



Diseño y Procesamiento de Vitrocerámicos Bioactivos. Evaluación del Uso de Minerales Naturales en la Formulación

TESIS DE DOCTORADO

Ing. Franco Matías Stábile

Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de la Plata como requisito para la obtención del grado académico de

DOCTOR EN INGENIERIA

Dirección de Tesis: Dra. Ing. Cristina Volzone

Representante Departamental-Ingeniería Química: Ing. Norma G. Gallegos

Jurados de Tesis:

Dra. María A. Fanovich (UNMdP), Dr. Pablo M. Botta (UNMdP),

Dra. Patricia L. Schilardi (UNLP)

Defensa Oral y Pública: 3 de Marzo de 2017

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Dra. Ing. Cristina Volzone, quien dirigió esta Tesis Doctoral, por su inestimable apoyo y guía en estos 5 años, que no solo se limitaba a las cuestiones académicas sino también a las personales.

A la Ing. Norma Gallegos, una de las grandes responsables de haber emprendido este desafío. Por tu constante apoyo y cariño.

A José Ortega, por haber sido artífice de la gran mayoría de los artefactos utilizados en este trabajo.

Al CETMIC por abrirme las puertas y ser como una segunda casa. Por todos los gratos momentos compartidos.

A la Facultad de Ingeniería por haberme admitido y permitido realizar el Doctorado.

Quiero también agradecer a la Ing. Carmen Noemí Paniagua, una persona que fue parte importante de mi vínculo con la Facultad en mi etapa de graduado y quien me abrió las puertas a la cátedra de Diseño Óptimo de la cual hoy formo parte.

Al CONICET por haber financiado todos mis estudios de postgrado a través de la concesión de la Beca Doctoral.

Al Dr. Enrique Rodríguez-Castellón y Elena Rodríguez-Aguado del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Málaga por los lazos estrechados lo que permitió el desarrollo de uno de los capítulos de esta obra.

A Piedra Grande por facilitarnos los minerales que comercializan, los cuales fueron utilizados en todos los ensayos y por el cálido trato en la recepción y recorrida de todas sus instalaciones.

A mis Padres quienes siempre me inculcaron la constante búsqueda del progreso académico.

A Guada, mi compañera de vida, una persona imprescindible para mí en estos últimos años, principal promotora de que me atreviera a pensar en la posibilidad de solicitar una Beca Doctoral. Sin tu apoyo incondicional nunca hubiera llegado hasta acá. Gracias por tu amor y tu paciencia.

A todos aquellos que de una u otra forma me alientan a crecer, progresar y ser mejor persona.

Gracias a todos.

RESUMEN

Desde el descubrimiento del Bioglass 45S5 (Bioglass®) en los años 70, el cual sigue siendo un estándar de referencia por sus propiedades bioactivas, muchos estudios se han realizado con el objeto de producir estos materiales tratando de mejorar sus propiedades para diversificar sus aplicaciones. Entre los materiales derivados de dichos estudios se encuentran los vitrocerámicos bioactivos, los cuales se obtienen por cristalización controlada de vidrios, y que tienen propiedades mecánicas mejoradas y reactividad controlada con respecto a sus precursores vítreos. La formulación de los vidrios con agregados de determinados componentes puede permitir también desarrollar, por tratamiento térmico, fases cristalinas que proporcionen un aspecto estético al producto final.

El objetivo general del trabajo de Tesis está basado en la obtención y caracterización de vitrocerámicos bioactivos, parcialmente preparados a partir de materias primas naturales provistas por industrias mineras nacionales (ej. feldespatos y cuarzo), y su posterior evaluación referente a propiedades físicas, químicas, y aspectos de bioactividad para sus aplicaciones en la reparación y/o reemplazo de tejidos óseos. Todas las formulaciones desarrolladas se obtuvieron teniendo en cuenta como base la composición del Bioglass 45S5 (45 % SiO_2 , 24,5 % Na_2O , 24,5 % CaO y 6 % P_2O_5 , en peso). A partir de allí se incorporaron distintas cantidades de Al_2O_3 por medio de un feldespato potásico muy puro ($\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 3\text{SiO}_2$). Las composiciones de los vidrios en una primera etapa fueron obtenidas reemplazando parte del Na_2O por Al_2O_3 y K_2O , para alcanzar contenidos de 0,5 y 2,5 % en peso de Al_2O_3 . En una segunda etapa se obtuvieron vidrios por reemplazos de Al_2O_3 por SiO_2 y Na_2O por K_2O en la composición molar para alcanzar contenidos de 1,5 y 3 % molar de Al_2O_3 , equivalentes a 2,5 y 5 % en peso. Finalmente se desarrollaron composiciones con contenidos teóricos de leucita (25, 30, 40 y 50 % en peso) y Bioglass 45S5. Todos los agregados se hicieron con el objeto de poder desarrollar fases que contuvieran Al_2O_3 , de forma tal de no influir negativamente en la bioactividad del material e incrementando sus propiedades mecánicas. Por último, las composiciones con diferentes contenidos teóricos de leucita y Bioglass fueron nuevamente producidas, pero utilizando exclusivamente reactivos analíticos con fines comparativos respecto a los materiales producidos por medio de minerales.

