



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA
INSTITUTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

**Obtención de material cerámico poroso basado en fosfato de calcio
usando huesos de cerdo como precursores.**

TESIS

Para obtener el grado de
Ingeniero en Física Aplicada

Presenta

Juana Yesenia Ramos Martínez

Director de Tesis

Dr. Iván René Corrales Mendoza

Co-directora de Tesis

Dra. Laura Márquez De Santis

Huajuapán de León, Oaxaca, Noviembre de 2019

Dedicatoria

A mis padres que siempre me apoyaron incondicionalmente en la parte moral y económica, gracias por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y valentía para poder culminar mi carrera universitaria

A mi hermana por creer en mí, por darme su amor y apoyo incondicional en el transcurso de cada año de mi vida.

Agradecimientos

A mis padres, Martina Martínez Salazar y Samuel Ramos Mendoza por el amor y apoyo que me han brindado a lo largo de los años.

A mi hermana la L.E.P. Diana Laura Ramos Martínez por estar siempre presente acompañándome, y por el apoyo moral en aquellos momentos de dificultad y debilidad que se presentaron en nuestras vidas.

A la Universidad Tecnológica de la Mixteca por brindarme las instalaciones necesarias para la adquisición de nuevos conocimientos necesarios para mi desarrollo académico y para la elaboración de este proyecto de tesis.

De manera especial a mi Director de Tesis, el Dr. Iván René Corrales Mendoza por compartir su experiencia, conocimiento y motivación conmigo, así como por haberme guiado, no solo en la elaboración de este trabajo de titulación, sino a lo largo de mi carrera universitaria.

A la Co-directora de Tesis, la Dra. Laura Márquez De Santis por sus aportaciones al desarrollo de esta tesis y por la orientación recibida en las diferentes fases de este proyecto.

A mis sinodales Dra. Edith Graciela González Mondragón, M.C. Maxwell Jiménez Escamilla y Dr. Miguel Ángel Arvizu Coyotzi por el tiempo dedicado a las revisiones pertinentes del presente trabajo de tesis.

A mis amigos y compañeros con los que compartí buenos momentos dentro y fuera de la universidad, gracias por todo su apoyo, en especial a Andrea Herrera Sánchez por su amistad incondicional y compañerismo en estos años, a Anadelia Santiago Hernández por acompañarme en los momentos difíciles, alegres y tristes durante la carrera y a Uzziel Cruz Cervantes por su paciencia, apoyo y motivación al inicio de este trabajo.

Al cuerpo académico UTMIX-CA-29 por proporcionar los aceites esenciales para este trabajo.

Al Dr. Olexandr Bondarchuk responsable técnico del laboratorio de microscopía electrónica (laboratorio equipado con recurso del proyecto CONACYT INFR-2017-280373) por permitir la realización de las micrografías y análisis de la composición química de las muestras obtenidas, así como al proyecto de ciencia básica CONACYT- A1-S-20353 por el financiamiento recibido al presente trabajo de tesis.

Al Dr. Guillermo Juárez López por facilitar el equipo de molienda para el desarrollo de este proyecto de tesis.

Índice General

Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Índice General	iii
Índice de Figuras	v
Índice de Tablas	vii
Resumen	viii
Abstract	ix
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Planteamiento del problema	3
1.2 Justificación.....	4
1.3 Hipótesis	5
1.4 Objetivos.....	5
1.4.1 Objetivo general	5
1.4.2 Objetivos particulares.....	5
1.5 Metas.....	6
Capítulo 2. Marco Teórico	7
2.1 Fosfatos de calcio	7
2.2 Huesos	9
2.3 Sinterización.....	11
2.4. Porosidad	13
2.4.1 Estructura del poro	13
2.4.2 Aditivos fugitivos	14
2.4.3 Métodos para determinar la porosidad.....	15
2.4.4 Obtención de materiales porosos basados en fosfato de calcio.....	16

2.5 Técnicas de caracterización	19
2.5.1 Difracción de rayos X	19
2.5.2 Microscopía de barrido por electrones	21
2.5.3 Microanálisis por dispersión de energías de rayos X.....	22
Capítulo 3. Metodología	26
3.1 Limpieza del hueso de cerdo	26
3.2 Molienda y tamizado del hueso de cerdo	28
3.3 Mezcla de polvo de hueso con agente porogénico.....	29
3.3.1 Mezcla del polvo de hueso con almidón.....	29
3.3.2 Mezcla del polvo de hueso con almidón y goma xantana	30
3.3.3 Mezcla del polvo de hueso con microemulsión	31
3.4 Proceso de sinterización	33
3.5 Caracterización.....	34
Capítulo 4. Resultados y discusiones	36
4.1 Porosidad y volumen de poros	36
4.2 Caracterización morfológica con el microscopio de barrido por electrones (SEM)	41
4.3 Caracterización mediante el microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDS)	53
4.4 Caracterización estructural de difracción de rayos X.....	56
4.5 Adsorción de la mezcla de aceite de eucalipto y orégano en los materiales obtenidos.....	58
Capítulo 5. Conclusiones	60
Trabajos a futuro	62
Anexo 1	63
Anexo 2	66
Referencias	67

Índice de Figuras

Figura 2.1 Celda unitaria [13] y difractograma característico de cristal de hidroxiapatita (HA) [14].	8
Figura 2.2 Microestructuras típicas observadas durante la sinterización (a) en estado sólido (Al_2O_3) y (b) en fase líquida [25].	11
Figura 2.3 Etapas de sinterización con un enfoque en los cambios en estructura del poro durante el proceso [26].	12
Figura 2.4 Durante la sinterización las coyunturas crecen para formar una red de poros en los bordes del grano. Un ejemplo de geometría se muestra aquí, donde la forma del grano es un tetradecaedro [24].	13
Figura 2.5 Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material [63].	20
Figura 3.1 Proceso general para la obtención de material cerámico poroso.	26
Figura 3.2 Limpieza del hueso de cerdo.	27
Figura 3.3 Huesos limpios después del secado a temperatura ambiente.	28
Figura 3.4 Molienda de los trozos de hueso en el molino de bolas vibratorio	28
Figura 3.5 a) Tamizado y b) obtención de polvo de hueso con un tamaño máximo de $63.5\mu m$.	29
Figura 3.6 Polvos compactadas en la prensa hidráulica.	33
Figura 3.7 Horno tubular HT100 (SEV).	33
Figura 4.1 Micrografías de las muestras con solo polvo de hueso a 500 aumentos para a) S20, b) S21 c) S2 y d) S22 a 450, 650, 800, 950°C, respectivamente.	42
Figura 4.2 Micrografías de las muestras con mezcla M1 a 100 aumentos a) S4, b) S23, c) S24 y d) S3 con tratamientos térmicos durante 30, 120, 180 y 240 minutos respectivamente a una temperatura de 950°C.	43
Figura 4.3 Micrografías de las muestras con mezcla M2 a 100 aumentos a) S6 y b) S5 con tratamientos térmicos durante 60 y 240 minutos respectivamente a 950°C.	44
Figura 4.4 Micrografías de las muestras con mezcla M3 a 100 aumentos a) S7, b) S16 (polvo de hueso previamente calcinado a 500°C) y c) S8 a 980, 980 y 1200°C, respectivamente.	45
Figura 4.5 Micrografías de las muestras con mezcla M4 a 100 aumentos a) S9, b) S17 (polvo de hueso previamente calcinado a 500°C) y c) S10 a 980, 980 y 1200°C, respectivamente.	47
Figura 4.6 Micrografías de las muestras con mezcla PM3 a 500 aumentos a) S12, b) S18 (polvo de hueso previamente calcinado a 500°C) y c) S13 a 980, 980 y 1200°C, respectivamente.	48

Figura 4.7 Micrografías de las muestras con mezcla PM4 a 100 aumentos a) S14, b) S19 (polvo de hueso previamente calcinado a 500°C) y c) S15 a 980, 980 y 1200°C, respectivamente.	50
Figura 4.8 Micrografías de las muestras con polvo de hueso y almidón de maíz a 500 aumentos, a) S17 b) S16 c) S4 y d) S5 con 15, 20, 35.46 y 53.41% de material porogénico añadido.	51
Figura 4.9 Micrografías de las muestras con polvo de hueso, almidón de maíz y goma xantana a 500 aumentos, a) S15, b) S13 y c) S11 con 15, 20 y 25% de material porogénico respectivamente a 1200°C.....	52
Figura 4.10 Espectro EDS para la muestra S25 con polvo de hueso a 450°C.	53
Figura 4.11 Espectro EDS para la muestra S7 con polvo de hueso y almidón de maíz a 980°C.....	53
Figura 4.12 Espectro EDS para la muestra S8 con polvo de hueso y almidón de maíz a 1200°C....	54
Figura 4.13 Espectro EDS para la muestra S12 con polvo de hueso, almidón de maíz y goma xantana a 980°C.	54
Figura 4.14 Espectro EDS para la muestra S13 con polvo de hueso, almidón de maíz y goma xantana a 1200°C.	54
Figura 4.15 Difractograma de rayos-X de la muestra S25 a 450°C.	56
Figura 4.16 Difractograma de rayos-X de la muestra S22 a 950°C.	57
Figura 4.17 Difractograma de rayos-X de la muestra S23 a 950 °C con polvo de hueso y almidón de maíz.....	57
Figura 5.1 Controlador Novus N1200 acoplado a horno tubular HT100 SEV.....	63
Figura 5.2 Gráfica de oscilaciones de temperatura para la configuración de Pb [77].....	64

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Principales compuestos de fosfato de calcio [9].....	7
Tabla 2.2 Composición de hueso desgrasado y seco [19].	9
Tabla 2.3 Trabajos que reportan la obtención de fosfatos de calcio usando como materia prima los huesos.....	10
Tabla 2.4 Trabajos reportados para la obtención de materiales porosos, basados en fosfato de calcio.	16
Tabla 3.1 Mezclas con diferentes porcentajes hechas con polvo de hueso de cerdo y almidón de maíz.....	30
Tabla 3.2 Mezclas con diferentes porcentajes hechas con polvo de hueso de cerdo, almidón de maíz y goma xantana.	31
Tabla 4.1 Porcentaje de porosidad y volumen de poro determinados mediante el método de imbibición para las muestras con polvo de hueso.	36
Tabla 4.2 Porcentaje de material porogénico añadido, porosidad y volumen de poro determinados mediante el método de imbibición para las mezclas con polvo de hueso y almidón de maíz.	37
Tabla 4.3 Porcentaje de material porogénico añadido, porosidad y volumen de poros determinados mediante el método de imbibición para las mezclas con polvo de hueso, almidón de maíz y goma xantana.	38
Tabla 4.4 Porcentaje de material porogénico añadido, porosidad y volumen de poros obtenidos por el método de imbibición para diferentes mezclas con polvo de hueso previamente calcinado.	39
Tabla 4.5 Porcentaje en peso de los elementos propios de la familia de las apatitas (fosfatos de calcio) obtenidos mediante EDS para cada muestra.	55
Tabla 4.6 Adsorción, razón de ocupación y porosidad obtenidos mediante la adsorción de aceite de eucalipto y orégano.	59
Tabla 5.1 Costos de materiales, reactivos e insumos comprados en el presente trabajo de tesis.....	66

Resumen

En el presente trabajo de tesis se describe el proceso de obtención de material cerámico poroso basado en fosfato de calcio a partir del uso de fuentes biológicas (hueso de cerdo) como materia prima precursora, mediante el método de sinterización, caracterizando sus propiedades físicas básicas con el objetivo de emplear los comprimidos del material en cuestión en diferentes aplicaciones tales como la adsorción y captura de aceites esenciales.

La ruta seguida consiste en varias etapas principales, iniciando con la limpieza del hueso de cerdo, pulverización, compactación, sinterización y caracterización de las muestras. Para modificar el tamaño y/o cantidad de poros, así como para mejorar las propiedades mecánicas de las muestras, se hizo la adición de agentes porogénicos como el almidón de maíz (AM), goma xantana (GX) y aceite de coco a diferentes porcentajes y posteriormente fueron sometidas a diferentes temperaturas con tratamiento térmico entre 450 y 1200°C, se presentan los resultados de la determinación de porosidad y volumen de poros mediante el método de imbibición para las muestras obtenidas.

Por otra parte, los cambios en la estructura cristalina de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas de sinterización, se analizan a través de los resultados de la evaluación cristalográfica mediante difracción de rayos X, además se reportan las micrografías obtenidas mediante Microscopía de barrido con electrones con el fin de establecer la distribución, tamaños de poro y la morfología en general de las muestras. Asimismo, se presentan los resultados de la composición química evaluada por una sonda de dispersión de energía de rayos X.

Finalmente se reportan los resultados de las pruebas preliminares de adsorción de las muestras utilizando aceite de eucalipto y orégano, en la que se establece que la máxima adsorción e integridad mecánica se obtiene en muestras de polvo de hueso y almidón de maíz al 15% sinterizadas a 980°C. Estos estudios se utilizarán con la finalidad de optimizar y mejorar la ruta de obtención de fosfato de calcio mediante procesos costeables y sencillos, teniendo como meta la generación de materiales cerámicos porosos biodegradables y funcionales.

Abstract

In this thesis work, the process of obtaining porous ceramic material based on calcium phosphate from the use of biological sources (pig bone) as a precursor raw material is described, using the sintering method, characterizing its basic physical properties with the objective of using the tablets of the material in question in different applications such as adsorption and capture of essential oils.

The route followed consists of several main stages, starting with the cleaning of the pig bone, spraying, compaction, sintering and characterization of the samples. To modify the size and / or amount of pores, as well as to improve the mechanical properties of the samples, porogenic agents such as corn starch, xantana gum and coconut oil were added to different percentages and subsequently subjected to different temperatures with heat treatment between 450 and 1200°C, the results of the determination of porosity and pore volume are presented by the imbibition method for the samples obtained.

On the other hand, the changes in the crystal structure of the samples obtained at different sintering temperatures are analyzed through the results of the crystallographic evaluation by X-Ray Diffraction (XRD), in addition the micrographs obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM) with in order to establish the distribution, pore sizes and morphology in general of the samples. Likewise, the results of the chemical composition evaluated by an Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (EDS).

Finally, the results of the preliminary adsorption tests of essential oils of the samples using eucalyptus and oregano oil are reported, in which it is established that the maximum adsorption and mechanical integrity is obtained in samples of bone dust and corn starch 15 % sintered at 980 ° C. These studies will be used in order to optimize and improve the route of obtaining calcium phosphate by means of simple and affordable processes, with the goal of generating biodegradable and functional porous ceramic materials.

Capítulo 1. Introducción

Durante las últimas décadas, los materiales porosos han captado la atención de la comunidad científica debido a la importancia de sus aplicaciones en diversas áreas además por los desafíos que plantea su síntesis, procesamiento y caracterización. Sin embargo, la aplicación de ciencia básica a los desarrollos tecnológicos clave involucrados, no ha sido sencilla, y se ha logrado mucho más progreso en la adaptación de materiales porosos mediante la manipulación de los parámetros de procesamiento, que mediante la comprensión de los mecanismos físicos y químicos que influyen en la formación de la porosidad [1].

Los materiales porosos, incluidos los cerámicos, metales y polímeros, se han utilizado ampliamente como filtros y membranas, así como para materiales de soporte, dispersores de gases, supresores de ruido e implantes biomédicos [2]. En particular, para los materiales cerámicos porosos se han desarrollado diversos métodos para su obtención, los cuales exigen técnicas versátiles que permitan ajustar de forma deliberada la porosidad, la morfología de los poros, la distribución de sus tamaños, y que además se puedan aplicar a materiales cerámicos de múltiples composiciones químicas para nuevas aplicaciones [3].

Los fosfatos de calcio pertenecen a una gran familia de compuestos llamada "Apatita" (del griego, engañar), nombre que le fue dado por Werner en 1788 [4]. En las últimas dos décadas, los materiales cerámicos porosos basados en fosfato de calcio han incursionado en grandes ramas de la ciencia y la tecnología, debido a que presentan diversas propiedades químicas y estructurales, los cuales los hacen ampliamente utilizados como biomateriales, debido a que son biocompatibles, biodegradables, presentan una alta resistencia mecánica, son bioactivos y no tóxicos [5]. Dentro de este grupo de fosfatos de calcio destaca la hidroxiapatita (HA), la cual ha incursionado como biomaterial en macro, micro y nanoescala [6]. Las cerámicas de hidroxiapatita se pueden obtener por dos vías, por síntesis química o a partir de materias naturales, éstos últimos tienen la ventaja de heredar algunas propiedades de las materias primas, como la estructura de los poros [7].

Los significativos avances obtenidos en los últimos años en el desarrollo de los biomateriales de fosfato de calcio, determinan la necesidad de profundizar y avanzar en las investigaciones multidisciplinarias con el objetivo de estudiar a fondo el comportamiento de estos materiales y mejorar la obtención de los mismos.

Tomando en cuenta lo mencionado anteriormente, el desarrollo de este trabajo de tesis consistió en la obtención de material cerámico poroso basado en fosfato de calcio usando huesos de cerdo como material precursor, debido a que los huesos presentan un alto contenido en fosfato de calcio y su adquisición es a un bajo costo, por otra parte se usó la técnica de sinterización a diferentes temperaturas para la obtención del material cerámico poroso dado que es un proceso que se puede optimizar, es considerablemente rápido y tiene un gran ahorro energético (temperaturas bajas), así mismo se hizo la variación del tamaño y/o la cantidad de poros en el material resultante usando mezclas con material porogénico (almidón de maíz, goma xantana y microemulsión: surfactante y aceite de coco), ya que estas rutas para la obtención del material son sencillas y de costo reducido. Posteriormente se realizaron las caracterizaciones morfológicas y estructurales con la finalidad de conocer las características físicas relevantes de las muestras para que puedan ser utilizadas en diversas aplicaciones, como por ejemplo en la captura de aceites esenciales.

1.1 Planteamiento del problema

Hasta la fecha se han desarrollado varios métodos para la obtención de productos basados en fosfato de calcio registrados y avalados para su aplicación, la mayoría de ellos aún se encuentran en plena fase de investigación y/o desarrollo, lo que indica que aún falta mucho por investigar en este campo. Por ejemplo, en los últimos años la ciencia de los materiales ha dirigido su atención hacia los polímeros naturales que ligados a los fosfatos de calcio aporten biomateriales con propiedades químicas, físicas y biomédicas [5], por tal motivo se han dedicado esfuerzos dirigidos para encontrar nuevos mecanismos y materiales con las características adecuadas para ciertas aplicaciones, esta necesidad ha determinado no solo el interés de encontrar tales materiales, sino que constantemente se elaboran nuevas tecnologías para perfeccionarlos, con el fin de que estos cumplan con las nuevas exigencias [8].

La ciencia de los biomateriales es una disciplina muy joven, sin embargo, el desarrollo de materiales a base de fosfato de calcio para diversas aplicaciones ha demostrado la obtención de mejores resultados; quizá el mayor éxito de los diferentes biomateriales basados en fosfato de calcio se ha dado en distintas especialidades médicas y se debe a que estas cerámicas presentan una gran identidad química y estructural con el material inorgánico componente del hueso, conocido como apatita biológica y son calificados como bioactivos, biodegradables y biocompatibles [4-6].

En general, en la búsqueda de una ruta para la obtención de un material, se busca la eficiencia y optimización del mecanismo, es decir, que la metodología con este fin sea sencilla y económicamente viable, cabe mencionar, que en la actualidad a nivel mundial las biocerámicas presentan un alto costo de adquisición debido a los precios elevados de obtención, importación y pago de patente de los mismos.

Por todo lo anterior, se llevan a cabo esfuerzos por realizar estudios sobre biomateriales a fin de mejorar los costos de producción, aumentar su eficiencia, que se garanticen su empleo seguro y que ofrezcan soluciones tecnológicas. Debido a esta problemática en el presente trabajo de tesis se llevará a cabo la obtención de material cerámico poroso basado en fosfato de calcio, haciendo uso de los huesos de cerdo los cuales

son un desecho orgánico al medio ambiente representando un uso alternativo para este elemento.

Por otra parte, ya que los procesos de obtención de los materiales basados en fosfato de calcio mediante rutas sintéticas requieren un procedimiento costoso por el uso de precursores químicos, se opta por el uso de la materia prima (hueso de cerdo) y los agentes porogénicos (almidón de maíz, goma xantana y aceite de coco) para su uso en el control de la cantidad /o tamaños de poro de la hidroxiapatita (HA) natural obtenida mediante nuevas rutas de procesamiento que puedan servir para innovadoras aplicaciones.

1.2 Justificación

Los materiales porosos son de gran interés debido a sus amplias aplicaciones en catálisis, separación, materiales estructurales ligeros, biomateriales, etc. [1-3]. La necesidad de generar investigación en la dirección de los denominados “materiales verdes” surge debido a las ventajas que estos tienen con respecto a los materiales convencionales, ya que presentan características amigables con el medio ambiente y los procesos de obtención son equiparables con los costos, proporcionando una mayor accesibilidad para la aplicación en el sector primario de producción.

En años recientes, se han utilizado y desarrollado diversas técnicas de procesamiento para fabricar materiales cerámicos porosos, sin embargo, la mayoría de estos procesos tienen una relación costo-beneficio reducida y generalmente se forman estructuras con poros irregulares dispuestos al azar con una amplia variedad de tamaños lo que limita su funcionalidad [3,7].

