



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

BIOMATERIAL HIBRIDO ÁCIDO POLILÁCTICO–HIDROXIAPATITA: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA**

PRESENTA:

MAURICIO JUÁREZ RAYA

DIRECTORES DE TESIS:

DRA. GEORGINA CARBAJAL DE LA TORRE
Doctorado en Ciencia de Materiales

DR. ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE
Ph.D. Materials Science and Engineering

Morelia, Michoacán Junio del 2015

AGRADECIMIENTOS.

A DIOS: Por darme la oportunidad de llegar a esta etapa de mi vida.

A MIS PADRES: Catalina y Eduardo, por darme su apoyo incondicional en todo momento y por ser mi más grande ejemplo a seguir. Espero que en este logro vean reflejado parte de su esfuerzo.

A MIS HERMANOS: Juan, Julio y Pablo, por creer en mí y porque además de hermanos son mis mejores amigos.

A MIS AMIGOS: Por apoyarme y alentarme en los momentos difíciles, de ustedes aprendí mucho.

A MIS ASESORES: Dra. Georgina y Dr. Arnoldo, por su paciencia, disposición y por darme la oportunidad de trabajar con ustedes.

ÍNDICE GENERAL.

AGRADECIMIENTOS.....	I
ÍNDICE GENERAL.....	II
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	VII
RESUMEN.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
INTRODUCCIÓN.....	X
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	XI
JUSTIFICACIÓN.....	XI
HIPÓTESIS.....	XII
OBJETIVOS.....	XII
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....	1
1.1 BIOMATERIALES.....	1
1.2 BIOCOMPATIBILIDAD.....	1
1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES.....	2
1.4 BIOMATERIALES POLÍMEROS.....	4
1.5 ÁCIDO POLI LÁCTICO.....	6
1.5.1 SÍNTESIS DE PLA.....	7
1.5.1.1 POLIMERIZACIÓN DIRECTA.....	7
1.5.1.2 POLI CONDENSACIÓN DE SOLUCIÓN.....	7
1.5.1.3 POLICONDENSACION DE FUNDIDO.....	8
1.5.1.4 POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO.....	9
1.5.2 PROPIEDADES DEL PLA.....	9
1.5.3 BIODEGRADACIÓN DEL PLA.....	12
1.5.4 APLICACIONES DEL PLA.....	14
1.6 BIOMATERIALES CERÁMICOS.....	15
1.7 HIDROXIAPATITA.....	16

1.7.1 SÍNTESIS HA.....	17
1.7.2 PROPIEDADES DE LA HA	18
1.7.3 APLICACIONES DE LA HA.....	19
1.8 BIOMATERIALES COMPUESTOS	19
1.8.1 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.....	20
1.8.2 APLICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES COMPUESTOS.....	21
1.9 BIOMATERIAL COMPUESTO PLA – HA.....	22
1.10 ESTADO DEL ARTE DEL COMPUESTO PLA-HA.....	22
1.11 TRIBOLOGÍA.....	25
1.11.1 ÁREA DE CONTACTO.....	25
1.11.2 FRICCIÓN.....	25
1.11.3 DESGASTE.....	26
1.11.4 DESGASTE DE POLÍMEROS.....	26
1.11.4.1 ADHESIÓN.....	27
1.11.4.2 ABRASIÓN.....	27
1.11.4.3 DESGASTE POR FATIGA.....	28
1.11.4.4 DESGASTE POR DELAMINACIÓN.....	29
1.11.4.5 DESGASTE QUÍMICO (TRIBO - QUÍMICO).....	29
1.11.4.6 DESGASTE TÉRMICO.....	30
1.11.4.7 FUSIÓN DE ASPEREZAS.....	30
1.11.5 DESGASTE DE MATERIALES COMPUESTOS POLIMÉRICOS.....	31
BIBLIOGRAFÍA.....	33
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	36
2.1 SÍNTESIS DE HA.....	36
2.2 SÍNTESIS DE ÁCIDO POLILÁCTICO.....	39
2.3 ELABORACIÓN DEL MATERIAL COMPOSITO PLA-HA	42
2.4 PRUEBAS DE DESGASTE.....	46
BIBLIOGRAFÍA.....	48
CAPITULO III. RESULTADOS	50
3.1 HIDROXIAPATITA.....	50
3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	50
3.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo. (FTIR)	51

3.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido. (MEB)	53
3.2 ÁCIDO POLI LÁCTICO.....	54
3.2.1 Difracción de rayos X. (DRX)	55
3.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo. (FTIR)	56
3.2.3 Microscopia electrónica de Barrido. (MEB)	57
3.3 MATERIAL COMPOSITO PLA - HA.	58
3.3.1 Difracción de rayos X. (DRX).	58
3.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo. (FTIR)	60
3.3.3 Microscopia electrónica de barrido. (MEB).....	61
3.3.4 PRUEBA DE DESGASTE DEL PLA.	62
3.3.5 COMPOSITO (DESGASTE).....	64
BIBLIOGRAFÍA.....	69
CONCLUSIONES	71

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. 1 Ilustración esquemática de la biocompatibilidad. Modificado con permiso de Hill (1998). [1]	2
Figura 1. 2 Esquema de polimerización directa. [4].....	7
Figura 1. 3 Diferentes métodos de biodegradación para PLA [5].....	14
Figura 1. 4 Clasificación de los materiales por el tipo de matriz. [12].....	21
Figura 1. 5 Interacciones básicas tribológicas que conducen a la generación de partículas desgaste.	31
Figura 2. 1 Reacción de los precursores para obtener la HA.	36
Figura 2. 2 a) Reacción terminada, b) filtrado del producto obtenido.	37
Figura 2. 3 HA antes de moler.	37
Figura 2. 4 Diagrama de la metodología para la síntesis de HA.	38
Figura 2. 5 Rotavapor utilizado para la síntesis del PLA.	39
Figura 2. 6 a) PLA recién extraído del rotavapor. b) PLA precipitado en agua destilada.....	40
Figura 2. 7 Diagrama para la síntesis del PLA.....	41
Figura 2. 8 a) mezcla PLA- HA después de dos días b) se ve la muestra después de 5 días.	42
Figura 2. 9 Diagrama de metodología para la elaboración del material compuesto HA-PLA.....	43
Figura 2. 10 Diseño del molde de teflón utilizado para darle forma al material compuesto HA-PLA.	44
Figura 2. 11 Piezas terminadas del molde de teflón, maquinadas en torno.....	45
Figura 2. 12 Material compuesto dentro del molde.	45
Figura 2. 13 Primera probeta de PLA – HA después de enfriarse.	46
Figura 2. 14 Tribómetro recíprocante pin on flat, CETR, modelo UMT -2.....	47
Figura 3. 1 Polvos de HA.	50
Figura 3. 2 Difractograma de la HA sintetizada.....	51
Figura 3. 3 Espectros FTIR de la HA sintetizada.....	51
Figura 3. 4 a) Se muestra la fotomicrografía donde se aprecia la HA a 2500amplificaciones, b) la HA a 25000 amplificaciones y c) a 50000 amplificaciones.	54
Figura 3. 5 a) Muestra de PLA al terminar la síntesis, b) PLA final.....	54
Figura 3. 6 Difractograma de la muestra de PLA.....	55
Figura 3. 7 Espectro FTIR del PLA.	56
Figura 3. 8 Fotomicrografías del PLA a 150 y 500 amplificaciones.....	57
Figura 3. 9 Material compuesto PLA – HA.	58
Figura 3. 10 Difracto grama del material compuesto PLA – HA.	59

Figura 3. 11 Comparación de los difractogramas de cada material (PLA, HA y PLA-HA).	59
Figura 3. 12 Espectro del material compuesto (PLA-HA).	60
Figura 3. 13 Espectros de (PLA, HA y PLA-HA).	60
Figura 3. 14 Fotomicrografía del material compuesto PLA-HA.	61
Figura 3. 15 Pastilla elaborada de PLA y PLA-HA.	61
Figura 3. 16 a) Probeta de PLA después de la prueba en el tribómetro, b) fotografía del surco hecho en la pastilla a 12 ampliaciones.	62
Figura 3. 17 Coeficiente de fricción del PLA.	63
Figura 3. 18 Coeficiente de fricción del material compuesto PLA-HA.	64
Figura 3. 19 a) Probeta PLA-HA después de la prueba, b) fotografía óptica de la probeta después de la prueba a 20 ampliaciones.	65
Figura 3. 20 Coeficiente de fricción del material compuesto PLA-HA durante 600s.	65
Figura 3. 21 a) Probeta de PLA-HA después de la prueba de 600 segundos, b) fotografía de una parte del surco a 10 ampliaciones.	66
Figura 3. 22 a) y b) Fotomicrografías de la probeta después de la prueba a 100 ampliaciones.	67
Figura 3. 23 Gráfica de comparación del comportamiento del COF resultante de cada una de las pruebas.	68

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. 1 Clases de materiales utilizados en el cuerpo[1].....	4
Tabla 1. 2 Propiedades del material PLA [6].	10
Tabla 1. 3 Propiedades del Polímero de ácido láctico (adaptado de Nampoothiri y Södergard) [3].	11
Tabla 1. 4 Propiedades físicas y químicas seleccionadas de PLA [4].....	11
Tabla 1. 5 Las propiedades físicas de PLA producido por DURECT Corporation, Birmingham Polymers, AL, USA [5].....	12
Tabla 1. 6 Forma, Fase y Función de los Biocerámicos [7].....	16
Tabla 1. 7 Técnicas de preparación para hidroxiapatita [11].	17
Tabla 1. 8 Propiedades físicas de Fosfatos de calcio sintéticos [1].....	18
Tabla 3. 1 Bandas de FTIR correspondientes a la HA.	52

RESUMEN

En los últimos años, los biomateriales compósitos han sido objeto de estudio debido a que han aumentado sus aplicaciones biomédicas. Son utilizados para el desarrollo de dispositivos de fijación, en la reparación de hueso maxilofacial y oral, así como en la cirugía de reconstrucción e ingeniería de tejidos. Materiales, incluyendo polímeros y sus compuestos, son deseables para varias aplicaciones de fijación y reparación de huesos debido a que estos materiales no necesitan ser removidos por medio de cirugía. Dos materiales usados frecuentemente en aplicaciones biomédicas son la hidroxiapatita (HA) y el ácido poliláctico (PLA). Las propiedades principales de la HA son la osteoconductividad y la capacidad de unión con hueso debido a la semejanza de estructura y fase mineral. El PLA es reabsorbible y de fácil procesamiento. Con el objetivo de obtener un material compuesto biodegradable y biocompatible que puede ser usado en dispositivos de fijación e ingeniería de tejidos. En el presente trabajo se desarrolló un material compuesto híbrido PLA/HA. La HA y el PLA se sintetizaron químicamente, el compuesto se obtuvo mediante el mezclado por solvente. Se realizó la caracterización fisicoquímica del compuesto, por las técnicas de Difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). El compuesto se sometió a una prueba de desgaste en un micro tribómetro.

Palabras clave: Compósitos, polímeros, hidroxiapatita, ácido poliláctico, osteoconductividad.

ABSTRACT

In recent years, the biomaterial composites have been studied because they have increased their biomedical applications. They are used for the development of fixation devices in maxillofacial and oral repair of bone, as well as reconstructive surgery and tissue engineering. Materials including polymers and their compounds are desirable for many applications of bone fixation and repair because these materials do not need to be removed by surgery. Two materials commonly used in biomedical applications include hydroxyapatite (HA) and polylactic acid (PLA). The main properties of the HA are osteoconductive and bone-bonding ability due to similarity of structure and mineral phase. The PLA is absorbable and easy processing. In this paper a hybrid composite material PLA / HA was developed. With the aim of obtaining a biodegradable and biocompatible composite material which can be used in clamping devices and tissue engineering.. HA and PLA were chemically synthesized, the composite is obtained by mixing solvent. The composite was characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM). A wear test was conducted on a micro tribometer.

Key words: composites, polymers, hydroxyapatite, polylactic acid, osteoconductive.

INTRODUCCIÓN.

A lo largo de la historia el hombre ha buscado la forma de usar los materiales a su alcance para mejorar su estilo de vida, empleando algunos como el vidrio, la madera, el oro, la plata entre otros con el fin de contribuir al bienestar del ser humano. Con el tiempo su clasificación y definición han cambiado significativamente resultando lo siguiente:

Los biomateriales, se definen como todos aquellos materiales, ya sean de origen sintético o natural (pero modificados por el hombre), que se utilizan en la fabricación de dispositivos médicos diseñados para reemplazar tejidos, órganos o funciones del organismo de seres vivos e interactúan con el sistema biológico y con la finalidad de mejorar sus condiciones de vida.

Las diversas aplicaciones de los biomateriales se han manifestado de manera significativa debido a la mejora de las propiedades de los materiales que permitan una fácil fabricación, el diseño y la investigación, de acuerdo con los requisitos médicos del área. Los biomateriales deben cumplir con ciertas condiciones como: ser biocompatible, asegurar una vida media, a su vez tienen que aportar las prestaciones específicas que requiera la aplicación a que vayan destinados. Sobre todo tener presente las características y propiedades del material, que incluyen las propiedades químicas, toxicológicas, físicas, eléctricas, morfológicas y mecánicas del mismo. El éxito de un biomaterial en el interior del organismo, dependerá de varios factores:

- Propiedades del material.
- Función que ha de desempeñar en el organismo (Objetivo).
- Biocompatibilidad.
- Localización.
- Diseño.

El ácido poliláctico posee una buena biodegradabilidad y la hidroxiapatita tiene una buena biocompatibilidad. Debido a las propiedades que poseen estos materiales, fueron utilizados para desarrollar un material compuesto PLA/HA. Los materiales fueron sintetizados, y el compuesto se desarrolló mediante el mezclado por solvente. Se utilizaron diferentes porcentajes en peso de cada material para el compuesto. El compuesto, se caracterizó por Difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). El compuesto se sometió a una prueba de desgaste en un micro tribómetro.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El uso de materiales metálicos en aplicaciones biomédicas presenta una variedad de reacciones adversas, como la incompatibilidad y que en ocasiones deben ser retirados después de un cierto tiempo de residencia en el cuerpo humano. En algunos de los casos los materiales causan daños adicionales a quien los usa. No solo los materiales metálicos, sino también algunos materiales poliméricos y cerámicos individualmente o mezclados pueden causar ciertos problemas dependiendo de varios factores tanto del material como del cuerpo donde son implantados.

Para problemas de fijación y reparación ósea, así como en la cirugía de reconstrucción e ingeniería de tejidos es necesario utilizar materiales que deben cumplir con ciertas características:

- Debe ser biocompatible.
- Debe ser un material biodegradable.
- Debe contribuir con la regeneración del cartílago articular.
- Debe ser resistente a las fuerzas y condiciones que puedan presentarse en la zona donde el material sea implantado.

Tomando en cuenta esta situación, en este trabajo se pretende desarrollar un material compuesto que cumpla con las características mencionadas y ayude a solucionar problemas con tejidos óseos.

JUSTIFICACIÓN.

Los dispositivos y materiales metálicos son muy costosos y en la mayoría de casos presentan rechazo por el cuerpo y en otros daños adicionales.

Los materiales compuestos pueden mejorar sus propiedades físicas, químicas y mecánicas que contribuyen a buenos resultados en aplicaciones biomédicas.

La HA y el PLA son materiales biocompatibles y biodegradables por tal motivo no generan rechazo del cuerpo humano y además puede ayudar a la reparación ósea debido a que la HA influye en la regeneración del hueso.

La HA y el PLA son materiales que pueden ser sintetizados lo cual puede reducir costos al adquirirlos en comparación con otros materiales.

El compuesto puede ser utilizado como recubrimiento para otros materiales o dispositivos.

HIPÓTESIS

“Tomando en cuenta la biodegradabilidad del PLA, la osteoconductividad de la HA y la biocompatibilidad de ambos: es posible sintetizar químicamente y caracterizar fisicoquímicamente PLA y HA para desarrollar un biomaterial híbrido PLA/HA para ser utilizado en la reparación y fijación ósea”

OBJETIVOS

Objetivo general.

Desarrollar un material compuesto PLA/HA para aplicaciones biomédicas relacionadas con la reparación y fijación ósea.

Objetivos específicos.

- Realizar la síntesis del PLA y HA.
- Caracterización fisicoquímica de cada material mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Desarrollar el material compuesto PLA/HA.
- Caracterizar fisicoquímicamente el material compuesto por técnicas de DRX, FT-IR y MEB.
- Realizar prueba de desgaste al material compuesto.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.

Los materiales usados en la reparación y sustitución de órganos en seres vivos ha ido evolucionando con el avance de la tecnología, por tal motivo es importante conocer los aspectos generales más importantes como los que se mencionan a continuación:

1.1 BIOMATERIALES.

Un biomaterial puede ser definido como cualquier material utilizado para fabricar dispositivos que puedan reemplazar una parte o una función del cuerpo de manera segura, confiable, económica y fisiológicamente aceptable. Una variedad de dispositivos y materiales son usados en tratamientos de enfermedades o lesiones. Un biomaterial es un material sintético que se usa para reemplazar partes de un sistema vivo o para funciones en íntimo contacto con tejidos vivos. En la Universidad de Clemson, el Consejo Asesor de Biomateriales ha definido formalmente un biomaterial como: "una sustancia farmacológicamente inerte, sistémica y diseñada para la implantación o incorporación dentro de los sistemas vivos." [1]

Debido a que el objetivo final de utilizar biomateriales es mejorar la salud humana mediante la restauración de la función de los tejidos vivos naturales y órganos en el cuerpo, es esencial comprender las relaciones entre las propiedades, funciones, y estructuras de los materiales biológicos.

El éxito de un biomaterial o un implante es muy dependiente de tres factores principales: las propiedades y biocompatibilidad del implante, el estado de salud de la receptor y la competencia del cirujano que implanta y controla su progreso.

1.2 BIOCOPATIBILIDAD.

La aceptación de un implante artificial por los tejidos circundantes y por el cuerpo como un todo. El biomaterial no debe ser degradado por el entorno del cuerpo, y su presencia no debe dañar los tejidos, órganos o sistemas. Si el biomaterial está diseñado para ser degradado, entonces los productos de degradación no deben dañar los tejidos y órganos. En la figura 1.1 se muestra un esquema de la biocompatibilidad.

Los materiales a usarse in vivo tienen que ser aprobados por la FDA (United States Food and Drug Administration). El material debe cumplir con una serie de pruebas de Biocompatibilidad. En general los requisitos de la biocompatibilidad incluyen:

1. Toxicidad sistémica aguda.
2. Citotoxicidad.
3. Hemolisis.
4. Toxicidad Intravenosa.
5. Mutagenesis.
6. Toxicidad oral.
7. Piro génesis.
8. Sensitización.[1]

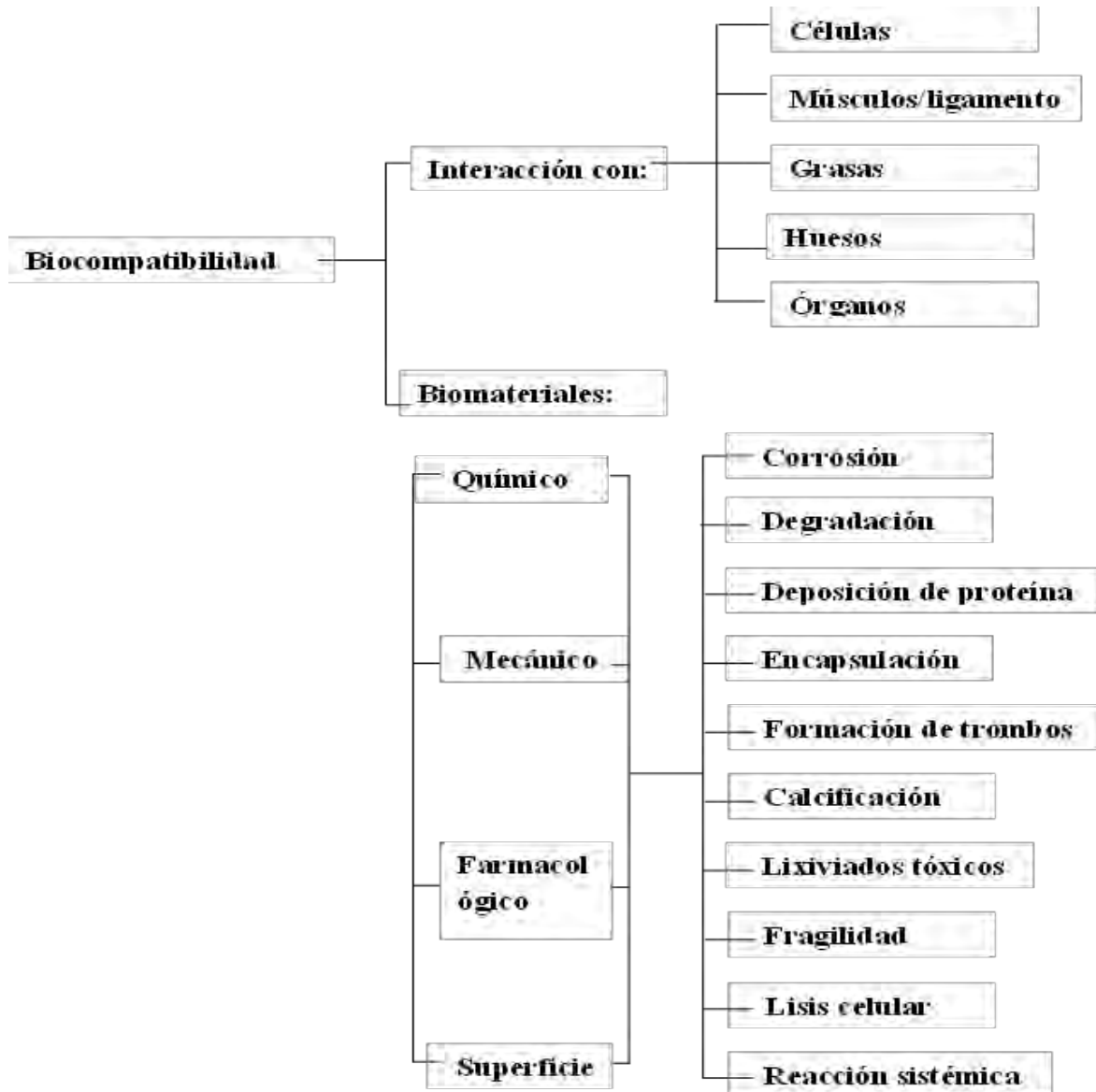


Figura 1. 1 Ilustración esquemática de la biocompatibilidad. Modificado con permiso de Hill (1998). [1]

En la figura 1.1 se muestra el esquema de la biocompatibilidad de un material, el cual tiene interacción con componentes del cuerpo humano y los diferentes tipos de reacción que puede llegar a tener después del contacto con órganos de un ser vivo.

1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES

Los biomateriales pueden ser clasificados de diferentes formas las cuales se mencionan a continuación:

1.- En función de la respuesta del tejido frente al implante.

- Bioestables, deben mantener su funcionalidad durante la vida del paciente o hasta su retirada quirúrgica.
 - a. Inertes o biológicamente inactivos. Con formación de tejido fibroso, de grosor variable, en la interface tejido-material. Sin respuesta.
 - b. Bioactivos o biológicamente activos. Con formación de enlace interfacial (entre el material y los tejidos). Posibilita una respuesta biológica específica con crecimiento de tejido y adhesión.
- Reabsorbibles o biodegradables, que con el tiempo se absorbe en el medio biológico y el tejido circundante lo sustituye. Produce una respuesta equivalente al tejido normal (absorción y/o remodelación).

2.- En función de su permanencia en el cuerpo:

- Exposición limitada, su utilización o contacto único o múltiple es previsiblemente inferior a 24 horas.
- Exposición prolongada, su utilización o contacto único, múltiple o a largo plazo puede previsiblemente sobrepasar 24 horas pero no 30 días.
- Contacto permanente, su utilización o contacto único, múltiple o a largo plazo superior a 30 días.

3.- En función de su origen:

- Sintéticos, obtenidos por procedimientos industriales, generalmente una síntesis química.
- Naturales, como el colágeno, la albumina o el fibrinógeno.

4.- En función de su estructura:

En este caso se puede proceder a partir de consideraciones intrínsecas según el enlace atómico y también, como consecuencia del uso y por tanto de las propiedades que presentan en general. Según el enlace atómico se clasifican como sigue:

- Enlace iónico. Que es el que se establece entre iones, es decir, átomos cargados positiva o negativamente, los iones con cargas opuestas sufren atracción mutua.
- Enlace covalente. En este caso cada pareja de átomos comparte sus electrones externos para llenar la última capa o nivel electrónico.
- Enlace metálico. Los electrones de las capas exteriores que permanecen semi libres son compartidos por todos los átomos moviéndose a través de la red cristalina, constituyen los llamados electrones de conducción. Enlace de Van der Waals, consistente en fuerzas de atracción pequeñas entre moléculas o átomos

neutros y próximos. El débil enlace por puentes de hidrogeno, esta mediado por un átomo de hidrogeno que es compartido por dos moléculas.

También pueden ser clasificados por sus características en: metálicos, cerámicos, polímeros y compuestos. [2]

En la tabla 1.1 se ilustran algunas ventajas, desventajas y aplicaciones de cuatro grupos de materiales sintéticos usados para implantes.

Tabla 1. 1 Clases de materiales utilizados en el cuerpo[1].

Materiales	Ventajas	Desventajas	Ejemplos
Polímeros (nylon, silicón, goma, polyester, politetrafluoretileno, etc.)	Flexible Fácil de fabricar.	Débil Se deforma con el tiempo. Se descompone o degrada.	Suturas, vasos sanguíneos u otros tejidos suaves, oídos, nariz.
Metales (Ti en aleación con Co-Cr, aleaciones de Au, Ag acero inoxidable, etc.)	Duro, tenaz Dúctil.	Se puede corroer, Denso, Difícil de elaborar.	Reemplazo de articulaciones, base de implantes dentales, alambres y placas para huesos.
Cerámicos (Alúmina zirconia, fosfatos de calcio incluyendo la hidroxiapatita, carbón.)	Muy biocompatible	Quebradizo, No flexible, Frágil a tensión.	Implantes ortopédicos y dentales.
Compuestos (carbón-carbón, alambres y fibras, cementos óseos.)	Fuerte, hechos a la medida.	Difícil de fabricar.	Cementos óseos, resinas dentales.