Las técnicas utilizadas para la caracterización y medición de propiedades fueron: Difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, análisis térmicos, distribución de tamaño de partícula, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido,

espectroscopía de rayos X dispersiva en energía, microscopía de calefacción, dilatometría, ensayos de bioactividad, compresión diametral, dureza y tenacidad.

Se pudo dilucidar que es posible diseñar vitrocerámicos bioactivos utilizando parcialmente minerales naturales, tales como cuarzo y feldespato muy puros, los cuales tuvieron características muy similares a los materiales de las mismas composiciones producidos a partir de reactivos analíticos. Pudo confirmarse que la bioactividad y las propiedades mecánicas fueron variables en función de la composición, lo que está ligado al agregado de cuarzo y feldespato. En todos los casos los valores de las propiedades mecánicas fueron comparables con los vitrocerámicos derivados del Bioglass 45S5 comercial. Por todo lo antedicho, estos materiales podrían ser utilizados en remplazos o reparación de tejidos óseos, y además por su aspecto estético podrían utilizarse en aplicaciones odontológicas.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	i
RESUMEN.....	iii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Biomateriales.....	1
1.2. Biocerámicos.....	4
1.2.1. <i>Bioinertes</i>	4
1.2.2. <i>Bioactivos</i>	6
1.2.3. <i>Reabsorbibles</i>	8
1.3. Vidrios y vitrocerámicos bioactivos	8
2. VIDRIOS Y VITROCERÁMICOS.....	10
2.1. Vidrios.....	10
2.1.1. <i>Formación de vidrios</i>	10
2.1.3. <i>Viscosidad</i>	11
2.2. Vitrocerámicos	13
2.2.1. <i>Nucleación</i>	13
2.2.1.1. Nucleación homogénea	14
2.2.1.2. Nucleación heterogénea	14
2.2.1.3. Nucleación volumétrica.....	14
2.2.1.4. Nucleación superficial	15
2.2.2. <i>Crecimiento de cristal</i>	15
2.3. Aplicaciones biomédicas	16
2.3.1. <i>Vidrios y Vitrocerámicos bioactivos</i>	16
2.3.1.1. Vidrios y vitrocerámicos bioactivos con Al ₂ O ₃ . Aplicaciones	17
2.3.1.2. Vitrocerámicos de leucita.....	17
2.4. Materias primas para la obtención de vidrios y vitrocerámicos bioactivos	18
3. TÉCNICAS Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN.....	21
3.1. Difracción de Rayos X	21
3.2. Métodos de Análisis Térmicos.....	23
3.2.1. <i>Análisis Termogravimétrico (TG)</i>	23
3.2.2. <i>Análisis Térmico Diferencial (ATD)</i>	24

