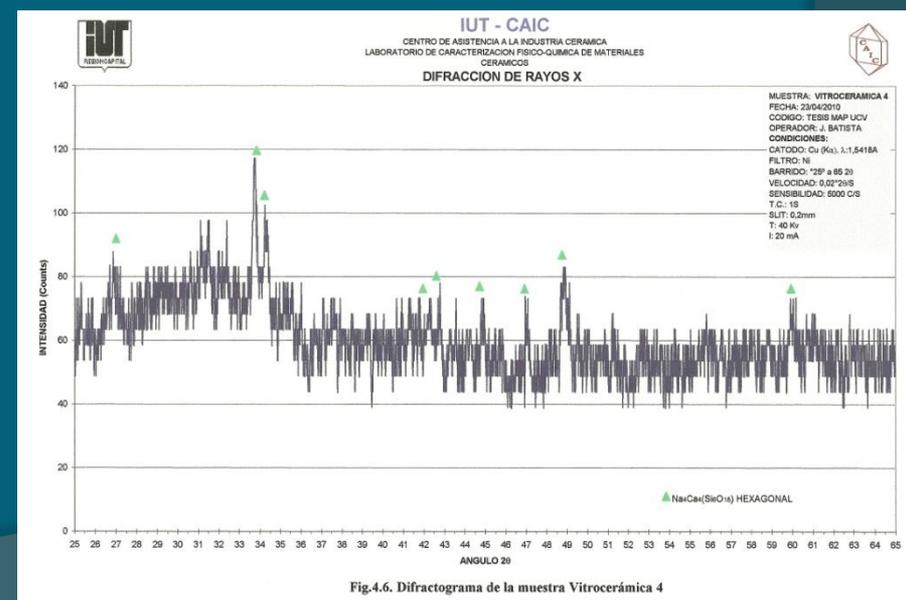
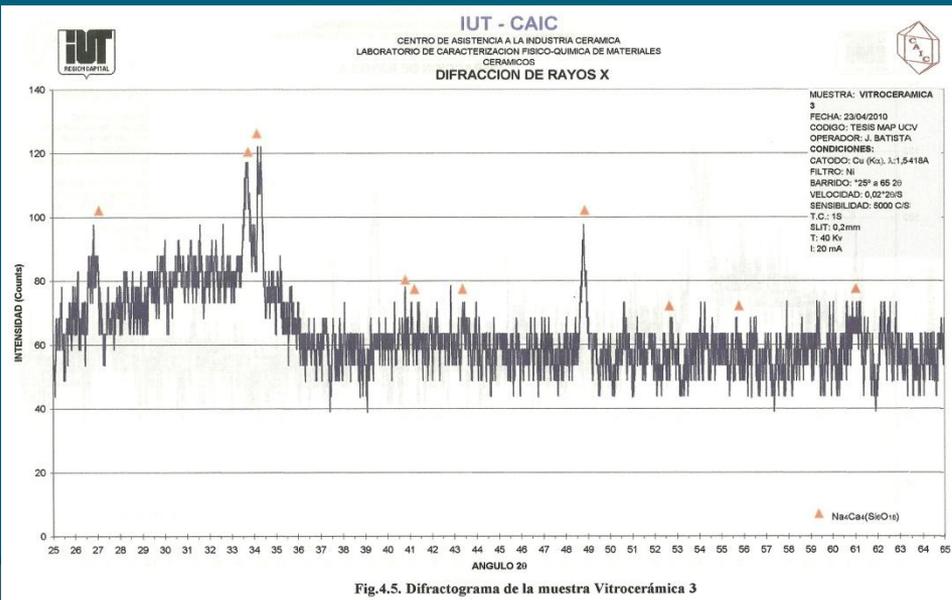