1.4 BIOMATERIALES POLÍMEROS.

En este trabajo la intención es desarrollar un material híbrido el cual contiene una matriz polimérica por tal motivo a continuación se muestra una descripción general de los materiales polímeros.

Las aplicaciones médicas y farmacéuticas de los biopolímeros constituyen actualmente uno de los campos de mayor interés en los desarrollos de macromoléculas, por su utilización como dispositivos terapéuticos cardiovasculares, ortopédicos, oftalmológicos y dentales, sustitutos de la piel, sistemas de liberación de fármacos y sensores para propósitos de diagnóstico. Los polímeros fueron incluidos oficialmente en el campo farmacéutico en 1980 en la Farmacopea Americana USP XX y desde entonces se han empleado como auxiliares de formulación en medicamentos y como materiales de envases y empaques. La aplicación de estos materiales en el campo biomédico y en sistemas terapéuticos

farmacéuticos conlleva la formación de una interface con el sistema biológico, que requiere alta biocompatibilidad por parte del polímero.

Los polímeros biocompatibles se pueden obtener de fuentes naturales o sintéticas y al ser introducidos en el sistema biológico se consideran biomateriales poliméricos o biopolímeros. El desarrollo de nuevos biopolímeros ha evolucionado paralelamente a los avances en las tecnologías de síntesis, purificación y análisis, esto ha permitido orientar el tratamiento de las enfermedades al campo de la ciencia molecular, desarrollando nuevos sistemas terapéuticos en los cuales los biopolímeros son parte importante de su composición, así como su empleo en la ingeniería de tejidos. Esta situación ha hecho que la ciencia e ingeniería de polímeros cada vez tenga mayor injerencia en campos de las ciencias farmacéuticas y la medicina. Los polímeros siguen siendo la clase más versátil de los biomateriales, que se aplica ampliamente en la medicina y biotecnología, así como en las industrias de comida y cosméticos. Las aplicaciones incluyen dispositivos quirúrgicos, implantes y materiales de apoyo (por ejemplo, órganos artificiales, prótesis y suturas), sistemas de liberación de fármacos con diferentes vías de administración y diseño, portadores de enzimas y células inmovilizadas, biosensores, componentes de ensayos de diagnóstico, bioadhesivos, dispositivos oculares, y materiales para aplicaciones ortopédicas.

Los polímeros usados como biomateriales pueden ser sintetizados para tener características químicas, físicas, interfaciales y biomiméticas apropiadas, que permiten diversas aplicaciones específicas. En comparación con otros tipos de biomateriales, tales como metales y cerámicas, los polímeros ofrecen la ventaja de que se pueden preparar en diferentes composiciones con una amplia variedad de estructuras y propiedades. La investigación y el desarrollo actual se centran en la ingeniería de tejidos, para los que dichos materiales se considera que tienen un potencial especialmente significativo.

Los polímeros usados como biomateriales pueden ser de origen natural, sintético o una combinación de ambos. Las características de los principales grupos de material polimérico de acuerdo con su origen, propiedades y los campos principales de aplicación se pueden resumir de la siguiente manera. Polímeros de origen natural son abundantes y generalmente biodegradables. Su principal desventaja radica en el desarrollo de métodos de producción reproducibles por su complejidad estructural, a menudo hace difícil la modificación y depuración. Además, las variaciones de lote a lote significativas se producen a causa de su 'biopreparado' en los organismos vivos (plantas, crustáceos).

Los polímeros sintéticos están disponibles en una amplia variedad de composiciones con propiedades ajustadas fácilmente. Procesamiento, copolimerización y mezcla proporcionan medios simultáneos para optimizar las características mecánicas del polímero y sus propiedades difusivas y biológicas. En ocasiones son asociados con reacciones inflamatorias, que limitan su uso a dispositivos impermeables, sólidos, inmóviles. [2]

1.5 ÁCIDO POLI LÁCTICO

El ácido Poli láctico es el polímero que se utilizó para el desarrollo del material híbrido, algunas de las formas de síntesis, propiedades y aplicaciones principales se describen enseguida:

El PLA se obtiene a partir de ácido láctico y se convierte de nuevo a este último cuando se degrada hidrolíticamente. El ácido láctico es un ácido orgánico de origen natural que puede ser producido mediante la fermentación de azúcares obtenidos a partir de recursos renovables tales como la caña de azúcar. Por lo tanto, PLA puede ser producido y utilizado en un ciclo ecológico.

El ácido láctico (ácido 2-hidroxipropiónico) es una molécula quiral simple que existe en forma de dos enantiómeros, L-y D-ácido láctico, que difieren en su efecto sobre la luz polarizada. La D, L o meso forma ópticamente inactiva es una mezcla equimolar (racémica) de D (-) y L (+) isómeros. Se considera el monómero de mayor potencial para las conversiones químicas, ya que contiene un grupo carboxílico y un grupo hidroxilo. La producción de ácido láctico tiene una gran demanda en todo el mundo debido a sus versátiles aplicaciones en alimentos, farmacéutica, textil, pieles, las industrias químicas y como monómero en la producción de polímeros biodegradables (PLA). El ácido láctico puede ser producido por síntesis química o fermentativa. La síntesis química se basa principalmente en la hidrólisis de lacto nitrilo por un ácido fuerte, en donde una mezcla racémica de las dos formas de ácido láctico (D (-) y L (+)) se producen. La producción biotecnológica de ácido láctico ha recibido un gran interés, ya que es un proceso atractivo en términos de su impacto ambiental combinado con el bajo costo de producción, la disminución de la dependencia de materias primas de origen fósil, la reducción de emisiones de CO₂, uso de biocatalizador, alta especificidad del producto y adicionalmente, producción de L-o D-ácido láctico ópticamente puro, dependiendo de la cepa seleccionada.

Aproximadamente el 90% del total en ácido láctico producido en el mundo es hecho por la fermentación bacteriana y se produce la porción restante sintéticamente mediante la hidrólisis de lacto nitrilo.

PLA tiene un extenso perfil de propiedades mecánicas y es termoplástico, con propiedades de biodegradabilidad y la alta biocompatibilidad. PLA es un polímero biodegradable altamente versátil, que puede ser hecho a la medida en diferentes grados de resina para su transformación en un amplio espectro de productos. Dado que el ácido láctico es una molécula quiral que existe en isómeros L y D, el término "ácido poli-láctico" se refiere a una familia de polímeros: ácido poli-L-láctico puro (PLLA), ácido poli-D-láctico puro (PDLA), y poli-D, L-ácido láctico (PDLLA). El isómero L es un metabolito biológico y constituye la fracción principal de PLA derivada de fuentes renovables ya que la mayoría del ácido láctico a partir de fuentes biológicas existe en esta forma. Dependiendo de la composición de la ópticamente activa L-y D, L-enantiómeros, PLA puede cristalizar en tres formas (α , β , y γ)

PLA fue descubierto en 1932 por Carothers (DuPont), que produce un producto de bajo peso molecular mediante el calentamiento de ácido láctico al vacío. En 1954 Du Pont produce y patenta un polímero con un peso molecular superior. En 1968 Santis y Kovacs informaron sobre la estructura cristalina pseudo ortorrómbica del PLLA, que era una conformación de hélice zurda de la forma α . Primero, polímeros a base de ácido láctico se convirtieron en un éxito comercial como materiales de fibra para suturas reabsorbibles. Después de esto, se han desarrollado un número de diferentes dispositivos protésicos. Hoy en día, las resinas de PLA son aprobados por los EE.UU. Food and Drug Administration (FDA) y las autoridades reguladoras europeas para todas las aplicaciones de alimentos y algunas aplicaciones quirúrgicas, tales como sistemas de liberación de fármacos. [3]

1.5.1 SÍNTESIS DE PLA

Para obtener PLA se utilizan dos principales métodos: poli condensación directa (incluida la poli condensación solución y poli condensación en estado fundido), y la polimerización de apertura de anillo (ROP).

1.5.1.1 POLIMERIZACIÓN DIRECTA

Dado que el monómero LA tiene tanto-OH y grupos-COOH, necesarias para la polimerización, la reacción puede tener lugar directamente por auto-condensación.

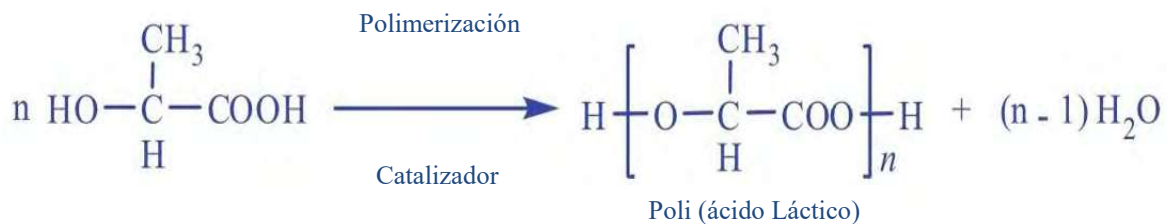


Figura 1. 2 Esquema de polimerización directa. [4]

Polimerización directa incluye solución y policondensación en estado fundido, dependiendo de si se utiliza un disolvente en la reacción para disolver el PLA o no. El esquema de la polimerización directa es mostrado en la figura 1.2.

1.5.1.2 POLI CONDENSACIÓN DE SOLUCIÓN

En este caso se añade un disolvente orgánico capaz de disolver el PLA sin interferir con la reacción, y la mezcla se somete a reflujo con eliminación del agua generada en el proceso de poli condensación, lo cual es beneficioso para lograr un alto peso molecular. Muchos

procedimientos proporcionan PLA con un peso molecular promedio en peso (M_w) de más de 200.000 por este método.

Este enfoque fue desarrollado por Carothers y todavía es utilizado por Mitsui Chemicals. El polímero resultante puede ser acoplado con isocianatos, epóxidos o peróxidos para producir una gama de pesos moleculares. La reacción se desarrolla sin problemas, sin embargo, la polimerización en solución sufre ciertas desventajas tales como ser susceptibles a las impurezas de las reacciones laterales y diversos disolventes incluyendo racemización y trans-esterificación. También consume grandes volúmenes de disolventes orgánicos, que son potenciales contaminantes para el medio ambiente. Bajo condiciones óptimas, Ajioka obtuvo PLA con $P_m > 300.000$ por este método. Datos de caracterización han demostrado que las temperaturas de transición vítrea (T_g) de PLA y polilactida sintetizados por el proceso de lactida convencional son esencialmente idénticas ($T_g = 58^\circ \text{C}$ y 59°C , respectivamente), pero PLA tiene un punto de fusión más bajo ($T_m = 163^\circ \text{C}$) de polilactida ($T_m = 178^\circ \text{C}$). Las propiedades mecánicas de los dos polímeros son también muy similares.

1.5.1.3 POLICONDENSACION DE FUNDIDO.

En contraste con la poli condensación de solución, la poli condensación en masa fundida de monómeros puede proceder sin ningún disolvente orgánico, pero sólo si la temperatura de la reacción se mantiene por encima de la T_m del polímero. Moon descubrió que el alto P_m PLLA [$P_m \geq 100000$] podría ser producido de esta manera en un tiempo de reacción relativamente corto (≤ 15 h). Este método puede reducir el coste de la síntesis significativamente debido a lo simple del procedimiento, pero los principales problemas que aún necesitan ser resueltos antes de que pueda ser aplicado industrialmente debido a su sensibilidad a las condiciones de reacción. Por lo tanto la Moon trabajo para desarrollar una técnica de policondensación en estado fundido / sólido usando un sistema catalizador binario (hidrato de dicloruro de estaño y ácido *p*-toluenosulfónico). En pocas palabras, oligocondensados térmicos de ácido láctico fueron sometidos primero a poli condensación en estado derretido para obtener un policondensado fundido, que luego se somete a poli condensación en estado sólido a 105°C .

Como consecuencia, el peso molecular de la PLA era tan alto que llegó a 600.000 después de un corto tiempo de reacción bajo condiciones optimizadas. En resumen, estos procedimientos de polimerización de un solo paso son relativamente económicos y fáciles de controlar, pero son reacciones de equilibrio afectadas por numerosos parámetros tales como la temperatura, el tiempo de reacción, catalizadores, presión, y así sucesivamente. Estos factores pueden influir fuertemente en el peso molecular de los productos obtenidos. Además, el agua generada en este proceso puede causar alto peso molecular de PLA para descomponer a temperaturas de reacción altas. Así, el polímero resultante de estas reacciones por lo general tiene un peso molecular insatisfactoriamente baja. Se debe prestar atención a tres aspectos de la reacción para obtener un alto peso molecular, a saber, el control de la cinética de reacción, eliminando el agua formada, y la prevención de la degradación de las cadenas de PLA. [4]

1.5.1.4 POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO.

Teniendo en cuenta los inconvenientes de polimerización directa, el PLA típicamente se sintetiza por polimerización con apertura de anillo (ROP), un método importante y eficaz para la fabricación de PLA de alto peso molecular. Esta reacción requiere una estricta pureza del monómero de láctida, obtenido por dimerización del monómero de ácido láctico. PLA se obtiene mediante el uso de un catalizador con el monómero bajo vacío o en una atmósfera inerte. Mediante el control del tiempo de residencia y las temperaturas en combinación con el tipo de catalizador y la concentración, es posible controlar la relación y la secuencia de D-y unidades de ácido L-láctico (LA) en el polímero final. El mecanismo de polimerización involucrado puede ser iónico, de coordinación o de radicales libres, dependiendo del tipo de catalizador empleado. La mayoría de los investigadores están explorando nuevos y efectivos catalizadores. Cat encontró para catalizar la polimerización de D, L-lactida diversos disolventes (THF, diclorometano, acetato de etilo y tolueno) sin ningún tipo de reactivos adicionales. El rendimiento de polímero óptimo (95%) y el peso molecular (18.000) se obtuvieron después de 18 horas a 170 ° C.

Numerosos estudios han examinado la influencia de diferentes factores tales como la concentración y el tipo de catalizador, la pureza del monómero, y la temperatura en la polimerización de láctida. Se ha prestado especial atención al catalizador. Actualmente octoato de estaño es el catalizador más ampliamente utilizado para la polimerización de apertura de anillo de láctidas, pero numerosos nuevos sistemas catalíticos libres de metal eficientes están surgiendo como alternativas valiosas. Los catalizadores basados en metales pesados son de hecho muy probables que contaminen el producto, lo que complica la purificación del PLA obtenido y también limita las aplicaciones de PLA en los campos de envasado de alimentos y la biomedicina. [4]

1.5.2 PROPIEDADES DEL PLA

La estereoquímica y la historia térmica tienen influencia directa sobre la cristalinidad del PLA, y por lo tanto, en sus propiedades en general, PLA con contenido de PLLA superior al 90% tiende a ser cristalino, mientras que aquellos con menor pureza óptica son amorfos. La temperatura de fusión (T_m), y la temperatura de transición vítrea (T_g) de PLA disminuyen con cantidades decrecientes de PLLA. Las características físicas como la densidad, capacidad calorífica, las propiedades mecánicas y reológicas del PLA son dependientes de su transición temperaturas. [3]

El grado de cristalinidad depende de muchos factores, tales como el peso molecular, la historia térmica y de procesamiento, la temperatura y el tiempo de los tratamientos de recocido. Las propiedades mecánicas y la cinética de degradación de la PLLA semicristalino son bastante diferentes de las de PDLA completamente amorfo. Las propiedades mecánicas y térmicas de PLLA se vuelven casi constantes cuando su peso molecular está por encima de un valor umbral de 70.000 Da. En general, para un uso en

particular, las propiedades mecánicas, físicas y biodegradabilidad de PLLA deben ser consideradas. Las propiedades de PLA y sus co-polímeros, sintetizados por la policondensación, no son diferentes de las de los polímeros obtenidos por el proceso de lactida convencional.

Las propiedades físicas de los materiales poliméricos dependen de su arreglo molecular, así como el orden de sus estructuras, el grosor cristalino, cristalinidad, tamaño de esferulitas, la morfología y el grado de orientación de la cadena. Para muchos productos, la cristalinidad es una propiedad deseable. Las propiedades físicas son muy importantes ya que reflejan la estructura altamente ordenada del polímero e influyen en las propiedades mecánicas y su cambio durante la hidrólisis. [5] En la tabla 1.2 se muestran algunas de las propiedades más importantes del PLA. En la tabla 1.3 se muestran datos del PLA comparado con el PDLLA y el PDLA. En las 1.4 y 1.5 se muestran propiedades físicas y químicas con el objeto de tener una comparación de los datos más importantes de este material, obtenidos de diferentes fuentes.

Tabla 1. 2 Propiedades del material PLA [6].

	Nature Works PLA
Propiedades Físicas	
Índice de fluidez (g/10 min)	4.3 – 2.4
Densidad (g/cm³)	1.25
Índice de amarillez	20-60
Propiedades mecánicas	
Resistencia a la tracción (Mpa)	53
Elongación	10 - 100
Módulo de flexión (Mpa)	350 – 450
Propiedades térmicas	
HDT (°C)	40 – 45, 135
GTT (°C)	55 - 56
Punto de fusión	120 - 170

Tabla 1. 3 Propiedades del Polímero de ácido láctico (adaptado de Nampoothiri y Södergard) [3].

Polímeros ácido láctico	Temperatura de transición vítrea Tg (°C)	Temperatura de fusión Tm (°C)	Densidad (g/cm ³)	Buena solubilidad en:
PLLA	55 – 80	173 – 178	1.290	Cloroformo, Furano, Dioxano y dioxolano.
PDLLA	43 – 53	120 – 170	1.25	Acetona y solventes de PLLA,
PDLA	40 - 50	120 - 150	1.248	lactato de etilo, tetrahidrofurano, acetato de etilo, dimetilsulfóxido, N, N xileno y dimetilformamida.

Tabla 1. 4 Propiedades físicas y químicas seleccionadas de PLA [4].

Propiedades	PDLA	PLLA	PDLLA
Solubilidad	Todos son solubles en benceno, cloroformo, acetonitrilo, tetrahidrofurano (THF), dioxano, etc, pero insoluble en etanol, metanol, e hidrocarburos alifáticos		
Estructura cristalina	Cristalina	hemicristalina	Amorfo
Temperature de fusion (Tm)/°C	~ 180	~180	Variable
Temperatura de transición vítrea (Tg)/°C	50 - 60	55 - 60	Variable
Temperatura de descomposición /°C	~200	~200	185 – 200
Elongación / %	20 - 30	20 - 30	Variable
Resistencia a la ruptura / (g/d)	4.0 – 5.0	5.0 – 6.0	Variable
Vida media en solución salina normal a 37°C	4 -6 meses	4 – 6 meses	2 -3 meses

Tabla 1. 5 Las propiedades físicas de PLA producido por DURECT Corporation, Birmingham Polymers, AL, USA [5].

Propiedad	L-PLA	DL-PLA
Temperatura de transición vítrea (Tg)	60 – 65 °C	50 – 60 °C
Punto de fusión (Tm)	184°C	Amorfo
Peso específico	1.24	1.25
Resistencia a la tracción (MPa)	55.2 – 82.7	27.6 – 41.4
Elongación (%)	5 – 10	3 – 10
Modulo (MPa)	2758 – 4137	1379 – 2758
Viscosidad inherente (dl/g)	0.90 – 1.2	0.55 – 0.75

1.5.3 BIODEGRADACIÓN DEL PLA.

Una de las características principales por la que el PLA fue seleccionado para desarrollar el material híbrido es la biodegradabilidad, esta se describe a continuación.

La biodegradación está influenciada por la morfología de estado sólido, el grado de cristalinidad, estructura química primaria, tales como la presencia de grupos funcionales y el equilibrio de hidrofiliicidad-hidrofobicidad de PLA. El grado de cristalinidad es el principal factor determinante de la velocidad de biodegradación de polímeros sólidos. Por consiguiente, al intentar investigar los efectos de la estructura química sobre la biodegradación, que es un requisito importante que el grado de cristalinidad de las diversas muestras debe ser casi igual, de lo contrario, conclusiones incorrectas pudieran extraerse en cuanto a la identidad del factor dominante que afecta a la velocidad de biodegradación de polímeros sólidos. En general, la escisión de la cadena principal PLA tiene lugar donde se encuentran los enlaces éster, dando lugar a la formación de oligómeros. Por lo tanto, el número de oligómeros después de la escisión de la cadena dependerá del número de enlaces presentes en la cadena principal de éster de PLA.

Normalmente, la biodegradación se produce en tres pasos. En la primera etapa, se produce la despolimerización, y entonces el PLA despolimerizado produce ácido láctico en el segundo paso. Por último, en la tercera etapa, el ácido láctico se consume en el ciclo del ácido cítrico en el que se descompone a CO₂ y H₂O en presencia de una enzima producida por microorganismos. Biodegradación de PLA se produce de dos maneras: a saber, la degradación enzimática, y la degradación no enzimática, que incluyen métodos químicos tales como la degradación del pH. La investigación sobre la estructura y función de las enzimas de degradación está avanzando rápidamente.

El modo principal de la degradación de homopolímero y copolímero a base de ácido láctico es la hidrólisis, que se lleva a cabo en tres pasos importantes:

- 1.- Procedimiento de degradación por difusión de agua en el material (inicialmente en las zonas más amorfas) seguido de hidrólisis aleatoria.
- 2.- La fragmentación del material a OLLA.
- 3.- Por último, a través de una más extensa hidrólisis acompañado por fagocitosis, la difusión y el metabolismo.

La extensión de la hidrólisis depende del tamaño, hidrofiliidad dada del implante de polímero, la cristalinidad del polímero y los factores ambientales tales como el pH y la temperatura. Por lo general, el tiempo de degradación es más corto para los polímeros de bajo peso molecular, más hidrófilos y más amorfo. Los polímeros a menudo pueden ser adaptados para satisfacer tiempo de degradación específico a través de copolimerización, el peso molecular y la selección del grupo terminal. Una vez que el polímero se hidroliza, los productos de la hidrólisis se metabolizan o excretan.

La degradación es una función de (la estructura del polímero, pH de la solución y la temperatura. PLLA se somete a hidrólisis enzimática y no enzimática cuando se expone a ambientes acuosos, lo que resulta en la pérdida de masa a través de la degradación mayor heterogénea sin generación de productos nocivos. Después de la degradación hidrolítica, el peso molecular de las partículas resultantes disminuye y aumenta la cristalinidad.

Durante la primera etapa de la degradación, el peso molecular disminuye rápidamente con poca pérdida de peso. Por el contrario, en la segunda etapa, la disminución en el peso molecular se ralentiza y se observa la pérdida de peso severa, así como la iniciación de la formación de monómero. Durante la tercera y última etapa, cuando se experimenta pérdida de peso total, aproximadamente el 50% del polímero se convierte en monómero. La hidrólisis de los oligómeros solubles continúa más allá, hasta que todos se convierten en ácido láctico. En la siguiente figura (figura 1.3) se muestra un esquema de la degradación del PLA. En la figura 1.3 se representa de manera sintetizada los diferentes métodos de degradación del PLA.

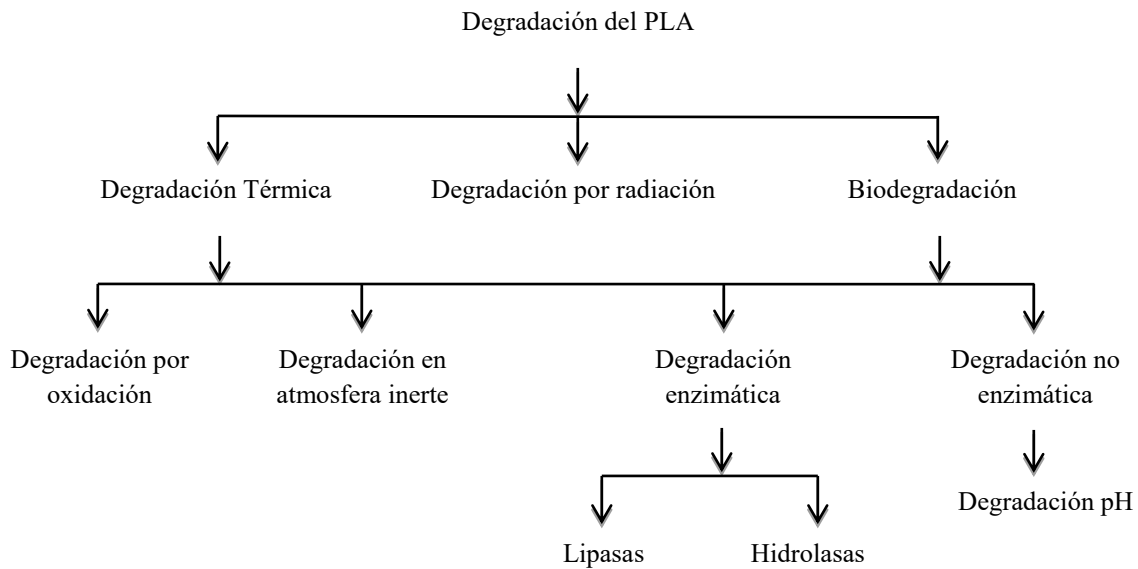


Figura 1. 3 Diferentes métodos de biodegradación para PLA [5].

1.5.4 APLICACIONES DEL PLA

Debido a sus características favorables el PLA se ha utilizado como material ecológico, así como en sistemas de administración de fármacos, material de implante quirúrgico y también como andamios porosos para el crecimiento de tejido nuevo. El uso de ácido poliláctico en estas aplicaciones no se basa únicamente en su biodegradabilidad ni porque está hecho a partir de recursos renovables. PLA se está utilizando, ya que funciona muy bien y proporciona excelentes propiedades a un precio bajo. Varios dispositivos se han preparado a partir de diferentes tipos de PLA incluyendo suturas degradables, micro partículas de liberación de drogas, nano partículas, y andamios porosos para aplicaciones celulares. La diversificación de las aplicaciones de PLA es tal que un solo polímero puede ser útil en muchas aplicaciones por simples modificaciones de su estructura físico-química.

Dado que los implantes de polímeros biodegradables se mantienen temporalmente en el cuerpo y desaparecen tras la degradación, no es necesaria una operación secundaria para eliminarlos después de que se repare el sitio del defecto, tienen una importante aplicación en el campo de la medicina. Como la fibra de PLLA no es adecuada para suturas, su velocidad de degradación es muy lenta, en aplicaciones que requieran una larga retención de la fuerza, como la reconstrucción del ligamento y tendón, y los stents para la cirugía vascular y urológica, las fibras de PLLA son el material preferido. Andamios porosos tridimensionales de PLA se han creado para el cultivo de diferentes tipos de células, utilizando en terapia génica basada en células para las enfermedades cardiovasculares, los

tejidos musculares, regeneraciones óseas y del cartílago y otros tratamientos de enfermedades cardiovasculares, neurológicas y ortopédicas.