Por lo mencionado anteriormente y a la tendencia de crear nuevos mecanismos eficientes para la obtención de biomateriales porosos se plantea el presente trabajo de tesis, que tiene como objetivo obtener material poroso basado en fosfato de calcio a partir de huesos de cerdo como precursores, estableciendo una metodología eficiente con un menor costo de producción, una de las ventajas que presenta el uso de huesos de cerdo como materia prima es la facilidad de adquisición, ya que es uno de los desechos orgánicos abundantes en la sociedad de acuerdo a la estadística del consumo nacional de productos cárnicos

proporcionada por el Consejo Mexicano de la Carne y por lo tanto su obtención presenta un bajo costo económico.

Con el mismo propósito, surge la necesidad de encontrar un mecanismo que incluya el uso de material porogénico para controlar la cantidad y/o los tamaños de poro del material cerámico, estableciendo un proceso de obtención costeable y sencillo, y que el material obtenido en el proceso sea biodegradable y funcional para aplicaciones en la captura de aceites esenciales, entre otros.

1.3 Hipótesis

Es posible establecer una metodología que permita obtener un material cerámico poroso funcional basado en fosfato de calcio y a su vez realizar la modificación del tamaño y/o la cantidad de los poros del mismo, a partir del uso de huesos de cerdo como materia prima precursora, el cual pueda ser aplicado en el sector económico primario.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Obtener un material poroso funcional basado en fosfato de calcio a partir de huesos de cerdo como material precursor.

1.4.2 Objetivos particulares

- Establecer una vía para la obtención de la materia prima (huesos de cerdo limpios).
- Proporcionar una metodología para la obtención de un material basado en fosfato de calcio usando los huesos de cerdo como materia prima.
- Obtener un material cerámico poroso basado en fosfato de calcio.
- Determinar un mecanismo que incluya el uso de un material fugitivo para modificar el tamaño y/o la cantidad de los poros en el material obtenido.
- Realizar la caracterización morfológica y estructural básica del material resultante.

1.5 Metas

- Establecer una metodología eficiente para la obtención materia de prima limpia.
- Conseguir una metodología para la obtención de un material basado en fosfato de calcio usando los huesos de cerdo como materia prima.
- Proporcionar un método para la obtención de material cerámico poroso basado en fosfato de calcio con tamaño de poro menor a $20\mu\text{m}$ y volumen de poros menor a $1\text{ cm}^3/\text{g}$.
- Obtener un material cerámico poroso caracterizado morfológicamente
- Obtener la información de la caracterización estructural del material poroso.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Fosfatos de calcio

El nombre “apatita” describe a un grupo de cristales minerales que aparecen naturalmente en varios colores (amarillo, verde, rosa, etc.) y que a menudo se confunden con minerales o gemas más preciados como aguamarina, amatista, topacio, etc. Estos minerales tienen la fórmula general $M_{10} (PO_4)_6 X_2$, donde M podría ser uno de varios metales, generalmente calcio (Ca), P es fósforo (P) y X es comúnmente hidróxido (OH) o un halógeno como flúor (F) o cloro (Cl). Existe una gran familia de compuestos “Apatita”, (Tabla 2.1), los cuales tienen una estructura similar de acuerdo al sistema hexagonal y grupo espacial P63/m [4].

Tabla 2.1 Principales compuestos de fosfato de calcio [9].

Compuesto	Abreviatura	Fórmula
Fosfato monocálcico monohidratado	MCPM	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$
Fosfato monocálcico anhidro	MCPA	$Ca(H_2PO_4)_2$
Fosfato dicálcico dihidratado o Brushita	DCPD	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Fosfato dicálcico anhidro o monetita	DCPA	$CaHPO_4$
Fosfato octacálcico	OCP	$Ca_8(H_2PO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$
Fosfato tricálcico alfa	α -TCP	$\alpha-Ca_3(PO_4)_2$
Fosfato tricálcico beta	β -TCP	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$
Hidroxiapatita	HA	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Fluorapatita	FA	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$
Fosfato tetracálcico	TTCP	$Ca_4(PO_4)_2$

Dentro de este grupo se encuentra la hidroxiapatita, este es un biocristal cuya fórmula es $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [10], el cual se puede obtener mediante varios métodos de síntesis química, tales como: síntesis en estado sólido a altas temperaturas, hidrotermales, crecimientos a partir de cubiertas de sales, crecimiento en gel, hidrólisis de fosfato de calcio, pirólisis, secado en frío, secado en calor, depósito electroquímico, entre otros [11], y a partir de materias naturales como cáscaras de huevo, corales, escamas, huesos de pescados, de

cerdos y bovinos, los cuales son sometidos a diversos métodos para su obtención, entre los que destaca el de calcinación, donde dependiendo de la temperatura se puede obtener hidroxiapatita carbonatada o hidroxiapatita con trazas de óxido de calcio (CaO) [12]. En la Figura 2.1 se observa la celda unitaria de la HA, así como su respectivo difractograma.

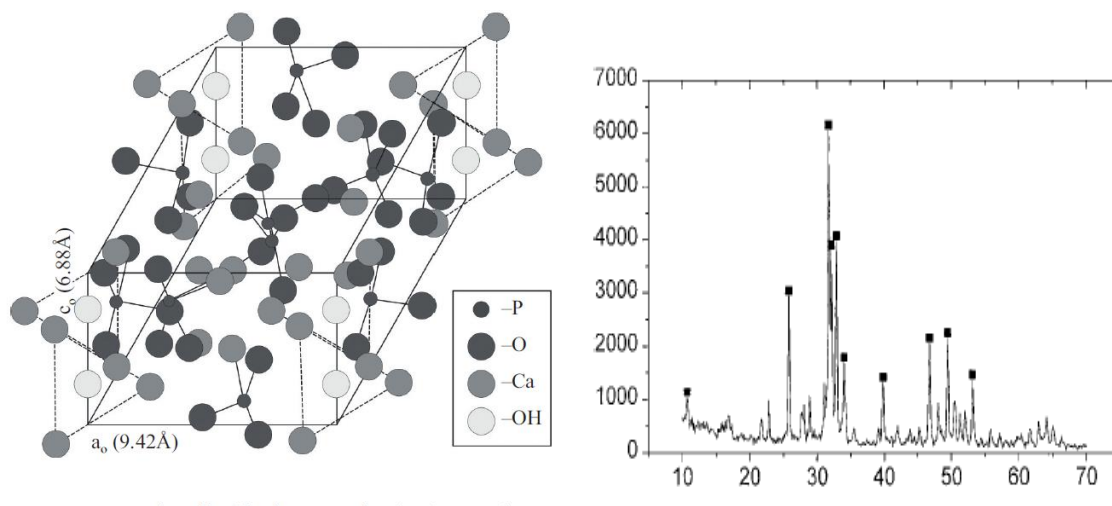


Figura 2.1 Celda unitaria [13] y difractograma característico de cristal de hidroxiapatita (HA) [14].

Los fosfatos tienen gran aplicación en varios sectores, por ejemplo, para la producción de fertilizantes, producción de vidrio, suplementos de calcio en alimentos y minerales en cereales respectivamente, agentes de pulido, componentes de pasta de dientes [9]. En especial la HA la utilizan en el área biomédica como material restaurador debido a que es un cristal biocompatible, por lo general, se utiliza en ortopedia, odontología y oftalmología [10].

Los avances de este biomaterial se han dado en macro, micro y nanoescala. Algunos ejemplos específicos son: para la preservación del reborde alveolar [6], fracturas mandibulares, reconstrucción de huesos faciales, prótesis ortopédicas, artrodesis, construcción de prótesis de oído medio e implantes dentales [15,16]; también se utiliza como portadores de genes, proteínas y una variedad de medicamentos, debido a su versatilidad para cargar y administrar moléculas de fármaco; como biomateriales con propiedades antibacterianas para problemas asociados con implantes y cirugías reconstructivas de hueso [17]. En la naturaleza la HA se utiliza para la biodegradación de nitrofenoles que se encuentran como contaminantes en aguas residuales, ríos, aguas subterráneas, suelos y en la

atmósfera, a través de un método alternativo de adsorción de 2,4-dinitrofenol (DNP) de fase acuosa sobre materiales porosos [18].

Por todo lo anterior, podemos decir que las cerámicas basadas en fosfato de calcio son materiales que están teniendo mucho auge en la biomedicina y en muchos otros sectores, por tal motivo, en este trabajo se hará su obtención a partir de huesos de cerdo mediante un proceso de sinterización.

2.2 Huesos

El hueso en los mamíferos superiores se compone principalmente de minerales (65%-70%) y una parte orgánica (30%-35%). El porcentaje de fosfato de calcio es del 57.35%, aproximadamente, es considerablemente mayor con respecto a otros componentes como se puede ver en la Tabla 2.2. Los huesos según su función y forma se dividen en huesos largos, cortos y planos. Están conformados por un tejido óseo duro y una membrana envolvente llamada periostio [19]. Macroscópicamente, se pueden distinguir dos tipos de hueso: compacto y esponjoso, y microscópicamente, el hueso tejido y el laminar [20].

Tabla 2.2 Composición de hueso desgrasado y seco [19].

Componentes	Porcentaje
Colágeno	33.30%
Fosfato de calcio	57.35%
Carbonato de calcio	3.85%
Fosfato magnésico	2.05%
Carbonato y cloruros sódicos	3.45%
Total	100%

Para la obtención de polvo a partir de los huesos se elige el tipo de hueso a recolectar, luego se limpia manualmente para quitar el material orgánico adherido a él, posteriormente se realizan varios lavados con abundante agua para eliminar el exceso de grasa, este se deja hirviendo para que se desprendan con facilidad los restos de carne, se hace un lavado y se cortan en piezas pequeñas menores a 3cm de largo. Después del proceso anterior se deben

secar los trozos de hueso, posteriormente se parten y muelen con el fin de reducir aún más el tamaño del grano hasta convertirlo en polvo y poder aplicar algún tratamiento térmico.

Muchos trabajos de investigación han utilizado los huesos para la obtención de hidroxiapatita debido al porcentaje de fosfato de calcio que presentan, algunos de los trabajos que han reportado su uso se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Trabajos que reportan la obtención de fosfatos de calcio usando como materia prima los huesos.

Título	Tipo de hueso	Tipo de Fosfato de calcio	Proceso de obtención de polvo	Tamaño de partícula	Referencia
Obtención de materiales porosos a partir de huesos de pollo y porcino para la adsorción de 2,4-dinitrofenol.	Pollo y porcino	Hidroxiapatita	Limpieza manual Lavado Cocción Molienda	Hueso de pollo:2mm Hueso de puerco:2mm	[18]
HA y sus aplicaciones.	Humano Coralina Bovino Res Puerco Perro	Hidroxiapatita	Limpieza de huesos usando sosa molienda	N.R	[15]
Síntesis y caracterización de la HA natural.	Cerdo	Hidroxiapatita	Desprotenización Limpieza con ácido oxálico Pulverización Tamizado	38 μ m	[21]
Caracterización estructural, microestructural y química durante el proceso para obtener HA a partir de hueso de bovino.	Bovino	Hidroxiapatita	Limpieza física Secado Cocción Secado Molienda	450 μ m	[22]
Elaboración de un cemento óseo a partir de la HA extraída del hueso de cerdo.	Cerdo	Hidroxiapatita	Desproteización Lavado Desmineralización Secado Trituración Blanqueamiento Secado molienda	20 μ m	[12]
Obtención y caracterización de HA natural variando las temperaturas de calcinación a partir de hueso tipo fémur bovino.	Bovino	Hidroxiapatita	Limpieza y desinfección Cocción secado	NR	[23]

2.3 Sinterización

La literatura de patentes de los Estados Unidos muestra el primer uso del término "sinterización" en 1865 para los ciclos térmicos aplicados a la calcinación mineral, este término surgió en el siglo XIX y en 1940 se estudió de manera formal y científica. La sinterización es un proceso utilizado para producir materiales, componentes de metal y polvos cerámicos mediante un tratamiento térmico para unir partículas en una forma coherente, predominantemente una estructura sólida a través de eventos de transporte masivo que a menudo ocurren en la escala atómica, la unión conduce a una mayor resistencia y una menor energía del sistema [24].

En el paso de sinterización, también hay varias técnicas y variables de procesamiento; pueden producirse variaciones en la microestructura y propiedades sinterizadas. Esta tiene como objetivo general, producir piezas sinterizadas reproducibles y, si es posible, el diseño de la microestructura mediante el control de las variables de sinterización: tamaño de grano, densidad sinterizada y tamaño, distribución de otras fases, tamaño de poros, etc.

Básicamente, los procesos de sinterización se pueden dividir en dos tipos: sinterización en estado sólido y en fase líquida. La primera ocurre cuando el polvo compacto se densifica completamente en estado sólido a la temperatura de sinterización, mientras que la segunda en fase líquida ocurre cuando una fase líquida está presente en el polvo compacto durante la sinterización, las microestructuras de acuerdo al tipo de sinterización se pueden observar en la Figura 2.2 [25].

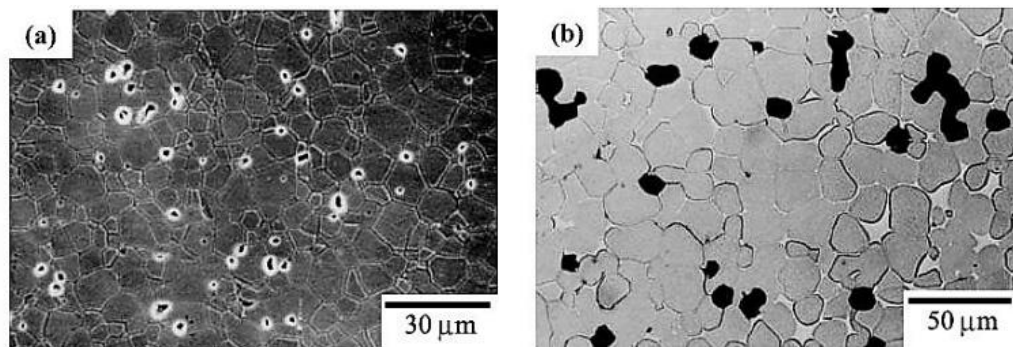


Figura 2.2 Microestructuras típicas observadas durante la sinterización (a) en estado sólido (Al_2O_3) y (b) en fase líquida [25].

La sinterización se produce en etapas, como se ilustra en la Figura 2.3. Sin compactación el sistema de polvo modelo comienza con una densidad de empaquetamiento del 64% y es densamente aleatorio. En la etapa inicial de sinterización, las coyunturas entre partículas crecen hasta que su tamaño es menor a un tercio del tamaño de partícula, a menudo hay poco cambio dimensional por lo que el 3% de contracción lineal se ve en la etapa inicial. La sinterización de etapa intermedia implica que las coyunturas son más grandes que un tercio del tamaño de grano, pero menos de la mitad del tamaño de grano, para un sistema que densifica, esto corresponde a un rango de densidad del 70% al 92% para las esferas. Durante la etapa intermedia, los poros son de carácter tubular y están conectados (abiertos) a la superficie externa, el cuerpo sinterizado no es hermético, por lo que el gas puede entrar o salir durante la cocción. La etapa final de la sinterización corresponde a la eliminación del último 8% de porosidad, donde los poros ya no están abiertos a la superficie externa, los poros aislados, asociados con la etapa final de sinterización se llenan con la atmósfera del proceso [26].

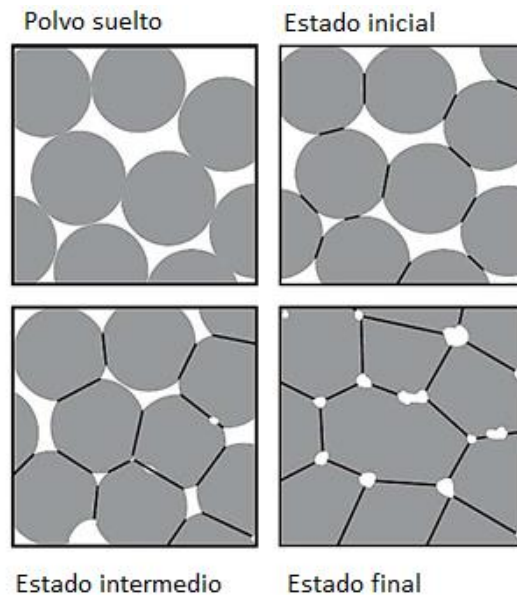


Figura 2.3 Etapas de sinterización con un enfoque en los cambios en estructura del poro durante el proceso [26].

En los estudios del proceso de sinterización se busca comprender cómo las variables de procesamiento influyen en la evolución microestructural. De esta manera, se puede proporcionar información útil para el esfuerzo práctico de establecer las condiciones de procesamiento para producir la microestructura requerida. En general, los parámetros de

procesamiento y materiales proporcionan un conjunto útil de variables para los estudios experimentales y teóricos del modelo. Algunos parámetros como la temperatura de sinterización, la presión aplicada, el tamaño de partícula promedio y la atmósfera gaseosa, se pueden controlar con suficiente precisión. Otros, como las características del polvo y el empaquetamiento de partículas, son más difíciles de controlar, pero tienen un efecto significativo en la sinterización [27].

2.4. Porosidad

2.4.1 Estructura del poro

La porosidad o fracción de huecos es una medida de espacios vacíos en un material, y es igual a una fracción del volumen de huecos sobre el volumen total, entre 0-1, o como un porcentaje entre 0-100 % [28]. El poro, del latín “porus” y del griego que significa vía, agujero pequeño, es un intersticio entre las partículas o moléculas que constituyen un cuerpo sólido [29].

Los poros entre los granos son una parte inherente de la sinterización, están involucrados en el transporte masivo, densificación, engrosamiento del grano y reacciones de gas durante la sinterización, éstos se caracterizan por la cantidad, el tamaño, la forma y la distribución de los vacíos en el compacto. El espacio poroso consiste en una interconexión de tubos como se ilustra en la Figura 2.4 [24].

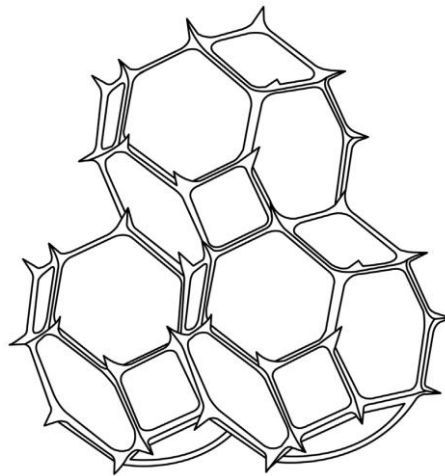


Figura 2.4 Durante la sinterización las coyunturas crecen para formar una red de poros en los bordes del grano. Un ejemplo de geometría se muestra aquí, donde la forma del grano es un tetradecaedro [24].

Normalmente hay un tamaño característico para los poros, pero los tubos forman una red tridimensional compleja. La estructura del poro se puede modificar por la sinterización. A menudo, el tamaño de poro promedio permanece relativamente constante, pero la cantidad de poros disminuye [24].

Por otra parte, las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos de fosfato de calcio dependen de su composición y de su microestructura, en el caso de la HA su resistencia mecánica en forma de compactos densos es del orden de 100MPa, disminuyendo drásticamente en el caso de los compactos porosos. Por otro lado, estos cerámicos se pueden clasificar como densos (máximo 5% poros), microporosos (poros menores de 100 μ m) y los macroporosos (poros mayores de 100 μ m) [30]. Para que los materiales cerámicos porosos basados en fosfato de calcio puedan tener una buena integridad y resistencia mecánica se necesita contar con un volumen de poros menor a 1 cm³/g el cual se ha reportado en varios artículos [18].

Un método bien conocido para lograr el aumento de la porosidad de un cerámico es mediante la adición de aditivos fugitivos, generalmente se trata de sustancias orgánicas u otros compuestos que se descomponen durante la sinterización.

2.4.2 Aditivos fugitivos

La naturaleza del aditivo fugitivo o agente porogénico y su concentración son las variables que determinan la porosidad total, el tamaño y forma del poro en el cerámico; en ciertos casos se ha informado que la porosidad que se origina en el producto sinterizado se correlaciona linealmente con el contenido de sustancia adicionada. Cuando la densificación del cerámico es total (no hay poros interparticulares) se cumple que el volumen de poros del producto sinterizado es idéntico al contenido de aditivo fugitivo en el producto antes de sinterizar. Este resultado implica que el tamaño de los poros originados por el aditivo es considerablemente mayor que los poros interparticulares (sinterizables) del cerámico [31].

Entre las sustancias orgánicas que se usan como fugitivos se encuentra el almidón, o fécula, que es una macromolécula que está compuesta de dos polisacáridos, la amilosa (en proporción del 25 %) y la amilopectina (75 %); es el glúcido de reserva de los vegetales [32]. Se obtiene del maíz principalmente teniendo dos funciones durante el proceso de adición, se

añade primero a la composición como aditivo fugitivo formándose los poros después del proceso de calentamiento, por otra parte, el almidón forma un gel durante la consolidación que proporciona fuerza a través de la formación de enlaces que actúan como un aglutinante para las partículas permitiendo la formación de formas compactadas antes de la sinterización [33].

Otra sustancia orgánica es la goma xantana, es un polisacárido extracelular producido por la bacteria *xanthomonas campestris* a partir de la fermentación del maíz; su aspecto es el de un polvo color crema soluble en agua caliente o fría, produciendo soluciones con viscosidad alta a concentraciones bajas. Su solución es estable en un rango de pH de 1 a 13, con sales y a temperaturas desde el punto de congelación hasta el punto de ebullición del agua, lo que favorece su costo para utilizarse como espesante o aglomerante [34].