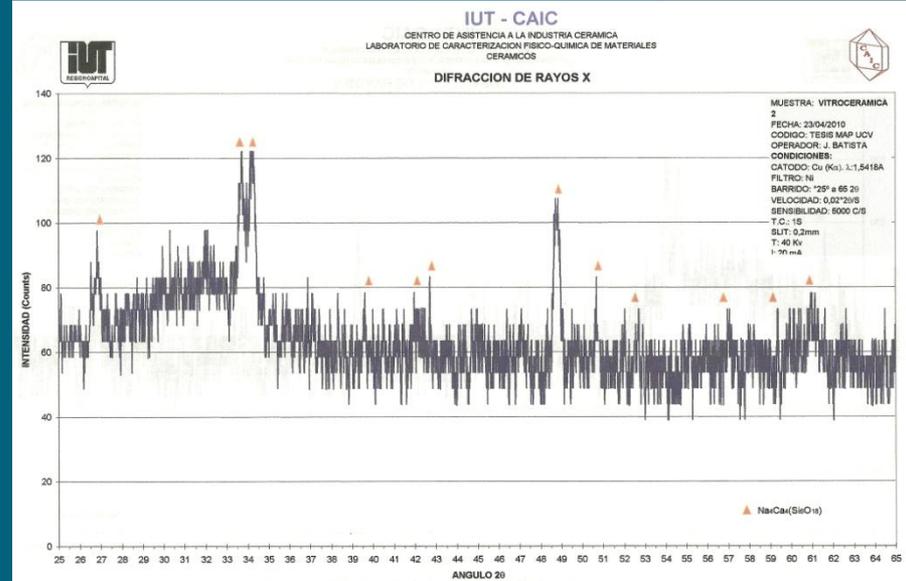
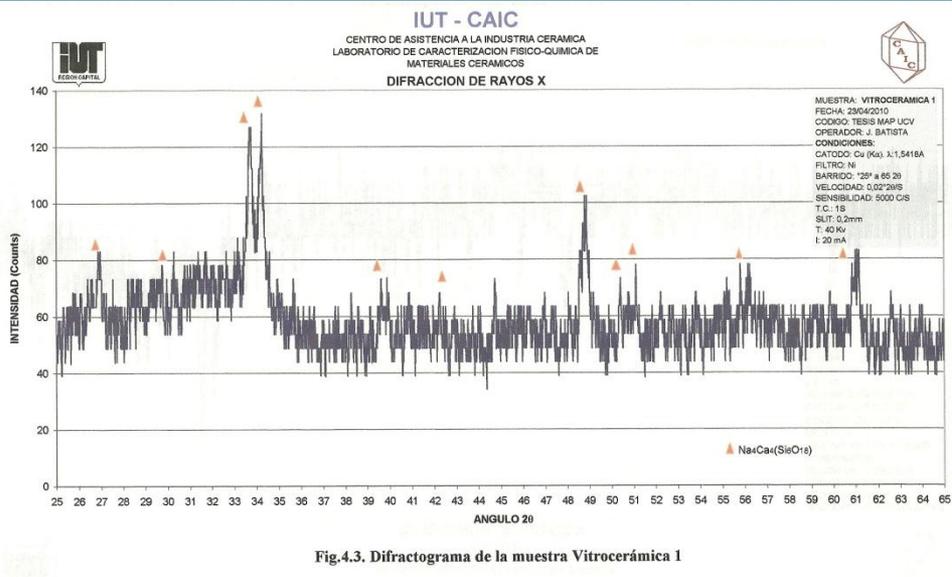
**SEMANA 4**