Una aplicación interesante, para cual el PLA oferta gran potencial, son dispositivos de fijación de huesos, ya que las fijaciones metálicas tienen varias desventajas. Recientemente, los materiales biodegradables han ido sustituyendo a los metálicos para la fijación de fracturas de huesos en las formas de las placas, clavos, tornillos y alambres. Dado que los materiales para la fijación de huesos requieren alta resistencia, similar a la del hueso, PLA tiene una gran aplicación en este campo.

Una aplicación de PLLA en forma de micro esferas inyectables es empastes temporales en la cirugía facial reconstructiva. Micro esferas de PLLA también se han utilizado como un material embólico en embolización arterial transcatóter, que es un método eficaz para tratar la fístula arteriovenosa y malformaciones, hemorragia masiva, y los tumores. Las micro-esferas y micro cápsulas se han aplicado ampliamente en los sistemas de administración de fármacos (DDS) para la administración prolongada de una amplia variedad de agentes médicos tales como los anticonceptivos, narcóticos antagonistas, anestésicos locales, y vacunas. DDS con péptidos y proteínas también han reunido mucha atención, ya que son específicamente eficaces con dosis comparativamente bajas. La liberación de fármacos a partir de estos sistemas se basa en varios mecanismos que incluyen la difusión y la degradación del polímero (hidrólisis o degradación enzimática). [3]

1.6 BIOMATERIALES CERÁMICOS

Además de un material polímero el material híbrido es constituido por un refuerzo cerámico, por esta razón debemos conocer los aspectos importantes de estos materiales.

Recientemente se ha dado mucha atención a materiales cerámicos como candidatos para los materiales de implante, ya que poseen características muy deseables para algunas aplicaciones. Los cerámicos se han utilizado durante mucho tiempo en la odontología para coronas dentales en razón de su carácter inerte a los fluidos corporales, de alta resistencia a la compresión, y buena apariencia estética en su parecido a los dientes naturales. [1]

En la mayoría de los casos un biocerámico cumple con satisfacer las propiedades físicas, mecánicas, normativas y fisiológicas requeridas para su implantación en un organismo vivo y particularmente humano, estamos hablando de la gran variedad de materiales cerámicos conocidos. Algunos de estos en la etapa experimental manifiestan un excelente comportamiento fisiológico, pero su posterior aplicación en seres humanos ha demostrado que presentan problemas en lo referente a sus propiedades mecánicas. Entre los materiales cerámicos de mejor comportamiento se destacan, por su amplio espectro de aplicaciones los derivados de fosfato de calcio, comúnmente conocidos como HA (hidroxiapatitas), con sus respectivos derivados.

Desde el punto de vista químico, diversos materiales cerámicos, tales como: los de fosfato de calcio, biovidrios, vitrocerámicos, aluminato de calcio, titanatos, zirconia y alúmina han sido empleados en implantología ósea. En general, se observa que las cerámicas ya sean en forma compacta o porosa, o bien en bloques o granulados, ofrecen una alternativa muy atractiva con relación a los metales y aleaciones empleadas en implantología ósea. Los biocerámicos están compuestos por una o más fases, constituyendo especies mono o policristalinas, vítreas o vitrocerámicas, e incluso composites (materiales compuestos), y de acuerdo a ello varían en forma y función, como se puede observar en la tabla 1.6. [7]

Tabla 1. 6 Forma, Fase y Función de los Biocerámicos [7].

Forma	Fase	Función
Polvo	- Policristales - Vidrio	Espacio de relleno, tratamiento terapéutico y regeneración de tejido.
Envoltura (lamina)	- Policristales - Vidrio - Vitrocerámico	Tejido óseo, tejido vascular y protector corrosivo.
Pieza monolítica	Cristales simples, policristales, vidrio, vitrocerámico, material compuesto	Reemplazo y aumento de tejido, reemplazo de partes funcionales.

La HA es el material cerámico usado para el desarrollo de nuestro material híbrido, en esta sección se presenta una descripción del material incluyendo métodos de síntesis, características y algunas aplicaciones.

1.7 HIDROXIAPATITA

La hidroxiapatita con fórmula química $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ es uno de los materiales más biocompatibles debido a que es similar a los minerales encontrados en la constitución de tejido duro (tales como los dientes y huesos). Especialmente puede ser usada en el campo médico para la fabricación de implantes. Los cerámicos de hidroxiapatita tienen excelente resistencia a la fatiga si se elaboran adecuadamente sin poros o segundas fases. [8]

Es bien conocido que las aplicaciones de los materiales de HA dependen de sus propiedades las cuales son influenciadas mayormente por el tamaño y la morfología de las partículas. [9]

HA es muy prometedor debido a sus propiedades biológicas, tales como atoxicidad, la falta de respuesta inflamatoria y la ausencia de reacciones fibrosas o inmunológica. La naturaleza bioactiva de HA da lugar a un producto reactivo favorable, a través de una transformación química de su material de partida para el implante final deseado.

Posteriormente, cuando HA entra en contacto con fluidos fisiológicos, una reacción química hacia la producción de hueso de nueva formación se lleva a cabo, en lo que también se denomina como un proceso osteoconductor.

1.7.1 SÍNTESIS HA

Se han reportado varios métodos utilizados para preparar cristales de HA, incluyendo reacciones de estado sólido, crecimiento de cristales en condiciones hidrotermales, hidrólisis de otras sales de fosfato de calcio, la cristalización de sol-gel, y los métodos de precipitación. [10]

Las variaciones en los parámetros afectan a la síntesis con el fin de producir HA de características particulares, tales como: cristalinidad, la composición de fase, tamaño de partícula, y el área de superficie específica. Generalmente, los métodos húmedos producen mayores cantidades de HA, son rentables y su único subproducto es el agua. Sin embargo, es difícil obtener HA de la composición estequiométrica. [10]

En la siguiente tabla (tabla 1.7) se muestran las técnicas de preparación de hidroxiapatita, los materiales de inicio o precursores y algunas de las condiciones necesarias para efectuar las reacciones.

Tabla 1. 7 Técnicas de preparación para hidroxiapatita [11].

Técnicas	Materiales de inicio	Condiciones de síntesis
Reacción en estado sólido	$\text{Ca}_3\text{PO}_3)_2 + \text{CaCO}_3$ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCO}_3$	900~1300°C con vapor de agua que fluye
Método químico húmedo	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	R.T. ~100°C pH: 7~12
Método Hidrotermal	Preparados de HA químicamente húmedos	100~200°C (1~2 MPa) 300~600°C (1~2 Kbar)
Método de Sol gel	$\text{Gel} + \text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	R.T. ~60°C pH: 7~10
Melt growth method	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{PO}_4^{3-}$ $\text{CaF}_2, \text{CaCl}_2$	1650°C
Flux growth method	$\text{CaF}_2, \text{CaCl}_2$ como flux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como flux	1325°C

1.7.2 PROPIEDADES DE LA HA

Las propiedades mecánicas de HA (bio) química son similares a las del hueso y dientes. Sus estructuras moleculares también son similares, aunque la naturaleza exacta del compuesto, los minerales, las proteínas y sus interacciones no son totalmente entendidos. Existe una amplia variación en las propiedades mecánicas reportadas de muestras policristalinas completamente densificadas de HA sintetizada las cuales tienen resistencias a la compresión y resistencia a la tracción promedio de 917 y 196 MPa, respectivamente, una resistencia a la compresión de 3000 kg / cm^2 (294 MPa), una resistencia a la flexión de 1500 kg / cm^2 (147 MPa), y una dureza (Vickers) de 350 kg / mm^2 (3,43 GPa).

La HA tiene un módulo elástico mayor que los tejidos mineralizados. A lo largo de esta línea de pensamiento, es interesante observar que existe la cantidad relativamente pequeña de material orgánico (principalmente colágeno) en el esmalte, que tiene un mayor módulo elástico que el hueso y la dentina. Este hecho es una prueba indirecta de que la parte mineral del tejido duro se hace de la HA. El coeficiente de Poisson para el mineral o sintético HA es de aproximadamente 0,27, que es algo cerca de la del hueso (0.3)

Las propiedades de la HA sintética varían de acuerdo al método de síntesis seleccionado y al control de las condiciones de síntesis, estas propiedades se muestran a continuación en la tabla 1.8 [11]

Tabla 1. 8 Propiedades físicas de Fosfatos de calcio sintéticos [1].

Propiedades	Valores
Módulo de elasticidad (GPa)	40-117
Resistencia a la compresión (MPa)	294
Resistencia a la flexion (MPa)	147
Dureza (Vickers, GPa)	3.43
Relación de Poisson	0.27
Densidad (teórica, g/cm³)	3.16

1.7.3 APLICACIONES DE LA HA

El uso de la HA se restringe a todas aquellas aplicaciones donde no se requieran esfuerzos mecánicos, encontrando su más amplio campo de aplicación actualmente como recubrimiento de substratos metálicos, con el objeto de acelerar e incrementar la fijación de las prótesis al hueso.

Otras aplicaciones son:

- a) recubrimiento en prótesis dentales y maxilofaciales.
- b) implantes dentales.
- c) otorrinolaringología.
- d) aumento de la cresta alveolar.
- e) defectos periodontales.
- f) reconstrucción maxilofacial.
- g) cirugía espinal.
- h) recubrimientos pulpares, etc.

1.8 BIOMATERIALES COMPUESTOS

En este trabajo uno de los objetivos es desarrollar un material híbrido o compuesto. De estos materiales existe una variedad de clasificaciones, propiedades y aplicaciones, estas son mencionadas a continuación.

Los materiales compuestos son aquellos que contienen dos o más materiales constituyentes o fases distintas, en una escala de tamaño microscópico o macroscópico. El término "compuesto" se reserva generalmente para esos materiales en los que las fases distintas se separan en una escala más grande que la atómica, y en el que las propiedades tales como el módulo elástico se alteran significativamente en comparación con los de un material homogéneo. En consecuencia, fibra de vidrio y otros plásticos reforzados, así como el hueso son vistos como materiales compuestos, pero aleaciones tales como latón o metales, el acero con partículas de carburo no lo son. El uso de materiales compuestos está motivado por el hecho de que pueden proporcionar propiedades de los materiales más deseables que las de materiales homogéneos.

Las propiedades de los materiales compuestos dependen en gran medida de la estructura, como lo hacen en materiales homogéneos. Los compuestos difieren en que un control considerable puede ser ejercido sobre la estructura de la escala más grande, y por lo tanto sobre las propiedades deseadas. En particular, las propiedades de un material compuesto

dependen de la forma de las heterogeneidades, sobre la fracción de volumen ocupado por ellos y sobre la interfaz entre los constituyentes. La forma de las heterogeneidades en un material compuesto se clasifica como sigue: Las principales categorías de la forma de inclusión son la partícula, sin una dimensión larga; la fibra, con una dimensión de largo, y la plaqueta o lámina, con dos dimensiones largas. En el contexto de los biomateriales, es necesario distinguir las células anteriores, cuales son estructurales, a partir de células biológicas, cuales se producen sólo en los organismos vivos. [1]

1.8.1 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.

Los materiales compuestos se clasifican comúnmente en los siguientes dos niveles:

- El primer nivel de clasificación se realiza por lo general en relación con el componente de matriz. Las principales clases de compuestos incluyen compuestos de matriz orgánica (OMCs), compuestos de matriz metálica (MMC) y compuestos de matriz cerámica (CMC). El término compuesto de matriz orgánica generalmente se asume para incluir dos clases de compuestos, a saber, compuestos de matriz polimérica (CMP) y compuestos de matriz de carbono comúnmente conocida como materiales compuestos carbono-carbono.
- El segundo nivel de clasificación se refiere a la forma de refuerzo, materiales compuestos reforzados con fibra, materiales compuestos laminares y materiales compuestos de partículas. Materiales compuestos reforzados de fibra (FRP) se pueden dividir en aquellos que contienen fibras discontinuas o continuas.
- Compuestos reforzados de fibra se componen de fibras incrustadas en el material de matriz. Un compuesto se considera que es una fibra discontinua o corta si sus propiedades varían con la longitud de la fibra. Por otro lado, cuando la longitud de la fibra es tal que cualquier incremento adicional en la longitud no aumenta aún más el módulo elástico del material compuesto, el material compuesto se considera que es de fibra continua reforzada. Las fibras son de pequeño diámetro y cuando se empuja axialmente, se doblan con facilidad a pesar de que tienen muy buenas propiedades de tracción. Estas fibras deben ser apoyadas para mantener las fibras individuales de flexión y pandeo.
- Compuestos laminares se componen de capas de materiales unidos por matriz. Estructuras sándwich se incluyen en esta categoría.
- Compuestos de partículas se componen de partículas distribuidas o incrustado en un cuerpo de matriz. Las partículas pueden ser copos o en forma de polvo. Hormigón y tableros de partículas de madera, son ejemplos de esta categoría. [12]

Otra forma de clasificar los materiales compuestos es por el tipo de material con el cual está hecha la matriz, esta clasificación se puede observar en la figura 1.4 donde se muestra un pequeño esquema de la clasificación por el tipo de matriz.

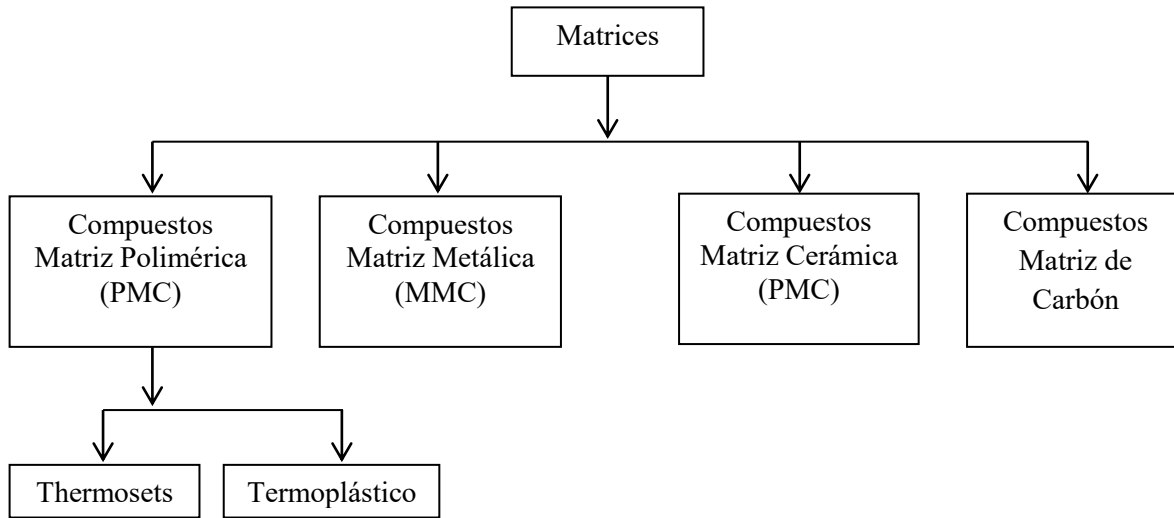


Figura 1. 4 Clasificación de los materiales por el tipo de matriz. [12]

1.8.2 APLICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES COMPUESTOS.

Los materiales compuestos ofrecen una variedad de ventajas en comparación con los materiales homogéneos. Sin embargo, en el contexto de los biomateriales, es importante que cada constituyente del material compuesto sea biocompatible, y que la interfaz entre los constituyentes no sea degradada por el medio ambiente del cuerpo. Compuestos utilizados actualmente en aplicaciones de biomateriales incluyen los siguientes: compuestos dentales de llenado; partículas de hueso o de carbono reforzado con fibra de cemento óseo, metacrilato de metilo y polietileno de ultra alto peso molecular, implantes ortopédicos de superficie porosa. Por otra parte, el caucho utilizado en los catéteres, guantes de goma, etc. es usualmente lleno de partículas muy finas de sílice para hacer la goma más fuerte y más resistente.

Un gran número de polímeros han sido usados extensamente en varias aplicaciones. Esto se debe principalmente a la disponibilidad de una amplia variedad de composiciones, propiedades y formas (sólidos, fibras, películas y geles), fácilmente pueden fabricarse complejas formas y estructuras. [13]

1.9 BIOMATERIAL COMPUESTO PLA – HA.

Materiales bio-reabsorbibles representativos que están aprobados para uso clínico incluyen polilactida (PLA) y su copolímero poli (láctico-co-glicólico) (PLGA), polímeros solos, pero por lo general tienen el efecto clínico adverso: los monómeros ácidos degradados pueden causar reacciones inflamatorias o alérgicas. La incorporación de materiales de relleno osteoconductivos tales como hidroxiapatita (HA) en la matriz de PLA es una forma útil para mejorar el rendimiento clínico. Debido a la similitud en composición a la de los huesos y los dientes, la introducción de HA en PLA no sólo neutraliza los productos ácidos degradados de PLA, también hace que el implante sea más osteoconductivo, mejorando así la compatibilidad con los tejidos. [14]

1.10 ESTADO DEL ARTE DEL COMPUESTO PLA-HA.

Hasta la fecha se han reportado trabajos donde utilizan este material compuesto PLA/HA en diferentes aplicaciones con algunas variantes de ambos componentes a continuación se muestran algunos de ellos.

- En 2005 se realizó un estudio in vivo en el cual se desarrollaron barras de alta resistencia compuestas de PLA-HA estas barras fueron utilizadas en la fijación de fracturas óseas internas en un periodo de 5-7 años con el fin de comprobar su reabsorbibilidad, en este caso se utilizaron dos tipos de partículas de HA calcinadas y no calcinadas. En este estudio se comprobó la biodegradabilidad y osteoconductividad a largo plazo además de no mostrar reacciones asépticas ni inflamatorias. [15]

-También en 2005 se elaboraron andamios porosos biodegradables usando HA-PLA en 3D: en esta investigación se estudió el efecto del relleno contenido de tamaño nanométrico en las propiedades de andamio. Los andamios que comprenden poli (ácido láctico) y nano-hidroxiapatita (HA) se prepararon usando la técnica de solvent-casting/salt-leaching. NaCl se utiliza como el agente de lixiviación a medida que el contenido de HA aumentó en el andamio de 0 a 50% en peso. Como resultado de este estudio se encontró que mediante la incorporación de 50% de HA en peso en el andamio, la resistencia a la fluencia aumenta 150% y el módulo de compresión casi se duplico en comparación con un andamio de PLA puro, teniendo problema con la distribución no homogénea de la HA.

- En 2006 se preparó un composito nano-HA/PLA con interacción interfacial entre las dos fases para lo cual las superficies PLA fueron modificados con poli (ácido metacrílico- α) (PMAA) a través de la foto oxidación y polimerización inducida por UV, de acuerdo a los resultados concluyeron que al modificar el PLA, este puede actuar como una plantilla para manipular la nucleación y crecimiento de cristales de n-HA por la interacción interfacial entre la n-HA y el PLA modificado. [23]

-Después en 2008 en Londres se presentó un estudio sobre la absorción y liberación de proteína en membranas de ácido poliláctico e hidroxiapatita (HA-PLA). El objetivo de este estudio fue investigar la cinética de las interacciones de proteínas con una membrana compuesta por películas de (HA-PLA). Los resultados demostraron que las membranas compuestas absorben rápidamente la proteína y que la proteína absorbida se libera lentamente durante periodos de hasta 96 horas, dependiendo de los constituyentes de la materia y las condiciones de fabricación. La incorporación de HA en estas membranas fue el factor clave para la mejora de la cinética de proteínas y permeabilidad de la membrana. [16]

-En 2010 se prepararon andamios de hidroxiapatita altamente porosa (HA) / poli (L-láctico) (PLLA) nanofibras mediante la incorporación de partículas en forma de nano aguja o micro partículas de HA en nano fibras PLLA con electro spinning. Los andamios tienen conjuntos fibrosos aleatorios o alineados y ambos tipos de partículas de HA fueron perfectamente orientados a lo largo de los ejes de fibra larga. La biocompatibilidad y propiedades de células de estos andamios de señalización se evaluaron mediante el cultivo in vitro de rata osteosarcoma ROS17/2.8 células en la superficie del andamio. La actividad morfología celular, la viabilidad y la fosfatasa alcalina en cada andamio se examinaron en diferentes puntos de tiempo. Como resultado se tuvo que las partículas de micro HA resultaron en una mejor biocompatibilidad y propiedades de señalización celular indicando que estos andamios podrían ser candidatos para aplicaciones de reparación ósea. [22]

-En ese mismo año (2010) se trabajó con el envejecimiento acelerado y la degradación en nano compuestos de poly-L-lactide/hydroxyapatite, en donde se obtiene que: películas moldeadas por compresión de grado médico poli-L de-lactida (de PLLA) y en seco mostraron una marcada reducción en resistencia a la tracción y a la tensión después del envejecimiento acelerado en NaOH acuoso a 50° C, acompañado por la pérdida de masa, erosión de la superficie, aumento de la hidrofiliidad y, en el caso de las películas inicialmente amorfas, cristalización fría debido al efecto plastificante del medio de envejecimiento. La adición de partículas de hidroxiapatita nanométrica (NHA) bien dispersas dieron lugar a aumentos en la tasa de pérdida de masa durante el envejecimiento, identificado con la degradación acelerada en las interfaces de matriz / partícula. Sin embargo, las disminuciones de la resistencia a la tracción y la tensión a fallar con el tiempo de envejecimiento fueron mucho menos marcadas en la presencia de la n-HA que en las películas no modificadas. [17]

- También en 2010 se desarrollaron Nano compuestos Hidroxiapatita deficiente de Ca / polilactida, con interfaces modificados químicamente por la consolidación a alta presión a temperatura ambiente. En este trabajo, se ha modificado la superficie de la hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHAP) mediante reacción con diisocianato de hexametileno (HDI) en una suspensión no acuosa. Los materiales compuestos de CDHAP-HDI con polilactida (PLA) fueron consolidados a alta presión a temperatura ambiente a 2,5 GPa con un

rendimiento de hasta el 90% de la densidad teórica. Se estudiaron los efectos de la fracción orgánica total y el grado de modificación de resistencia a la compresión. Los materiales con alto grado de modificación y alto contenido orgánico mostraron resistencia a la compresión de 295 MPa *, muy superior a la de otros estudios. Estos materiales son candidatos adecuados para aplicaciones ortopédicas de carga. [19]

- En 2011 se presenta un estudio sobre el efecto del agente de acoplamiento silano tratando hueso bovino basado en hidroxiapatita carbonatada (CHA) en el comportamiento de degradación in vitro y la bioactividad de compuestos PLA. Muestras compuestas PLA contienen CHA sin tratar y CHA tratada con silano se sumergieron en una solución tamponada con fosfato a 37 ° C durante los períodos de tiempo de hasta 8 semanas. Se examinaron los cambios en el peso de muestra y morfologías, pH de la solución de PBS y peso molecular del PLA. Los resultados mostraron que la fuerte unión interfacial entre CHA y la matriz de PLA tratada con silano retrasó significativamente en la degradación in vitro de los compuestos de PLA. Sin embargo, la bioactividad de los compuestos PLA/CHA tratada con silano, determinado por la pobre formación cristalina de compuestos de fosfato de calcio sobre la superficie de la muestra después de la inmersión en fluido corporal simulado (SBF), parecían ser más baja que la del material compuesto de PLA / CHA. [21]

- en 2012 se realizó un estudio llamado “Caracterización de un sustituto óseo híbrido compuesto de película tetrapodas de ácido poliláctico y polvo de hidroxiapatita”. En este estudio una película de sustituto ose usando una técnica de moldeo por microinyección, las películas de PLA se fabricaron en forma de tetrápodos, que son conocidos para resistir la carga externa. La rugosidad de la superficie de la película permite la fijación celular. Además, no se observó toxicidad in vitro o reducción en la proliferación celular. De este estudio se concluyó que el sustituto ose híbrido PLA/HA tiene potencial en aplicación clínica. [20]

Después del desarrollo del material híbrido este fue sometido a pruebas de desgaste con el fin de conocer su comportamiento al desgastarse contra otra superficie, en la siguiente sección se muestran aspectos básicos de tribología que no ayudaran a tener un mejor panorama sobre los fenómenos que ocurren en el desgaste de materiales.

1.11 TRIBOLOGÍA.

La palabra tribología proviene del griego (Tribos = frotamiento o desgaste) fue enunciada en 1966 en el Jost Report. La tribología se define como: “la ciencia y la tecnología de superficies que interactúan en movimiento relativo”, y abarca el estudio de la fricción, el desgaste y la lubricación [24 libro]

La ciencia de la tribología se concentra en la mecánica de contacto, en el movimiento de interfaces que implican generalmente la disipación de energía. Este es él porque la caracterización tribológica del material trata la adhesión, fricción, desgaste, lubricación, resistencia al rayado y el diseño de superficies que interactúan en movimiento relativo [25]

1.11.1 ÁREA DE CONTACTO.

Cuando dos superficies se aproximan entre sí, sus asperezas opuestas con altura máxima entran en contacto. A medida que aumenta la carga, los nuevos pares de asperezas con menor altura hacen puntos individuales de contacto. El área total de estos puntos se conoce como el área de contacto real (RCA). [26] Las asperezas proporcionan los puntos de contacto entre las superficies, son las responsables de soportar la carga normal en la superficie y generan las fuerzas de fricción entre ellas. Parámetros de rugosidad son conocidos por ser dependientes de la escala, en el contacto de dos cuerpos, hay dependencia de la escala del área real de contacto, número de contactos y el tamaño medio de contacto. Los parámetros de contacto también dependen de la carga normal, y la dependencia de carga es similar a la dependencia de escala. [27]

1.11.2 FRICCIÓN.

La fricción se define en términos generales como la resistencia al movimiento. Leonardo da Vinci (1452-1519) estudio por primera vez la fricción.

En 1669 Amontons formulo que: la fricción representa la fuerza de arrastre tangencial que actúa directamente en la dirección opuesta a la dirección de movimiento. [24,28]

Hay tres leyes de la fricción y se pueden establecer como:

- I. La fuerza de fricción (F) es directamente proporcional a la carga aplicada (W)
- II. La fuerza de fricción (F) es independiente de la zona de contacto aparente
- III. La fuerza de fricción cinética (F) es independiente de la velocidad de deslizamiento (V).