2.4.3 Métodos para determinar la porosidad

Existen varios métodos para determinar la porosidad, estos fueron subdivididos por Collins (1961) y Heidegger (1974) los cuales se describe brevemente a continuación:

- a) Método directo: consiste en la medición del volumen de una muestra porosa y entonces de alguna manera eliminar los poros y medir solo el sólido.
- b) Método óptico: se impregnan los poros con algún material como: cera, plástico o algún otro material para hacer los poros más visibles permitiendo distinguir entre poros interconectados o no interconectados.
- c) Método de imbibición: consiste en sumergir completamente un medio poroso en un fluido humectante en vacío durante suficiente tiempo para permitir que el fluido penetre en todos los poros. La muestra es pesada antes y después de la imbibición. Estos dos pesos junto con la densidad del fluido permiten la determinación del volumen del poro.
- d) Método de inyección de mercurio: el volumen de la muestra es determinado por la inmersión de una muestra en mercurio.
- e) Método de expansión de gas: el volumen de la muestra es medido separadamente. La muestra es colocada en un contenedor cerrado y es conectado con un contenedor evacuado de volumen conocido respectivamente, bajo la presión de un gas. Cuando

una válvula colocada los dos contenedores se abre, el gas se expande dentro del contenedor evacuado y la presión del gas decrece.

- f) Método de densidad: el método de densidad depende de la determinación de la densidad de la muestra y la densidad del sólido en muestra [35].

Las cerámicas porosas tienen aplicaciones tecnológicas en el área de biomateriales como colectores de partículas sólidas, aislantes térmicos y acústicos, así como catalizadores. Adicionalmente, estos materiales son utilizados en procesos de filtración de líquidos y suspensiones, como purificador de combustibles a través de la separación de agua y óleo, y en la separación de las proteínas de la leche [36].

2.4.4 Obtención de materiales porosos basados en fosfato de calcio

Como ya se había mencionado anteriormente, existen varios métodos para fabricar cuerpos porosos basados en fosfato de calcio, los cuales presentan diferencias en factores como el tamaño de los poros obtenidos, interconectividad, porcentaje de porosidad y resistencia mecánica. Algunos investigadores reportan la influencia no sólo de los diversos parámetros de fabricación como temperatura, tiempo de adición, agitación, maduración y tratamiento térmico sobre las propiedades finales de la HA, sino también de las diferentes rutas de síntesis de la HA, características estructurales, morfológicas y de tamaño de partícula. En la Tabla 2.4 se pueden observar diversos trabajos realizados para la obtención de materiales porosos basados en fosfato de calcio.

Tabla 2.4 Trabajos reportados para la obtención de materiales porosos, basados en fosfato de calcio.

Año/[Referencia]	Tamaño de Poro (μm)	Porosidad (%)	Propiedades Mecánicas
Corales			
(1993), [37]	200	NR	Resistencia a la compresión a 14MPa.
(2010), [38]	100 – 500	56 – 61 interconectividad 99.92%	NR
(2013), [39]	NR	50%	Resistencia a la compresión para el coral de 32.82MPa y para el nácar de 37.06MPa
Huesos			
(2012), [18]	Pollo 3.7nm Porcino 3.6nm	22.8% 23.7%	NR

(1999), [15]	Humano 189-604 Coralina 79-210.5 Bovino 448.97-1096.82 Res 140.1130 Puerco 74-218 Perro 156-471.5	NR	NR
(2018), [12]	20	NR	Resistencia a la compresión 135 (kg/cm ²)
Porosidad inducida			
(2000), [40]	200	16	Módulo de ruptura 9.42MPa
(2003), [41]	1048 1593	85 71.6	Módulo de ruptura 0.62MPa Módulo de ruptura 0.09MPa
(2007), [42]	300 – 500	35.8 – 45.6	Resistencia a compresión de 1.06MPa
Infiltración			
(2007), [43]	100-200	NR	NR
(2007), [44]	200	NR	Resistencia a la compresión de 0.07MPa
(2009), [45]	NR	34.3	Resistencia a la compresión de 10.5MPa
Gelificación			
(2000), [46]	20-1000	80.7	Resistencia a la compresión de 4.7MPa
(2000), [47]	17-122	NR	Resistencia a la compresión 1.6 - 5.8MPa
(2005), [48]	NR	<10	Resistencia a la flexión de 45MPa
(2008), [49]	100	NR	Resistencia a la compresión de 3.2MPa
(2008), [50]	<1	NR	Resistencia a compresión de 0.063MPa
(2009), [51]	100-500	84-76	NR
(2008), [52]	150-300	NR	Resistencia a la Flexión de 1.87MPa
(2003), [53]	200-400	71	Resistencia a la compresión de 5MPa Módulo elástico de 8GPa
(2012), [54]	100-300	NR	Resistencia a la compresión de 1.3MPa
(2010), [55]	180-360	50	Resistencia a la compresión de 6.6MPa
Liofilización			
(2006), [56]	NR	47 56	Resistencia a la compresión 145MPa y 65MPa

(2011), [57]	NR	NR	Resistencia a la compresión 1.3 – 5.6MPa
(2007), [58]	NR	56 75	Resistencia a la compresión 17MPa 0.94MPa
(2014), [59]	39.1 -107.7	2.7-50	Resistencia a la compresión 8.7MPa
Moldeo por borbotina			
(1998), [60]	160 – 200	32-78	NR
(2005), [61]	200-500	85	Resistencia a la compresión 8.7 – 152.4MPa
(2011), [62]	200-400	50.2-7321	NR

La medición del tamaño de poro, su forma y la conectividad de los materiales porosos se realiza mediante microscopía óptica para funciones más grandes y microscopía electrónica para características menores [24].

2.5 Técnicas de caracterización

Los métodos de análisis y caracterización utilizados para este trabajo se describen a continuación:

2.5.1 Difracción de rayos X

Los Rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X, en ese año se descubrió la difracción de rayos X en cristales y este descubrimiento probó la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea.

Desde su descubrimiento en 1912 por von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos, así como, sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. El método de difracción de rayos X en general, y en particular de polvo cristalino, es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, puede compararse un diagrama de una muestra desconocida con la de una muestra patrón, para determinar su identidad y composición química.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. Las longitudes de onda de los rayos X se encuentran en un rango entre los 10nm y 10pm, sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.01 a 2.5nm.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio, la interacción entre el vector de campo eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión, dando lugar a interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede

interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal por medio de la ley de Bragg. Dicha ley postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente $1 \mu\text{m}$, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como se muestra en la Figura 2.5.

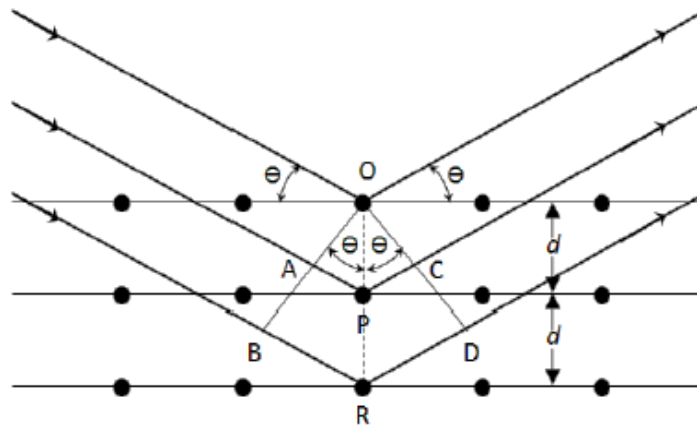


Figura 2.5 Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material [63].

Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

donde n es un número entero que representa el orden de la difracción y d es la distancia interplanar del cristal. En ésta ecuación de Bragg, los rayos X son difractados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas [26].

2.5.2 Microscopía de barrido por electrones

La posibilidad de observar muestras íntegras y en sus tres dimensiones mediante la microscopía por electrones, fue hecha realidad con la aparición del microscopio de barrido por electrones (SEM por sus siglas en inglés). Sin embargo, los conceptos básicos para este tipo de microscopía fueron propuestos por Knoll en 1935, tres años después de que Ruska y Knoll lo hicieran para el microscopio de transmisión de electrones (TEM). Mientras que en el desarrollo de este último se hicieron grandes y rápidos progresos hasta el punto de que en 1939 Siemens y Halske comercializaron el primer TEM, la microscopía de barrido tendría que esperar hasta que, en 1965, la Cambridge Instrument Co. creó el primer SEM [64].

El SEM es un instrumento que crea imágenes ampliadas que revelan información a escala microscópica sobre el tamaño, forma, composición, cristalografía y otras propiedades físicas y químicas de un espécimen. El principio operativo básico de la SEM implica la creación de un enfoque finamente centrado en el haz de electrones energéticos mediante emisión de una fuente de electrones. La energía de los electrones en este haz, E_0 , se selecciona típicamente en el rango de $E_0 = 0.1$ a 30 keV. Después de la emisión de la fuente y la aceleración a alta energía, el haz de electrones es modificado por aberturas, magnéticas y / o lentes electrostáticas, y bobinas electromagnéticas que actúan para reducir sucesivamente el diámetro del haz y para escanear el haz enfocado en un patrón de trama (x-y) para colocarlo secuencialmente en una serie de ubicaciones separadas pero discretas en la muestra. En cada una de estas ubicaciones discretas en el patrón de exploración, la interacción del haz de electrones con el espécimen produce dos productos de electrones salientes: (1) electrones retrodispersados (BSE), que son electrones de haz que emergen del espécimen con una gran fracción de su energía incidente intacta después de experimentar la dispersión y desviación por los campos eléctricos de los átomos en la muestra; y (2) los electrones secundarios (SE), que son electrones que escapan de la superficie de la muestra después de que los electrones del haz los hayan expulsado de los átomos en la muestra. A pesar de que los electrones de haz suelen ser de alta energía, estos electrones secundarios experimentan una baja transferencia de energía cinética y, posteriormente, escapan de la superficie de la muestra con energías cinéticas muy bajas, en el rango de 0 a 50 eV, con la mayoría por debajo de 5 eV de energía. En cada ubicación del haz, estas señales de electrones salientes se miden

utilizando uno o más detectores de electrones [65], estos detectores sensibles a los electrones recogen estas emisiones y las convierten en una imagen visible.

Con esta técnica se logran imágenes ampliadas y de gran resolución de diferentes tipos materiales. Se puede obtener información de relieve, textura, tamaño y forma de grano, y composición química de muestras minerales o biológicas [12].

Principales áreas de aplicación

- Ciencia de Materiales: cerámicas, compuestos metálicos y electrónica
- Ciencias médicas y forenses: análisis de residuos por arma de fuego, accidentes de tránsito, comparación balística, falsificación de documentos y firmas [66].

2.5.3 Microanálisis por dispersión de energías de rayos X

El microanálisis por dispersión de energías de rayos X acoplado a la microscopía de barrido por electrones es una herramienta analítica de gran importancia en el estudio de los materiales [67].

El principio se basa en que, cuando un electrón con una determinada velocidad choca contra un objeto o muestra, pueden ocurrir varios sucesos, cada uno de los cuales va a generar una determinada respuesta: (1) el electrón atraviesa limpiamente la muestra, sin interactuar con sus átomos, (2) el electrón pasa lo bastante cerca del núcleo como para ser atraído por su carga positiva, sufriendo una desviación de su trayectoria inicial, (3) que el electrón sufra una desviación de su trayectoria y además una pérdida de energía, es decir, que experimente una dispersión inelástica, (4) otra posibilidad es que el electrón visitante interactúe con alguno de los electrones locales de los orbitales internos y acabe expulsándolo del átomo, el electrón expulsado se denomina secundario (el que lo ha expulsado es el primario), algunos picosegundos después de que el electrón secundario ha dejado una vacante en el átomo (lo ha ionizado) otro de los electrones locales de algún orbital externo ocupa el lugar del expulsado.

Ahora bien, esta reestructuración de plantilla deja al átomo con un excedente de energía, que puede eliminar de dos formas distintas:

- a) Para volver al equilibrio, el átomo expulsa un electrón de la capa externa, conocido como electrón Auger. Estos son utilizados en otra técnica de microanálisis cuyas siglas son AES (Auger Electron Spectrometry).
- b) Para volver al equilibrio, el átomo emite un fotón de rayos X, para que se genere este fotón de rayos-X se necesita expulsar un electrón de alguno de los orbitales internos del átomo y que este hueco sea ocupado por alguno de los electrones de un orbital más externo. Ésta, finalmente, es la base de la espectrometría por dispersión de energías de rayos X que tiene siglas: XEDS (X-Ray Energy Dispersive Spectrometry).

La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad fundamental para el tema, y es que la energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor porque la diferencia de energía entre orbitales aumenta según lo hace el peso atómico, debido principalmente al aumento del número de protones en el núcleo. De este modo podemos asociar cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica, por lo tanto, midiendo con un detector apropiado los fotones expulsados por la muestra podemos averiguar:

- a) Por la energía de cada fotón, cual es el elemento que lo está produciendo (análisis cualitativo).
- b) Por el número de fotones emitido de cada energía, la cantidad relativa de cada elemento (análisis cuantitativo) [68].

Es posible usar los rayos X medidos de los elementos identificados para analizar cuantitativamente la composición química con una precisión de hasta el 1% [65]. Tras el examen inicial, parecería que el análisis cuantitativo debería ser extremadamente simple, pero muchos de los modelos se combinan buscando métodos para obtener una mejor precisión, tal que se considere la proporción de la intensidad de la señal de rayos X característicos (RXC) para un elemento dado medido en la muestra, comparándolo con la medida de un estándar, y esa relación debe ser igual a la proporción de concentraciones para un elemento dado de la muestra y el estándar. Esto es, que las intensidades de rayos X

características primarias generadas son aproximadamente proporcionales a las respectivas fracciones de masa de los elementos emisores.

$$C_i \propto I_i$$

donde, C_i e I_i son la concentración de peso y la intensidad primaria de rayos X generada del elemento i , respectivamente. En el análisis cuantitativo, la intensidad se compara con la intensidad del mismo elemento generado a partir de un estándar $I_{(i)}$, con una concentración conocida $C_{(i)}$ de ese elemento.

La relación de la intensidad de la muestra y el estándar se conoce como la relación k .

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} \propto \frac{I_i}{I_{(i)}}$$

dónde,

$$\frac{I_i}{I_{(i)}} = k_i$$

Debido a la interacción de los rayos X generados primarios con los átomos de la muestra, los rayos X emitidos tienen una intensidad diferente de la intensidad generada. Este efecto matricial se tiene en cuenta modificando la ecuación anterior como:

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = k_i [ZAF]_i$$

donde, $[ZAF]_i$ es el factor de corrección matricial para el elemento i . Sin embargo, la corrección de la matriz depende de la composición de la muestra. Dado que la composición es desconocida antes del análisis, los factores ZAF también son desconocidos. Por lo tanto, la concentración C_i se determina a través de la iteración. Las relaciones k medidas (k_i) se utilizan como primera estimación de las concentraciones y se calculan los factores ZAF. Las concentraciones (C_i) se calculan multiplicando las relaciones k con los factores ZAF correspondientes calculados en el último paso. Luego, se calcula un nuevo conjunto de factores ZAF utilizando los valores de C_i obtenidos en el último paso, y las concentraciones se recalculan multiplicando los ZAF por las relaciones k originales. El proceso se repite hasta

que el C_i calculado no cambie desde el paso anterior. La corrección del número atómico (Z), la corrección de absorción (A), y la corrección de fluorescencia (F) son los tres componentes de la corrección de la matriz.

La corrección Z depende de los números atómicos promedio de la muestra y el estándar. Es una función del factor de retrodispersión de electrones (R) y la potencia de detención de electrones (S), donde R es la relación entre el número de rayos X realmente generados y el número de rayos X generados si no hubiera retrodispersión. Y S es directamente proporcional al número de electrones que rodean a cada núcleo atómico.

La corrección A se debe a que los rayos X tendrán que pasar por una cierta cantidad de materia y el proceso de absorción fotoeléctrica disminuirá la intensidad de estos. Se puede tomar dos enfoques para calcular el efecto de absorción, un enfoque requiere del cálculo directo de la generación de rayos X y la cantidad de absorción de estos en la muestra y estándar de cada elemento i . El segundo enfoque primero considera la producción de CRX y luego suma el efecto de absorción del elemento i desde varias profundidades de la muestra hasta la superficie de la muestra.

La fluorescencia de rayos X se produce como consecuencia de la absorción fotoeléctrica de los rayos X primarios a medida que el átomo objetivo se relaja desde un estado excitado. Estos rayos X secundarios pueden generarse tanto por rayos X característicos como continuos. Dado que los rayos X pueden viajar distancias más largas que los electrones en la materia, el rango de rayos X fluorescentes también es mayor (~ 10 veces) que el rango primario de interacción de electrones. El volumen de interacción de rayos X secundario puede ser hasta 1000 veces mayor que el volumen de interacción primario. La corrección de fluorescencia tiene en cuenta: (1) La generación de rayos X de elemento- j en la muestra del haz de electrones, (2) La absorción de los rayos X de elemento- j a medida que se propagan a través de la muestra y producen rayos X fluorescentes del elemento i , (3) La absorción del elemento i como elemento- i -rayos- x deja la muestra. La fracción adicional de rayos X producida por la fluorescencia del elemento j representa la corrección de fluorescencia [69].

Capítulo 3. Metodología

En el presente trabajo de tesis se obtuvo un material cerámico poroso basado en fosfato de calcio a partir del uso de huesos de cerdo como materia prima precursora. Para ello se siguió un proceso dividido en varias etapas como se esquematiza en la Figura 3.1, en el cual, se presentan tres rutas de procesamiento, partiendo desde la limpieza física del hueso, hasta la caracterización estructural y morfológica de las muestras obtenidas.

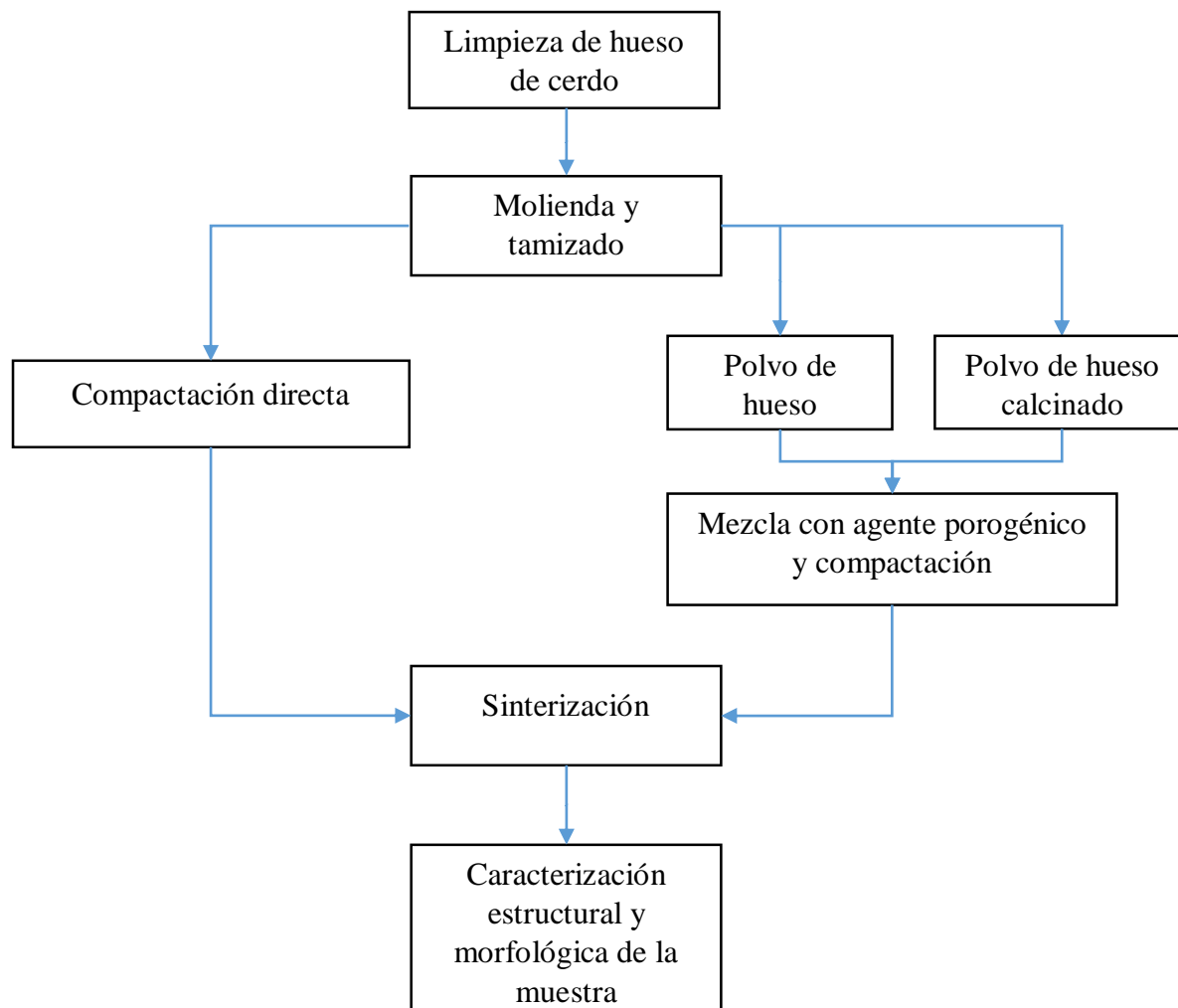


Figura 3.1 Proceso general para la obtención de material cerámico poroso.