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

Vitrocerámica	Semanas		1		2		3		4	
	Capa ( $\mu\text{m}$ )		Si	Ca P	Si	Ca P	Si	Ca P	Si	Ca P
	RN	ISA								
<b>1</b>	5,65	4,63	5,31	21,83	10,91	16,52	26,11	21,83	8,26	29,20
<b>2</b>	5,46	4,84	8,7	17,4	6,97	8,14	32,45	16,08	7,67	35,55
<b>3</b>	5,3	5,18	8,7	17,11	38,35	-	10,47	38,35	10,34	100
<b>4</b>	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)**

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

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

<b>Muestra</b>	<b>Esfuerzo de Flexión (MPa)</b>	<b>Autor</b>
<b>Vitrocerámicas del sistema MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>178-213</b>	<b>Tadashi Kokubo y colaboradores [34]</b>
<b>Vitrocerámicas con 3%MgO</b>	<b>116</b>	<b>P Alizadeh [35]</b>
<b>Vitrocerámicas del sistema Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-F</b>	<b>140 - 220</b>	<b>W. Vogel y colaboradores [36]</b>
<b>Vitrocerámica A-W</b>	<b>220</b>	<b>Tadashi Kokubo y colaboradores [37]</b>

## ✓ Ensayo de Compresión

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

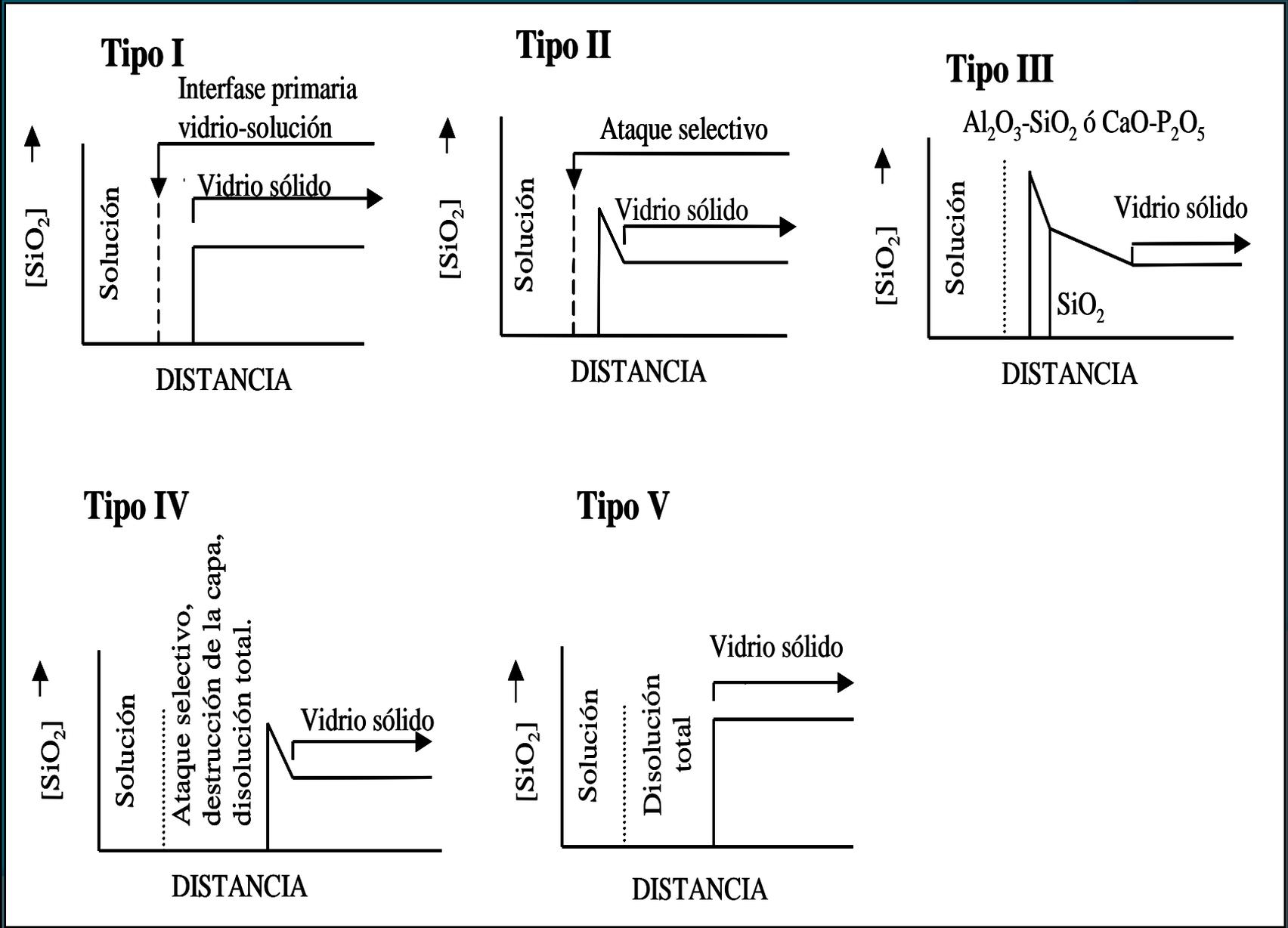
<b>Vitrocerámicas</b>	<b>Resistencia a la compresión Prom. (MPa) ± Desviación S.</b>
<b>1</b>	<b>9,820 ± 2,587</b>
<b>2</b>	<b>11,030 ± 1,524</b>
<b>3</b>	<b>23,782 ± 3,606</b>
<b>4</b>	<b>33,243 ± 4,126</b>