Las dos primeras leyes se atribuyen a Amontons quien, en 1699 proporcionan una explicación de fricción como el trabajo realizado para levantar una superficie sobre la

rugosidad de la otra, o de la deformación o el desgaste de la otra superficie, aunque ambos fueron descubiertos por da Vinci. Una relación no dimensional, conocida como el coeficiente de fricción y se denota por (μ), se define a partir de la primera ley de la fricción

$$\mu = \frac{F}{W} \quad \text{ó} \quad F = \mu W \quad (1)$$

De esta primera ley también se puede afirmar que el coeficiente fricción μ es independiente de la carga aplicada. La tercera ley de fricción se atribuye generalmente a Coulomb en 1785. El coeficiente de fricción cinética es generalmente menor que o igual que el coeficiente estático de fricción. [24,6]

1.11.3 DESGASTE.

Desgaste puede ser definido como la pérdida de material sólido de superficies debido a la interacción mecánica entre ellas. La definición implica que el desgaste puede ser simplemente determinado a partir del volumen (o bien de peso) de los residuos (también llamadas partículas de desgaste) que se separa de la muestra durante la prueba. [25]

El desgaste generalmente lo origina el daño inducido debido al frotamiento de cuerpos en aplicaciones mecánicas repetidas, impacto y otras clases de fuerzas. Por lo tanto, la superficie pierde cohesión mecánica y se forma escombros que se desprendió de la zona de contacto. Se han propuesto muchos mecanismos de desgaste, abrasivo, adhesivo, a fatiga, corrosivos, erosivo y la delaminación, que muestran la complejidad de los fenómenos de desgaste. [30]

1.11.4 DESGASTE DE POLÍMEROS

El desgaste de los polímeros se ve afectado por muchos factores intrínsecos y extrínsecos, como la rugosidad de la superficie, la cinemática de contacto, la naturaleza del material, las propiedades mecánicas, físicas y químicas de los cuerpos en interacción, entorno de pruebas, etc. En general, dependiendo de las moléculas y la organización estructural interna, los polímeros tienen múltiples inferiores temperaturas de transición y conductividad térmica que metales. Por lo tanto, la energía consumida en los procesos de fricción y el desgaste puede conducir al ablandamiento, fusión, oxidación o pirólisis en la superficie del polímero y sus partículas de desgaste afectan significativamente el desempeño de desgaste y fricción. Es necesario entender la interacción entre dos superficies de contacto a fin de demostrar completamente el comportamiento tribológico. [30]

Los cambios en la capa superficial surgen de tensiones mecánicas, temperatura y reacciones químicas. Los polímeros debido a su estructura específica y el comportamiento mecánico son más sensibles a estos factores. La temperatura local en la interfaz puede ser sustancialmente más alta que la del medio ambiente, y también puede ser mejorado en los contactos transitorios de asperezas 'destellos' o 'puntos calientes'. La temperatura ejerce una influencia sobre el desgaste de los polímeros. La química de las superficies y de las

fuerzas que emanan de ellas también se debe considerar, aparte de las propiedades mecánicas de los materiales que interactúan, para determinar la extensión del daño al desgaste. [26] A continuación se mencionan los principales tipos de desgaste en polímeros:

1.11.4.1 ADHESIÓN.

El desgaste adhesivo surge de la fractura de las uniones pegadas que ocurre debido al movimiento relativo entre las superficies de contacto; mientras que la formación y ruptura de uniones controla el componente de adhesión de fricción. Cuando dos superficies se deslizan entre sí, el contacto real es entre las asperezas de las dos superficies. Se forman uniones en estas zonas de contacto debido a la soldadura (en caso de metales), interacciones físicas o químicas, posiblemente debido al calentamiento en la interfaz que puede ser lo suficientemente alto como para causar la fusión o ablandamiento de la superficie del polímero deslizante. En el deslizamiento, si la unión en la interface de las asperezas que se adhieren es mayor que la resistencia de las asperezas, fragmentos se desprenden de la superficie resultando el desgaste adhesivo. Esto también puede producir una película o grumos de polímero sobre la superficie de contacto deslizante y adherirse, lo cual influencia de manera importante las propiedades de fricción y desgaste. En general, la formación, el crecimiento y la fractura de las uniones son controlados por la naturaleza de las superficies, la química superficial y las tensiones en las capas superficiales. La teoría de desgaste por adhesión propuesta por Archard (donde se supone que la eliminación de los materiales es en átomos y no en grupos de átomos correspondiente a las asperezas superficiales) ha sido ampliamente aceptada y utilizada, donde la relación entre el volumen de desgaste, la carga normal y la dureza es consistente con los resultados observados experimentalmente. Esto es:

$$V = \frac{kNL}{H} \quad (2)$$

Donde V es la pérdida de desgaste volumen (mm³); k coeficiente de desgaste (mm³ / N m); N carga normal (Newtons); L la distancia de deslizamiento (m), y H dureza del material que desgasta. [30]

1.11.4.2 ABRASIÓN.

Este es el tipo más común de desgaste, en particular en compuestos de polímeros. Puede ser subdividido en dos procesos: desgaste de abrasión de dos cuerpos y el desgaste por abrasión de tres cuerpos. Abrasión de dos cuerpos se produce cuando asperezas duras forman un surco y causan deformación plástica o fractura de los más suaves, mientras que la abrasión de tres cuerpos se conoce que tiene lugar cuando las partículas abrasivas duras o partículas de desgaste se introducen en el sistema de deslizamiento, ya sea como contaminantes ambientales o como productos de la abrasión de dos cuerpos. La formación de residuos en el desgaste abrasivo se produce generalmente por el surcado, el corte y el agrietamiento,

mecanismos inducidos por las duras asperezas de la superficie de contacto deslizante. En general, el desgaste abrasivo varía directamente con la dureza de los materiales en contacto, la geometría de las partículas abrasivas, la carga y la distancia de deslizamiento.

Rabinowicz uso una expresión cuantitativa sencilla para la pérdida de desgaste abrasivo asumiendo que la aspereza dura es cónica. Esta es:

$$V = \frac{NL \overline{\tan\theta}}{\pi H} \quad (3)$$

Donde θ es el ángulo del cono, $\overline{\tan\theta}$ media ponderada de los valores de θ y H dureza del material más blando. Al tener en cuenta las tres etapas en la formación de una partícula de desgaste (es decir, deformación de las superficies a un área de contacto determinado por la dureza de indentación, el movimiento relativo entre las superficies de contacto opuestas por la fuerza de fricción ($F = \mu N$), y la ruptura del material al ponerse en contacto con las regiones que implican una cantidad de trabajo dada por la integral de la curva tensión-deformación en un ensayo de tracción y tomada como el producto de la fractura por estrés y la tensión de ruptura), Ratner mostró que el volumen de desgaste abrasivo V está dada por:

$$V = \frac{C\mu N}{H\varepsilon\sigma} \quad (4)$$

Donde μ es el coeficiente de fricción, H dureza por indentación, σ resistencia a la tracción, ε esfuerzo de ruptura y C constante de proporcionalidad. Tenga en cuenta que estas ecuaciones se aplican generalmente a polímeros sin rellenos. Para compuestos de polímeros, muchos estudios han demostrado que no hay correlaciones fijas de desgaste con propiedades mecánicas. Se ha encontrado que el grado de modificación de superficie de contacto o daños juega un papel igualmente importante. [30]

1.11.4.3 DESGASTE POR FATIGA

La fatiga es conocida por cambiar el estado del material debido a la repetición de esfuerzos (cíclicos) que se traducen en la fractura progresiva. Su rasgo característico es la acumulación de cambios irreversibles, que dan lugar a la generación y el desarrollo de grietas. Un proceso similar tiene lugar en la fricción que acompaña a casi todos los modos de desgaste. Un contacto de fricción se somete a esfuerzos cíclicos en rodamientos y deslizamiento recíproco. Además, cada aspereza de la superficie de fricción experimenta cargas secuenciales de las asperezas de la contra-superficie. Como consecuencia, dos diferentes campos de esfuerzos son provocados en la superficie y sub-regiones superficiales con diferentes escalas, desde el diámetro del área de contacto aparente en el primer caso a la de punto de contacto local en el segundo. Estos campos son responsables de la fatiga del

material en estas regiones que conduce a la generación y propagación de grietas y la formación de partículas de desgaste. Este proceso se denomina fatiga por fricción. A diferencia de la fatiga mayor, que se extiende por las regiones sólo superficiales y sub-superficiales. La pérdida de material de las superficies sólidas debido a la fatiga por fricción se conoce como el desgaste de la fatiga. Se ha sabido que las grietas de fatiga se inician en los puntos donde la tensión tangencial es máxima o la deformación por tracción se lleva a cabo. Los estudios teóricos y experimentales muestran que, en virtud de contactos de carga de la posición de máxima tensión tangencial depende de coeficiente de fricción. [26]

1.11.4.4 DESGASTE POR DELAMINACIÓN.

Cuando dos superficies se juntan, el contacto se establece sólo en las asperezas. Como el área de contacto es pequeña, la deformación plástica local, se produce bajo estas asperezas. Cuando un desplazamiento tangencial se impone a las asperezas, una fuerza de fricción se produce. Esta combinación de tracciones normales y tangenciales resulta en una zona de esfuerzos de compresión por debajo y por delante de las asperezas, y una zona de tensiones de tracción detrás de las asperezas. Por lo tanto, el material cerca de la superficie va a experimentar un estado cíclico de carga cada vez que pasa por una aspereza. Las asperezas de la superficie más suave se deforman fácilmente y algunas son fracturadas por cargas repetidas. Una superficie relativamente lisa, finalmente se genera, ya sea cuando estas asperezas se deforman o se quitan. Una vez que la superficie se vuelve lisa, el contacto no es sólo aspereza - a - aspereza, sino más bien aspereza - a - plano. Por lo tanto, cada punto a lo largo de la superficie más suave se somete a esfuerzos cíclicos, como las asperezas de la superficie más dura de surcar. La tracción ejercida en la superficie por las asperezas más duras en la superficie más suave induce deformación plástica por cizalla que se acumula con cargas repetidas. La deformación plástica intensa en la capa deformada nuclea huecos alrededor de las inclusiones. Los huecos de la sub superficie se alargan debido a una mayor carga cíclica y se unen para formar grietas bastante largas paralelas a la dirección de deslizamiento. Cuando estas grietas finalmente cizallan a la superficie, se producen largas y delgadas láminas de desgaste "delaminación" produciendo escamas - como partículas de desgaste. El espesor de una hoja de desgaste es controlado por la ubicación de crecimiento de la grieta de la sub superficie, la cual es controlada por la normal y las cargas tangenciales a la superficie. Además, en comparación con la teoría de adhesivo, la teoría de la delaminación predice que la microestructura afecta el comportamiento de desgaste y demuestra que la dureza no es el único factor de control. [30]

1.11.4.5 DESGASTE QUÍMICO (TRIBO - QUÍMICO).

Desgaste químico se desarrolla debido a la evolución de las reacciones químicas durante la fricción entre los materiales de frotamiento. Las fuerzas de fricción pueden causar el agrietamiento de cadenas de polímero en la capa superficial y la creación de moléculas de diferentes radicales. Radicales altamente activos pueden reaccionar con las cadenas que no se agrietan contribuyendo a la creación de una nueva serie de roturas de cadena. Los radicales también pueden reaccionar con otros radicales, creando así nuevas moléculas de

polímero. Durante el roce de polímeros contra el acero, también otras sustancias pueden participar en reacciones que evolucionan sobre la superficie de fricción. En general, los factores que influyen en las reacciones tribo-químicas son la química y la estructura molecular del polímero, las condiciones de fricción (presión de la unidad, velocidad de deslizamiento, tipo de contacto), el medio ambiente, la temperatura, etc. El desgaste químico también puede estar relacionado con las reacciones entre el material de polímero y el medio ambiente (por ejemplo, oxidación) del proceso de fricción. Los procesos de degradación tienen gran influencia en la proporción de transferencia de material. El desgaste químico va junto con otras formas de desgaste. [31]

1.11.4.6 DESGASTE TÉRMICO.

Desgaste térmico sigue como resultado de la disipación de grandes cantidades de energía de fricción en forma de calor, un proceso que resulta con un aumento en la temperatura del material de polímero y su reblandecimiento en la capa superior. Una temperatura a la que comienza el proceso de desgaste térmico depende del tipo de material. Esta temperatura suele ser mayor que la temperatura de la resistencia térmica determinada generalmente por los métodos Martens, ASTM, o Vicata. Por lo general se da en las especificaciones del fabricante de plásticos. Con este tipo de desgaste, la difusión de encolado o incluso de las superficies de rozamiento suele suceder. En el caso último, al elevar la temperatura resultan cambios irreversibles en la estructura química del polímero. Es por ello que este tipo de desgaste por lo general se denomina como la catastrófica [31]

1.11.4.7 FUSIÓN DE ASPEREZAS.

El desgaste de los materiales de polímero que da como resultado la fusión de asperezas es frecuente sobre todo en la etapa de run-in, es decir, durante la etapa inicial de su roce contra el acero. A una carga apropiada de un par de frotamiento y una rugosidad apropiada del elemento de metal, el derretimiento de asperezas del material polimérico comienza. Esto conduce a un alisado rápido de su superficie y con una distribución más uniforme de la presión en la superficie de contacto (reducción en la concentración de tensión en los picos de micro-irregularidades). Una condición previa, sin embargo, es que el desgaste abrasivo en esta etapa del proceso de fricción no es demasiado intensivo. El alisado va de la mano con el trabajo de la capa superior del material polímero. En una etapa adicional, el procedimiento de fusión de aspereza termina, la superficie de deslizamiento de materiales termoplásticos se vuelve brillante y suave. Se puede suponer que el desgaste de fusión de aspereza es en realidad una parte beneficiosa del proceso de rodaje. [31]

En la figura 1.5 se observa un esquema donde aparecen los de diferentes mecanismos de desgaste de material que generan partículas.

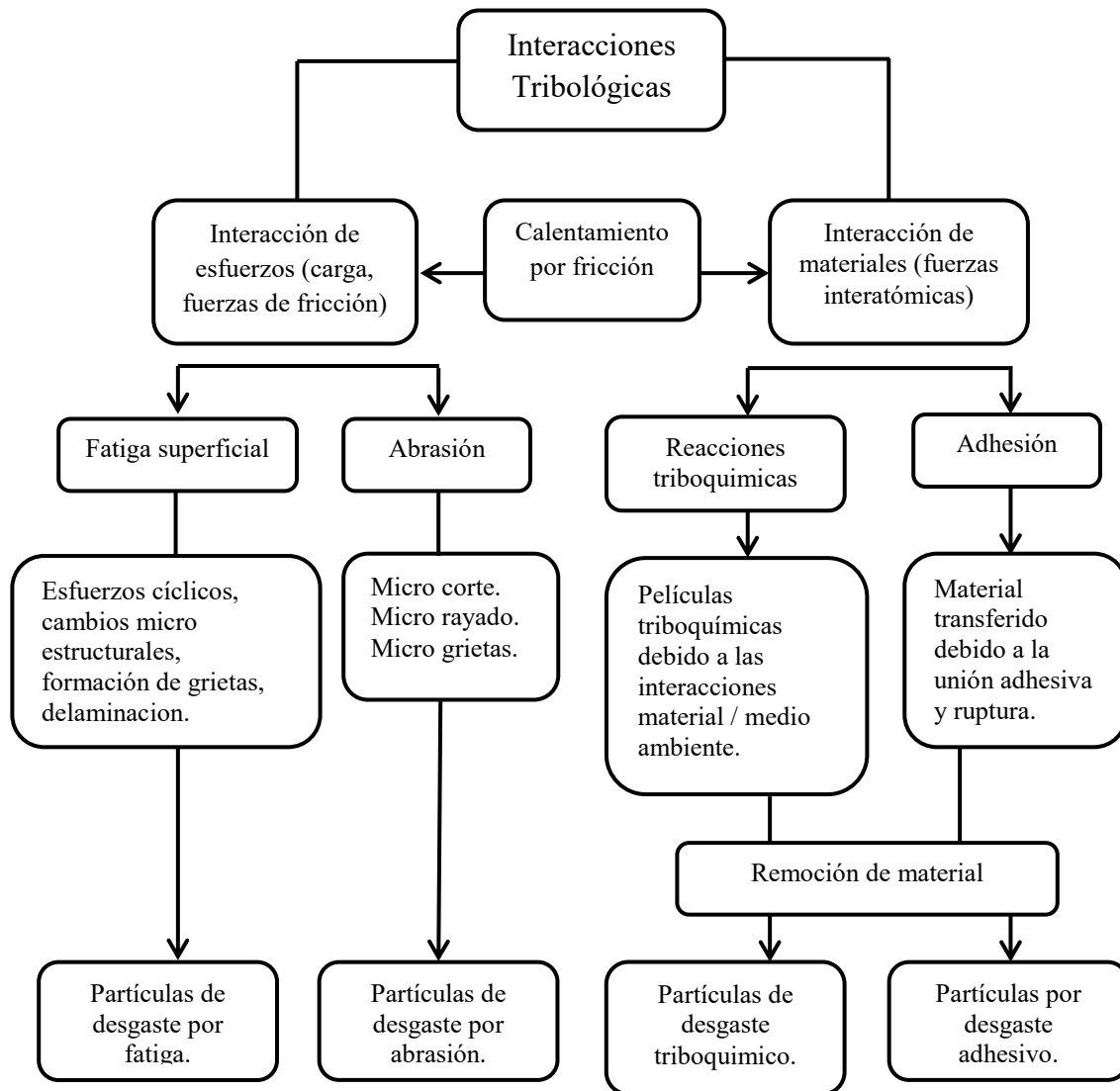


Figura 1. 5 Interacciones básicas tribológicas que conducen a la generación de partículas de desgaste.

1.11.5 DESGASTE DE MATERIALES COMPUESTOS POLIMÉRICOS.

El proceso de desgaste de materiales poliméricos compuestos es muy complejo ya que su curso está regido por los parámetros de funcionamiento, el estado de la capa superior y también por el material de relleno. En una serie de factores fundamentales que influyen en la fricción y el desgaste de los materiales compuestos éstos son los más importantes: tipo de relleno, su contenido volumétrico en el material compuesto, el tamaño, la forma y la superficie de parte de las partículas de carga, así como la estructura de la interface en la frontera entre el material de relleno y la matriz.

Se supone que la adhesión es el desgaste dominante durante la explotación regular de materiales polímeros compuestos. Dependiendo sin embargo el tipo de condiciones de carga y fricción, otros mecanismos de desgaste también pueden estar presentes con sus impactos marcados en el proceso de fricción. Uno de ellos es la modificación de la capa superficial del material de polímero. La proporción de la carga en la superficie de deslizamiento se hace más alto (en comparación a su valor inicial). En algunos de los casos una situación puede ocurrir cuando la superficie de deslizamiento se compone predominantemente de materiales de relleno. Eso significa que el proceso de fricción está presente principalmente entre los rellenos que protegen la matriz de polímero contra el desgaste y la superficie de la contra-elemento. Al mismo tiempo, tanto la superficie de deslizamiento de los materiales de relleno y la superficie del contra-elemento pueden estar recubiertas con la película de polímero disminuyendo el coeficiente de fricción y la temperatura de los elementos de frotamiento. En tales compuestos, el polímero, aparte de la función de la matriz, realiza también la función de grasa.

En materiales compuestos poliméricos por lo general hay una gran diferencia entre la rigidez de materiales de relleno y la matriz de polímero (el módulo de elasticidad longitudinal). Esto provoca que las partículas de relleno transfieran una gran cantidad de carga en las capas más profundas del compuesto.

Una alta carga en los granos de relleno situados en la superficie de deslizamiento provoca su incrustación en la matriz polimérica, ya que es más suave en la mayor parte del material de polímero que en la proximidad más cercana de la superficie de deslizamiento. La rigidez de la matriz de polímero justo debajo de la superficie de deslizamiento hace que las traducciones de los granos de relleno procediendo de acuerdo con las fuerzas de fricción sean más difíciles. La concentración de la carga en la capa superior del material compuesto crece, lo que conduce a una disminución en la tasa de desgaste del material compuesto, o para el aumento de la resistencia al desgaste de esta capa. Durante la fricción, la capa delgada del polímero puede ser transferida sobre los granos de relleno, lo que facilita su deslizamiento sobre el contra-elemento. [31]

En la etapa adicional, la concentración de relleno en la superficie de deslizamiento ya es tan alta que la capa de polímero reformado no es capaz de cubrir todo el grano se encuentra en la superficie de deslizamiento. El valor del coeficiente de fricción aumenta y en consecuencia la temperatura del material de polímero también. Como resultado, la matriz se vuelve más y más suave y, finalmente, no es capaz de detener a los granos de relleno de la superficie de deslizamiento. Los granos se eliminan en parte como productos de desgaste y, a continuación, comienza el aumento del período de desgaste. La concentración decreciente de los granos de relleno contribuye a reducir los valores del coeficiente de fricción y, en consecuencia, reduce la cantidad de calor. Esto causa una reducción en la temperatura del material compuesto y otro ciclo en el que el número de los granos de relleno en la capa de superficie aumenta.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Park J, Lakes R S. “Biomaterials”. Third Edition. 2007. 2-4.
- [2] Angelova N, Hunkeler D. “Rationalizing the design of polymeric biomaterials” TIBTECH, 17. 1999. 1-3.
- [3] Lasprilla A J R, Martinez G A R, Lunelli B H, Jardini A L, Filho R M. “Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review”. BIOTECHADV, 30. 2012. 322-323.
- [4] Xiao L, Wang B, Yang G, Gauthier M. “Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications”. Biomedical Science, Engineering and Technology. 2012. 250-254.
- [5] Maharana T, Mohanty B, Negi Y S. “Melt–solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability”. PPOLYSCI, 34. 2009. 100-112.
- [6] Nampoothiri K M, Nair N R, John R P. “An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research”. BIORTECH, 101. 2010. 8496-8499.
- [7] Jofré R, Croquevielle E. “Criterio de selección de un material biocerámico de acuerdo a los requerimientos de la traumatología actual”, CONAMET/SAM-SIMPOSIO MATERIA 2002. 1-6.
- [8] Huang F, Shen Y, Xie A, Zhu J, Zhang C, Li S, Zhu J. “Study on synthesis and properties of hydroxyapatite nanorods and its complex containing biopolymer”. J MATER SCI, 42. 2007. 8599–8605.
- [9] Hai-bin Z, Ke-chao Z, Zhi-you L, Su-ping H, Yan-zhong Z. “Morphologies of hydroxyapatite nanoparticles adjusted by organic additives in hydrothermal synthesis”. J. CENT. SOUTH UNIV. TECHNOL, 16. 2009. 0871-0875.
- [10] Kehoe S, Stokes J. “Box-Behnken Design of Experiments Investigation of Hydroxyapatite Synthesis for Orthopedic Applications” JMEPEG, 20. 2011. 306–316.
- [11] Park J. “Bioceramics”. Springer. 2008. 184-200, 248-284.
- [12] http://nptel.iitm.ac.in/courses/Webcoursecontents/IIScBANG/Composite%20Materials/pdf/Lecture_Notes/LNm1.pdf consultada 18 marzo 2012.
- [13] Ramakrishna S, Mayer J, Wintermantel E, Leong K W. “Biomedical applications of polymer-composite materials: a review”. COMPSCITECH, 61. 2001. 1189-1205.
- [14] Wang T, Chow L C, Frukhtbeyn S A, Hai Ting A, Dong Q, Yang M, Mitchell, J W. “Improve the Strength of PLA/HA Composite Through the Use of Surface Initiated

Polymerization and Phosphonic Acid Coupling Agent”. J. RES. NATL. INST. STAND. TECHNOL, 116. 2011. 785-787.

[15] Hasegawa S, Ishii S, Tamura J, Furukawa T, Neo M, Matsusue Y, Shikinami Y, Okuno M, Nakamura N. “A 5–7 year in vivo study of high-strength hydroxyapatite/poly(L-lactide) composite rods for the internal fixation of bone fractures”. BIOMATERIALS, 27. 2006. 1327-1329.

[16] Talal A, Waheed N, Al-Masri M, McKay I J, Tanner K E, Hughes F J. “Absorption and release of protein from hydroxyapatite-poly(lactic acid) (HA-PLA) membranes”. JDEN, 37. 2009. 820–826.

[17] Delabarde C, Plummer C J G, Bourban Pierre-Etienne, Månson, Jan-Anders E. “Accelerated ageing and degradation in poly-L-lactide/hydroxyapatite nanocomposites”. POLYDEGSTAB, 96. 2011. 595-607.

[18]. Kothapalli C R, Shaw M T, Wei M. “Biodegradable HA-PLA 3-D porous scaffolds:Effect of nano-sized filler content on scaffold properties”. ACTA BIOMATERIALIA, 1. 2005. 653-662.

[19] Rakovsky A, Gutmanas E Y, Gotman I. “Ca-deficient hydroxyapatite/poly(lactide) nanocomposites with chemically modified interfaces by high pressure consolidation at room temperature”. J MATER SCI, 45. 2010. 6339-6344.

[20] Park S H, Park Sung-Hee, Park D S, Kang Y G, Shin J W, Kim H K, Yoon T R, Shin J W. “Characterization of a Hybrid Bone Substitute Composed of Poly(lactide) Tetrapod Chips and Hydroxyapatite Powder”. TISSUE ENGINEERING AND REGENERATIVE MEDICINE, 10. 2013. 71-76.

[21] Rakmae S, Ruksakulpiwat Y, Sutapun W, Suppakarn N. “Effect of silane coupling agent treated bovine bone based carbonated hydroxyapatite on in vitro degradation behavior and bioactivity of PLA composites”. MSEC, 32. 2012. 1428–1436.

[22] Peng F, Yu X, Wei M. “In vitro cell performance on hydroxyapatite particles/poly(L-lactic acid) nanofibrous scaffolds with an excellent particle along nanofiber orientation”. ACTA BIOMATERIALIA, 7. 2011. 2585–2592.

[23] Xiao Y, Li D, Fan H, Li X, Gu Z, Zhang X. “Preparation of nano-HA/PLA composite by modified-PLA for controlling the growth of HA crystals”. MATERIALS LETTERS, 61. 2007. 59–62.

[24] Hutchings, I.M. “Tribology. Friction and Wear of Engineering Materials”. Arnold. Fourth impression. 1996. P 1-25.

[25] Brostow W, Deborde Jean-Laurent, Jaklewicz M, Olszynski P. “TRIBOLOGY WITH EMPHASIS ON POLYMERS: FRICTION, SCRATCH RESISTANCE AND WEAR”. JOURNAL OF MATERIALS EDUCATION, 24. 2003. 119 – 132.