3.1 Limpieza del hueso de cerdo

Los huesos de fémur de cerdo se recolectaron en los expendios (carnicerías) donde venden carne de esta especie animal, los establecimientos cuentan con un certificado de inspección sanitaria, en la que se verifica que los alimentos sean inocuos, y que los procesos

cumplan con las normas que señala la SAGARPA para el debido consumo. Se eligió previamente el tipo de hueso a recolectar debido a que la parte femoral del cerdo comprende huesos largos, los cuales contienen una mayor cantidad de calcio y fósforo a comparación de los huesos planos como las costillas o cabeza los cuales presentan porcentajes inferiores de los elementos ya mencionados [19,21].

Se inició la limpieza manual del fémur de cerdo usando un bisturí de hoja 2 para eliminar el material orgánico (carne y tejido) adherido al hueso como se muestra en la Figura 3.2a. Posteriormente se realizaron varios lavados con abundante agua del grifo para eliminar el exceso de grasa, se dejó hirviendo en una olla exprés por dos horas hasta que se desprendieran con facilidad los restos de carne, con la finalidad de terminar de remover las grasas, fluidos y otras impurezas presentes en la superficie del hueso. A continuación, se hizo el lavado de los huesos y se cortó en piezas pequeñas (véase Figura 3.2b), terminado este proceso los huesos se transfirieron a otro recipiente en donde se sumergieron en CHCl_3 (cloroformo) por 24 horas para terminar de eliminar restos grasos y dejarlos libres de impurezas.



Figura 3.2 Limpieza del hueso de cerdo.

Después del proceso anterior se sacaron los trozos para que se secan a temperatura ambiente por 72 horas (véase Figura 3.3) y pasado este proceso se continuo con la trituración y molienda de los mismos. Esta metodología empleada para la desprotenización y limpieza de los huesos concuerda con lo reportado en otros trabajos [70].



Figura 3.3 Huesos limpios después del secado a temperatura ambiente.

3.2 Molienda y tamizado del hueso de cerdo

En esta etapa el primer proceso fue de trituración, con el cual se buscó reducir el tamaño del hueso para poder ingresar los fragmentos al molino; posteriormente se pasó al proceso de molienda con el objetivo de reducir aún más el tamaño del grano hasta que se obtuvo un polvo, teniendo en cuenta que el hueso presenta alta dureza el proceso de molienda se realizó en un sistema de trituración ANALYSETTE 3 SPARTAN (véase Figura 3.4) de alta eficiencia, en este micro molino se hizo la trituración fina de los respectivos huesos de cerdo durante tres periodos de molienda, con una duración de 95 minutos para el primer periodo, y 40 minutos para los periodos restantes.



Figura 3.4 Molienda de los trozos de hueso en el molino de bolas vibratorio.

Después de cada periodo el polvo obtenido fue tamizado manualmente en mallas para granulometría (Figura 3.5a) con tamaños de grano de 149.0 μm , 105.0 μm y 63.5 μm , definidas por el estándar Tyler tamiz, seguido de este proceso el polvo con un tamaño máximo de grano de 63.5 μm se colocó en un frasco para su uso en los siguientes procesos, véase Figura 3.5b.

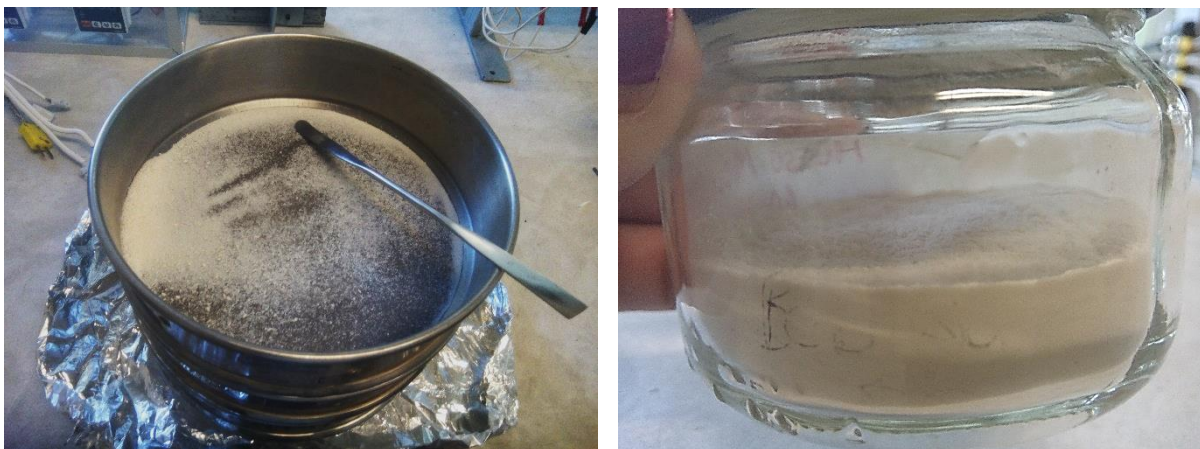


Figura 3.5 a) Tamizado y b) obtención de polvo de hueso con un tamaño máximo de 63.5 μm .

3.3 Mezcla de polvo de hueso con agente porogénico

Para lograr el aumento de la porosidad en las muestras se usó la adición de agentes porogénicos como almidón de maíz, goma xantana y aceite de coco, estos agentes formadores de poros se seleccionaron debido a su naturaleza orgánica, bajo costo y disponibilidad inmediata, ver anexo 2.

3.3.1 Mezcla del polvo de hueso con almidón

Se hicieron varias mezclas de polvo de hueso de cerdo con almidón de maíz a diferentes porcentajes (Tabla 3.1), el proceso se inició pesando el polvo de hueso y almidón o fécula de maíz de forma separada, después, los polvos se colocaron en un crisol y se les adicionó agua destilada para de homogeneizar la mezcla, seguidamente se hizo el mezclado manual con ayuda de una espátula hasta que la mezcla tuvo una consistencia pastosa. Posteriormente se colocó en el horno a una temperatura de 50°C por 12 horas para la evaporación del agua, la mezcla quedó deshidratada para poder llevar a la prensa y hacer el proceso de sinterización. Las proporciones agregadas para cada mezcla se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Mezclas con diferentes porcentajes hechas con polvo de hueso de cerdo y almidón de maíz.

Mezcla	Polvo de hueso de cerdo		Almidón de maíz	
	% en masa	% en volumen	% en masa	% en volumen
M1	80%	64.54%	20%	35.46%
M2	65%	46.59%	35%	53.41%
M3	89.51%	80%	10.48%	20%
M4	92.35%	75%	7.64%	15%

3.3.2 Mezcla del polvo de hueso con almidón y goma xantana

Para estas mezclas se retoma la relación de Nijhawan 2017 [33], quién reportó cerámicas porosas con suficiente integridad estructural para soportar la operación y el manejo después de la sinterización, en nuestro caso se plantea una variante a lo reportado con base en la experiencia de la co-directora de este trabajo. Así, las mezclas se hicieron utilizando polvo de hueso, almidón insoluble de maíz (como hacedor de poros) y almidón soluble: goma xantana (como aglomerante que garantiza la cohesión final), en una mezcla de relación porcentual volumétrica de 50% polvo de hueso / 25% almidón de maíz / 25% goma xantana.

El empleo de la goma xantana, es como agente aglomerante y para ser incorporado a la mezcla polvo de hueso – almidón de maíz, a fin de mejorar su resistencia mecánica.

Para analizar la influencia del aglomerante se hicieron tres mezclas de polvo de hueso, almidón de maíz y goma xantana (Tabla 3.2), cada uno de los elementos a incorporar en la mezcla se pesaron previamente de acuerdo al porcentaje descrito en la Tabla 3.2, seguidamente se añadieron al crisol y se agregó agua destilada en cantidad suficiente para hacer la mezcla manual con ayuda de una espátula hasta obtener una consistencia de pasta a comprimir.

Tabla 3.2 Mezclas con diferentes porcentajes hechas con polvo de hueso de cerdo, almidón de maíz y goma xantana.

Mezcla	Polvo de hueso de cerdo		Almidón de maíz		Goma xantana	
	% en masa	% en volumen	% en masa	% en volumen	% en masa	% en volumen
PM2	68%	50%	16%	25%	16%	25%
PM3	89.51%	80%	5.24%	10%	5.24%	10%
PM4	92.35%	85%	3.82%	7.5%	3.82%	7.5%

3.3.3 Mezcla del polvo de hueso con microemulsión

Se prepararon microemulsiones con un contenido de: Polvo de hueso (HA) / Surfactante (S) / Aceite de coco (AC), con una relación volumétrica 50% HA/ 25% S / 25% AC y 75% HA / 12.5% S / 12.5% AC, esto con base en la experiencia de la co-directora de este trabajo.

Para ello se prepararon una mezcla surfactante con aceite de coco en relación 50/50 (v/v) y se incorporó la cantidad de agua necesaria para formar una emulsión fase externa acuosa, con consistencia de pasta. Luego se mezcló el polvo de hueso con la emulsión en una relación tal que se alcanzara el 50% del polvo de hueso/ 50% emulsión.

Tomando en cuenta las densidades respectivas de cada componente de la mezcla:

- Hidroxiapatita: densidad de la hidroxiapatita sintética, $\rho = 3.219 \text{ g/cm}^3$.
- Aceite de coco: densidad de 0.903g/ml, (T=35°C).
- Surfactante: Se propone una mezcla de surfactantes derivados del sorbitol, por su bajo contenido de cenizas, para lograr un Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB) entre 12 y 13.

Densidad de la mezcla = 1.048 g/ml

- 60% de tween 80 con HLB de 15 y densidad de 1.06 g/ml
- 40% de span 20 con HLB de 8.9 y densidad de 1.03 g/ml

Se hizo la preparación de la emulsión concentrada en la cual se pesan: 1.57 g de tween 80, 1.05 g de span 20 y 2.258 g de aceite de coco. Posteriormente se mezcló hasta obtener una fase isotrópica transparente de masa total = 4.878 g. Finalmente se adicionó 2.091 g de agua para formar una emulsión con: 30% p/p de agua.

Luego de haber preparado la emulsión, se pesaron en la balanza analítica cada uno de los elementos a mezclar de acuerdo al porcentaje en volumen para cada mezcla descritos en la Tabla 3.3, una vez teniendo las proporciones adecuadas se colocaron en el crisol, en donde se agregó suficiente agua destilada para homogeneizar la mezcla y así obtener una consistencia pastosa para poder generar los comprimidos.

Tabla 3.3 Mezclas con diferentes porcentajes hechas con polvo de hueso de cerdo y microemulsión.

Mezcla	Polvo de hueso de cerdo		Microemulsión	
	% en masa	% en volumen	% en masa	% en volumen
PM	68%	50%	32%	50%
PM1	86.5%	75%	13.5%	25%

3.4 Proceso de sinterización

En este proceso los polvos del hueso de cerdo pasaron al proceso de sinterización, donde se realizó la compactación del polvo de hueso en una prensa hidráulica a una presión de 9 ton/m^2 (88kPa), para aumentar la resistencia compacta del polvo y con ello generar las pastillas (Figura 3.6).



Figura 3.6 Polvos compactados en la prensa hidráulica.

Las muestras obtenidas en la compactación se desmoldaron para ingresarlas a un horno de tubo HT1000 (SEV) para el tratamiento térmico (Figura 3.7), los cuales se sometieron a temperaturas elevadas por debajo del punto de fusión de la hidroxiapatita que es de 1250°C , en este proceso los comprimidos se trataron a diferentes rampas y mesetas de calcinación con temperaturas finales de 450 , 500 , 800 , 950 , 980°C con periodos de 30 , 60 , 120 y 240 min.



Figura 3.7 Horno tubular HT100 (SEV).

Las diferentes temperaturas de sinterización se eligieron con el fin de obtener la presencia de hidroxiapatita sin la coexistencia de otros compuestos y con la certeza de no tener incorporación de material orgánico, transcurrida la calcinación se dejan enfriar las muestras por inercia.

Para mejorar las propiedades mecánicas de las muestras se hizo un segundo tratamiento a una temperatura de 1200°C, en el Horno tubular de la marca Carbolite. Las muestras utilizadas para este tratamiento contaban con diferentes porcentajes de mezcla porogénica de AM y AM/GX.

Cabe mencionar que al inicio del trabajo el controlador del horno tubular HT100 (SEV) se encontraba averiado, por lo cual se tuvo que remplazar, incorporando un controlador de procesos Novus N1200, este se configuró mediante la reprogramación de los valores proporcionales, integrales y derivativos apropiados con el fin de obtener el mejor control posible para los procesos térmicos del horno, el método de ajuste del controlador es descrito en el Anexo 1.

3.5 Caracterización

Para la caracterización morfológica, cada muestra se observó en el Microscopio de barrido por electrones TESCAN VEGA 3, aplicando una diferencia de potencia de 7kV, las imágenes se tomaron en distintas zonas de varias muestras a 100, 200 y 500 aumentos.

Para la caracterización estructural se obtuvieron los difractogramas para muestras con diferentes porcentajes de agentes porogénicos y temperaturas de tratamiento térmico a través de difracción de rayos X, utilizando un difractómetro con detector proporcional, con radiación $\text{CuK}\alpha$, ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), los difractogramas se obtuvieron en un rango de 2θ entre 20 y 80° a un paso de 0.02°/s.

En cuanto a la medición de la porosidad en las muestras se realizó con el método de imbibición a presión atmosférica. Se tomó una porción de los comprimidos del material, se midió con un vernier para obtener su volumen y mediante la balanza analítica se obtuvo el peso en seco; posteriormente las muestras se colocaron en un vaso de precipitados y se sumergieron en agua y/o alcohol durante 15 minutos sobre una parrilla de calentamiento a

50°C; finalmente se sacaron con ayuda de unas pinzas, para después colocarlas en papel con el fin de absorber el agua o alcohol superficial y finalmente pesarlos.

Para analizar la adsorción de los comprimidos, se tomaron muestras de cada pastilla las cuales se midieron con el vernier para obtener su volumen y se pesaron en la balanza analítica, después con ayuda de un gotero se les adicionó una mezcla de aceites esenciales de orégano y eucalipto; se dejaron reposar durante 1 hora a temperatura ambiente, posteriormente se sacaron las muestras del vaso de precipitados y se midió su peso. Las fórmulas utilizadas para los cálculos correspondientes fueron las siguientes [71, 72].

$$\text{Porosidad másica } \%Pm = \frac{W_s - W_0}{W_0} \times 100$$

$$\text{Porosidad volumétrica } \%Pv = \frac{\rho_m}{\rho_m + \frac{\rho_f}{P_m}}$$

donde W_0 =peso en seco, W_s =peso después de sumergir, ρ_m =densidad del material en seco, ρ_f =densidad del elemento usado como adsorbato.

$$\text{Volumen de poro} = \frac{Pv}{\rho_m}$$

$$\text{Razón de ocupación} = \frac{\text{Volumen de poro ocupado}}{\text{Volumen de poro total}}$$

$$\text{Adsorción} = \frac{W_s - W_0}{W_0}$$

Las muestras utilizadas en el proceso de adsorción de aceite fueron seleccionadas de un conjunto de comprimidos.

Capítulo 4. Resultados y discusiones

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos en las diferentes fases del trabajo de tesis. Diversas muestras compactadas con mezclas de polvo de hueso (HA), polvo de hueso y almidón de maíz (HA/AM), polvo de hueso, almidón de maíz y goma xantana (HA/AM/GX) y polvo de hueso, surfactante (tween 80, span 20) y aceite de coco (HA/S/AC) fueron tomadas para su análisis, los resultados obtenidos se muestran a continuación.

4.1 Porosidad y volumen de poros

Una de las características más importantes del material desarrollado es la porosidad y el volumen de poros, así que se inició con el reporte de los resultados de estas características producto de los distintos procesos realizados con la finalidad de generarla o modificarla.

En la Tabla 4.1 se presentan los porcentajes de porosidad y volumen de poro obtenidos para las muestras que contienen solamente polvo de hueso, se puede observar que el porcentaje de porosidad disminuye cuando se da un aumento de temperatura, lo mismo sucede con los valores respectivos al volumen de poros.

Tabla 4.1 Porcentaje de porosidad y volumen de poro determinados mediante el método de imbibición para las muestras con polvo de hueso.

Nombre de la muestra	Temperatura (°C)	%Porosidad	Vol. de poro (cm ³ /g)
S1	500	30.32%	0.24
S2	800	28.71%	0.22

En la Tabla 4.2 se muestran los datos del porcentaje de material porogénico añadido, para las mezclas con polvo de hueso sin calcinar y almidón de maíz, así como el porcentaje de porosidad y volumen de poro obtenido mediante el método de imbibición. Se puede observar que en el caso de la mezcla M1 y M2 el porcentaje de porosidad es mayor cuando se aumenta la temperatura, mientras que en las mezclas M3 y M4 el porcentaje de porosidad disminuye cuando se da un aumento de temperatura.

Por otra parte, en cuanto a la relación de porcentaje de material porogénico añadido antes de sinterizar, en las mezclas M1 y M2 se presenta un porcentaje de porosidad menor al

del material porogénico agregado, y en las mezclas M3 y M4, el porcentaje de porosidad es superior al material porogénico añadido.

En los resultados del volumen de poros para las muestras presentadas en la tabla, se observa el incremento de la cantidad de poros al aumentar la temperatura para las mezclas M1 y M2. En el caso de M3 y M4 este valor disminuye cuando se da un incremento en la temperatura.

Tabla 4.2 Porcentaje de material porogénico añadido, porosidad y volumen de poro determinados mediante el método de imbibición para las mezclas con polvo de hueso y almidón de maíz.

Mezcla / Nombre de la muestra	Temperatura (°C)	% Material porogénico en volumen (Almidón de maíz)	% Porosidad	Vol. de poro (cm ³ /g)
MEZCLA M1				
S3	950	35.46%	23.21%	0.18
	980	35.46%	26.37%	0.21
S4	1200	35.46%	27.25%	0.21
MEZCLA M2				
S5	950	53.45%	27.35%	0.21
S6	1200	53.45%	32.32%	0.25
MEZCLA M3				
S7	980	20%	28.31%	0.21
S8	1200	20%	25.14%	0.20
MEZCLA M4				
S9	980	15%	29.33%	0.23
S10	1200	15%	26.90%	0.21

En la Tabla 4.3 se muestran los datos del porcentaje de material porogénico añadido para las mezclas con polvo de hueso sin calcinar, almidón de maíz y goma xantana, así como el porcentaje de porosidad y volumen de poros obtenidos mediante el método de imbibición. Se puede observar que en el caso de la mezcla PM3 el porcentaje de porosidad es mayor cuando se aumenta la temperatura, mientras que en la mezcla PM4 el porcentaje de porosidad disminuye cuando se da un aumento de temperatura.

Para el primer caso, puede suceder que se formaran aglomeraciones de material orgánico al inicio de la sinterización debido a la cantidad de agente porogenico agregado, al llevar el tratamiento a 980°C el material orgánico se pudo haber calcinado en su totalidad dejando poros en la muestra, durante el periodo de tiempo presentado al aumentar la

temperatura a 1200°C se pudo haber presentado un reacomodo y distribución en el material, puesto que al aumentarse la temperatura la superficie se vuelve más cohesiva; por otra parte, también puede ser debido a que al aumentar la temperatura los restos de material orgánico presentes en la muestra se terminen de calcinar dejando más huecos o poros en el material que no se puedan eliminar debido al hecho de que a una mayor cantidad de agente porogénico no hay suficiente HA para cerrar los poros y formar una matriz más sólida.

Para el segundo caso como el porcentaje de material porogénico es menor, se pudo haber dado al inicio una buena distribución del material orgánico en la mezcla y al aumentar la temperatura de 980°C a 1200°C puede ser que la muestra presentara más cohesividad y coalescencia que diera pauta a la eliminación de porosidad. Lo mismo se supone para los resultados de las mezclas de polvo de hueso y almidón de maíz presentados en la Tabla 4.2.

En cuanto a la relación de porcentaje de material porogénico añadido antes de sinterizar, en la mezcla PM2 se presenta un porcentaje de porosidad menor al del material porogénico agregado, y en las mezclas PM3 y PM4, el porcentaje de porosidad es superior al material porogénico añadido. Por otra parte, en los valores del volumen de poro se muestra el incremento de la cantidad de poros al aumentar la temperatura para la mezcla PM3, mientras que en la mezcla PM4 el valor se mantiene constante.

Tabla 4.3 Porcentaje de material porogénico añadido, porosidad y volumen de poros determinados mediante el método de imbibición para las mezclas con polvo de hueso, almidón de maíz y goma xantana.

Mezcla / Nombre de la muestra	Temperatura (°C)	% Material porogénico en volumen (AM:GX 1:1)	%Porosidad	Vol. de poro (cm ³ /g)
MEZCLA PM2				
S11	1200	50%	29.75%	0.23
MEZCLA PM3				
S12	980	20%	21.36%	0.17
S13	1200	20%	23.72%	0.18
MEZCLA PM4				
S14	980	15%	28.41%	0.22
S15	1200	15%	25.89%	0.22

En la Tabla 4.4 se presentan los valores de porosidad y volumen de poro obtenidos de las muestras donde el material porogénico se añadió al polvo de hueso previamente

calcinado a 500°C durante un periodo de dos horas. Los porcentajes de porosidad mostrados son inferiores respecto al porcentaje de material porogénico agregado en las mezclas M3, M4, PM3 y PM4 realizadas a 980°C, así mismo, hay una disminución del porcentaje de porosidad en comparación con las tablas anteriores, debido a que en la calcinación previa que se le hace al polvo de hueso se elimina material orgánico el cual influye en el aumento o disminución de la porosidad en las mezclas. Por otra parte, los resultados referentes al volumen de poros obtenido para cada una de las muestras oscilan entre 0.14 y 0.19 cm³/g.