## ✓ Ensayo de Microdureza Vickers

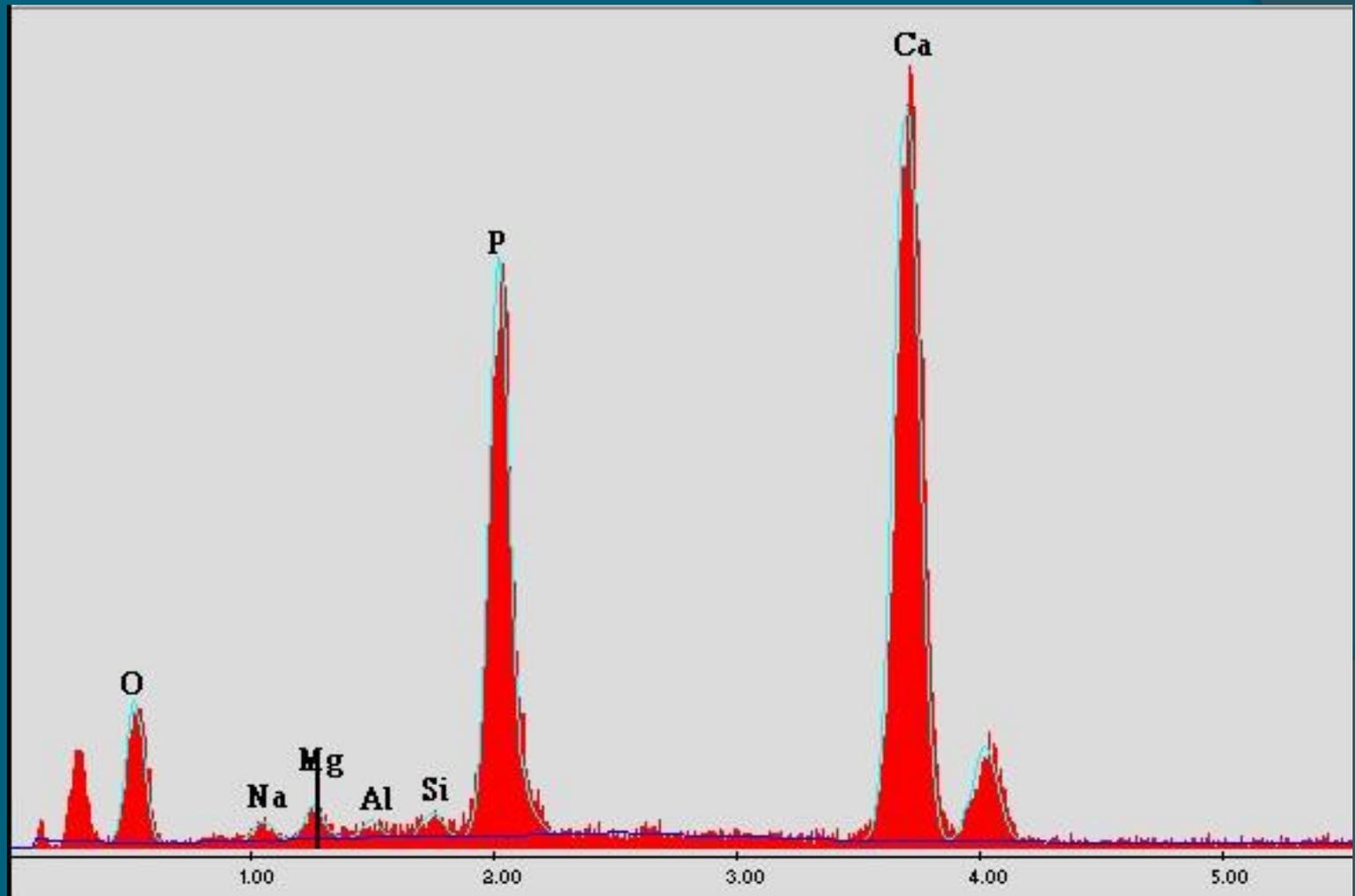
**Tabla XV. Valores de Microdureza Vickers, de las diferentes muestras Vitrocerámica**