- [26] Myshkin N K, Petrokovets M I, Kovalev A V. “Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer”. *TRIBOLOGY INTERNATIONAL*, 38. 2005. 910–921
- [27] Bhushan B, Nosonovsky M. “Springer Handbook of Nano-technology”. Springer Second Edition. 2008. 1167-1198.
- [28] Brostow W, Kovačević V, Vrsaljko D, Whitworth J. “TRIBOLOGY OF POLYMERS AND POLYMER-BASED COMPOSITES”. *JOURNAL OF MATERIALS EDUCATION*, 32. 2010. 273 – 290.
- [29] Jin Z M, Stone M, Ingham E, Fisher J. “Biotribology”. *CURRENT ORTHOPAEDICS*, 20. 2006. 32–40.
- [30] Dasaria A, Yu Zhong-Zhen, Mai Yiu-Wing. “Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites”. *MSER*, 63. 2009. 32–37.
- [31] WIELEBA W. “The Mechanism of Tribological Wear of Thermoplastic Materials”. *ARCHIVES OF CIVIL AND MECHANICAL ENGINEERING*, 7. 2007. 190-197.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la metodología utilizada para la síntesis de la hidroxiapatita, el ácido poli láctico y la elaboración del material compuesto.

2.1 SÍNTESIS DE HA.

La síntesis de la hidroxiapatita (HA) se realizó por el método húmedo de coprecipitación, los precursores utilizados fueron: nitrato de calcio tetra hidratado $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y fosfato de diamonio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Se prepararon soluciones a 0.5 mol en agua destilada de cada uno de los precursores. En un vaso de precipitado se colocó la solución de nitrato de calcio, utilizando una bureta se agregó por goteo la solución de fosfato de diamonio como se aprecia en la figura 2.1. Se mantuvo la reacción a una temperatura de $60 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, agitación magnética constante. El pH de la reacción se fijó entre 8.5 y 9.0, para ello se utilizó una solución 1 mol de hidróxido de amonio NH_4OH agregada por goteo.

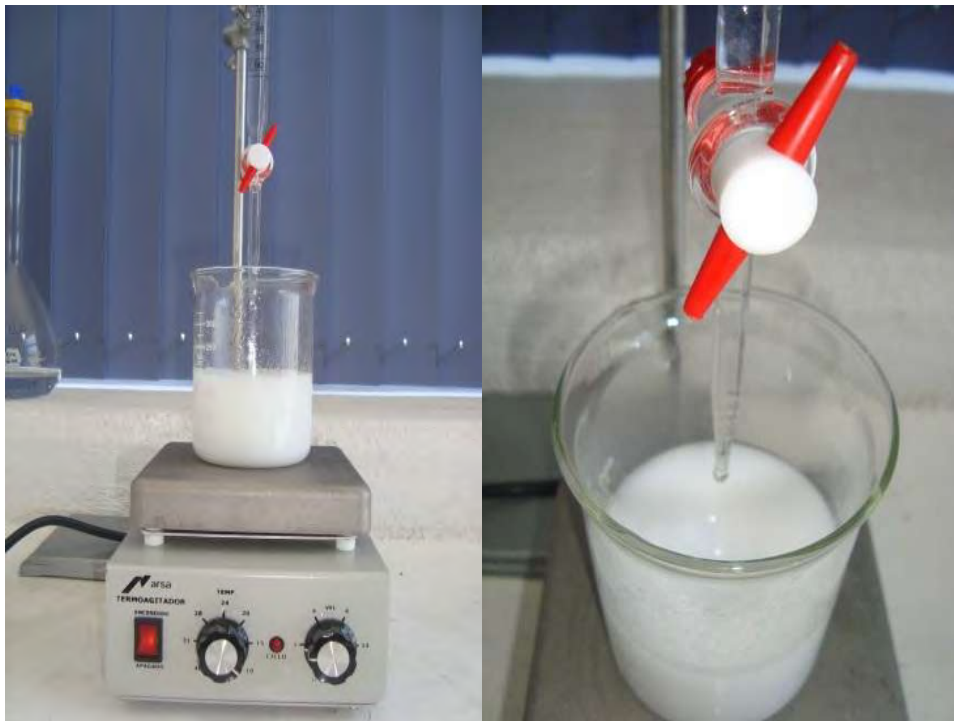


Figura 2. 1 Reacción de los precursores para obtener la HA.

Después de que el pH fue fijado en 9.0, la mezcla se mantuvo a las mismas condiciones de temperatura, pH y agitación durante una hora. Terminada la reacción, se obtuvo un

precipitado blanco el cual fue lavado con agua destilada en varias ocasiones y después se filtró para eliminar el exceso de agua, usando papel filtro como se muestra en la figura 2.2.

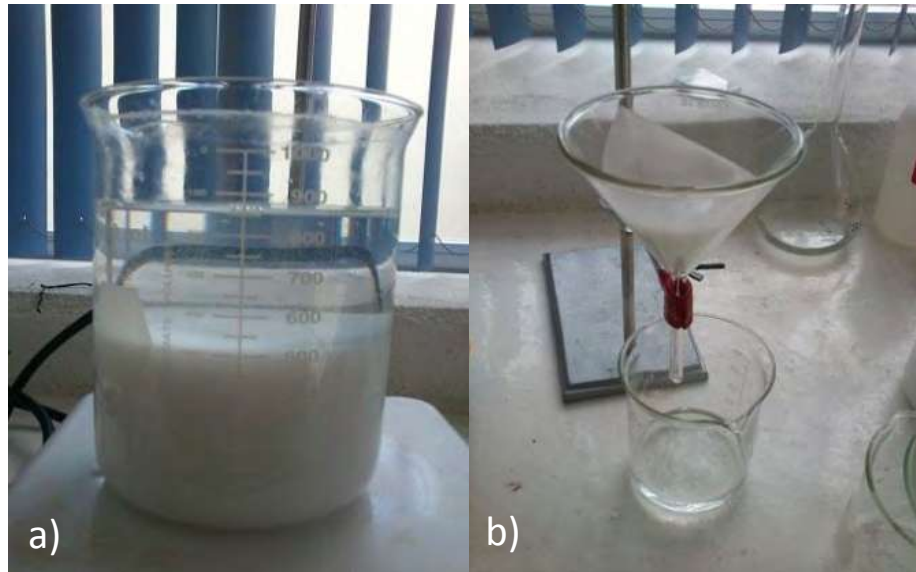


Figura 2. 2 a) Reacción terminada, b) filtrado del producto obtenido.

Los precipitados ya filtrados fueron puestos a secar en una mufla a 80°C durante 24 horas. Seca la HA fue molida con un mortero convencional, obteniendo así polvos de HA, en la figura 2.3 se muestra la HA antes de ser molida. [1-4].

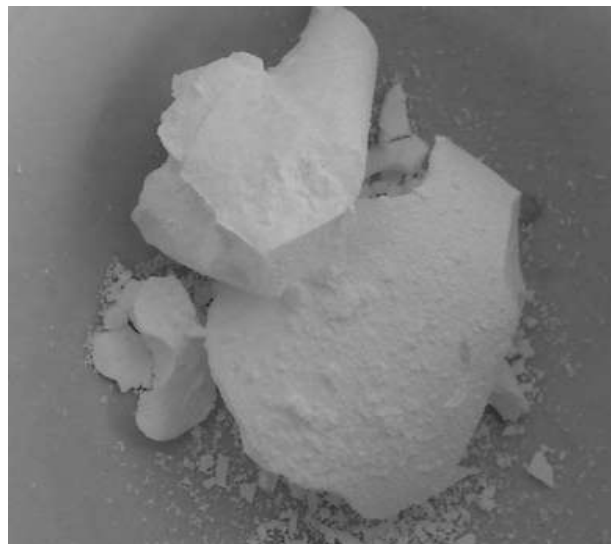


Figura 2. 3 HA antes de moler.

En la figura 2.4 se muestra en resumen el diagrama de la metodología que se usó para la síntesis de la HA.

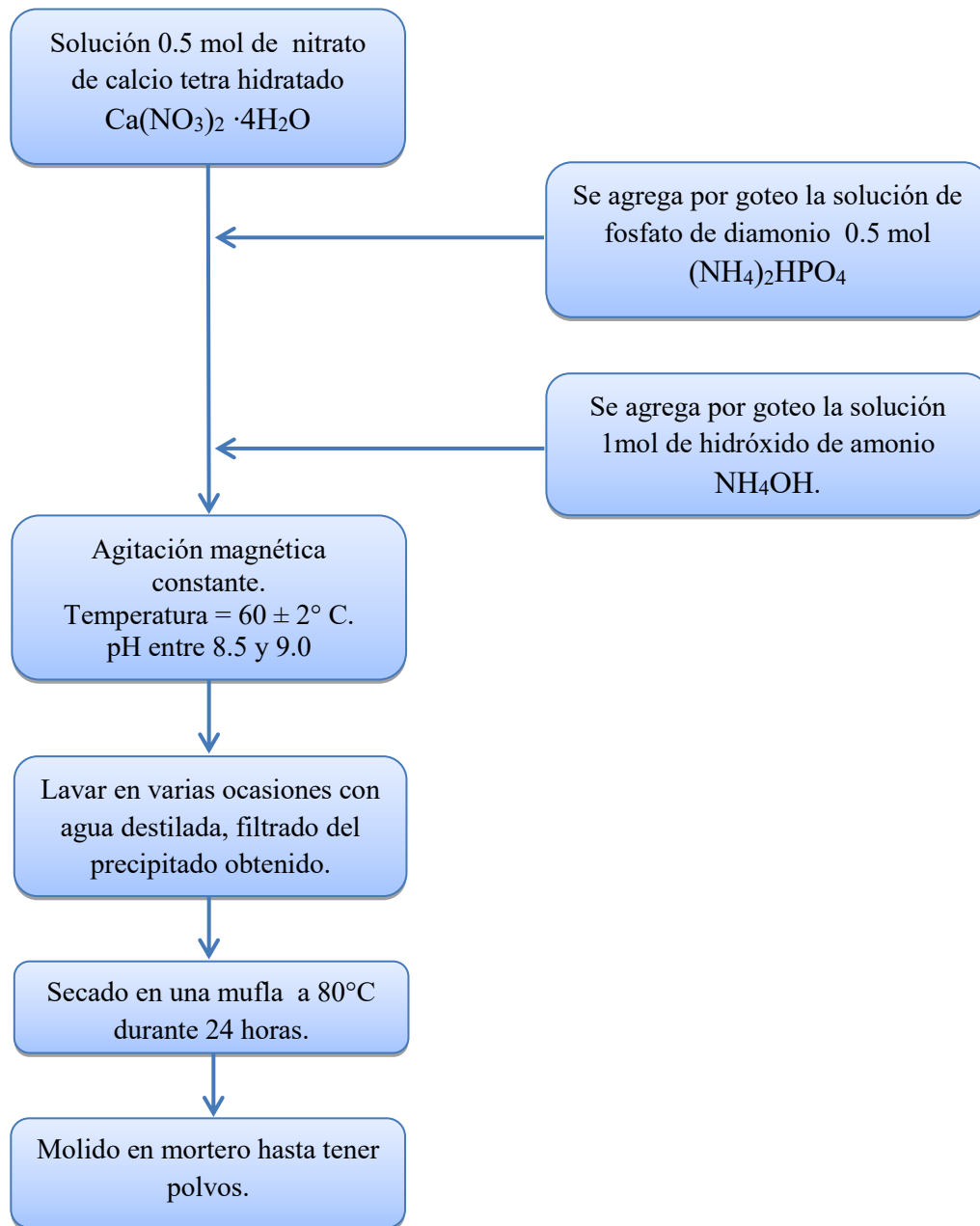


Figura 2. 4 Diagrama de la metodología para la síntesis de HA.

La HA obtenida fue caracterizada con la técnica de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) y su morfología fue caracterizada mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

2.2 SÍNTESIS DE ÁCIDO POLILÁCTICO.

El ácido poliláctico (PLA) se sintetizó por el método de poli condensación. Para la síntesis del PLA se utilizó ácido L-láctico al 98% de pureza marca Sigma [5-7]. El equipo utilizado donde se efectuó la reacción fue un sistema de rotavapor Hahn vapor Hahnshin scientific CO. Modelo HS-2001, agregando una bomba de vacío, en la tina de calentamiento del rotavapor se usó aceite para bomba de vacío marca Felisa. Para comenzar se pesó una cantidad específica de ácido L-láctico el cual inmediatamente fue colocado dentro del matraz del rotavapor para tratar que el ácido absorbiera lo menos posible de humedad, una vez dentro el material, se procedió a sellar y verificar todas las uniones del rotavapor como se muestra en la figura 2.5, ya realizado lo anterior se empezó a calentar el ácido L-láctico hasta llegar a 80°C, se ajustó la velocidad de rotación del equipo a 30 rpm. Estas condiciones se mantuvieron durante una hora para eliminar la humedad, para iniciar la reacción se agregó como catalizador Octato de estaño usando una relación en volumen de 1/100. Después de agregado el catalizador la temperatura se comenzó a elevar hasta llegar a los 180°C y con la ayuda de la bomba se estableció un vacío de -200 mm Hg, la reacción se mantuvo a las mismas condiciones de temperatura, velocidad de rotación y presión durante 6 horas [6-8].



Figura 2. 5 Rotavapor utilizado para la síntesis del PLA.

Cuando se completaron las 6 horas de reacción, se detuvo la rotación del matraz que contenía el PLA, el calentamiento en el rotavapor se detuvo para que el producto obtenido se comenzara a enfriar a temperatura ambiente durante 24 horas. El PLA se disolvió en cetona y se precipitó en agua destilada, se lavó y filtró. El producto fue colocado en una mufla para ser secado a 30°C durante 24 horas, se obtuvo el PLA en forma de polvo. En la figura 2.6 a) se aprecia el PLA recién extraído del rotavapor y cuando es precipitado en agua destilada en la figura 2.5 b).

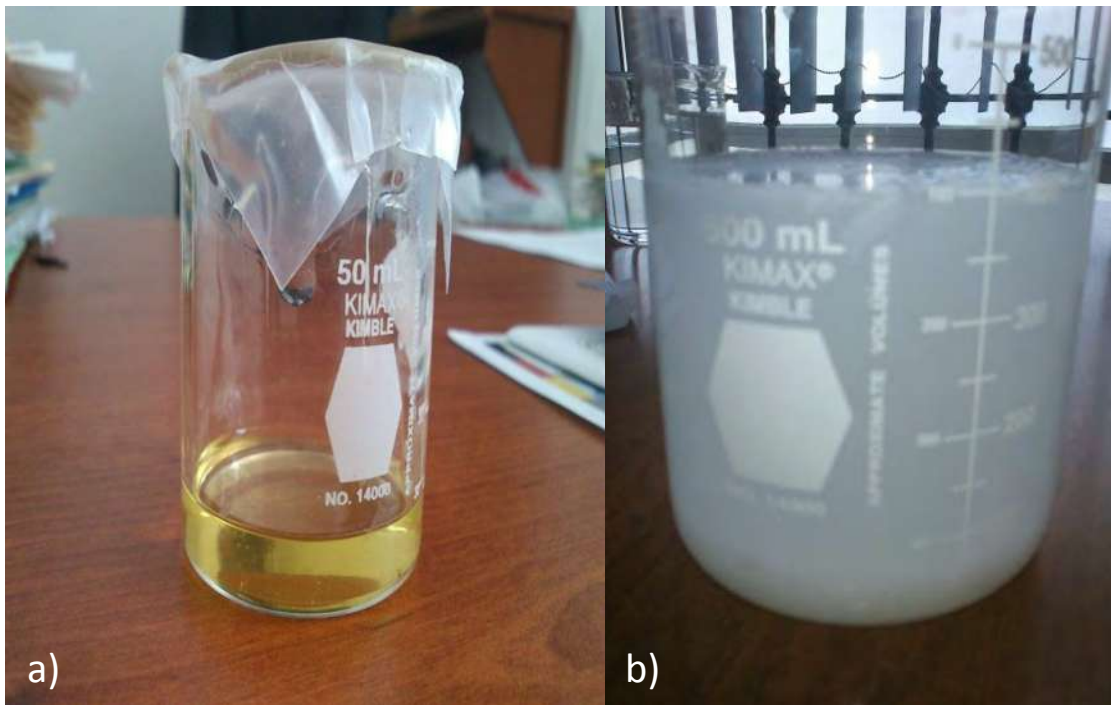


Figura 2. 6 a) PLA recién extraído del rotavapor. b) PLA precipitado en agua destilada.

Los polvos obtenidos fueron caracterizados utilizando la difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de infrarrojo (FTIR).

En la figura 2.7 se muestra el diagrama de la metodología seguida para la síntesis del ácido poliláctico (PLA).

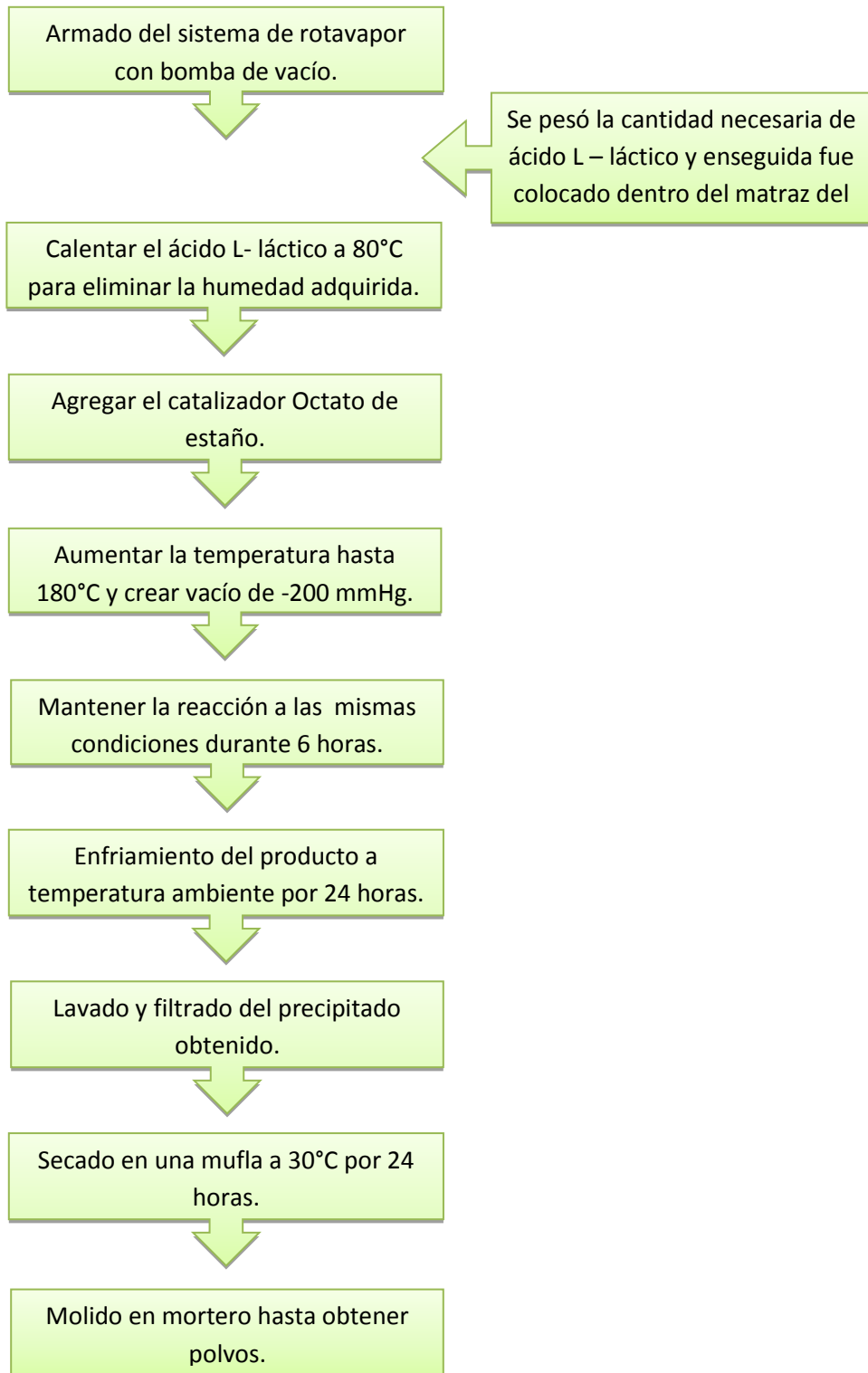


Figura 2. 7 Diagrama para la síntesis del PLA.

2.3 ELABORACIÓN DEL MATERIAL COMPOSITO PLA-HA

Para realizar el material composito inicialmente se pesaron los componentes con una proporción en peso de 70% de ácido poliláctico y 30 % de Hidroxiapatita, después de tener las cantidades necesarias de PLA y HA, el PLA se disolvió en cloroformo [9,10]. Mientras que el polímero se disolvía, la hidroxiapatita se colocó por separado en un vaso de precipitado donde se le agrego cloroformo para ser dispersada a temperatura ambiente y agitación constante. Enseguida la HA en suspensión fue agregada a la solución de PLA para realizar la mezcla. Después de realizada la mezcla, fue vaciada en varios recipientes para permitir que el solvente se evaporara más fácilmente. Los recipientes fueron dejados a temperatura ambiente por 5 días aproximadamente. Después se obtuvieron polvos de PLA – HA. En la figura 2.7 a) se observa la mezcla PLA- HA después de dos días de realizada la mezcla donde podemos observar que solo el centro es la parte seca la mezcla en 2.8 b) se ve la muestra después de 5 días de secado donde se observa que la mezcla esta seca en su totalidad [11-13].

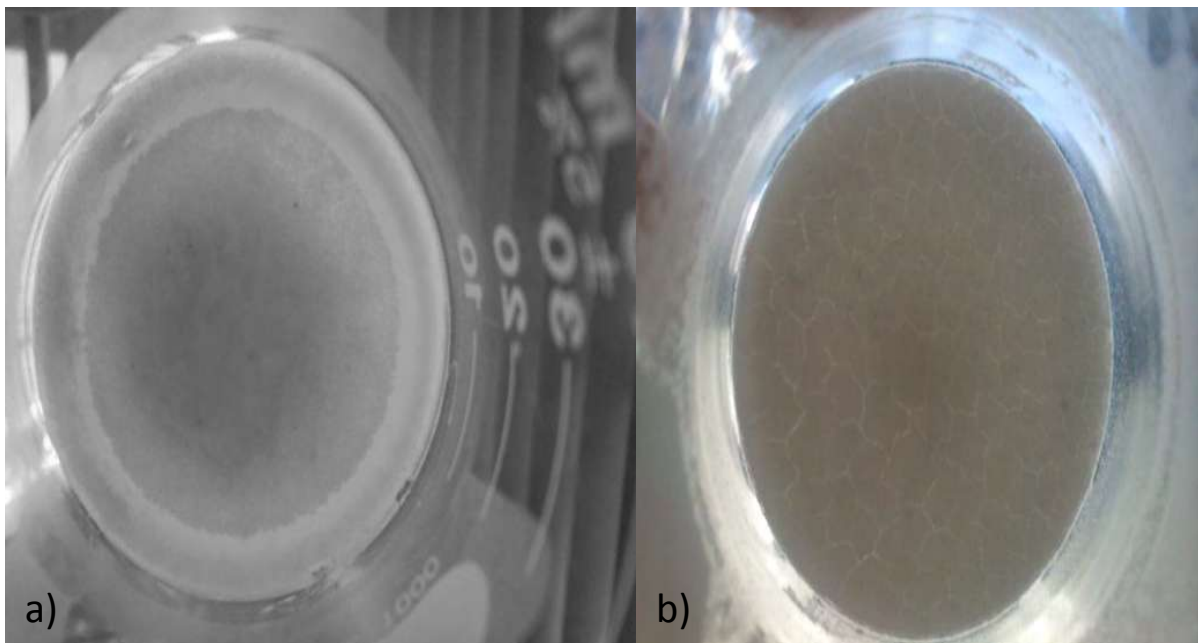


Figura 2. 8 a) mezcla PLA- HA después de dos días b) se ve la muestra después de 5 días.

En la figura 2.9 se muestra en resumen el diagrama de la metodología seguida para la elaboración del material compuesto PLA- HA.

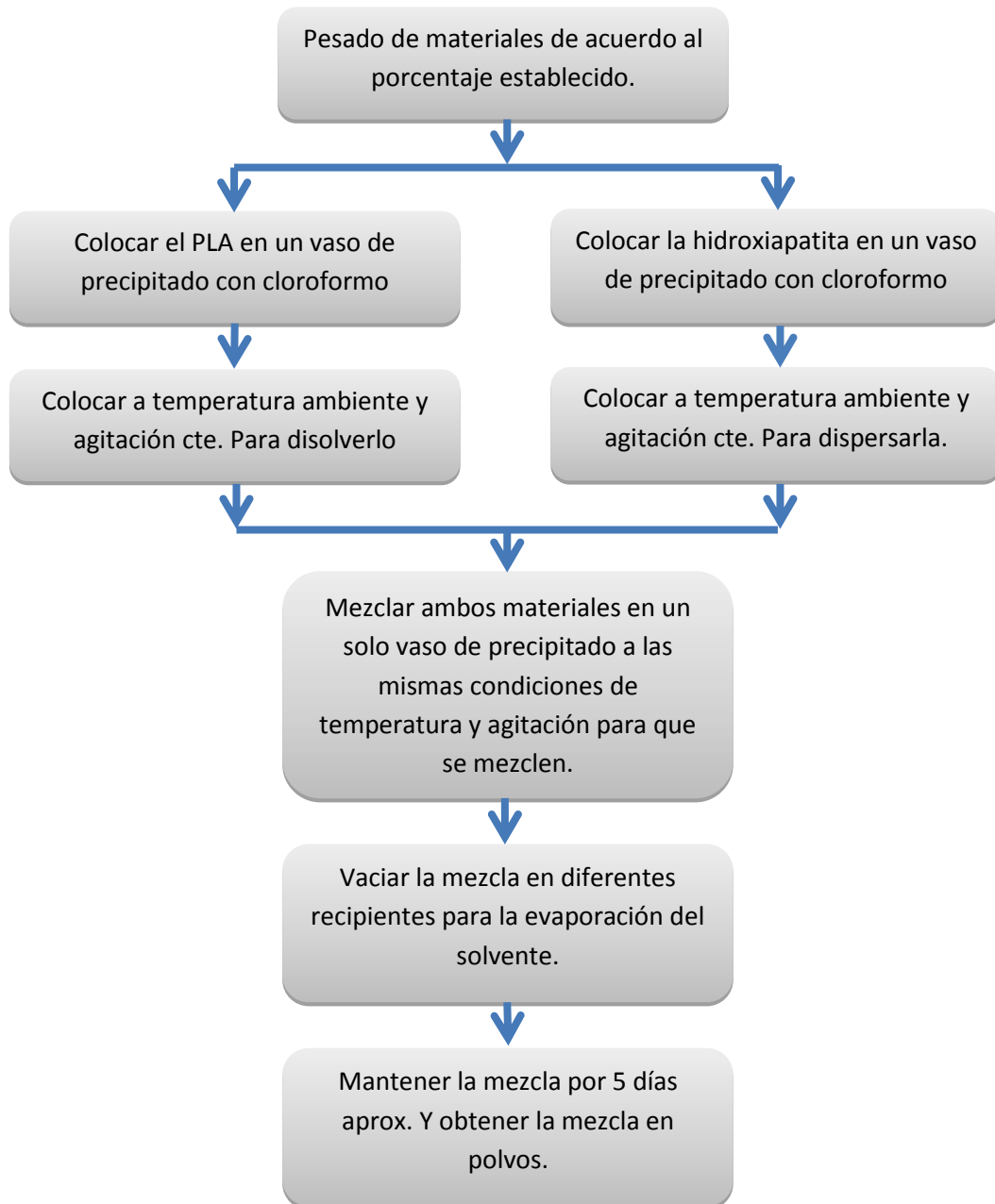


Figura 2. 9 Diagrama de metodología para la elaboración del material compuesto HA-PLA.