Tabla 4.4 Porcentaje de material porogénico añadido, porosidad y volumen de poros obtenidos por el método de imbibición para diferentes mezclas con polvo de hueso previamente calcinado.

Mezcla/Muestra	Temperatura (°C)	% Material porogénico en volumen	% Porosidad	Vol. de poro (cm³/g)
MEZCLA M3 Calcinada				
S16	980	20% AM	17.44%	0.14
MEZCLA M4 Calcinada				
S17	980	15% AM	20.79%	0.16
MEZCLA PM3 Calcinada				
S18	980	20% AM:GX 1:1	17.89%	0.14
MEZCLA PM4 Calcinada				
S19	980	15% AM:GX 1:1	24.74%	0.19

Los compactos con mezcla de polvo de hueso, surfactante y aceite de coco (HA/S/AC) no mostraron las condiciones adecuadas para que se pudieran hacer las imbibiciones con el fin de obtener la porosidad y el volumen de poros correspondiente, debido a que durante la manipulación de las mismas no se presentaban las propiedades mecánicas adecuadas.

Con base a los datos que se presentan en esta sección se determinó que la temperatura que produce los mejores resultados para realizar la sinterización en aire es 980°C; es necesario resaltar que a esta temperatura se obtuvieron muestras porosas con suficiente integridad y resistencia para su manipulación. Haciendo una comparación con las temperaturas reportadas en otros trabajos, en el caso de las muestras obtenidas con HA natural se reportan temperaturas de 800-1200°C [12,21], donde solo se busca la obtención del biomaterial, por otra parte, para los trabajos que buscan la obtención de cerámicas porosas basadas en HA el proceso de sinterización se encuentra en un rango de 1000-1300°C [73], Murillo 2012 [18],

reporta la obtención de HA porosa para la adsorción de nitrofenoles a una temperatura de 800°C en atmosferas de N₂ y CO₂. Para reportados a través de la vía sintética Nissan 2014 [4] y Garduño 2006 [10], mencionan que la sinterización debe efectuarse a altas temperaturas 1000-1200°C, debido a que a mayores temperaturas se produce una descomposición de apatita formando otros compuestos como fosfato tricálcico alfa (α -TCP) y fosfato tricálcico beta (β -TCP). Finalmente se puede decir que los resultados obtenidos con nuestra metodología presentan un ahorro energético y de insumos respecto a los mencionados anteriormente.

Para la modificación del tamaño y/o cantidad de poros en el material cerámico se utilizó el almidón de maíz, goma xantana y microemulsión (surfactante y aceite de coco) como agentes porogénicos, hasta donde sabemos con los dos últimos no se ha reportado su uso como aditivo en cerámicas a base de fosfato de calcio. Comparando con otros agentes porogénicos utilizados en diversos reportes como la parafina, naftaleno, carbono, peróxido de hidrógeno o polímeros sintéticos (por ejemplo, alcohol de polivinilo PVA) [74], los materiales porogénicos usados en el presente trabajo tienen una fácil adquisición y su costo es relativamente bajo respecto a los mencionados anteriormente.

En los resultados obtenidos para la mezcla de polvo de hueso y almidón de maíz se obtuvo una porosidad máxima de 32.32% a 1200°C con el 53.45% de AM y una mínima de 17.44% a 980°C con polvo de hueso previamente calcinado a 500°C, con el 20% de material porogénico, analizando los resultados obtenidos para la mezcla de polvo de hueso, almidón de maíz y goma xantana se obtuvo una porosidad máxima de 29.75% a 1200°C con el 50% de AM/GX en relación 1:1 y una mínima de 17.89% a 980°C con polvo de hueso previamente calcinado a 500°C con 20% de material porogénico, la disminución del contenido de AM/GX condujo a una mejora en la integridad física de las muestras.

Los valores respecto al volumen de poros para todos los casos son menores a 1cm³/g, valor que reporta Murillo 2012 [18], con el cual llega a obtener buenos resultados para la adsorción de DNP usando la matriz de HA obtenida.

4.2 Caracterización morfológica con el microscopio de barrido por electrones (SEM)

En este trabajo es muy importante el tamaño de poro que entra al inicio del proceso, así como el tamaño de poro del producto sinterizado, ya que uno de los objetivos es emplear el producto final como absorbente o captador con un tamaño de poro menor a $20\mu\text{m}$.

Durante el proceso de obtención del material poroso a base de fosfato de calcio: HA los poros van cambiando de tamaño y forma debido a los procesos a los que se someten descritos en la metodología, por tal motivo, se realizó un análisis morfológico de las muestras después del proceso de sinterización, donde se hizo el tratamiento térmico y en el cual los compactos presentan una modificación estructural. Las imágenes se tomaron diferentes puntos de la muestra con aumentos de 100X, 200X y 500X.

Las micrografías de la Figura 4.1 corresponden a las muestras con un porcentaje total de polvo de hueso, en la micrografía del inciso a) se puede observar que la muestra S20 a 450°C presenta una serie de grietas en su superficie, lo cual puede afectar en la resistencia del compacto, en la micrografía del inciso b) la muestra S21 a 650°C presenta una superficie más coalescente debido al aumento de la temperatura de sinterización y se observa la disminución de grietas, en la muestra S2 de la micrografía del inciso c) se aumentó la temperatura a 800°C , se observa una superficie con pequeñas aglomeraciones, así como la formación de poros más definidos y dispersos, por último, en la micrografía del inciso d) se observa la muestra S22 a 950°C , en la cual los poros se ven mayormente definidos y su distribución en la superficie es más homogénea.

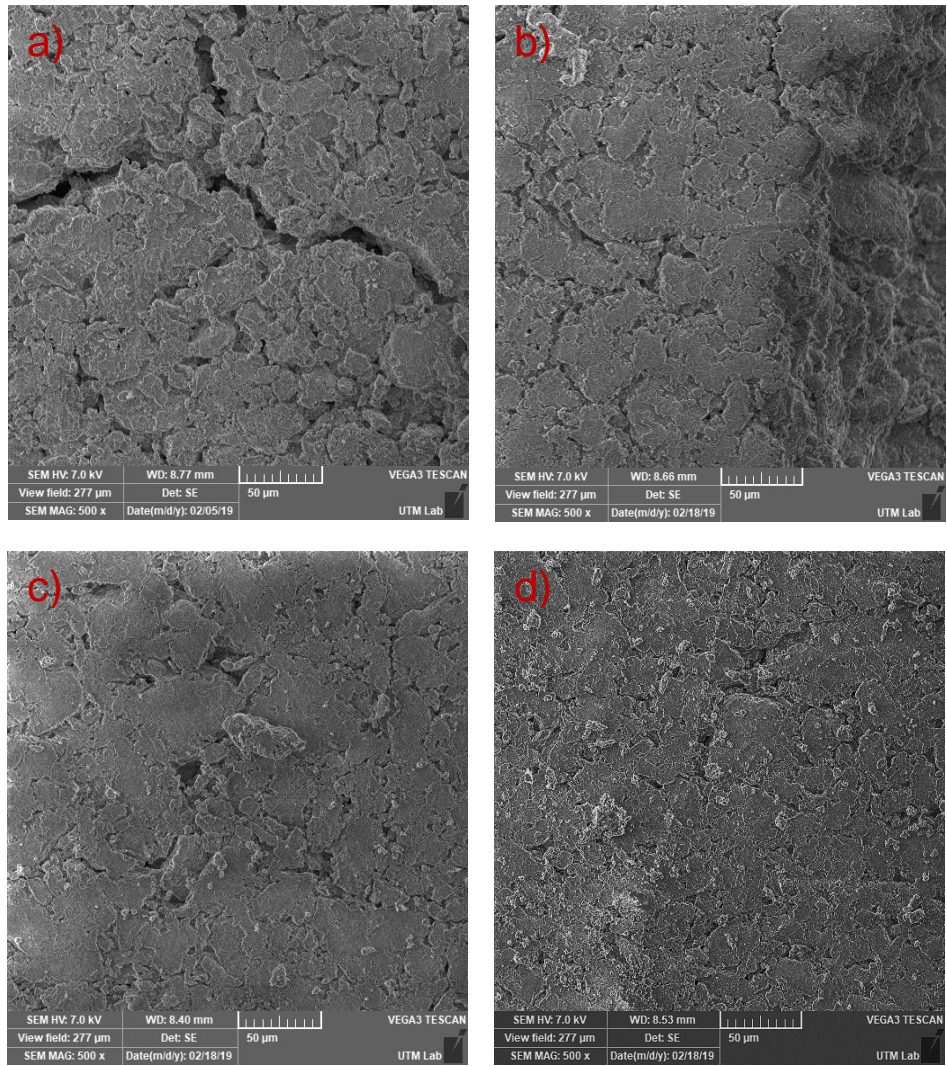


Figura 4.1 Micrograffías de las muestras con solo polvo de hueso a 500 aumentos para a) S20, b) S21 c) S2 y d) S22 a 450, 650, 800, 950°C, respectivamente.

Las micrografías de la Figura 4.2 corresponden a las muestras de la mezcla M1 con 34.56% de almidón de maíz como agente porogénico a una temperatura de 950 °C, en estas muestras se hizo una variación del tiempo de calcinación en la última meseta, siendo estos valores de 30, 120, 180 y 240 minutos respectivamente, en general, se puede observar una disminución en la porosidad de las muestras, así como una superficie más compacta debido al aumento en el tiempo de calcinación, el tamaño de poro presente para cada una de las muestras es menor a 20 µm y la distribución de poros se mantiene de forma homogénea.

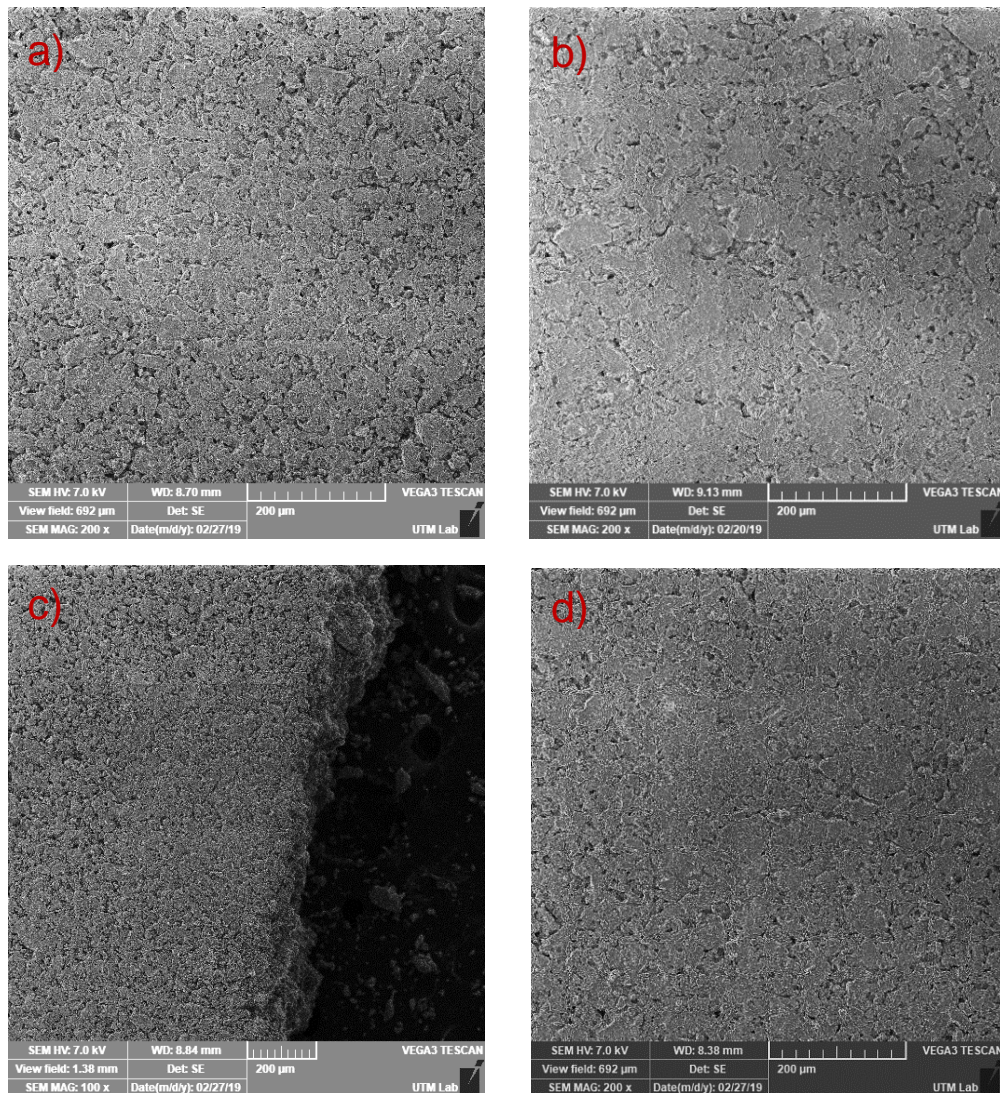


Figura 4.2 Micrografías de las muestras con mezcla M1 a 100 aumentos a) S4, b) S23, c) S24 y d) S3 con tratamientos térmicos durante 30, 120, 180 y 240 minutos respectivamente a una temperatura de 950°C.

Las micrografías de la Figura 4.3 corresponden a las muestras de la mezcla M2 con 53.45% de almidón de maíz como agente porogénico, en la micrografía del inciso a) se visualiza la muestra S6 con tratamiento térmico a 950°C durante 60 min, en la cual se observa una superficie rugosa con poros irregulares y grietas, la micrografía de la muestra S5 (Figura 4.3b) con tratamiento térmico a 950°C durante 240 min presenta una superficie más coalescente respecto a la anterior.

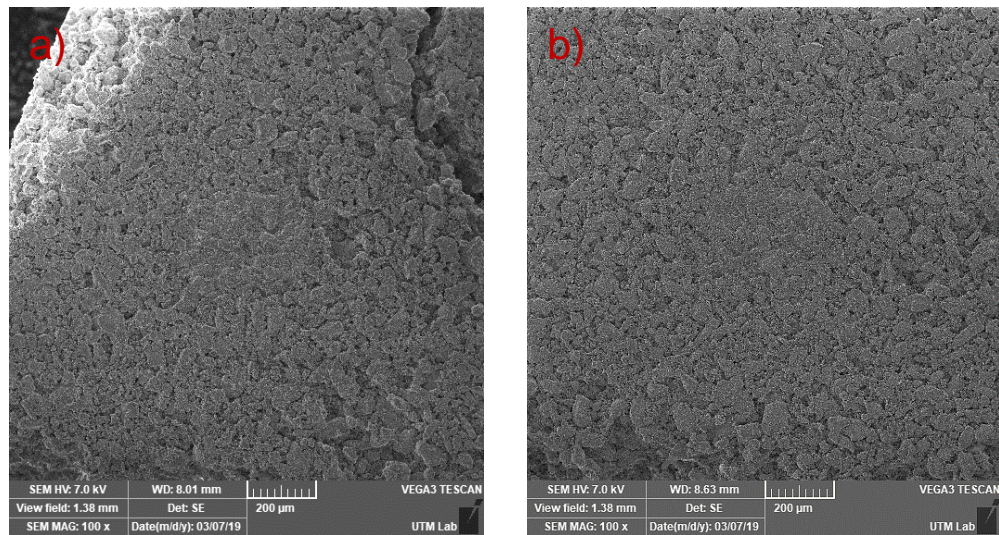


Figura 4.3 Micrografías de las muestras con mezcla M2 a 100 aumentos a) S6 y b) S5 con tratamientos térmicos durante 60 y 240 minutos respectivamente a 950°C.

Las micrografías de la Figura 4.4 corresponden a las muestras de la mezcla M3 con 20% de almidón de maíz como agente porogénico, en las micrografías de los incisos a) y b) a 980°C se observa que hay una variación en la cantidad de poros, esto se puede atribuir a la calcinación previa a 500°C que se hizo al polvo de hueso de la muestra S16 en la que se eliminó materia orgánica, teniendo como resultado una mayor cohesión y una disminución en la porosidad como se observa en la micrografía del inciso b), tomando los valores obtenidos por imbibición presentados en las Tablas 4.2 y 4.4 se corrobora la disminución de porosidad del 28.31% para la muestra S7 (Figura 4.4a) al 17.44% para la muestra S16 (Figura 4.4b); cuando se aumenta la temperatura a 1200°C (Figura 4.4c) se sigue obteniendo una superficie lisa con poros uniformemente distribuidos, los límites de grano son distinguibles y la porosidad disminuye al 25.14% respecto a la muestra S7, pero no disminuye tanto como la muestra S16 sometida a una calcinación previa.

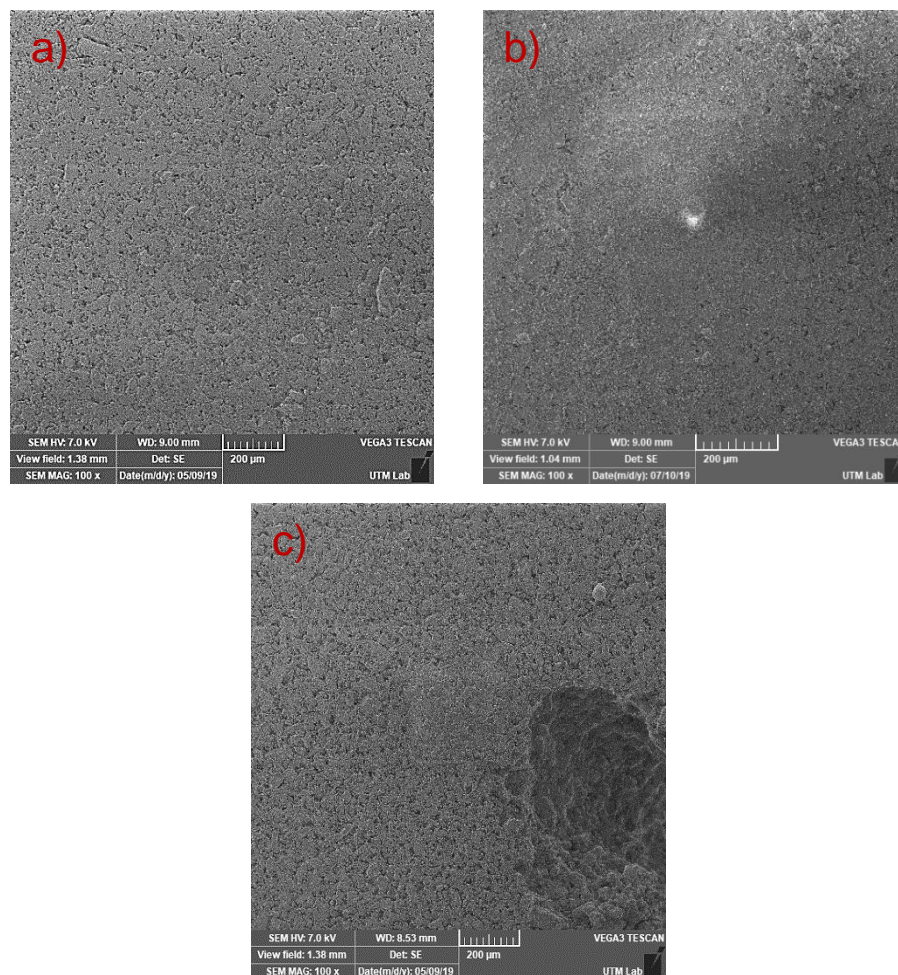


Figura 4.4 Micrografías de las muestras con mezcla M3 a 100 aumentos a) S7, b) S16 (polvo de hueso previamente calcinado a 500°C) y c) S8 a 980, 980 y 1200°C, respectivamente.

Las micrografías de la Figura 4.5 corresponden a las muestras de la mezcla M4 con 15% de almidón de maíz como agente porogénico, en las micrografías de los incisos a) y b) a 980°C se observa una disminución en la porosidad, esto se puede atribuir a la calcinación previa a 500°C que se hizo al polvo de hueso de la muestra S17, teniendo como resultado una mayor cohesión como se observa en la micrografía del inciso b), tomando los valores obtenidos por imbibición presentados en las Tablas 4.2 y 4.4 se corrobora la disminución de porosidad del 29.33% para la muestra S9 (Figura 4.5a) al 20.79% para la muestra S17 (Figura 4.5b); cuando se aumenta la temperatura a 1200°C (Figura 4.5c) se observa que la porosidad disminuye al 26.90% respecto a la muestra S9, pero no disminuye tanto como la muestra S17 sometida a una calcinación previa.

Al observar las micrografías obtenidas con SEM de las mezclas de polvo de hueso calcinado / almidón de maíz se aprecia que la superficie de la muestra tiene una mayor cohesión y coalescencia respecto a las otras que carecen de resistencia para su manipulación, como en el caso de las realizadas con microemulsión que mostraron una resistencia limitada y se desmoronaron fácilmente; se corroboran los resultados con los presentados por Nijhawan 2017 [33], quien reporta cerámicos con el uso del almidón de maíz a porcentajes entre 40 y 70% con calcinación previa a 500°C permitiendo formas más compactadas antes de la sinterización y resultados reflejados en la cohesividad de las muestras obtenidas.