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

**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 ( $\text{Na}^{2+}$ ) con  $\text{H}^+$  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  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{PO}_4^{2-}$
- ✓ Deposición de una capa de fosfato de calcio,

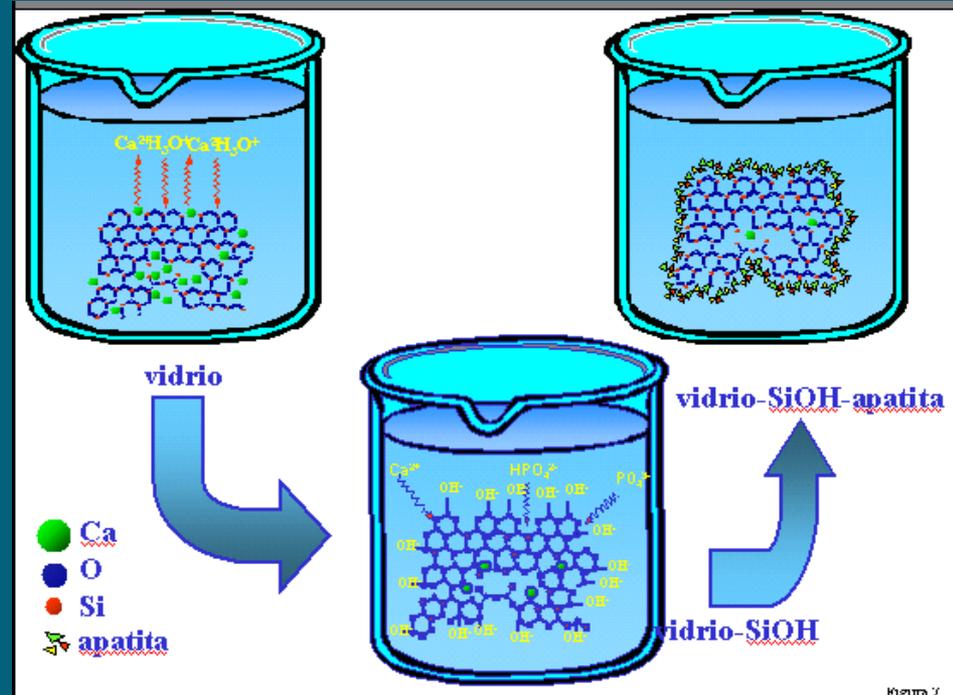
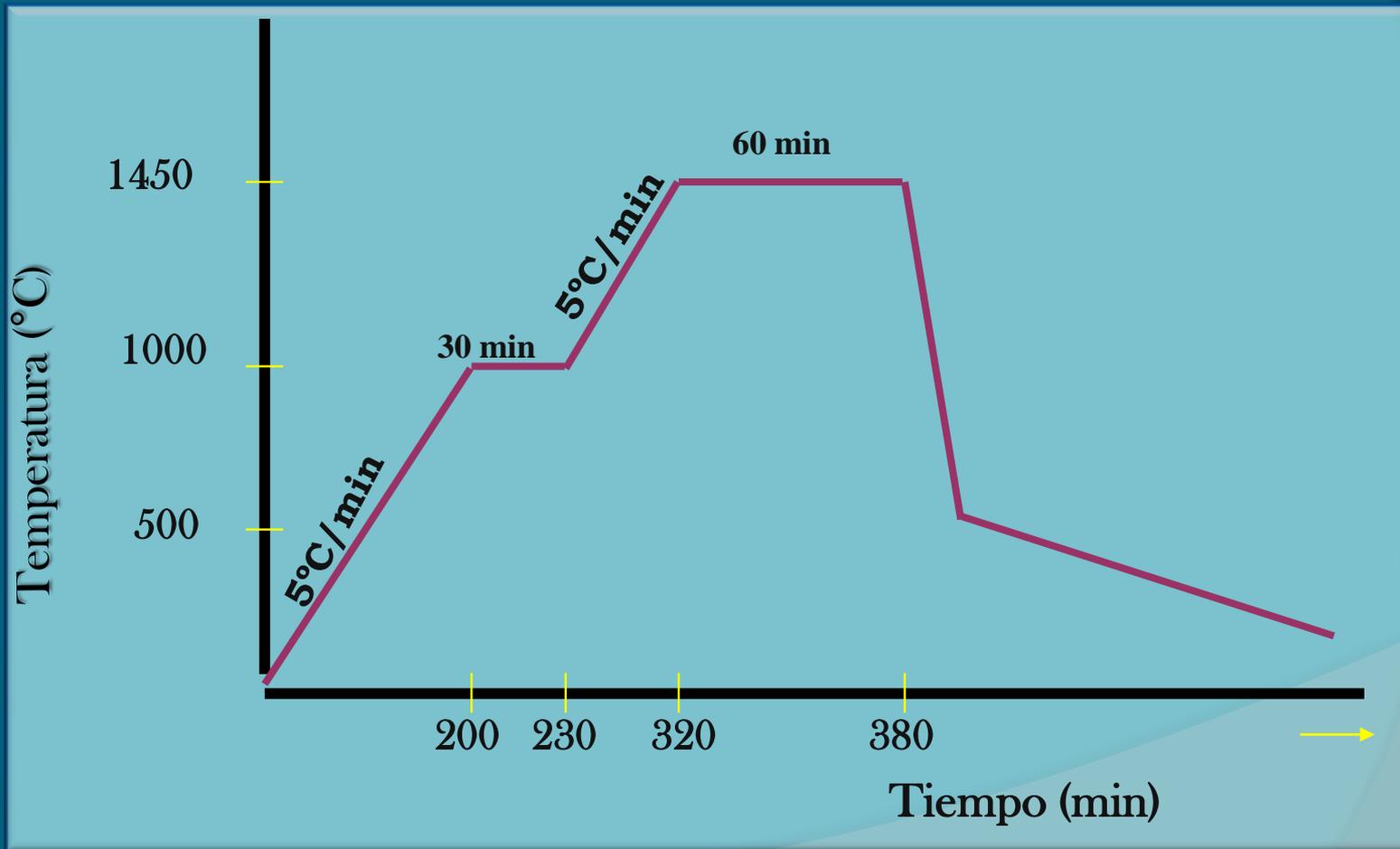
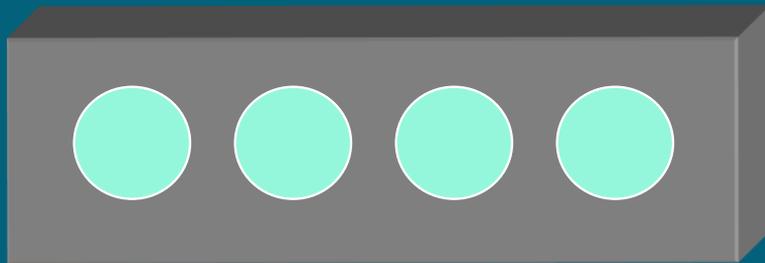


Fig. 7: Posible mecanismo de reacción de un vidrio reactivo en contacto con un fluido.