Después de realizada la mezcla de los materiales, se procedió a su caracterización mediante la difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de infrarrojo (FTIR).

Fue necesario preparar el material para poder realizar pruebas, el material debía tener forma de pastilla con un diámetro mínimo de una pulgada, para elaborar la probeta se diseñó y fabrico un molde utilizando teflón virgen. Se escogió este material para evitar la adherencia con otros materiales El teflón fue maquinado en un torno para darle la forma deseada, en la figura 2.10 se muestra el diseño del molde fabricado con sus respectivas dimensiones. En la figura 2.11 se aprecian las partes de molde ya fabricadas.

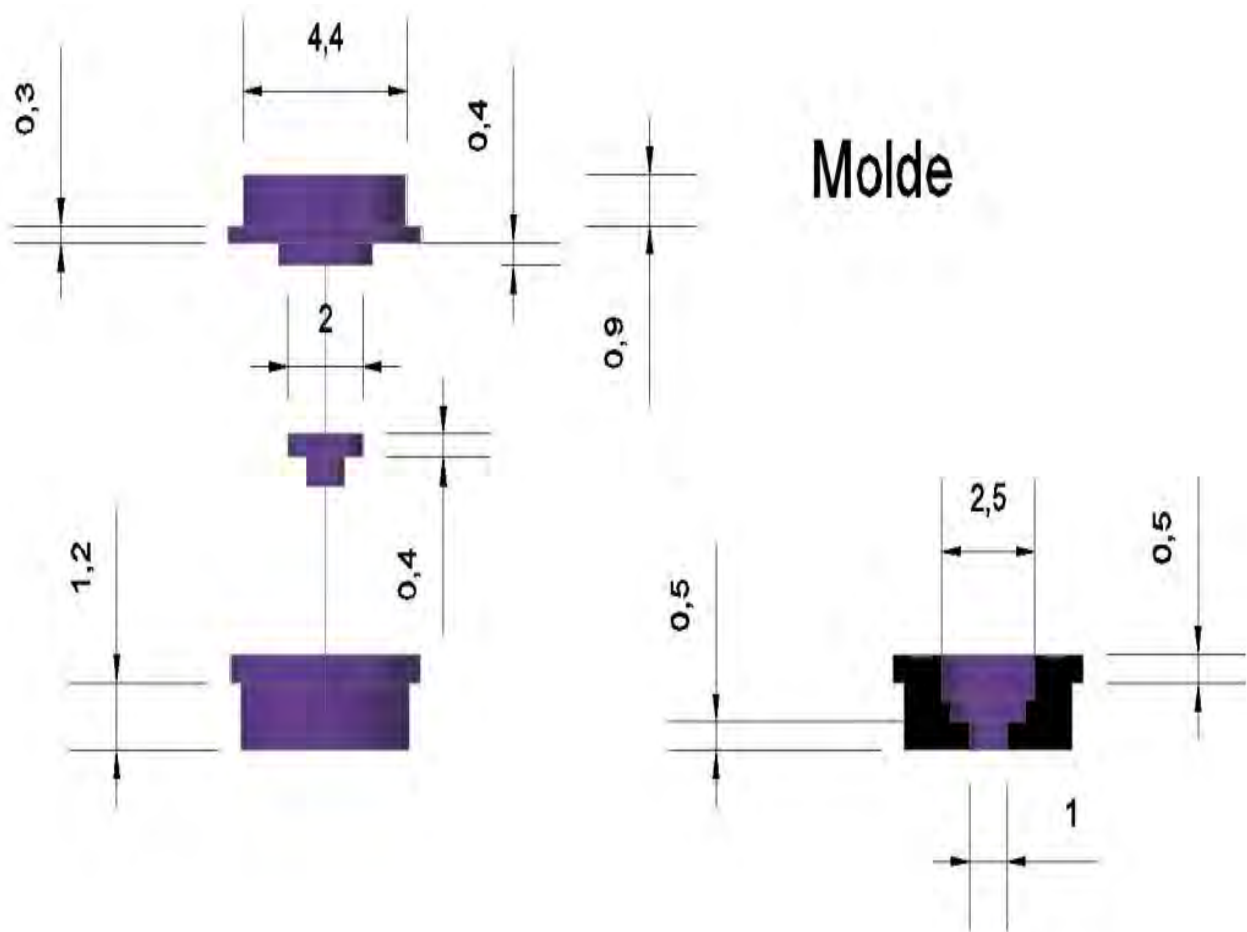


Figura 2. 10 Diseño del molde de teflón utilizado para darle forma al material compuesto HA-PLA.



Figura 2. 11 Piezas terminadas del molde de teflón, maquinadas en torno.

Los polvos de la mezcla de PLA –HA fueron colocados en el molde fabricado. Después se colocó la tapa al molde. En la figura 2.11 se muestra el material compuesto comprimido dentro del molde.



Figura 2. 12 Material compuesto dentro del molde.

De la misma manera se hizo una probeta utilizando el PLA solamente. El PLA y el composito PLA -HA fueron tratados térmicamente de la siguiente manera: el molde con el composito/o PLA fueron colocados en una mufla para ser calentados gradualmente hasta 100°C, manteniendo en esta temperatura durante 5 minutos, después se continuo calentando gradualmente hasta llegar a 180°C, con un tiempo de residencia de 4 minutos aproximadamente. Se retiró el molde de la mufla para ser enfriado a temperatura ambiente. Cuando el molde estuvo frio fue retirado con cuidado para obtener la probeta de la forma requerida como se muestra en la figura 2.12.



Figura 2. 13 Primera probeta de PLA – HA después de enfriarse.

2.4 PRUEBAS DE DESGASTE.

Después de tener las probetas del compuesto PLA-HA y PLA se procedió a realizar las pruebas desgaste utilizando un Tribometro Reciprocante Pin On Flat, CETR modelo UMT-2 de la marca Bruker. Las pruebas de desgaste fueron realizadas bajo las siguientes condiciones: Carga: 1N, velocidad: 30 rpm, tiempo: 300 s. y con un movimiento reciprocante. Inicialmente se realizó una prueba a la probeta hecha solamente con el PLA para tener una referencia, después se realizó una prueba a una probeta hecha con el composito PLA-HA con un porcentaje en peso 70% - 30% respectivamente. Posteriormente se realizó una prueba más a la probeta hecha del composito, cambiando solamente la condición de tiempo alargando de 5 a 10 minutos con la misma fuerza y velocidad. En la figura 2.13 se muestra el equipo en el cual se efectuaron las pruebas de desgaste a las probetas de PLA y PLA-HA.



Figura 2. 14 Tribómetro recíprocante pin on flat, CETR, modelo UMT -2.

BIBLIOGRAFÍA.

[1] Martínez A B, Esparza H E, Carbajal G, Landeros J. “Caracterización estructural y morfológica de hidroxiapatita nanoestructurada: estudio comparativo de diferentes métodos de síntesis”. *Superficies y Vacío*, 21. 2008. 18-21

[2] Hai-bin Z, Ke-chao Z, Zhi-you L, Su-ping H, Yan-zhong Z, “Morphologies of hydroxyapatite nanoparticles adjusted by organic additives in hydrothermal synthesis”. *J. Cent. South Univ. Technol*, 16. 2009. 0871–0875.

[3] Chen F, Wang Zhou-Cheng, Lin Chang-Jian. “Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials”. *Materials Letters*, 57. 2002. 858–861.

[4] Melini P P. “SÍNTESIS DE HIDROXIAPATITA PARA LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES DE HUESO”. *Boletín Electrónico*, 06. 2007. 1-7.

[5] Bueno D Y. “Síntesis de copolímeros basados en ácido láctico, ácidos dicarboxílicos insaturados y monómeros acrílicos”. Tesis. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y ambiental Bogotá, Colombia. 2012. 40-47.

[6] Perales M E, Torres A M, Flores AI. “SÍNTESIS DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES: ÁCIDO POLILÁCTICO”. X Congreso Nacional de Microscopía-Morelia, 2010. 1-2.

[7] Pérez J C. “Desarrollo de un composito biodegradable para la reparación del cartílago articular de rodilla”. Tesis. 2012.

[8] Cai Q, Wan Y, Bei J, Wang S. “Synthesis and characterization of biodegradable polylactide-grafted dextran and its application as compatilizer”. *Biomaterials*, 24. 2003. 3555–3562.

[9] Lim L-T, Auras R, Rubino M. “Processing technologies for poly(lactic acid)”. *Progress in Polymer Science*, 33. 2008. 828–849.

[10] Lasprilla A J R, Martinez G A R, Lunelli B H, Jardini A L, Maciel R. “Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review”. *Biotechnology Advances*, 30. 2012. 321–328.

[11] Šupova M. “Problem of hydroxyapatite dispersion in polymer matrices: a review.” *J Mater Sci: Mater Med*, 20. 2009.1201–1213.

[12]. Orlovskii V P, Komlev V S, Barinov S M. “Hydroxyapatite and Hydroxyapatite-based Ceramics”. *Inorganic Materials*, 38. 2002. 973–984.

[13] Bajpain, P.K., Singh, I., Madaan, J. “Tribological behavior of natural fiber reinforced PLA composites”. *Wear*, 297. 2013. 829–840.

CAPITULO III. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización realizada a cada uno de los materiales sintetizados, de igual manera la caracterización del material compuesto PLA-HA.

3.1 HIDROXIAPATITA.

La HA se obtuvo en forma de polvos blancos, después de ser molidos en un mortero convencional y son mostrados en la figura 3.1.



Figura 3. 1 Polvos de HA.

3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los polvos de HA fueron caracterizados en primer lugar usando la difracción de rayos X (DRX), los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro con un paso de .02 con una velocidad de barrido de 0.6 segundos, en un rango de 10° - 70° en escala de 2θ , en la figura 3.2 se muestran los resultados obtenidos. En el difractograma de la muestra nombrada HA-MJR2 se observa un pico en 31.78 en 2θ que corresponde al pico principal de la hidroxiapatita, acompañado de otros dos de menor intensidad a $2\theta=31.94$ y $2\theta=32.88$, además de otros picos secundarios que coinciden con los reportados en trabajos anteriores. De acuerdo con los resultados de DRX y los datos de la tarjeta No. 2086 se tiene que la HA tiene una celda unitaria de simetría hexagonal con parámetros de $a = 9.4160 \text{ \AA}$ y $c = 6.8830 \text{ \AA}$ [1- 7]

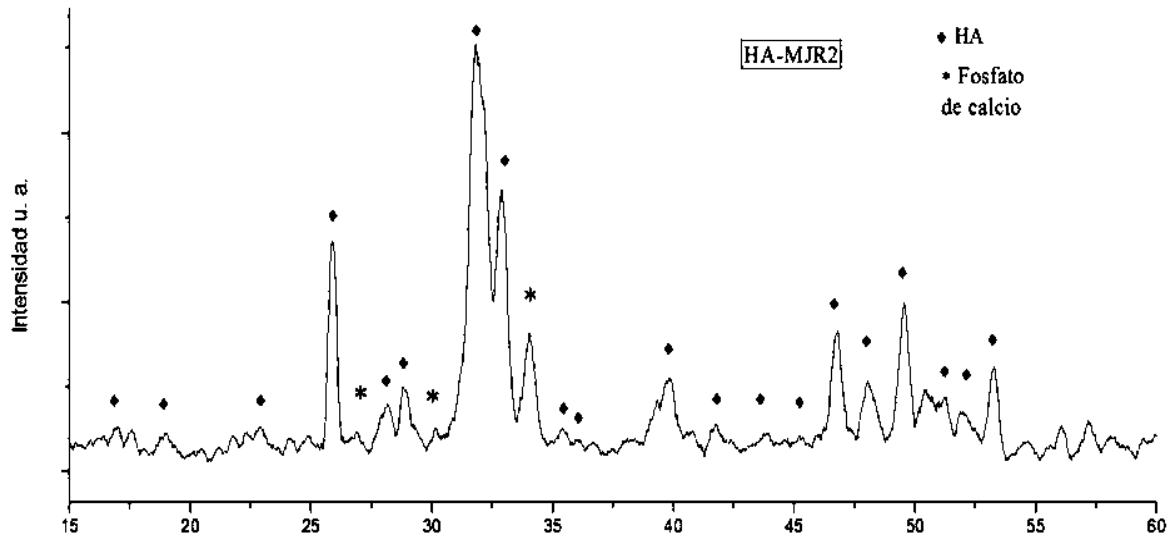


Figura 3. 2 Difractograma de la HA sintetizada.

La HA sintetizada también fue caracterizada por medio de la espectroscopia de infrarrojo FTIR de la cual se obtuvieron los datos mostrados en la figura 3.3.

3.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo. (FTIR)

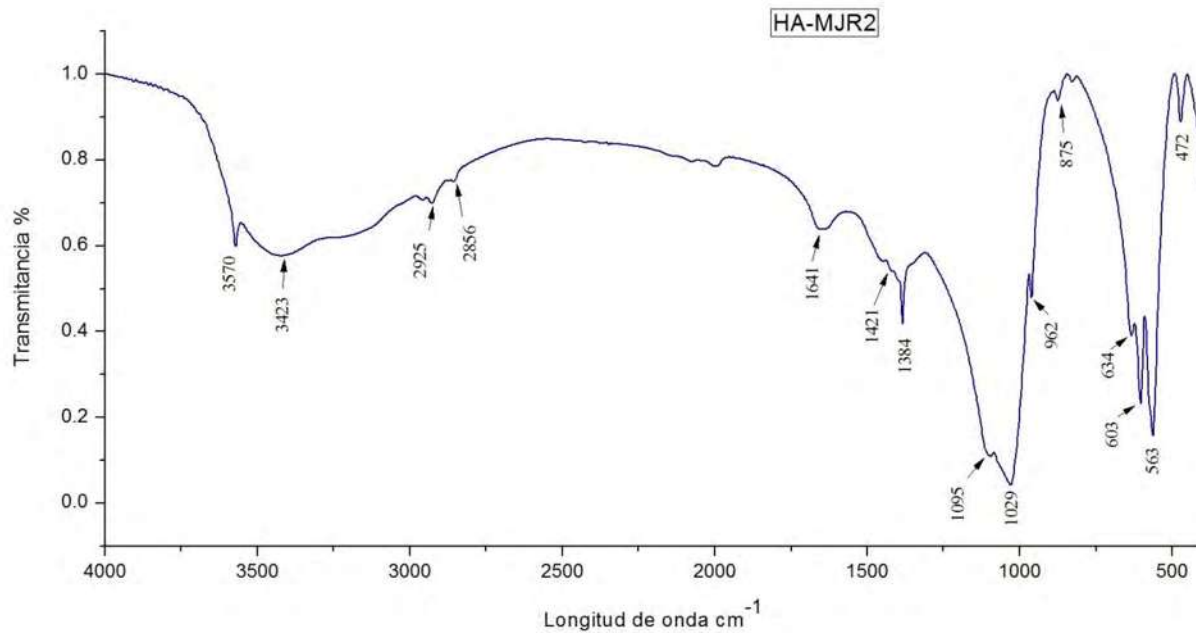


Figura 3. 3 Espectros FTIR de la HA sintetizada.

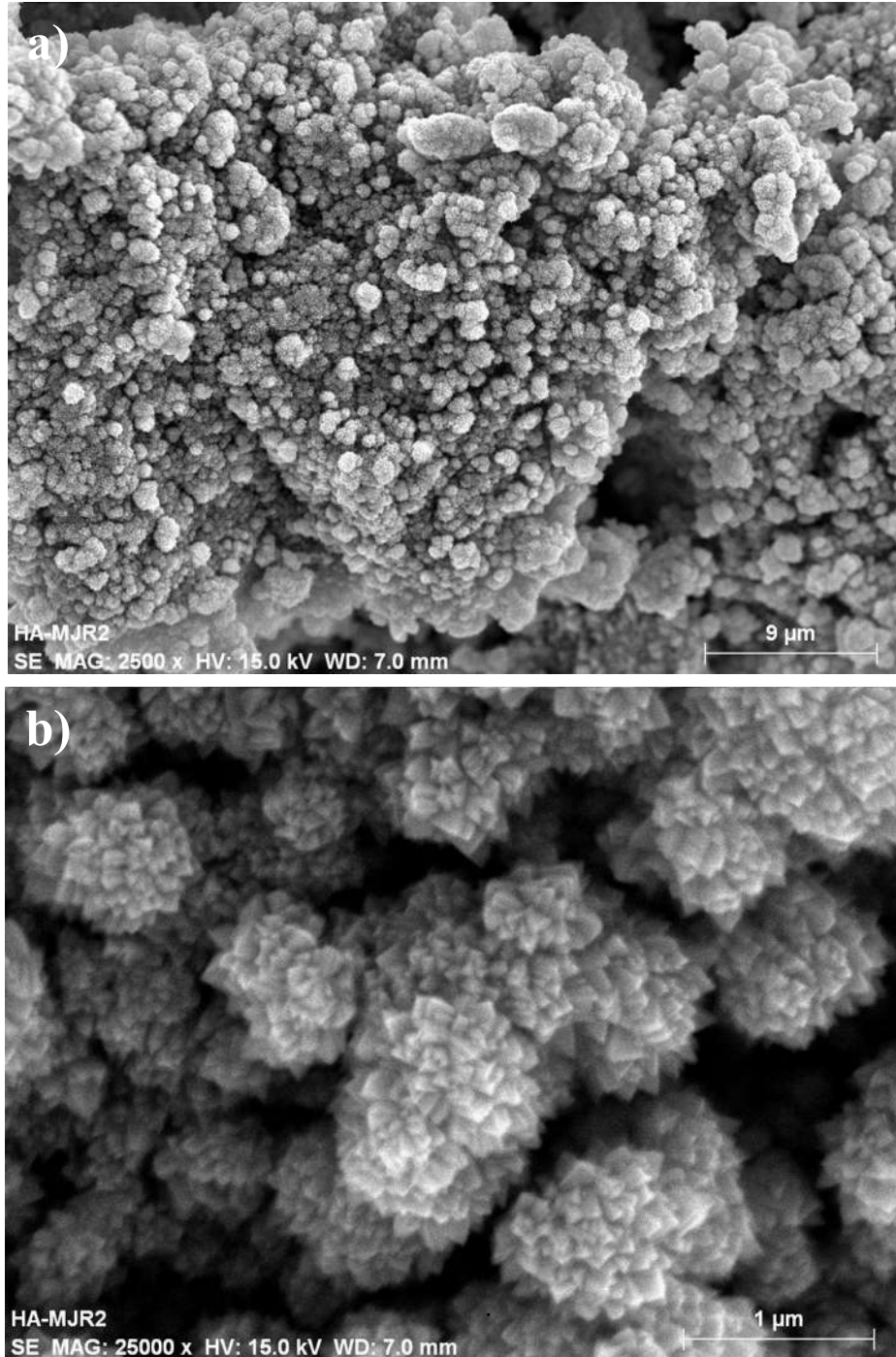
En el espectro mostrado anteriormente se localiza la señal de las siguientes bandas: en 3570, 3423 y 634 cm^{-1} corresponden al grupo OH^- , las bandas 2925, 2856 y 1384 cm^{-1} corresponden al grupo C-H, el grupo H_2O pertenece a la señal en 1641 cm^{-1} , Las bandas 472, 563, 603, 962, 1029 y 1095 cm^{-1} corresponden al grupo PO_4^{3-} , y las bandas 875 y 1421 cm^{-1} pertenecen al grupo CO_3^{2-} [1-7]. En la tabla 3.1 se muestran el valor de la banda y el enlace al que pertenece cada una.

Tabla 3. 1 Bandas de FTIR correspondientes a la HA.

Grupo funcional	Bandas (cm^{-1})
OH^-	3570
	3423
C-H	2925
C-H	2856
H_2O	1641
$\text{V}_3 (\text{CO}_3^{2-})$	1421
C-H	1384
$\text{V}_3 (\text{CO}_3^{2-})$	1095
$\text{V}_3 (\text{PO}_4^{3-})$	1029
$\text{V}_1 (\text{PO}_4^{3-})$	962
$\text{V}_2 (\text{CO}_3^{2-})$	875
OH^-	634
$\text{V}_4 (\text{PO}_4^{3-})$	603
$\text{V}_4 (\text{PO}_4^{3-})$	563
$\text{V}_2 (\text{PO}_4^{3-})$	472

3.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido. (MEB).

Para conocer la morfología de la HA sintetizada se obtuvieron fotomicrografías por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB) las cuales se muestran en la figura 3.4.



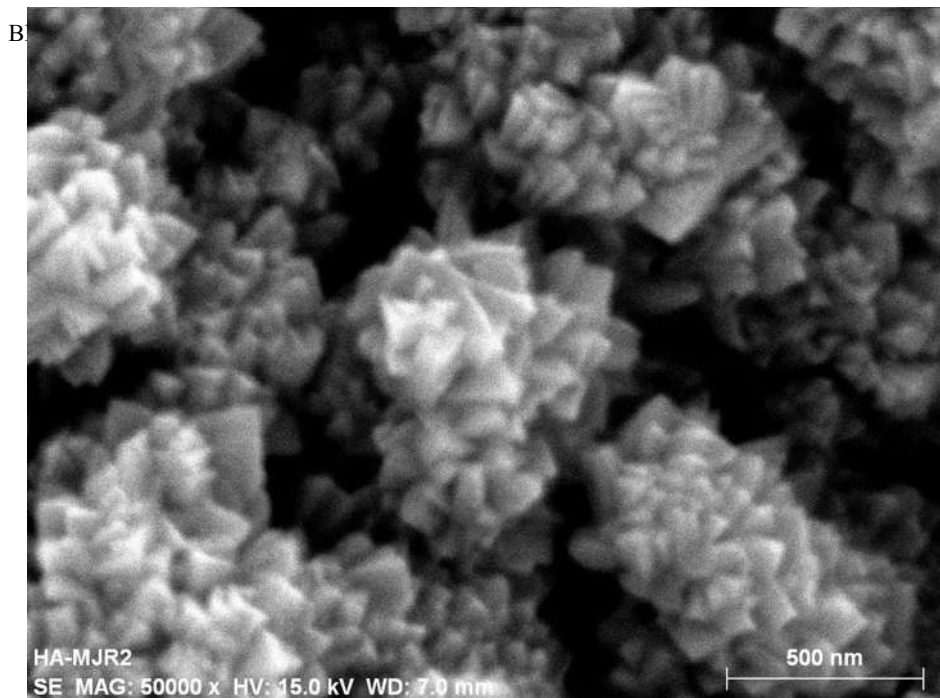


Figura 3. 4 a) Se muestra la fotomicrografía donde se aprecia la HA a 2500amplificaciones, b) la HA a 25000 amplificaciones y c) a 50000 amplificaciones.

3.2 ÁCIDO POLI LÁCTICO.

El producto obtenido de la síntesis del PLA fue un polvo de color blanco mostrado en la figura 3.5.



Figura 3. 5 a) Muestra de PLA al terminar la síntesis, b) PLA final.

3.2.1 Difracción de rayos X. (DRX)

Los polvos obtenidos de PLA fueron caracterizados mediante la difracción de rayos X (DRX) de lo cual se obtuvo el difractograma mostrado en la figura 3.6, donde se señalan los picos característicos del PLA, coincidiendo estos datos con trabajos anteriores [8-12].

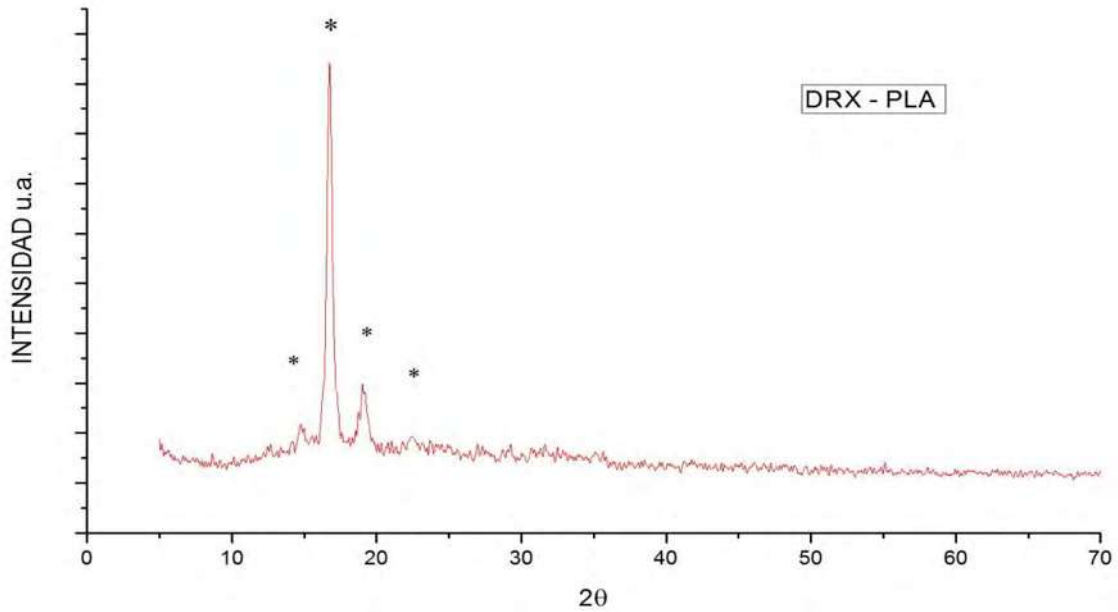


Figura 3. 6 Difractograma de la muestra de PLA.