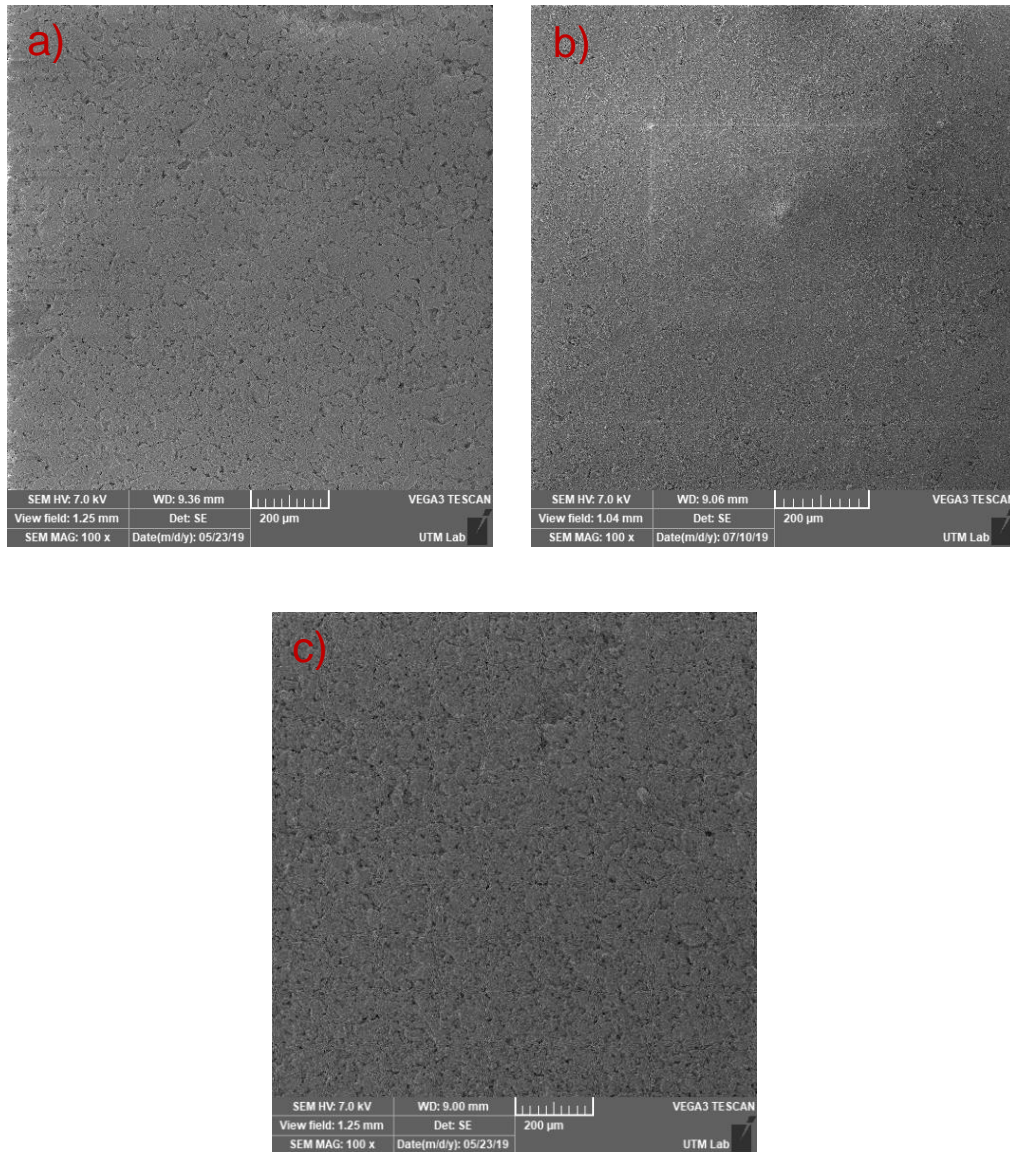


Figura 4.5 Micrografías de las muestras con mezcla M4 a 100 aumentos a) S9, b) S17 (polvo de hueso previamente calcinado a 500°C) y c) S10 a 980, 980 y 1200°C, respectivamente.

Las micrografías de la Figura 4.6 corresponden a las muestras de la mezcla PM3 con 20% de almidón de maíz y goma xantana como agente porogénico, en la micrografía del inciso a) a 980°C se observa una superficie granular con cavidades amorfas, en la micrografía del inciso b) a la misma temperatura se sigue observando una superficie granular pero hay una disminución de porosidad esto quizá sea a la calcinación previa que se le hizo al polvo de hueso a 500°C, haciendo una comparación con los valores obtenidos por el método de imbibición presentados en las Tablas 4.3 y 4.4 se corrobora la disminución de porosidad del 21.36% para la muestra S12 (Figura 4.6a) al 17.89% para la muestra S18 (Figura 4.5b); cuando se aumenta la temperatura a 1200°C (Figura 4.6c) los poros se definen más y se observa un aumento en la porosidad del 23.72% respecto de la muestra S12.

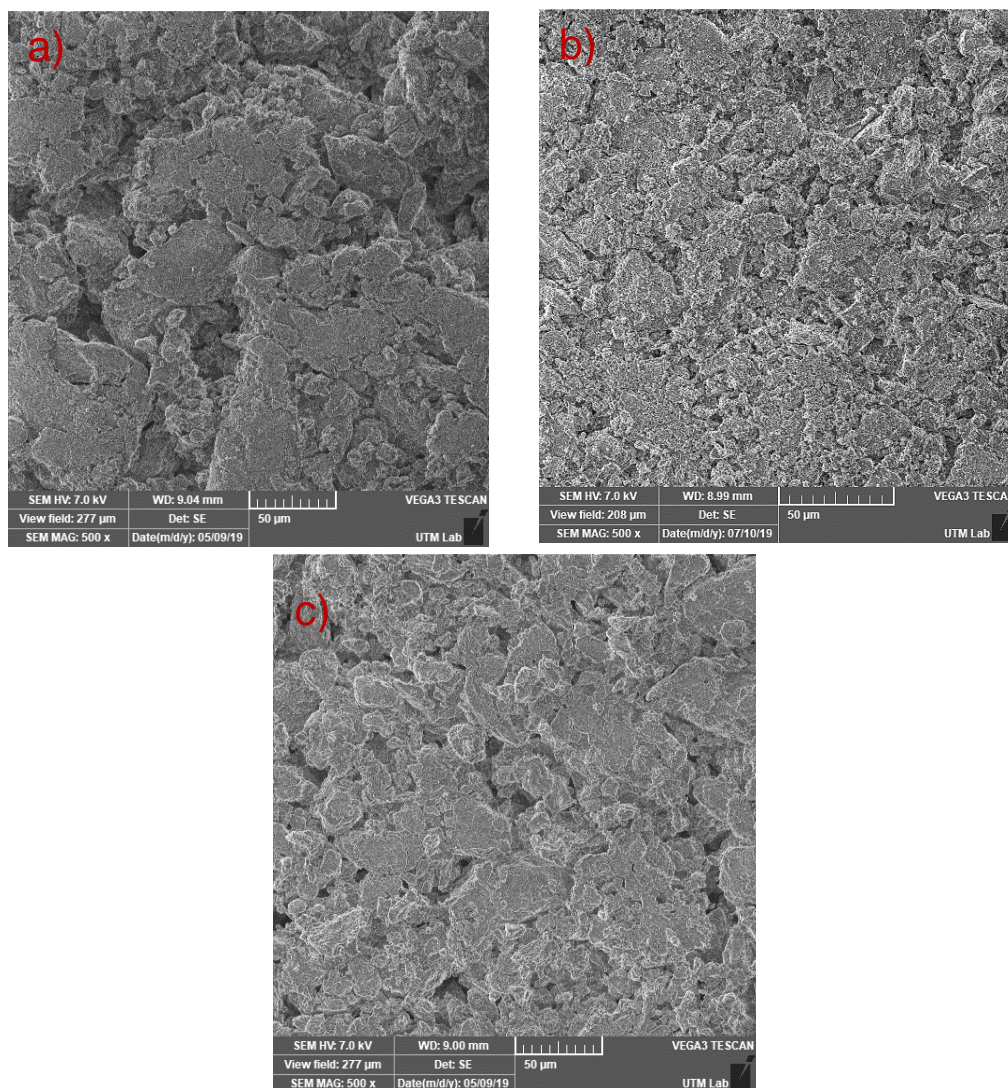


Figura 4.6 Micrografías de las muestras con mezcla PM3 a 500 aumentos a) S12, b) S18 (polvo de hueso previamente calcinado a 500°C) y c) S13 a 980, 980 y 1200°C, respectivamente.

Las micrografías de la Figura 4.7 corresponden a las muestras de la mezcla PM4 con 15 % de almidón de maíz y goma xantana como agente porogénico, en la micrografía del inciso a) a 980°C se observa una superficie lisa con poros ligeramente distribuidos, en comparación con el inciso b), donde se hace una calcinación previa de polvo de hueso se observa una superficie con ciertos grumos y una disminución en la porosidad, haciendo una comparación con los valores de porosidad obtenidos por el método de imbibición mostrados en las Tablas 4.3 y 4.4 se corrobora la disminución de porosidad del 28.41% para la muestra S14 (Figura 4.7a) al 24.74% para la muestra S19 (Figura 4.7b); cuando se aumenta la temperatura a 1200°C (ver Figura 4.7c) los límites de grano se definen y la cantidad de poros disminuye al 25.89% respecto de la muestra S14, pero no disminuye tanto como la muestra S19 sometida a una calcinación previa.

Con los resultados mostrados previamente se observó que las micrografías a 980°C con polvo de hueso previamente calcinado exhiben superficies con mejores características y porosidades homogéneas.

Respecto a las muestras calcinadas previamente a 500°C, las adicionadas con almidón de maíz superan a las de almidón de maíz/ goma xantana como se observa de las micrografías de las Figuras 4.5 a 4.7, puesto que las de AM/GX presentan superficies no tan coalescentes respecto a las adicionadas solo con almidón de maíz. Así mismo se observa que para las muestras sin agente porogénico, Figura 4.1, las superficies son agrietadas y se corroboró la falta de resistencia ya que al manipularlas se desmoronaban fácilmente.

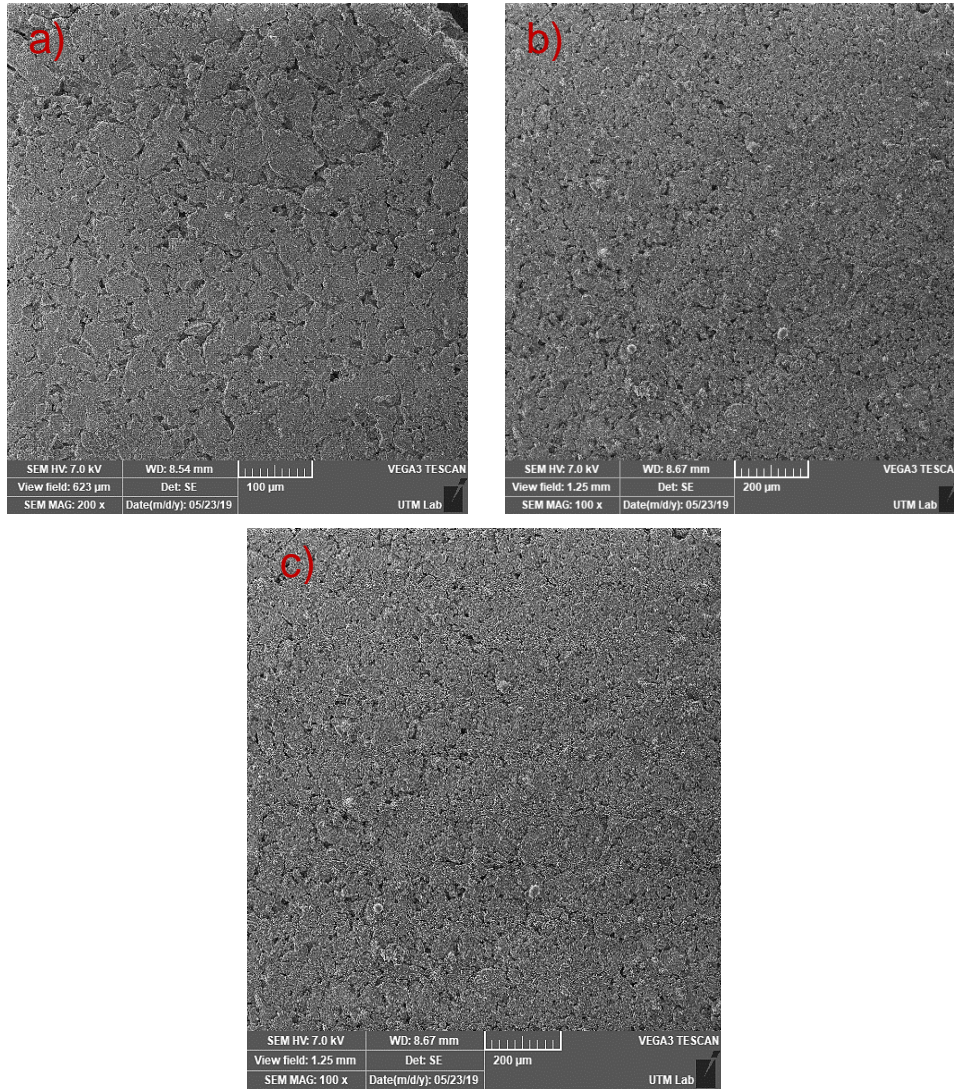


Figura 4.7 Micrografías de las muestras con mezcla PM4 a 100 aumentos a) S14, b) S19 (polvo de hueso previamente calcinado a 500°C) y c) S15 a 980, 980 y 1200°C, respectivamente.

Las micrografías de la Figura 4.8 corresponden a las muestras con polvo de hueso y almidón de maíz, en la micrografía del inciso a) se observa la muestra S17 a 980°C con el 15% en volumen de almidón de maíz, se puede notar que la superficie es compacta, presenta pequeños grumos y muy poca porosidad, posteriormente en la micrografía del inciso b) de la muestra S16 a 980°C, con 20% en volumen de almidón de maíz se observan poros alargados en la superficie y una baja cantidad de poros, en la micrografía de la muestra S4 del inciso c) a 950°C que contiene una mayor cantidad de almidón de maíz al 35.46% en volumen se presenta una superficie menos compacta y se observa la presencia de una cantidad mayor de poros y por último en el inciso d) se puede observar la muestra S5 a 950°C con 53.41% en volumen de almidón de maíz y en la que se puede observar un superficie granular.

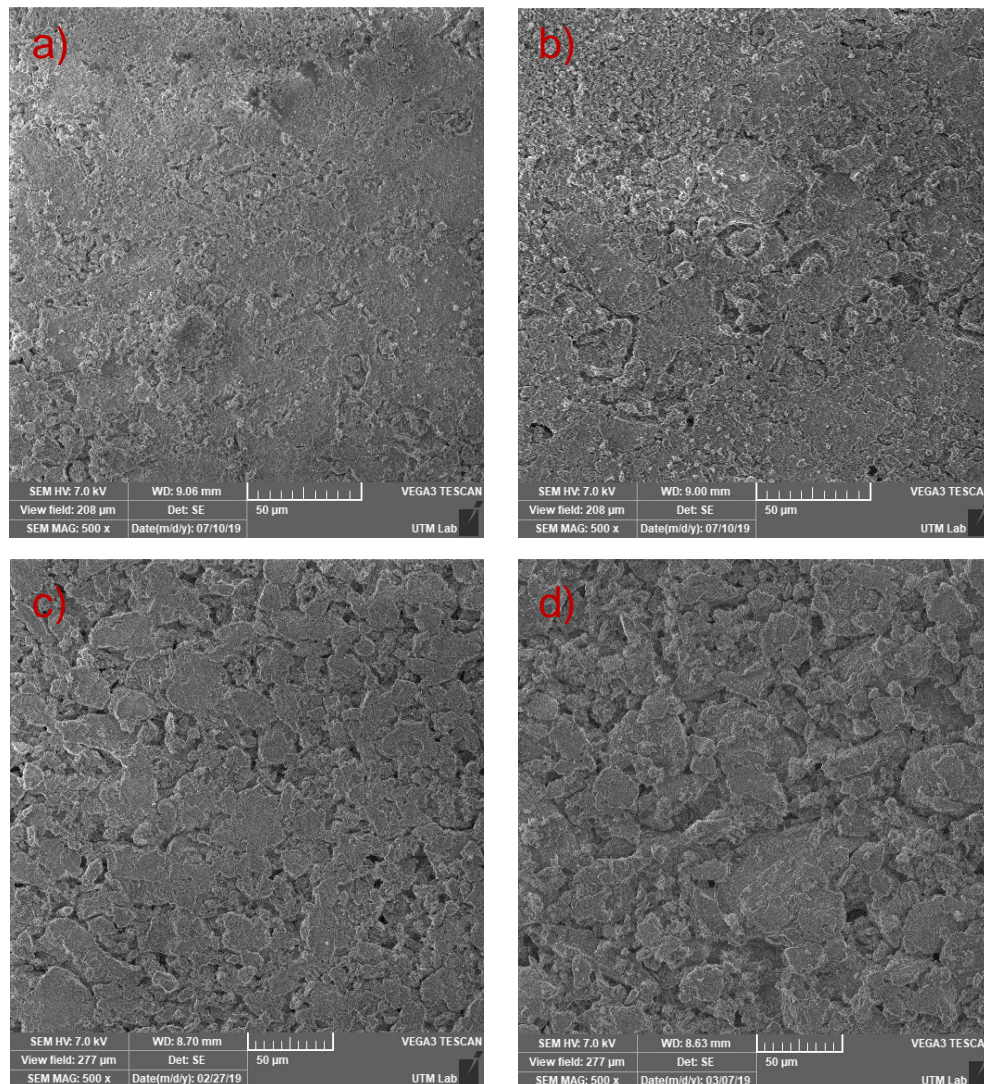


Figura 4.8 Micrografías de las muestras con polvo de hueso y almidón de maíz a 500 aumentos, a) S17 b) S16 c) S4 y d) S5 con 15, 20, 35.46 y 53.41% de material porogénico añadido.

Las micrografías de la Figura 4.9 corresponden a las muestras con polvo de hueso, almidón de maíz y goma xantana a 1200°C, en la micrografía del inciso a) correspondiente a la muestra S15 con 15% en volumen de material porogénico la superficie es compacta con presencia de pequeños grumos, se observa coalescencia y los límites de grano están mayoritariamente definidos, posteriormente se observa la micrografía de la muestra S13 a la cual se le agregó el 20% de material porogénico, en esta se observa una superficie lisa pero los límites de grado no están muy definidos, así mismo se observa una disminución en la porosidad respecto a la muestra S15, y finalmente en el inciso c) se observa la micrografía de la muestra S11 a la cual se le agregó el 50% de material porogénico, esta presenta una superficie porosa y granular.

En todas las micrografías obtenidas por SEM se revelan tamaños micrométricos en un rango de 5 a 18µm, según lo reportado en algunos trabajos del área biomédica [4], si la HA porosa obtenida tiene un tamaño de poro entre 1-20µm puede ser candidato para ser utilizado en el desarrollo celular.

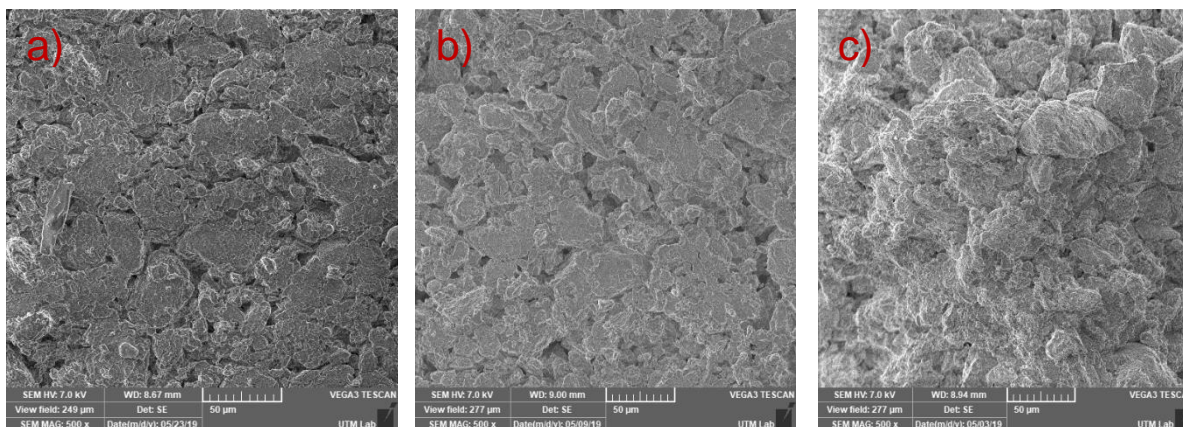


Figura 4.9 Micrografías de las muestras con polvo de hueso, almidón de maíz y goma xantana a 500 aumentos, a) S15, b) S13 y c) S11 con 15, 20 y 25% de material porogénico respectivamente a 1200°C.

4.3 Caracterización mediante el microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDS)

Mediante el microanálisis por dispersión de energías de rayos X se puede observar en las Figuras 4.10-4.14 el espectro EDS correspondiente a cada muestra, el cual exhibe de manera cualitativa que las muestras con polvo de hueso; polvo de hueso, almidón de maíz y polvo de hueso, almidón de maíz y goma xantana están constituidas principalmente por oxígeno (O), calcio (Ca) y fósforo (P), los cuales son los elementos propios de la familia de las apatitas (fosfatos de calcio).