# COMPOSICIONES DE LAS MEZCLAS SELECCIONADAS

	1	2	3	4
<b>SiO<sub>2</sub></b>	49,00	49,00	48,00	48,00
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	23,60	23,80	24,90	20,00
<b>CaO</b>	22,00	21,60	20,80	20,00
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	4,00	3,80	3,50	2,00
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,50	0,60	1,00	1,00
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,90	1,20	1,80	1,50
<b>K<sub>2</sub>O</b>	-	-	-	4,00
<b>MgO</b>	-	-	-	3,50

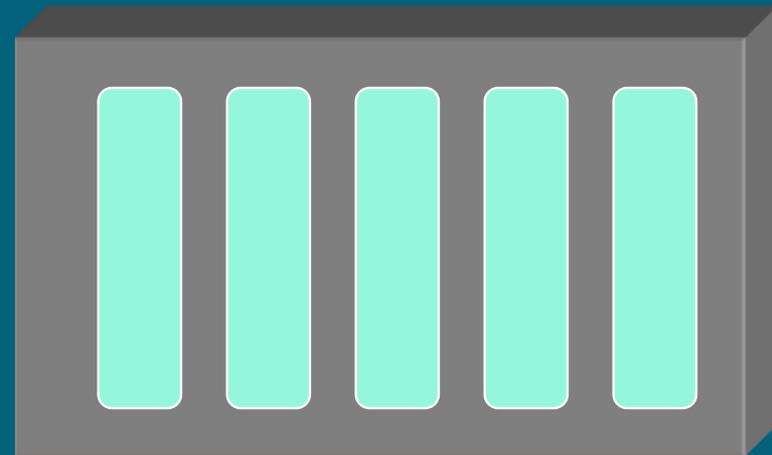




**CILÍNDRICO**

**10 mm de Diámetro**

**12 probetas por composición**



**RECTANGULAR**

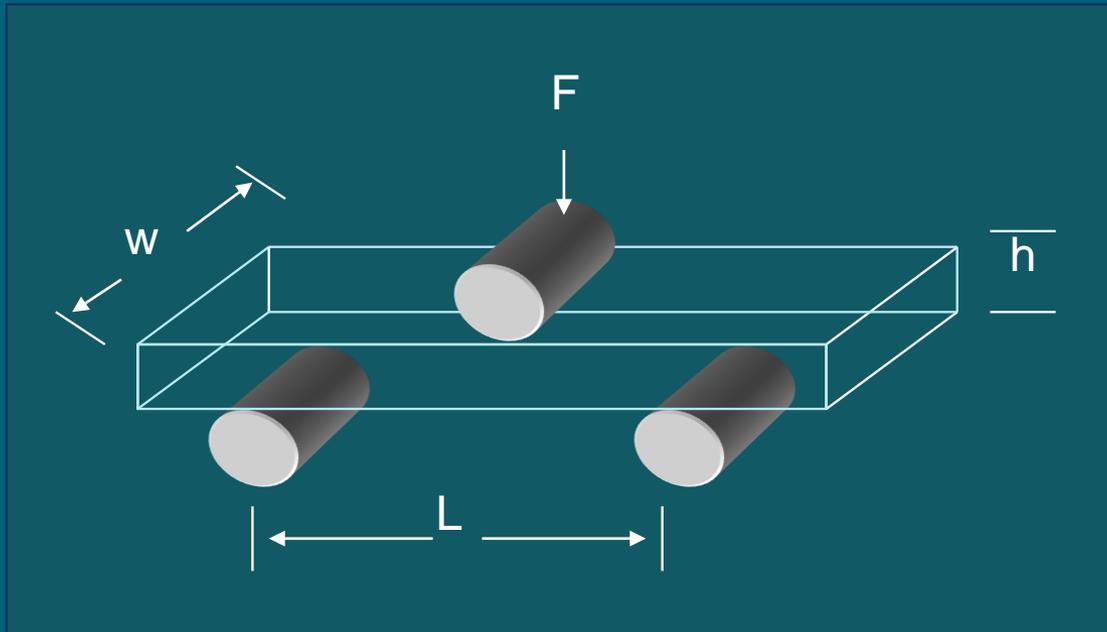
**Dimensiones: 30 x 6 x 6 mm**

**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, NaHCO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

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 (NH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>) 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.