3.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo. (FTIR).

De igual forma el PLA sintetizado fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo, los espectros obtenidos de este estudio se muestran a continuación en la figura 3.7.

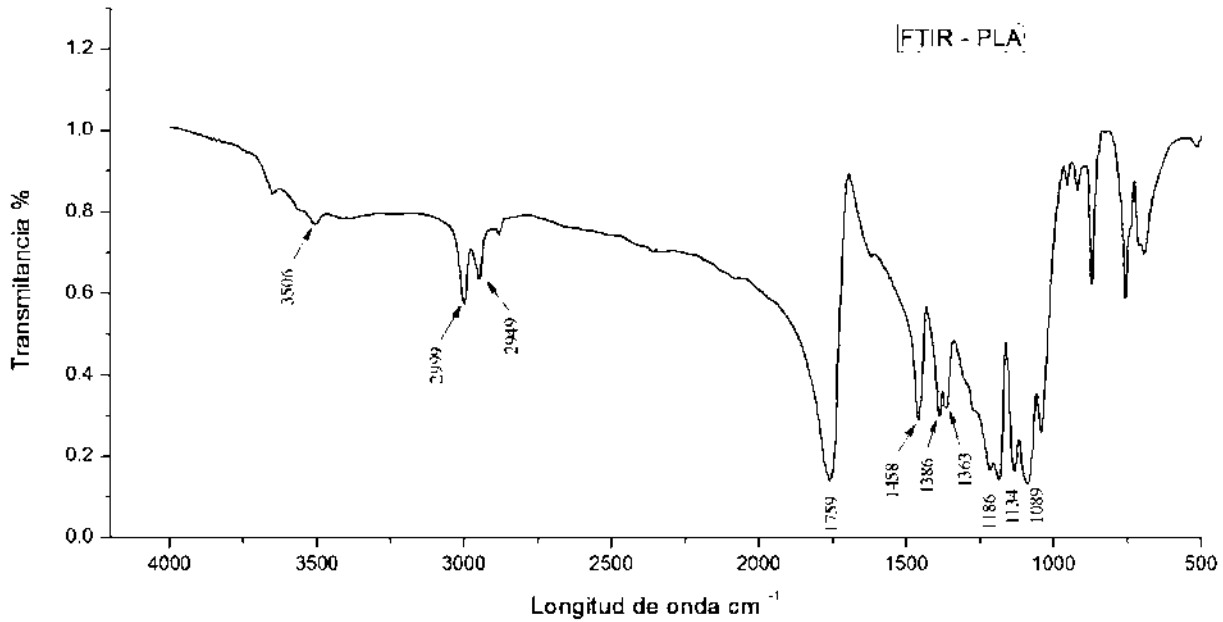


Figura 3. 7 Espectro FTIR del PLA.

La figura anterior muestra las bandas obtenidas de la muestra de PLA sintetizada; la banda en 3506 cm⁻¹ corresponde al grupo funcional OH. Las bandas con señal en 2999 cm⁻¹ y 2949 cm⁻¹ corresponden a los grupos CH₃ y CH₂ respectivamente. La banda del grupo –C=O se identifica en 1759 cm⁻¹, la banda en 1458 cm⁻¹ pertenece al grupo CH₃, las señales en 1386 cm⁻¹ y 1363 cm⁻¹ pertenecen al grupo CH₃-CH, la señal en 1186 cm⁻¹ pertenece al grupo –C-O-C-, y la señal para el grupo C-O se ubica en 1089 cm⁻¹. [8-12]

3.2.3 Microscopia electrónica de Barrido. (MEB)

Para conocer la morfología del PLA sintetizado se obtuvieron fotomicrografías por medio de la microscopia electrónica de barrido (MEB), las micrografías se muestran en la figura 3.8.

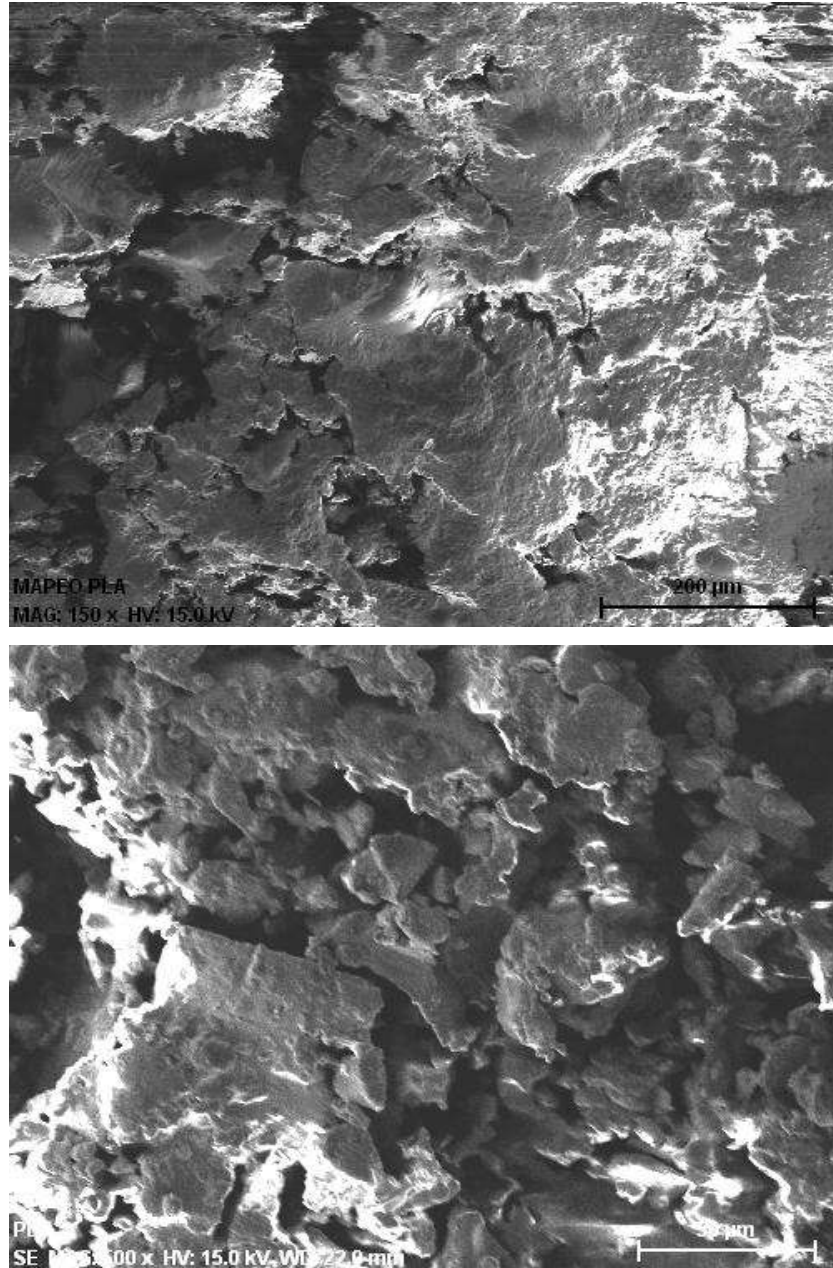


Figura 3. 8 Fotomicrografías del PLA a 150 y 500 ampliificaciones.

3.3 MATERIAL COMPOSITO PLA - HA.

El material compuesto se obtuvo en forma de polvos, en la figura 3.9 se observa el material compuesto recién obtenido.



Figura 3. 9 Material compuesto PLA – HA.

3.3.1 Difracción de rayos X. (DRX).

El material compuesto obtenido fue caracterizado usando la difracción de rayos X (DRX), con la finalidad de comprobar que en el material compuesto están presentes las dos fases usadas inicialmente, en la figura 3.10 se muestra el difractograma obtenido, en él se observan los picos característicos de la HA y del PLA usados para elaborar el material compuesto. En la figura 3.11 se muestra una comparación de los difractogramas de cada material (HA, PLA) con el difractograma del material compuesto en donde se puede comprobar más claramente la presencia de los materiales.

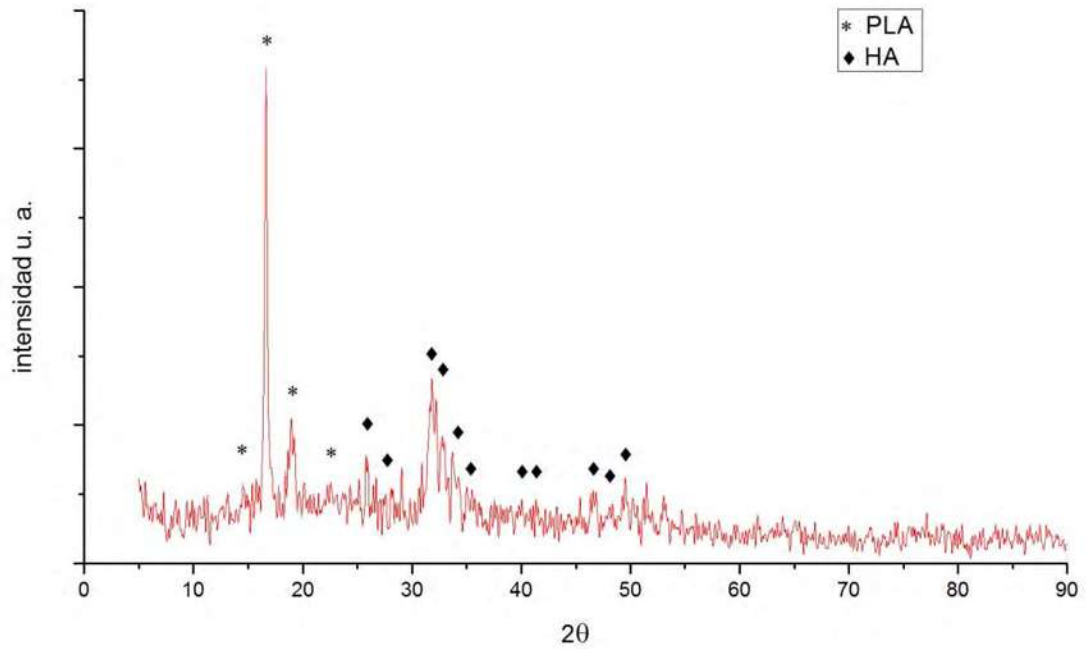


Figura 3. 10 Difracto grama del material compuesto PLA – HA.

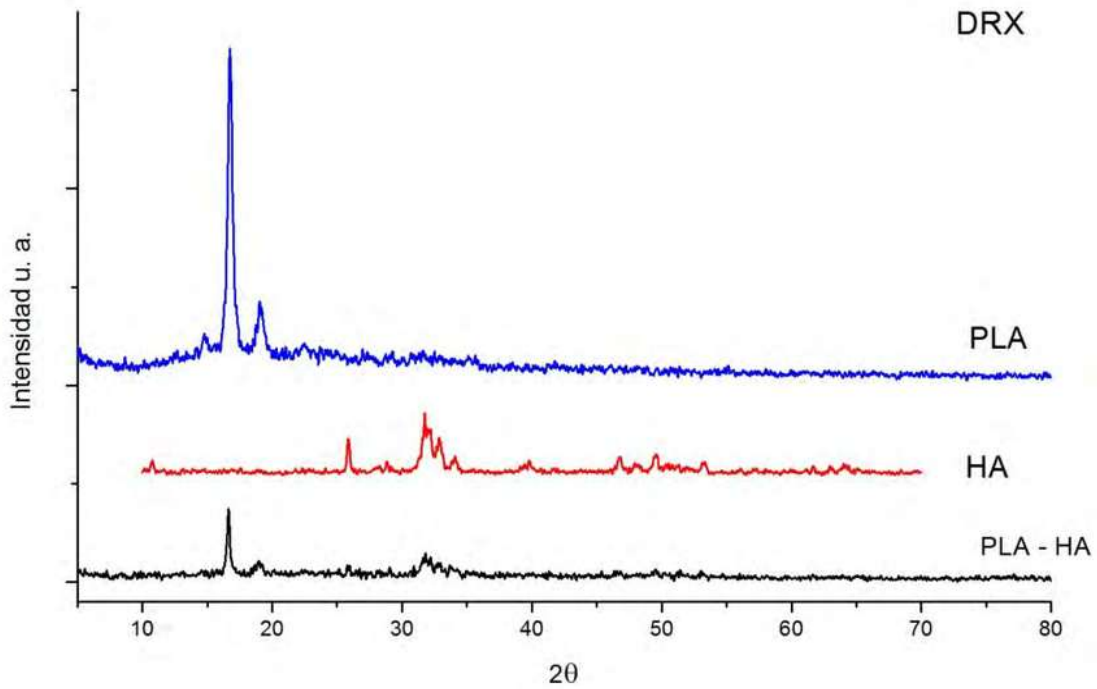


Figura 3. 11 Comparación de los difractogramas de cada material (PLA, HA y PLA-HA).

3.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo. (FTIR)

El material compuesto (PLA – HA) también se caracterizó usando la espectroscopia de infrarrojo (FTIR), el espectro se muestran en la figura 3.12.

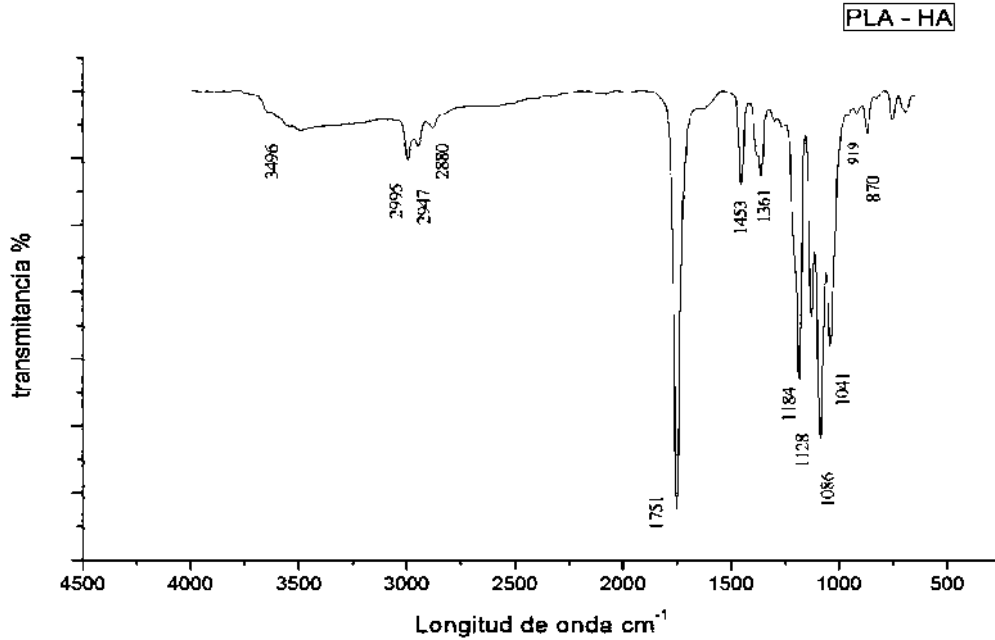


Figura 3. 12 Espectro del material compuesto (PLA-HA).

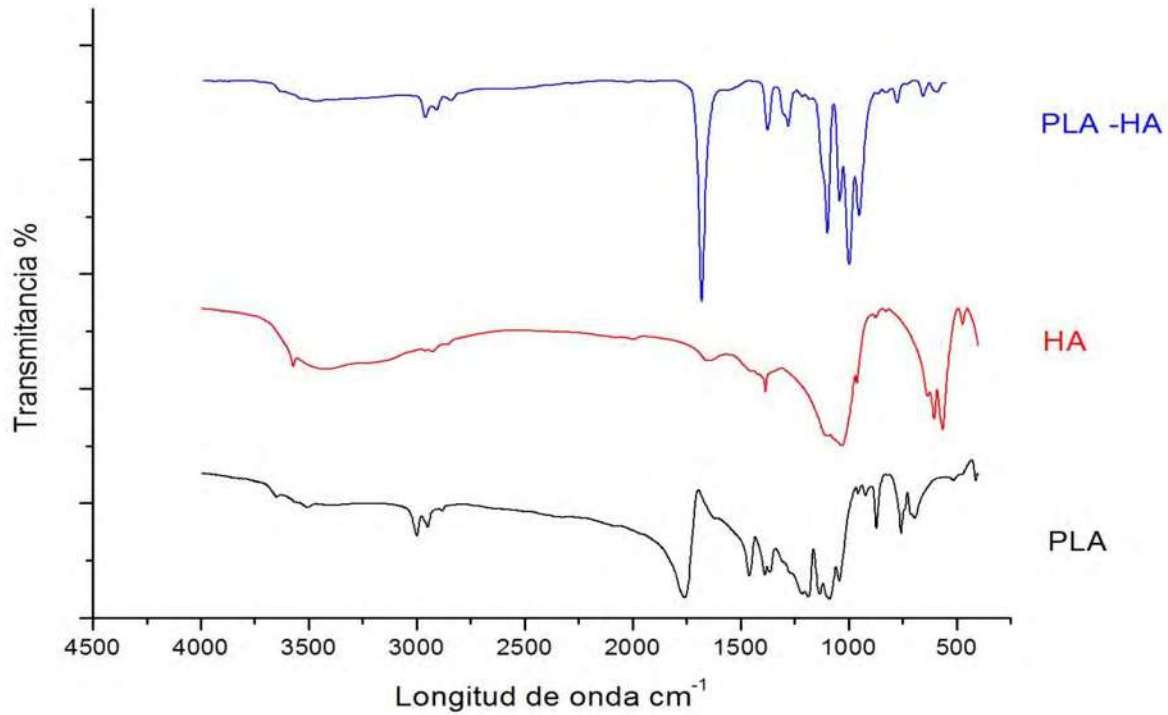


Figura 3. 13 Espectros de (PLA, HA y PLA-HA).

3.3.3 Microscopia electrónica de barrido. (MEB).

Fotomicrografía a 150 ampliificaciones con la ayuda del microscopio electrónico de barrido (MEB), la cual se muestra en la siguiente figura 3.14.

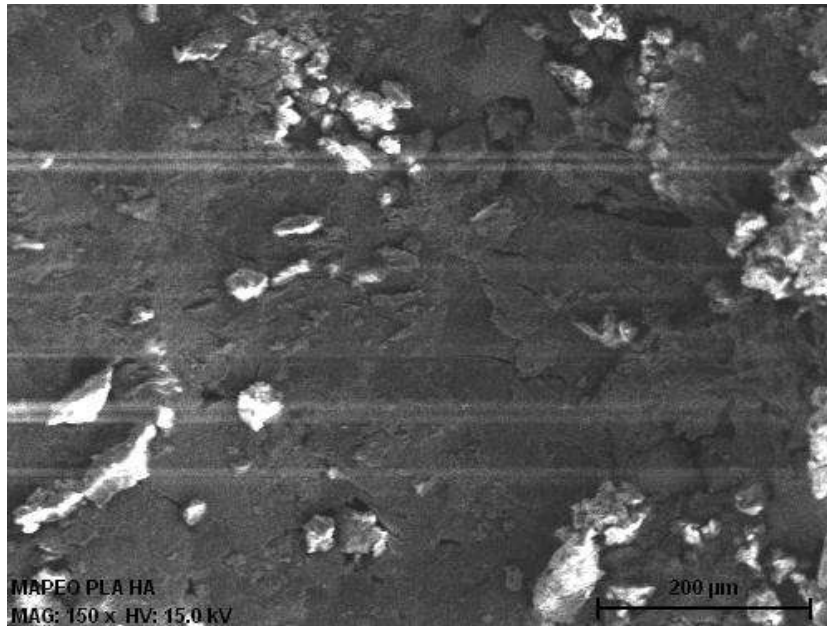


Figura 3. 14 Fotomicrografía del material compuesto PLA-HA.

El material compuesto fue necesario darle una forma específica, el material fue colocado en un molde para que adoptara la forma de pastilla con las medidas especificadas anteriormente, las pastillas se muestran a continuación en la figura 3.15

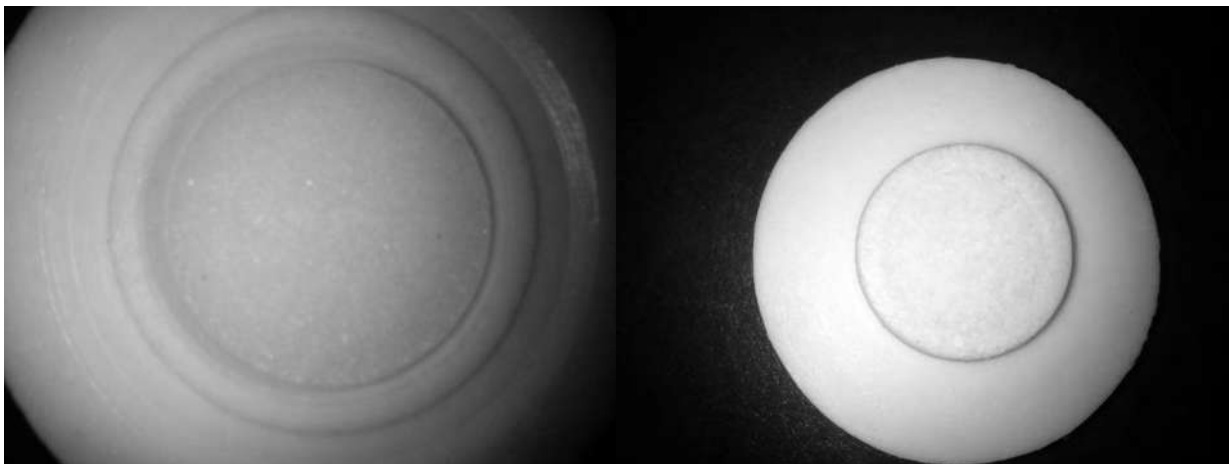


Figura 3. 15 Pastilla elaborada de PLA y PLA-HA.

3.3.4 PRUEBA DE DESGASTE DEL PLA.

En la figura 3.16 a) se muestra la pastilla de PLA al término de la prueba en la cual el área de contacto es notable debido a una considerable remoción de material, se puede apreciar que el material no fue removido uniformemente, la dimensiones del ancho del surco varían a lo largo del mismo, en cuando a la profundidad del surco tampoco es uniforme existen cavidades unas más profundas que otras, además se puede observar en la parte superior una notable acumulación de material debido al movimiento recíprocante de la esfera. En la fig. 3.16 b) Se muestra una fotografía tomada con un microscopio Leica EZ4 D, a 12 ampliaciones, la flecha indica la pequeña zona de acumulación de material, es posible observar los que tienen una forma irregular, estas irregularidades son señaladas con las flechas pequeñas.

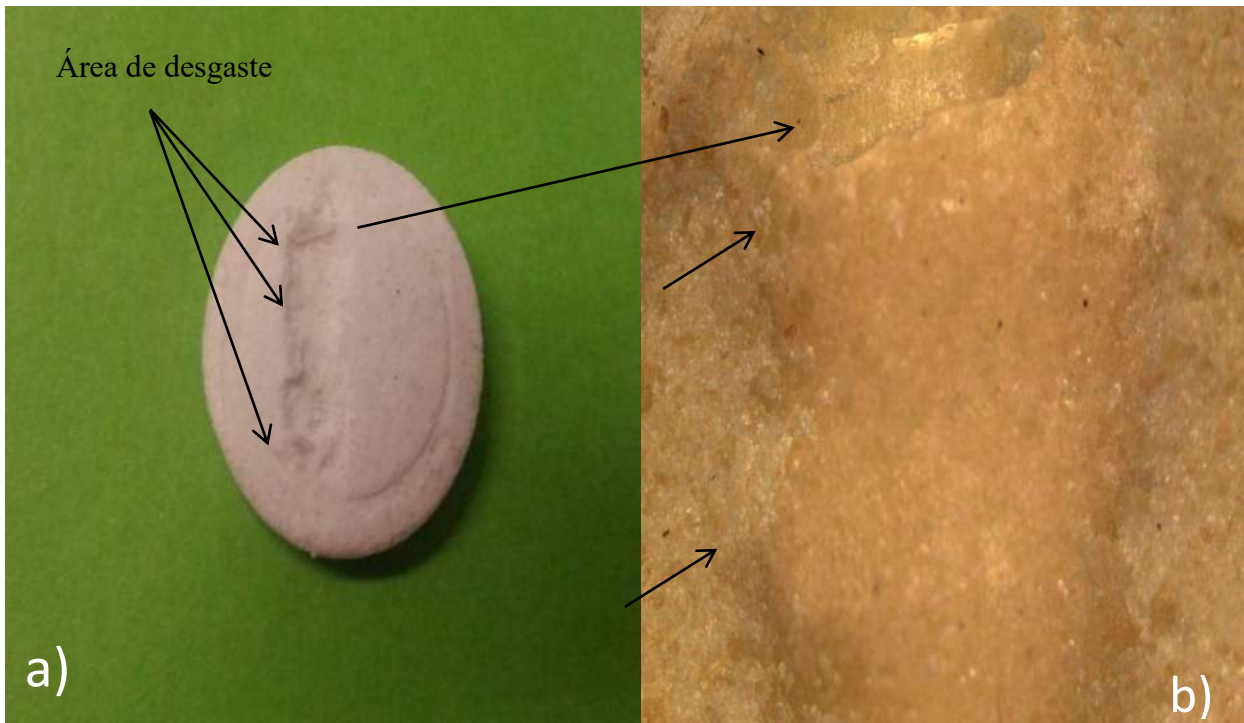


Figura 3. 16 a) Probeta de PLA después de la prueba en el tribómetro, b) fotografía del surco hecho en la pastilla a 12 ampliaciones.