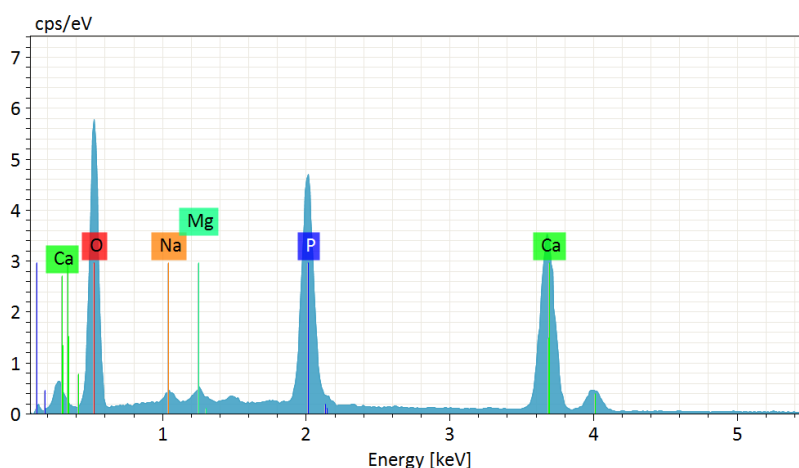


Figura 4.10 Espectro EDS para la muestra S25 con polvo de hueso a 450°C.

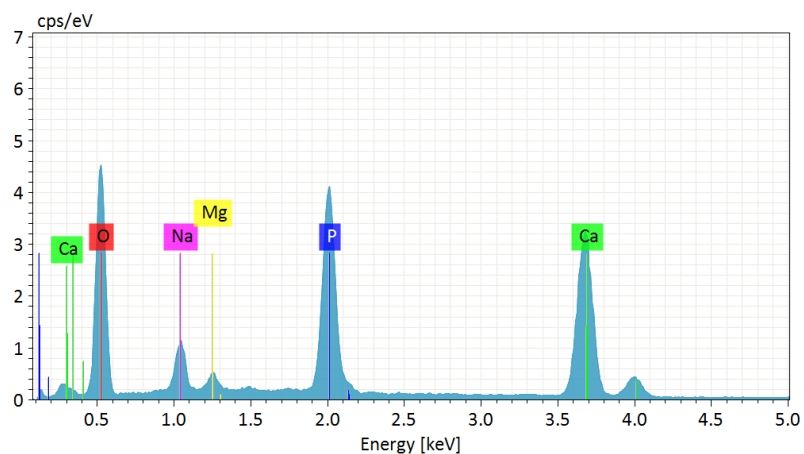


Figura 4.11 Espectro EDS para la muestra S7 con polvo de hueso y almidón de maíz a 980°C.

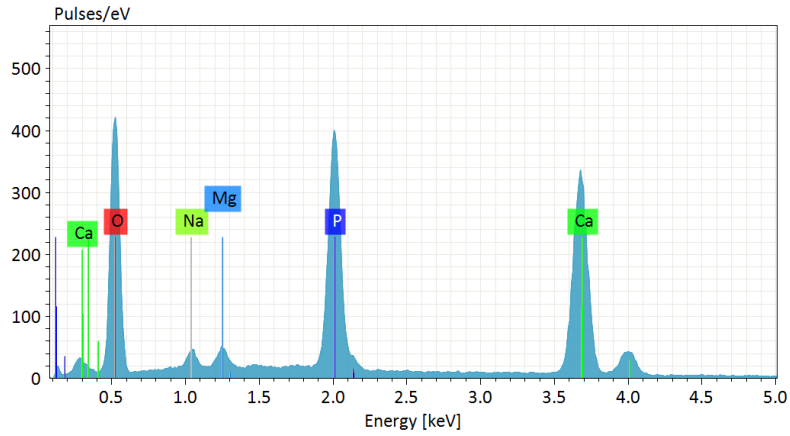


Figura 4.12 Espectro EDS para la muestra S8 con polvo de hueso y almidón de maíz a 1200°C.

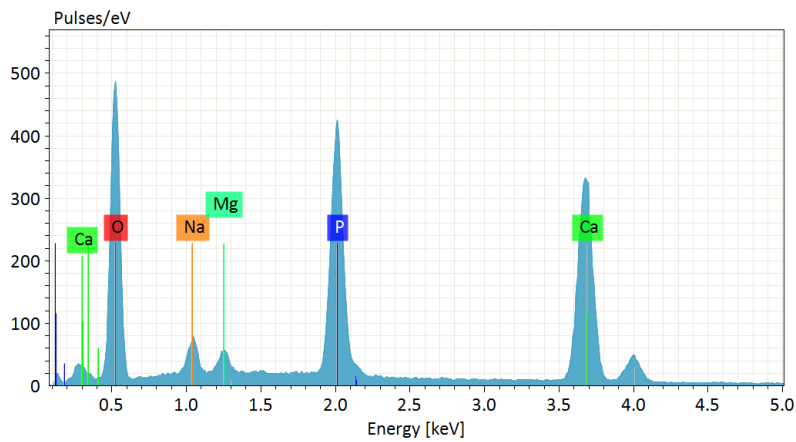


Figura 4.13 Espectro EDS para la muestra S12 con polvo de hueso, almidón de maíz y goma xantana a 980°C.

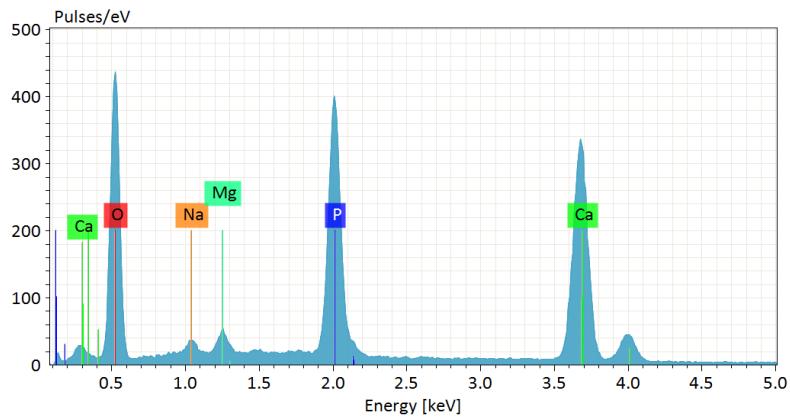


Figura 4.14 Espectro EDS para la muestra S13 con polvo de hueso, almidón de maíz y goma xantana a 1200°C.

Tabla 4.5 Porcentaje en peso de los elementos propios de la familia de las apatitas (fosfatos de calcio) obtenidos mediante EDS para cada muestra.

Muestra	Temperatura (°C)	% Material porogénico en volumen	Porcentaje en peso		
			Oxígeno (O)	Calcio (Ca)	Fósforo (P)
S25	450°C	-	41.07%	36.53%	14.76%
S7	980°C	20% Almidón de maíz	38.87%	39.04%	15.83%
S8	1200°C	20% Almidón de maíz	39.61%	39.98%	17.51%
S12	980°C	20% AM:GX 1:1	39.69%	38.33%	15.07%
S13	1200°C	20% AM:GX 1:1	39.01%	39.22%	16.75%

En la Tabla 4.5 se observa que para la muestra S25 el porcentaje en peso de oxígeno es superior a las demás muestras sinterizadas a temperaturas más elevadas, y en este caso el porcentaje en peso de fósforo y calcio están presentes en una cantidad menor a las demás muestras. Por otra parte, se observa que al aumentarse la temperatura de 980 a 1200°C en el caso de las muestras S7 y S8 con polvo de hueso y almidón de maíz, se sigue presentando un alto contenido en fósforo, calcio y oxígeno propios de la familia de las apatitas, el porcentaje en peso de fósforo aumenta un poco al aumentarse la temperatura, pero los otros dos elementos se siguen presentando en proporciones parecidas. Finalmente, para las muestras S12 y S13 con polvo de hueso, almidón de maíz y goma xantana los porcentajes son muy parecidos aun con el aumento de la temperatura, con esto se puede notar que se siguen preservando las cantidades de los elementos típicos relacionados con los fosfatos de calcio.

Por otra parte, se nota una disminución en los porcentajes de sodio y magnesio, debido a que a mayores temperaturas ese material termina de calcinarse. De forma general, se observa que con todos los procesos realizados se hacen presentes los elementos correspondientes a la familia de las apatitas.

Comparando con lo que reporta Basurto 2018 [12], con los espectros EDS obtenidos mediante la calcinación del hueso de cerdo a 900°C por 24 horas, se presentan mayores cantidades de calcio y fósforo debido al periodo de tratamiento térmico; en el caso de las muestras realizadas en el presente trabajo donde los resultados de las pruebas de EDS con tratamientos térmicos de 450, 950 y 1200°C fueron de 4 horas.

4.4 Caracterización estructural de difracción de rayos X

Una de las técnicas utilizadas para complementar la caracterización de las muestras en este trabajo de tesis es la difracción de rayos X, en ella podemos analizar cómo se ven afectadas las muestras al ser sometidas a diferentes temperaturas durante el proceso de sinterización para obtener la HA.

En el difractograma de rayos X de la Figura 4.15 correspondiente a la muestra S25 con polvo de hueso a 450°C se pueden observar los picos de difracción un poco estrechos, que puede estar relacionado con la presencia de material orgánico en la muestra.

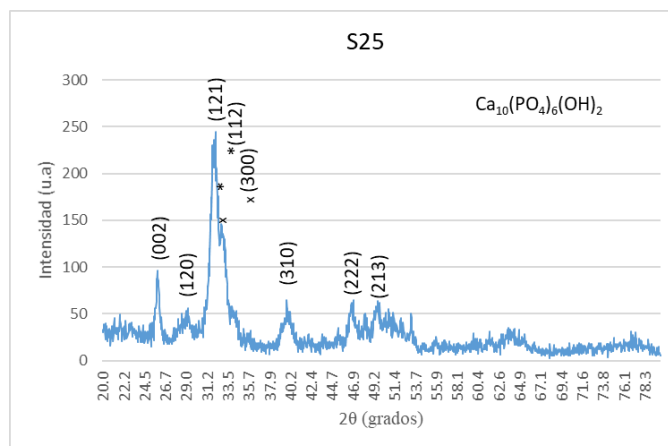


Figura 4.15 Difractograma de rayos-X de la muestra S25 a 450°C.

En el difractograma de rayos X de la Figura 4.16 correspondiente a la muestra S22 con polvo de hueso a 950°C se puede observar los picos principales de la hidroxiapatita más definidos y estrechos, con la mayor intensidad a $2\theta = 31.77$ correspondiente al plano (121), acompañado por dos picos de menor intensidad a $2\theta = 32.19$ y $2\theta = 32.91$ correspondientes a los planos (112) y (300) respectivamente, caracterizando a este fosfato de calcio como una hidroxiapatita pura en fase cristalina. El incremento de la temperatura de 450 a 950°C muestra una evolución hacia una estructura más cristalina donde se presentan picos más agudos y menos amplios.

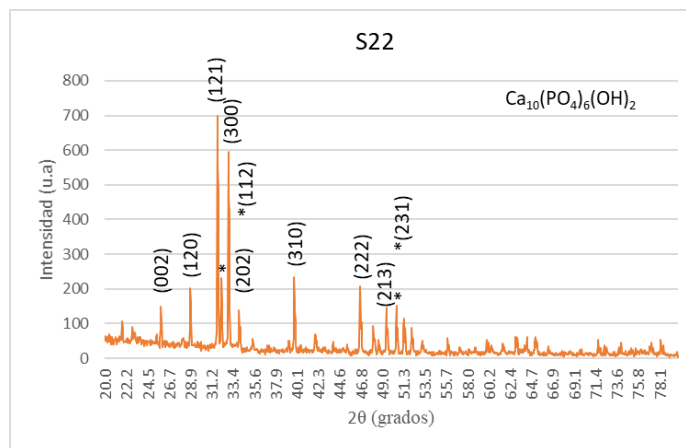


Figura 4.16 Difractograma de rayos-X de la muestra S22 a 950°C.

Por otra parte, en el difractograma de rayos X de la Figura 4.17 correspondiente a la muestra S23 a 950°C en la que se hizo la adición de almidón de maíz como agente porogénico se puede observar que se sigue obteniendo este fosfato de calcio, nuevamente el pico principal de la hidroxiapatita, con la mayor intensidad se presenta a $2\theta = 31.773$ correspondiente al plano (121).

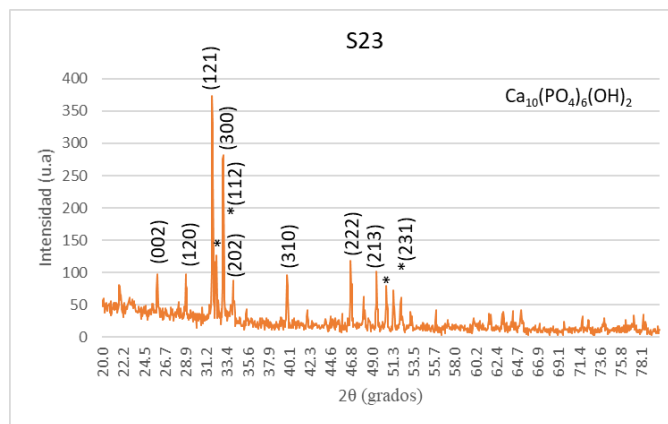


Figura 4.17 Difractograma de rayos-X de la muestra S23 a 950°C con polvo de hueso y almidón de maíz.

Comparando con los difractogramas que presenta Murillo 2012 [18] para muestras obtenidas a una temperatura de 800°C, se corrobora la presencia de picos de HA poco estrechos debido a la presencia de colágeno y compuestos orgánicos, y en Cardona 2014 [21], las muestras producidas a 800 y 1000°C evidenciaron la estructura de HA cristalina con orientación presencial en el plano (121) esto resultados están en concordancia con los obtenidos en el presente trabajo.

Hasta este punto se muestran los resultados correspondientes con los objetivos y metas planteadas al inicio de este trabajo, cabe recordar que el final de la hipótesis inicial se menciona que se pretende obtener un material cerámico poroso basado en fosfato de calcio que se pueda aplicar al sector económico primario, lo que se muestra a continuación está relacionado con dicho propósito.

A nivel mundial existe una problemática relacionada con la producción de miel, esta problemática deriva de la existencia de una plaga de ácaros denominada varroa destructor que ataca principalmente a colmenas, un mecanismo de combate es la aplicación directa de aceites esenciales a las colmenas. El material que desarrollamos podría servir como soporte o matriz de estos compuestos, a continuación, se muestran los resultados obtenidos de la adsorción de aceites esenciales.

4.5 Adsorción de la mezcla de aceite de eucalipto y orégano en los materiales obtenidos.

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados de adsorción hechas a las muestras con aceite de eucalipto y orégano, se observa que el porcentaje de porosidad obtenido es mayor que el porcentaje de material porogénico añadido a cada muestra, para las mezclas a 980 °C con almidón de maíz (M3 y M4) y almidón con goma xantana (PM3 y PM4) cuando se disminuye el porcentaje de material porogénico del 20 al 15% disminuye la porosidad en las muestras así como la cantidad de poros presente en ellas, dando a conocer la relación en la que influyen los agentes porogénicos.

Por otra parte, analizando las muestras S8 y S16 al aumentar la temperatura con el mismo porcentaje de material porogénico se observa de igual forma una disminución en el porcentaje de porosidad y por consiguiente en la cantidad de poros, esto quizá es debido a que a una mayor temperatura hay un reacomodo de partículas y una mayor cantidad de materia orgánica se calcina, lo que provoca que la muestra sea sólida permitiendo la formación de una cerámica más cohesiva; lo mismo sucede con las muestras S13 y S18 de almidón y goma xantana. A mayor porosidad en las muestras, mayor puede ser la adsorción de aceites esenciales en los comprimidos, de acuerdo a la Tabla 4.6, donde se observan los valores de adsorción se tiene que S17 (296 mg/g) > S9 (282.67 mg/g) > S18 (280.49 mg/g) > S16 (27.11 mg/g) > S8 (237.18 mg/g) > S19 (211.96 mg/g) > S14 (174.76 mg/g) > S13

(169.92 mg/g), teniendo las capacidades máximas de adsorción para las mezclas de polvo de hueso con almidón de maíz al 15%, indicando que el tratamiento térmico a 980°C propicia una mejor adsorción de la mezcla de aceites esenciales.

Tabla 4.6 Adsorción, razón de ocupación y porosidad obtenidos mediante la adsorción de aceite de eucalipto y orégano.

Muestra	Mezcla	Temperatura (°C)	% Material porogénico	% Porosidad	Razón de ocupación	Adsorción (mg/g)
S8	M3	1200	20%	25.61%	19/20	237.18
S9	M4	980	15%	26.42%	20/23	282.67
S13	PM3	1200	20%	23.98%	1	169.92
S14	PM4	980	15%	20.55%	15/22	174.76
S16	M3	980	20%	27.62%	20/14	271.11
S17	M4	980	15%	26.32%	19/16	296.00
S18	PM3	980	20%	31.53%	23/14	280.49
S19	PM4	980	15%	23.25%	17/19	211.96

Hasta donde conocemos no existen reportes en la literatura donde se ensayen aplicaciones similares a las reportadas en esta última sección.

La acumulación y descomposición sin ningún control de los desechos orgánicos (huesos de cerdo) producidos por las industrias cárnicas puede convertirse en un peligro biológico que amenaza a la salud humana, animal y principalmente al medio ambiente. Mediante el aprovechamiento de los huesos de cerdo se llegó a obtener una cerámica basada en fosfato de calcio: HA, ante la variedad de formas para su obtención, factores como procesos de obtención, costos y pureza cobran importancia.

Comparando esta vía natural con la sintética, la segunda tiene un costo mayor debido a los precursores químicos utilizados, se encuentran reportes en los que la obtención de HA a partir de objetos biológicos ha requerido de la utilización de químicos como el ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) y éter de petróleo, que además dejan trazas contaminantes en el producto final [21, 70, 75]. Es por ello que esta vía se ofrece como una alternativa de obtención de fosfato de calcio: HA, con buenas características para su uso en nuevas aplicaciones en el sector productivo primario.

Capítulo 5. Conclusiones

A partir del uso de los huesos de cerdo como materia prima, se pudo encontrar una vía costeable y sencilla para la obtención de material cerámico poroso basado en fosfato de calcio: hidroxiapatita.

Mediante la incorporación de agente porogénico en los comprimidos a diferentes porcentajes, se obtuvieron muestras porosas con variación en el tamaño y cantidad de poros, obteniendo un volumen de poros entre 0.17 y 0.25 cm³/g.

La temperatura de calcinación es un factor muy importante en la determinación de la obtención de fosfato de calcio y de esta también depende la calidad final de las muestras, es por ello que mediante la variación de las rampas y mesetas de temperatura se obtuvo una temperatura óptima de 980°C, logrando tener comprimidos porosos conformados de HA natural y con suficiente integridad.

La calcinación de los polvos de hidroxiapatita antes de la sinterización a 500°C resultó ser crítica para la formación de los comprimidos, los cuales presentaron una disminución en el porcentaje de porosidad y volumen de poros respecto a las muestras con polvo de hueso sin calcinación previa, así como una mayor resistencia para soportar su manipulación.

Para las mezclas con polvo de hueso y almidón de maíz se obtuvo una mayor porosidad para la mezcla M2 de la muestra S6 a 1200°C con el 32.32% y una mínima de 17.44% para la muestra S16 a 980°C de la mezcla M3 con polvo de hueso precalcinado.

Para las mezclas con polvo de hueso, almidón de maíz y goma xantana se obtuvo una mayor porosidad para la mezcla PM2 de la muestra S11 a 1200°C con el 29.75% y una mínima de 17.89% para la muestra S18 a 980°C de la mezcla PM3 con polvo de hueso precalcinado.

El análisis estructural mediante los difractogramas establece la presencia de hidroxiapatita sin la coexistencia de otras fases adicionales. La cristalinidad de la HA se sigue manteniendo con las muestras en las que se añadió algún agente porogénico.

La microestructura relacionada a la morfología analizada con SEM de las muestras revela tamaños de poro micrométricos menores a 20 μ m. Así mismo se observó que en las micrografías con polvo de hueso previamente calcinado a 500°C hay superficies más coalescentes, lisas, con poros mayormente definidos y distribuidos.

Mediante las pruebas de imbibición en aceites esenciales se logró obtener una máxima adsorción de 296 mg/g a 980°C en la muestra S17 de polvo de hueso previamente calcinado a 500°C y almidón de maíz (M4) al 15%.

Trabajos a futuro

Debido a que la mayor adsorción de aceites esenciales se obtuvo con las mezclas de polvo de hueso y almidón de maíz se pueden generar nuevos procedimientos utilizando otros agentes porogénicos naturales (almidón de papa, de arroz y trigo) para buscar una mejora en la resistencia, formar una matriz más sólida, porosa, realizar la caracterización de las mismas para finalmente realizar la imbibición y aplicación directa a colmenas.

Anexo 1

Se programó el controlador de procesos Novus N1200 (Figura 5.1), mediante el establecimiento de los valores proporcionales (P), integrales (I) y derivativos (D) con el fin de obtener el mejor control posible para tratamientos térmicos en el horno.



Figura 5.1 Controlador Novus N1200 acoplado a horno tubular HT100 SEV.

Para ello se hizo la programación del modo automático PID (Controlador Proporcional, Integral y Derivativo), el control PID tiene su acción basada en un algoritmo de control que actúa en función del desvío de la variable del proceso (PV) con relación al valor que deseas mantener en el proceso (Set Point o SP), con base a los parámetros:

- Tiempo de ciclo (**Ct**): También conocido como ciclo de trabajo; es el período de tiempo total para que el controlador complete un ciclo de encendido / apagado. El controlador se encenderá y apagará en ciclo mientras esté dentro de la banda. Es ajustable entre 0.5 y 100.0 segundos.
- Banda proporcional (**Pb**): Es una banda de temperatura expresada en % de escala completa o grados dentro de los cuales tiene lugar la acción de proporcionalidad del controlador. Cuanto más ancha es la banda proporcional, mayor es el área alrededor del punto de ajuste en el que tiene lugar la acción proporcional. Esto a veces se denomina ganancia, que es el recíproco de la banda proporcional. Se ajusta entre 0 y 500.0 %.