Como resultado de esta prueba se obtuvo una gráfica donde muestra el comportamiento del coeficiente de fricción que presenta el PLA, la gráfica se muestra en la figura 3.17, donde se observa un comportamiento del (COF) muy variado con valores muy altos y muy bajos desde el segundo 1 hasta aproximadamente el segundo 100, esto debido un pequeño ajuste realizado por la máquina de pruebas, después entre los 100 y 150 segundos el COF tiene un comportamiento distinto con menos variaciones entre máximos y mínimos con una tendencia al aumento. A los 99.84 segundos tenemos COF de .54 el cual incrementa en hasta un valor de 1.022 a los 144 segundos después entre los 150 y los 200 segundos el valor del coeficiente tiene un comportamiento con menos variaciones encontrando que el COF a los 151.624 segundos tiene un valor de 0.59 y llega a 0.98 a los 198.4 segundos transcurridos, el comportamiento es similar al periodo anterior, es decir, también tiende a aumentar. Entre los 200 y 250 segundos cambia el comportamiento, presenta una mayor cantidad de variaciones en el COF, sobrepasando el valor de 1 llegando hasta 1.8.

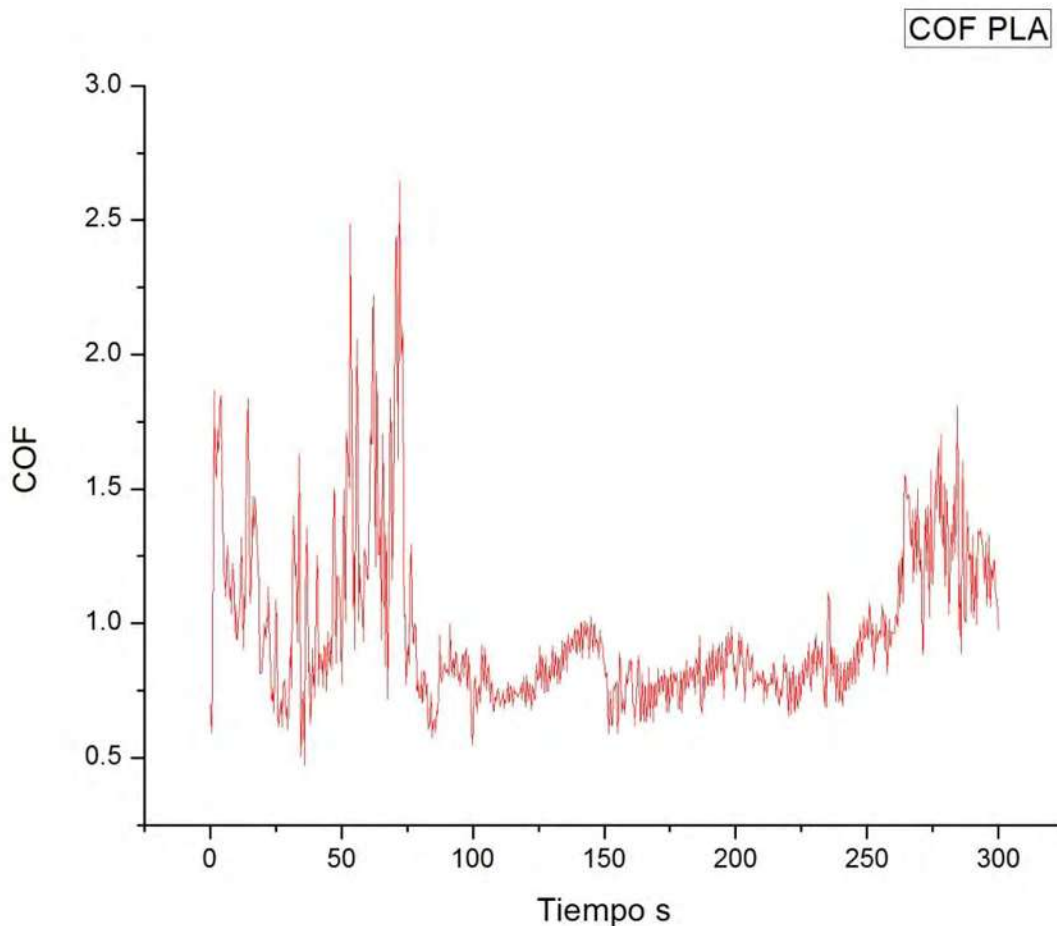


Figura 3. 17 Coeficiente de fricción del PLA.

3.3.5 COMPOSITO (DESGASTE)

La primera prueba realizada al material PLA-HA se efectuó bajo las mismas condiciones de carga, velocidad, tiempo, temperatura y como resultado tenemos la gráfica mostrada en la figura 3.18. En esta grafica podemos observar un comportamiento más uniforme y con menos variaciones, teniendo para el COF un valor de .56 a los 43segundos y de .98 a los 147.3 segundos, el comportamiento es similar dentro de los primeros 200 segundos después presenta un cambio notable, el COF comienza a aumentar significativamente.

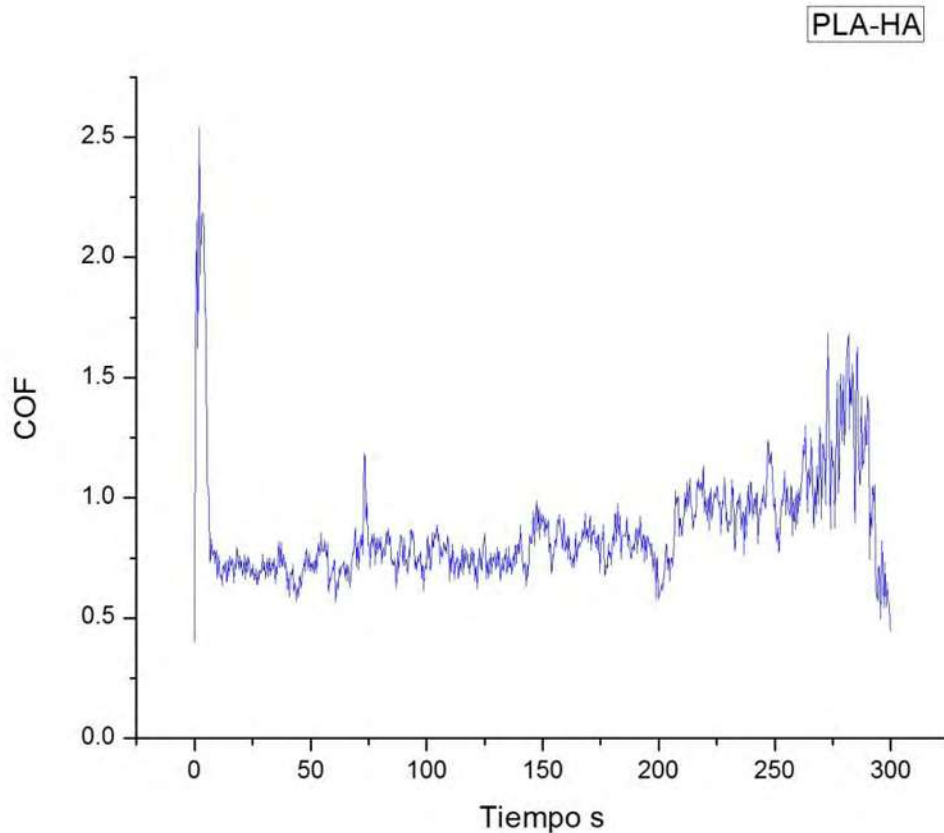


Figura 3. 18 Coeficiente de fricción del material compuesto PLA-HA.

En la figura 3.19 a) se aprecia la probeta de PLA-HA después de la prueba, observamos que la forma y profundidad del surco es más uniforme, mas definido, en la figura 3.19 b) se nota más de firmeza en las paredes del surco formado por el movimiento de la esfera, también podemos ver en el fondo restos del material removido de un tamaño considerable, lo cual indica que el material se removió más uniformemente

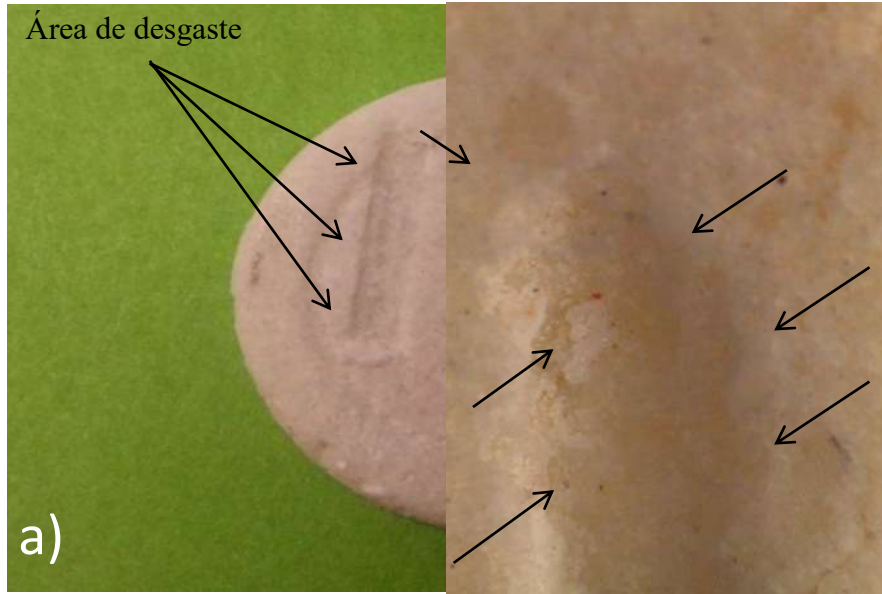


Figura 3. 19 a) Probeta PLA-HA después de la prueba, b) fotografía óptica de la probeta después de la prueba a 20 ampliificaciones.

Para el material compuesto PLA-HA se realizó una segunda prueba para cual se conservó la misma carga y velocidad pero con un periodo de tiempo más prolongado 600 segundos, de esta prueba se tiene la gráfica mostrada en la figura 3.20.

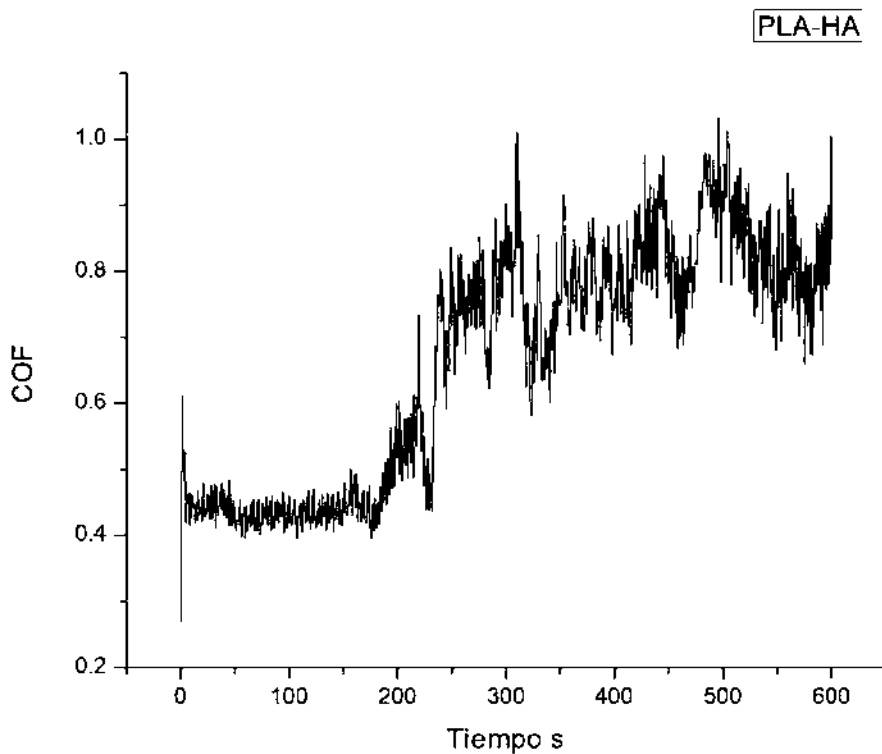


Figura 3. 20 Coeficiente de fricción del material compuesto PLA-HA durante 600s.

En la gráfica anterior se observa que el COF presenta un comportamiento con menos variaciones al menos en los primeros 150 segundos teniendo 0.39 a los 107 s como valor mínimo y 0.49 a 156 s como valor máximo, después de los 175 s cambia, comenzando a elevarse. Después este se mantiene por arriba de 0.6 hasta el término de la prueba.

En la figura 3.21 a) se muestra una imagen del surco hecho por el movimiento de la esfera, se aprecia un material de mejor aspecto, las flechas señalan el área de desgaste con ausencia de fragmentos de gran tamaño, en la fig. 3,21 b) se observan los bordes del surco más definidos y firmes como lo indican las flechas. Las disminuciones en las variaciones de del COF es debido a un desgaste más parejo del material.

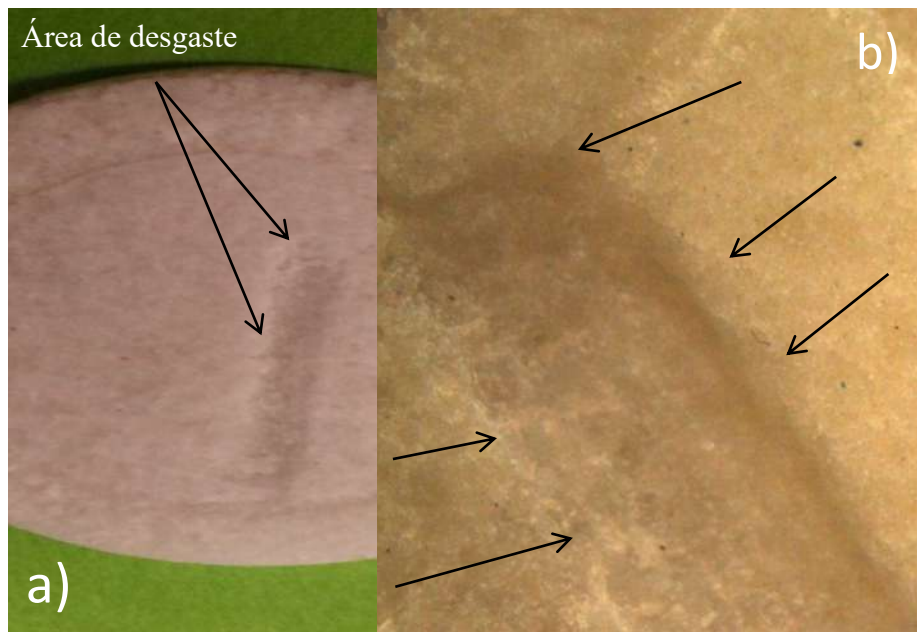


Figura 3. 21 a) Probeta de PLA-HA después de la prueba de 600 segundos, b) fotografía de una parte del surco a 10 ampliificaciones.

Las fotomicrografías de la probeta de PLA-HA después de la prueba, son mostradas en la imagen 3.22 a y b. En ambas imágenes se puede apreciar parte de una de las paredes del surco, y parte del fondo donde podemos distinguir algunas partículas removidas por el movimiento de la esfera. Las dos micrografías son a 100 ampliaciones.

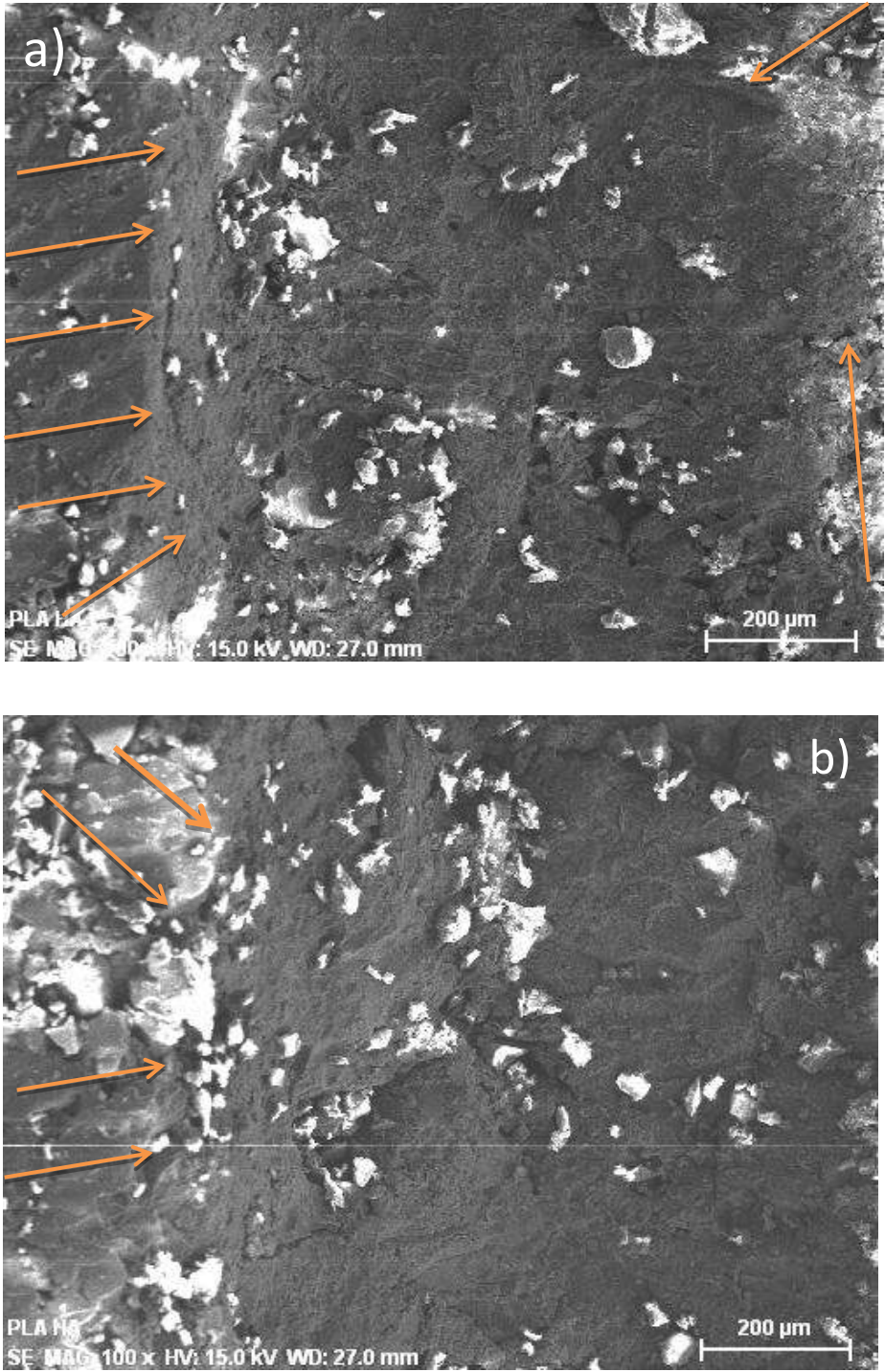


Figura 3. 22 a) y b) Fotomicrografías de la probeta después de la prueba a 100 ampliificaciones.

En la figura 3.23 se muestra una gráfica en donde se compara el comportamiento del COF resultante de cada una de las pruebas, la forma del surco y la remoción de material en cada prueba nos da una idea del comportamiento del COF de fricción de cada probeta, a primera vista podemos observar que el material compuesto PLA-HA presenta un mejor comportamiento del COF en una prueba de contacto deslizante. Es importante mencionar que los comportamientos son más uniformes dentro de los primeros 200 segundos de prueba para las tres pruebas.

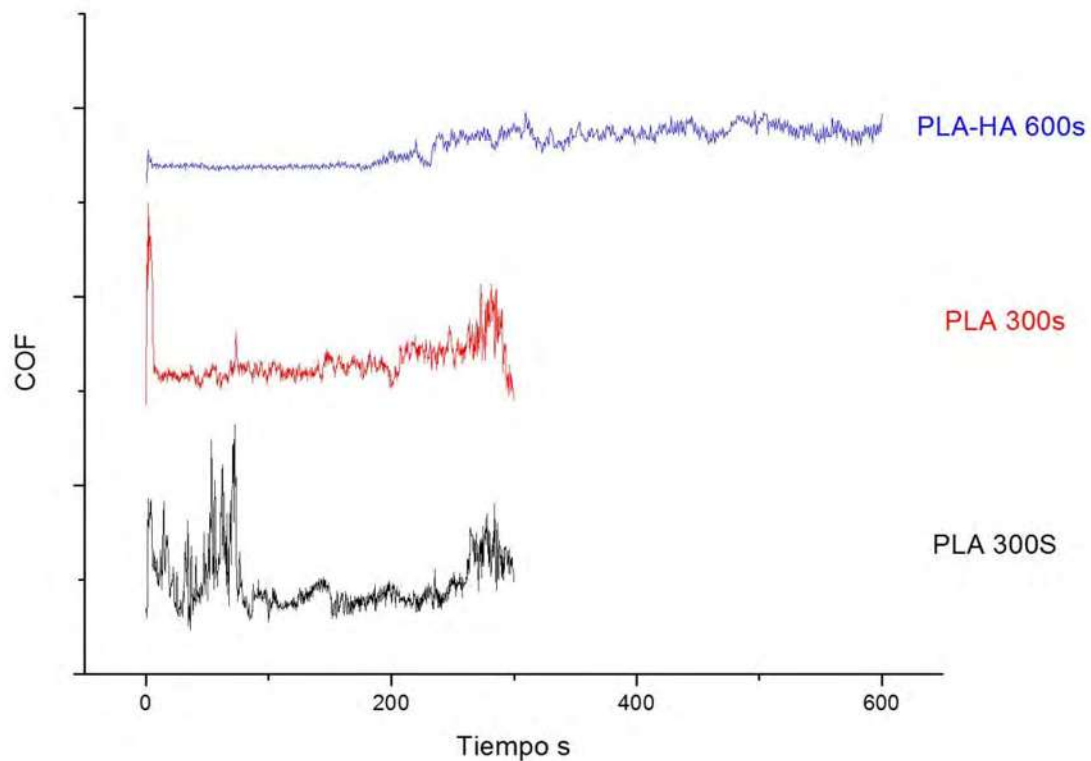


Figura 3. 23 Gráfica de comparación del comportamiento del COF resultante de cada una de las pruebas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Martínez A B, Esparza H E, Carbajal G, Landeros J. “Caracterización estructural y morfológica de hidroxiapatita nanoestructurada: estudio comparativo de diferentes métodos de síntesis”. *Superficies y Vacío*, 21. 2008. 18-21.
- [2] Martinelli A, Novoa M C, Oldani C, Corominas A. “Síntesis y caracterización de hidroxiapatita para implantes biomédicos”. XVIII Congreso Argentino de Bioingeniería SABI. 2011.
- [3] Marín N, Escobar D M, Patricia C, Echavarría A. “Síntesis y caracterización de hidroxiapatita microporosa, comparación con un producto comercial”. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 43. 2008. 67-76.
- [4] Han Y, Wang X, Li S. “A simple route to prepare stable hydroxyapatite nanoparticles suspension”. *J Nanopart Res*, 11. 2009. 1235–1240.
- [5] Hai-bin Z, Ke-chao Z, Zhi-you LI, Su-ping H, Yan-zhong Z. “Morphologies of hydroxyapatite nanoparticles adjusted by organic additives in hydrothermal synthesis”. *J. Cent. South Univ. Technol.*, 16. 2009. 0871–0875.
- [6] Chen F, Wang Zhou-Cheng, Lin Chang-Jian. “Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials”. *Materials Letters*, 57. 2002. 858–861.
- [7] Huang F, Shen Y, Xie A, Zhu J, Zhang C, Li S, Zhu J. “Study on synthesis and properties of hydroxyapatite nanorods and its complex containing biopolymer”. *J Mater Sci*, 42. 2007. 8599–8605.
- [8] Selukar B S, Parwe S P, Mohite K K, Garnaik B. “Synthesis and characterization of linear polylactic acid-based urethanes using Tin modified solid cloisite-30B catalyst”. *Adv. Mat. Lett.*, 3. 2012. 161-171.
- [9] Luo Shi-He, Wang Qun-Fang, Xiong Jin-Feng, Wang Zhao-Yang. “Synthesis of biodegradable material poly(lactic acid-co-sorbitol) via direct melt polycondensation and its reaction mechanism”. *J Polym Res*, 19. 2012. 1-9.
- [10] Jiménez P, Sibaja M, Vega–Baudrit J. “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLI(ÁCIDO L–LÁCTICO) POR POLICONDENSACIÓN DIRECTA, OBTENIDO DEL FERMENTO DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES DE BANANO (*Musa acuminata* AAA VARIEDAD Cavendish CULTIVAR Gran naine) EN COSTA RICA”. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13. 2012. 52-58.

[11] Perales M E, Torres A M, Flores AI. “SÍNTESIS DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES: ÁCIDO POLILÁCTICO”. X Congreso Nacional de Microscopía-Morelia, 2010. 1-2.

[12] Choubisa B, Patel M, Dholakiya B. “Synthesis and characterization of polylactic acid (PLA) using a solid acid catalyst system in the polycondensation method”. Res Chem Intermed. 2012.1-8.

CONCLUSIONES

-Se obtuvo hidroxiapatita a baja temperatura por medio del método húmedo de coprecipitación, la velocidad de adición de la solución de fosfato de diamonio es un factor importante para la reacción, entre más lenta mejor. Otro factor importante es mantener el pH de la reacción constante.

-Se comprobó que la cantidad de catalizador para la polimerización del PLA no tiene efectos en el polímero resultante, como factores importantes para polimerización podemos mencionar la pureza del material base, las condiciones de temperatura y presión durante la reacción deben ser constantes.

Para el desarrollo del material compuesto, uno de los factores importantes a considerar es la forma de agregar la HA a la solución del PLA. Debe ser la indicada para que el cerámico quede distribuido de la forma más homogénea posible.

El solvente y la temperatura utilizados para el desarrollo del material compuesto son otros factores importantes a considerar, debido a que nuestro material utilizado para la matriz (PLA) presenta diferentes comportamientos de acuerdo al solvente utilizado.

El material resultante utilizando la proporción de 70% - 30% de PLA y HA respectivamente fue la mezcla que permitió la mejor manipulación concluyendo que la concentración de HA afecta directamente la dureza del material compuesto, a mayor cantidad de HA mayor dureza.

De las pruebas de desgaste realizadas al material compuesto se puede concluir lo siguiente:

Se puede suponer que el mecanismo de desgaste principal en el material es la adhesión, los incrementos en el valor del COF son provocados por la adhesión del material desgastado al material contra el que se desgastó.

Los valores del COF del PLA/HA son constantes por tiempo determinado. Después aumentan debido a que el movimiento de roce aumenta la temperatura del material y este cede, desprendiéndose partes del material.

Los valores del COF del PLA son mayores en comparación con las del material compuesto, es decir, que al agregar la HA al PLA ayuda a mejorar el COF.