- Integral (**Ir**): También conocido como reinicio, es una función que ajusta el ancho de banda proporcional con respecto al punto de ajuste para compensar el desplazamiento (caída) del punto de ajuste; es decir, ajusta la temperatura controlada al punto de ajuste después de que el sistema se estabilice. Es ajustable entre 0 y 99.99.
- Tiempo derivativo (**Dt**): La derivada, también conocida como tasa, detecta la tasa de aumento o disminución de la temperatura del sistema y ajusta automáticamente la proporción de la banda para minimizar sobreimpulso o subimpulso. Es ajustable entre 0 y 300.0 segundos [76].

Se inicia el proceso con la ejecución de un punto de ajuste que permita que la temperatura se estabilice para encontrar P_b , con I_r y D_t desactivados, la temperatura se estabiliza con una desviación de estado estable, o caída, entre el punto de ajuste y la temperatura real, para encontrar el estado estable se aumenta o disminuye cuidadosamente la configuración de P_b hasta que aparezcan ciclos u oscilaciones (Figura 5.2), la configuración mínima del P_b es del 1%. Para nuestro caso en particular se consiguió un estado estable para un valor de $P_b=1$.

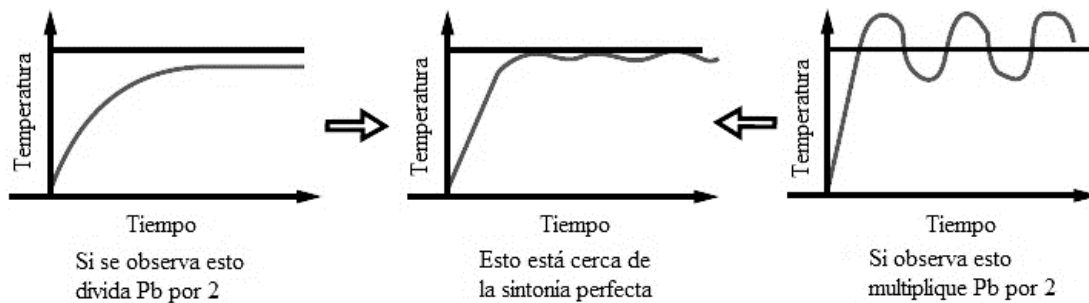


Figura 5.2 Gráfica de oscilaciones de temperatura para la configuración de P_b [77].

Posteriormente se mide el tiempo de oscilación (T_o) en minutos, entre picos o valles vecinos, utilizando este tiempo se calcula I_r de la siguiente manera [77]:

$$Ir = \frac{To}{10} = \frac{68}{10} = 0.68$$

Cuando se realizan cambios en el valor Ir, también se debe hacer un cambio correspondiente en el ajuste Dt, este valor se determina haciendo uso de la siguiente relación [77]:

$$Dt = \frac{1}{6 \times Ir} = \frac{1}{6 \times 0.68} = 0.24 \text{min} = 14.70 \text{seg}$$

Cuando se ha logrado una sintonización satisfactoria, el tiempo del ciclo inicialmente en 0.5 debe aumentarse tanto como sea posible sin causar oscilaciones en la medición debido al ciclo de carga. Por lo tanto, el tiempo de ciclo para este controlador es Ct=2.

Finalmente, los valores establecidos son: Pb=1, Ir=0.68, Dt=14.70 y Ct=2, los cuales se ingresan al controlador para el debido funcionamiento del horno.

Anexo 2

Costos

En el siguiente cuadro se detallan los materiales, reactivos, costos energéticos e insumos comprados para el presente trabajo, algunos de los insumos y equipos utilizados fueron proporcionados por los laboratorios de la Universidad Tecnológica de la Mixteca, pero se consideraron los costos comerciales de estos.

Tabla 5.1 Costos de materiales, reactivos e insumos comprados en el presente trabajo de tesis.

Descripción	Cantidad	Costo comercial	Cantidad ocupada	Costo
Materia prima				
Huesos de cerdo (fresco)	1 kg	\$7.00	185 g	\$1.30
Reactivos				
Cloroformo J. T. Baker	1 L	\$166.00	150 ml	\$25.00
Peróxido de hidrogeno	120 ml	\$7.50	0.7 ml	\$0.04
Agua destilada	1L	\$30.00	3 ml	\$0.09
Alcohol etílico (etanol)	25 ml	\$20.00	8 ml	\$6.40
Tween 80	1L	\$160.00	1.5 ml	\$0.24
Span 20	1L	\$160.00	1.02 ml	\$0.16
Almidón de maíz	95 g	\$9.50	1.74 g	\$0.17
Goma xantana	500 g	\$65.00	0.34 g	\$0.04
Aceite de coco	450 ml	\$65.50	2.50 ml	\$0.36
Costos energéticos				
Energía de sinterización de muestras	1 kWh	\$0.86	131 kWh	\$113.01
Costo total				\$146.81

Referencias

- [1] Baron, T.J., Bull, L.M., Klemperer, W.G., Loy, D.A., Enaney, B.M., Misono, M., Monson, P.A., Pez, G., Scherer, G.W., Vartuli J.C., y Yaghi, O.M. (1999). Tailored Porous Materials. *Chemistry Materials*. Vol.11, 2633-2656.
- [2] Yu, J., Hu, X.J., y Huang, Y. (2010). A modification of bubble-point method to determinate the pore-mount size distribution of porous materials. *Elsevier*. Vol.70, 314-319.
- [3] Studart, A.R., Gozenbach, U.T., Tervoort, E., y Gauckler, L.J. (2006). Processing routes to macroporous ceramics: a review. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol.8(6), 1771-1789.
- [4] Szabo, N. (1930). The estructure of apatite. En Bes Nissan, B. (2014). Advances in calcium phosphate. (pp. 2-7). Biomaterials. New York. Springer.
- [5] González, R. (1993). Los materiales de fosfato de calcio en la cirugía del tejido óseo. *Biomédica*. Vol.13(2), 84-93.
- [6] Sánchez Garcés, M. A., Aytés, B., y Gay Escoda, C. (1993). Los diferentes tipos de hidroxiapatita y sus aplicaciones en la cirugía bucal. *Avances en Odontoestomatología*. Vol. 9(10), 633-638.
- [7] Joscheck, S., Nies, B., Krotz, R., y Göpferich, A. (2000). Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics made of natural bone. *Elsevier*. Vol.21,1645-1658.
- [8] Méndez González, M.M. *Desarrollo de la porosidad en Hidroxiapatita y en recubrimientos cerámicos para uso ortopédico*. (Tesis doctoral). Instituto Politécnico Nacional: Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada. México D.F.
- [9] Dorozhkin, S.V., y Epple, M. (2002). Biological and Medical Significance of Calcium Phosphates. *Angewandte Chemie International Edition*. Vol.41(17), 3130-3146.
- [10] García Garduño, M.V., M.V., y Reyes Gasga, J. (2006). La hidroxiapatita, su importancia en los tejidos mineralizados y su aplicación biomédica. *Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*. Vol. 9(2), 90-95.

- [11] Torres Fuentes, J.L.A. (2010). *Obtención y caracterización de hidroxiapatita porosa a partir de cáscara de huevo y tunicina*. (Tesis de Pregrado). Universidad de Chile: Facultad de ciencias veterinarias y pecuarias. Santiago de Chile.
- [12] Gonzaga Quintero, D., y Basurto Estacio, M. (2018). *Elaboración de un cemento óseo a partir de la hidroxiapatita extraída del hueso de cerdo*. (Tesis de pregrado). Universidad de Guayaquil: Facultad de ingeniería química. Ecuador.
- [13] Oshida, Y. y Tsushima, K. Structure and properties. En Oshida, Y. (2015). *Hydroxyapatite: Syntesis and Applications*. (pp. 07-10). New York. Momentum Press.
- [14] Tian, J., y Tian, J. (2001). Preparation of porous hydroxyapatite. *Journal of materials science*. Vol.36, 3061-3066.
- [15] Hernández, T.R., Palma, R., y Piña, M. (1999). Hidroxiapatita y sus aplicaciones. *Revista Mexicana de Física*. Vol I(45), 144-147.
- [16] Lin, K. y Chang J. Structure and properties of hydroxyapatite for medical applicattions. En Mucalo, M. (2015). *Hydroxyapatite (HAp) for biomedical Applications*. (pp. 3-15). Cambridge, Woohead Publishing.
- [17] Gshalaev, V.S., y Demirchan, A.C. (2012). Hidroxyapatite: Synthesis, properties and applications. (pp. 32-34). New York, Nova Biomedical.
- [18] Murillo, Y. S., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2012). Obtención de materiales porosos a partir de huesos de pollo y porcino para la adsorción de 2,4-dinitrofenol. *Revista colombiana*. Vol.56, 447-452.
- [19] Ramos Carrillo, N.F. (2010). *Aprovechamiento de desechos de res para la obtención de harina de hueso en la fábrica Federer*. (Tesis de pregrado). Escuela Politécnica Nacional: Facultad de ingeniería Química y Agroindustria. Quito.
- [20] Van Mullen, P.J., y Maltha J.C. (2018). Histology of bone. En De Groot, K. *Bioceramics of Calcium Phosphate*. (pp. 53-78). Amsterdam. CRC Press.
- [21] Cardona, J. C. O., Zuluaga, I. M., Sossa, P. A. F., Arango, P. J. A., & Parra, E. R. (2014). Síntesis y caracterización de la hidroxiapatita natural obtenida del hueso de cerdo. *Revista Colombiana de Materiales*, (5), 165-171.

- [22] Cocolletzi Mata, Y. J. (2016). *Caracterización estructural, microestructural y química durante el proceso para obtener Hidroxiapatita a partir de hueso de bovino*. (Tesis de pregrado). Instituto Politécnico Nacional. México.
- [23] Vargas Charry, M.G., Álzate Acevedo, N., Gálvez Coy, D.C., y Vargas Hernández, C. (2016). Obtención y caracterización de Hidroxiapatita natural variando la temperatura de calcinación a partir de hueso tipo fémur de bovino. *Revista NOOOS. Vol.9, 1-9*.
- [24] German, R.M. (2014). Sintering from empirical observations to scientific principles: Pore structure, (pp.114-120). USA. Butterworth- Heinemann.
- [25] Kang, S.J.L. (2005). Sintering: Densification, grain growth & microstructure. (pp. 2-8). Great Britain, Elsevier Butterworth- Henemann.
- [26] Fang, Z.Z. (2010). Sintering of Advanced Materials: Fundamentals and processes, (pp. 3-31). Cambridge. Woohhead Publishing in materials.
- [27] Rahaman M.N. (2007). Solid- State and Viscous Sintering. Sintering of ceramics. (pp. 45-56). USA. Prensa CRC.
- [28] Muhye, A. Porosidad química: características, tipos y ejemplos. Recuperado el 15 de agosto de 2019 de <https://www.lifeder.com/porosidad-quimica/>.
- [29] (2019). Poro. Recuperado el 15 de agosto de 2019 de <https://es.wikipedia.org/wiki/Poro>.
- [30] Méndez González, M.M. *Desarrollo de la porosidad en Hidroxiapatita y en recubrimientos cerámicos para uso ortopédico*. (Tesis doctoral). Instituto Politécnico Nacional: Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada. México D.F.
- [31] Rendtorff, N.M., Garrido, L.B., & Aglietti, E.F. (2010). Porosidad y módulo de elasticidad de cerámicos porosos obtenidos a partir de t-ZrO₂ y almidón. (pp. 1-9). Buenos Aires, Argentina, Iberomet IX-X sam/conamet,
- [32] Castells, P. (2019). El almidón, investigación y ciencia. Recuperado el 25 de agosto de 2019 de <https://www.investigacionyciencia.es/revistas/investigacion-y-ciencia/biocarburantes-489/el-almidn-1136>

- [33] Nijhawan, A., Butler, E.C., y Sabatini, D.A. (2017). Macroporous Hydroxiapatite Ceramic Beads for Fluoride Removal from Drinking Water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol.92(8), 1868-1875.
- [34] 2VS químicos. Enero 2019. Lo que debes saber sobre la goma xantana, Recuperado el 15 de agosto de 2019 de <http://www.2vsq.com/post/52/lo-que-debes-saber-sobre-la-goma-xantana>.
- [35] Dávila. (2016). Evaluación de la porosidad de las partículas. Recuperado el 15 de agosto de 2019 de http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lim/davila.
- [36] Ferrer, M., Peña Rodríguez, G., y Dulce, H.J. (2011). Construcción y caracterización de cerámicas porosas a partir de espumas de poliuretano y barbotinas de arcillas rojas. *Revista colombiana de física*. Vol.43(2), 446.
- [37] González, R., Melo, M.C., Pérez Reyes, A., y Rodriguez, A.C. (1993). Hidroxiapatita porosa HAP-200 principales características físico-químicas. *Química Nova*. Vol.16(6), 509-511.
- [38] Cunningham, E., Dunne, N., Walker, G., Maggs, C., Wilcox, R., & Buchanan, F. (2010). Hydroxyapatite bone substitutes developed via replication of natural marine sponges. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol.21(8), 2255-2261.
- [39] Hamza, S., Slimane, N., Azari, Z., & Pluvinage, G. (2013). Structural and mechanical properties of the coral and nacre and the potentiality of their use as bone substitutes. *Applied Surface Science*, Vol.264, 485-491.
- [40] Torres, J. (2000). *Evaluación del módulo de ruptura de la hidroxiapatita sintética porosa al 16%*. (Tesis de pregrado). Universidad Pontificia Bolivariana. Medellín, Colombia.
- [41] López, M. E., Echavarría, A., Suárez, R., & Herrera, N. (2003). Hidroxiapatita macroporosa obtenida en la Universidad de Antioquia: síntesis, caracterización y comparación con el hueso esponjoso y calcinado de bovino. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (30), 109-124.
- [42] Rincón, M., Rodríguez, A., Londoño, M. E., & Echavarría, A. (2007). Fabricación y caracterización de una matriz tridimensional de hidroxiapatita macroporosa para aplicación en ingeniería de tejidos óseos. *Revista EIA*, (7), 87-95.

- [43] Saiz, E., Gremillard, L., Menendez, G., Miranda, P., Gryn, K., & Tomsia, A. P. murillo *Engineering*, Vol.27(3), 546-550.
- [44] Teixeira, S., Rodriguez, M. A., Pena, P., De Aza, A. H., De Aza, S., Ferraz, M. P., & Monteiro, F. J. (2009). Physical characterization of hydroxyapatite porous scaffolds for tissue engineering. *Materials Science and Engineering*, Vol.29(5), 1510-1514.
- [45] Sopyan, I., & Kaur, J. (2009). Preparation and characterization of porous hydroxyapatite through polymeric sponge method. *Ceramics International*, Vol.35(8), 3161-3168.
- [46] Zhao, K., Tang, Y. F., Qin, Y. S., & Luo, D. F. (2011). Polymer template fabrication of porous hydroxyapatite scaffolds with interconnected spherical pores. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.31(1-2), 225-229.
- [47] Sepulveda, P., Ortega, F. S., Innocentini, M. D., & Pandolfelli, V. C. (2000). Properties of highly porous hydroxyapatite obtained by the gelcasting of foams. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.83(12), 3021-3024.
- [48] Padilla, S., Vallet-Regí, M., Ginebra, M. P., & Gil, F. J. (2005). Processing and mechanical properties of hydroxyapatite pieces obtained by the gelcasting method. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.25(4), 375-383.
- [49] González, J., Escobar, D. M., & Ossa, C. P. (2008). Producción y caracterización de cuerpos porosos de hidroxiapatita sintética. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (43), 59-66.
- [50] Cardona, M. (2008). *Estudio de la influencia del tipo de monómero en espumas de Hidroxiapatita*. (Tesis de pregrado). Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia.
- [51] Mejía, C., Cardona, M., Escobar, D. M., & Ossa, C. P. O. (2009). Caracterización morfológica de las espumas de hidroxiapatita producidas por gel-casting utilizando diferentes monómeros. In *V Congreso Internacional de Materiales* (pp. 6).
- [52] Sánchez-Salcedo, S., Werner, J., & Vallet-Regí, M. (2008). Hierarchical pore structure of calcium phosphate scaffolds by a combination of gel-casting and multiple tape-casting methods. *Acta biomaterialia*, Vol.4(4), 913-922.

- [53] Ramay, H.R., & Zhang, M. (2003). Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods. *Biomaterials*. Vol.24(19), 3293-3302.
- [54] Tripathi, G., & Basu, B. (2012). A porous hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering: Physicomechanical and biological evaluations. *Ceramics International*. Vol.38(1), 341-349.
- [55] Yang, T.Y., Lee, J.M., Yoon, S.Y., y Park, H.C. (2010). Andamios de hidroxiapatita procesados utilizando una técnica de esponja de polímero / fundición de gel de congelación basada en TBA. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol.21(5), 1495-1502.
- [56] Deville, S., Saiz, E. y Tomsia, AP (2006). Congelación de andamios de hidroxiapatita para ingeniería de tejido óseo. *Biomateriales*, Vol.27 (32), 5480-5489.
- [57] Zhou, K., Zhang, Y., Zhang, D., Zhang, X., Li, Z., Liu, G., & Button, T. W. (2011). Porous hydroxyapatite ceramics fabricated by an ice-templating method. *Scripta Materialia*, Vol.64(5), 426-429.
- [58] Lee, E. J., Koh, Y. H., Yoon, B. H., Kim, H. E., & Kim, H. W. (2007). Highly porous hydroxyapatite bioceramics with interconnected pore channels using camphene-based freeze casting. *Materials letters*, Vol.61(11-12), 2270-2273.
- [59] McNamara, SL, Rnjak-Kovacina, J., Schmidt, DF, Lo, TJ y Kaplan, DL (2014). La seda como aglutinante de sacrificio biocohesivo en la fabricación de andamios que soportan carga de hidroxiapatita. *Biomateriales*, Vol.35 (25), 6941-6953.
- [60] Liu, D. M. (1998). Preparation and characterization of porous hydroxyapatite bioceramic via a slip-casting route. *Ceramics International*, Vol.24(6), 441-446.
- [61] Cyster, LA., Grant, D.M., Howdle, S.M., Rose, F.R., Irvine, D.J., y Freeman D. (2005). The influence of dispersant concentration on the pore morphology of hydroxyapatite ceramics for bone tissue engineering. *Biomaterials*. Vol.26(7), 607-702.
- [62] Zhao, K., Tang, Y. F., Qin, Y. S., & Luo, D. F. (2011). Polymer template fabrication of porous hydroxyapatite scaffolds with interconnected spherical pores. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.31(1-2), 225-229.

- [63] Skoog, D. A., Holler F.J. y Nieman., T.A. (2001). *Análisis Instrumental* (pp. 62). Madrid. Mc Graw Hill.
- [64] Piqueras, J.R., y Faura M. (1994). Principios básicos del microscopio electrónico de barrido. *Reunión científica en biología celular y molecular* (pp. 73-92). Valencia España.
- [65] Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Michael, J.R., Ritchie, N., Scott, J.H., y Joy, D.C. (2017). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (pp. 5-8). New York. Springer.
- [66] Ribadeneira., D.E. (1998). *Microscopía Electrónica: Fundamentos. Teoría y aplicaciones*. (Tesis de pregrado). Escuela Politécnica Nacional. Quito.
- [67] Almagro Bello, J.F. (1999). *Nuevo microanálisis cuantitativo de metales empleando microscopía electrónica de barrido con dispersión de rayos X*. (Tesis doctoral). Universidad Complutense de Madrid. Madrid.
- [68] Martínez Orellana, O. (2010). Microanálisis por dispersión de energías de rayos X (XEDS), Servicio de microscopía electrónica (pp. 1-11). Málaga, Servicios de Microscopía electrónica de la Universidad de Málaga.
- [69] Chatterjee, N. (2012). *Electron Microprobe Analysis*. (pp. 12-22). USA. MIT, Cambridge course.
- [70] Castillo-Paz, A. M., & Rodríguez-García, M. E. (2017). Caracterización de hueso porcino sometido a tratamiento hidrotérmico. (pp. 57-63). Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F.
- [71] Ruff, B. Cálculo de la porosidad teórica mediante los volúmenes. Recuperado el 25 de septiembre de 2019 de <https://es.wikihow.com/calcular-la-porosidad#referencias>.
- [72] Muhye, A. Porosidad Química: Características, Tipos y ejemplos. Recuperado el 25 de septiembre de 2019 de <https://www.lifeder.com/porosidad-quimica/>.
- [73] González, R. (1993). Los materiales de fosfato de calcio en la cirugía del tejido óseo. *Biomédica*, Vol.13(2), 84-93.
- [74] Sopyan, I., Mel, M., Ramesh, S., & Khalid, K. A. (2007). Porous hydroxyapatite for artificial bone applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol.8(1-2), 116.

- [75] Ramirez-Gutierrez, C. F., Palechor-Ocampo, A. F., Londoño-Restrepo, S. M., Millán-Malo, B. M., & Rodriguez-García, M. E. (2016). Cooling rate effects on thermal, structural, and microstructural properties of bio-hydroxyapatite obtained from bovine bone. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Vol.104(2), 339-344.
- [76] Novus Automation, Controlador N1200: Controlador universal-Manual de instrucciones, Vol.1. (pp. 1-13).
- [77] Omega, Temperature Control: Tuning a PID (Three Mode) Controller. (pp. 115-117).