3.2.2.1.	Cinéticas y mecanismos de cristalización	26
3.3.	Fluorescencia de rayos X	27
3.4.	Espectroscopía infrarroja	28
3.5.	Ensayos de bioactividad	29
3.6.	Ensayos mecánicos	30
3.6.1.	<i>Compresión diametral</i>	30
3.6.2.	Dureza	31
4.	MATERIALES Y MÉTODOS	33
4.1.	Selección de materias primas	33
4.2.	Producción de vidrios	33
4.3.	Molienda	36
4.4.	Distribución de tamaño de partícula	37
4.5.	Análisis térmico diferencial – termogravimétrico	37
4.6.	Procesamiento de vitrocerámicos	37
4.7.	Difracción de rayos X	38
4.8.	Microscopía de calefacción	38
4.9.	Dilatometría	39
4.10.	Ensayos de Bioactividad	39
4.11.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDSX)	40
4.12.	Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	40
4.13.	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	40
4.14.	Propiedades mecánicas	41
5.	RESULTADOS	42
5.1.	Caracterización y selección de materias primas	42
5.1.1.	Análisis químico por fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X ...	42
5.1.2.	Análisis de tamaño de partícula.....	45
5.1.3.	Análisis térmico diferencial-termo gravimétrico de los minerales.	45
5.1.4.	Comentarios	48
5.2.	Evaluación preliminar de vitrocerámicos a partir de minerales naturales ..	48
5.2.1.	Vidrios B45Al5 y B45Al25	48
5.2.1.1.	Análisis térmicos diferenciales	48

5.2.1.2.	Difracción de rayos X y refinamiento de Rietveld.....	51
5.2.1.3.	Comentarios.....	56
5.2.2.	<i>Vidrios B41Al25 y B38Al50</i>	58
5.2.2.1.	Análisis térmicos diferenciales	58
5.2.2.2.	Difracción de rayos X.....	60
5.2.2.3.	Comentarios.....	62
5.2.3.	<i>Vidrios L30Bg70 M, L40Bg60 M y L50Bg50 M</i>	62
5.2.3.1.	Tratamientos térmicos.....	62
5.2.3.2.	Difracción de rayos X.....	63
5.2.3.3.	Espectroscopia infrarroja	64
5.2.3.4.	Microscopía electrónica de barrido y microanálisis dispersivo en energía	66
5.2.3.5.	Comentarios.....	70
5.3.	Producción y caracterización de vidrios y vitrocerámicos de diferentes composiciones utilizando feldespato (M) e hidróxido de aluminio (A) para el aporte de alúmina	71
5.3.1.	<i>Evolución térmica de mezclas precursoras para la producción de los vidrios L25Bg75 y L30Bg70 utilizando feldespato (M) e hidróxido de aluminio (A) para el aporte de alúmina</i>	72
5.3.1.1	Análisis térmicos diferenciales	72
5.3.2.	<i>Producción y caracterización de vitrocerámicos</i>	73
5.3.2.1.	Análisis térmicos diferenciales	74
5.3.2.2.	Difracción de rayos X.....	75
5.3.3.	<i>Bioactividad de los vitrocerámicos</i>	77
5.3.3.1.	Difracción de rayos X.....	77
5.3.3.2.	Microscopía electrónica de barrido	79
5.3.4.	Comentarios	82
5.4.	Producción y caracterización de vidrios y vitrocerámicos de diferentes composiciones con materias primas minerales (M) y reactivos analíticos (R) .83	
5.4.1.	<i>Caracterización de vidrios</i>	83
5.4.1.1.	Distribución de tamaño de partícula	83
5.4.1.2.	Difracción de rayos X.....	86
5.4.1.3.	Espectroscopia infrarroja	89
5.4.1.4.	Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X	92

5.4.1.5.	Comentarios.....	98
5.4.2.	<i>Producción y caracterización de vitrocerámicos</i>	100
5.4.2.1.	Análisis Térmicos Diferenciales	100
5.4.2.2.	Difracción de rayos X.....	104
5.4.2.3.	Cinéticas y mecanismo de cristalización.....	109
5.4.2.4.	Evolución térmica de fases cristalinas.....	114
5.4.2.5.	Microscopía de calefacción	120
5.4.2.6.	Comentarios.....	125
5.4.3.	<i>Optimización de los tratamientos térmicos</i>	126
5.4.3.1.	Análisis térmicos diferenciales	126
5.4.3.2.	Refinamiento de Rietveld y cuantificación de fases	127
5.4.4.	<i>Bioactividad de los vitrocerámicos</i>	131
5.4.4.1.	Difracción de rayos X.....	131
5.4.4.2.	Microscopía electrónica de barrido	134
5.4.4.3.	Comentarios.....	135
5.4.5.	<i>Caracterización microestructural y mecánica</i>	135
5.4.5.1.	Microestructura de los vitrocerámicos	136
5.4.5.2.	Propiedades mecánicas.....	137
6.	CONCLUSIONES	139
	REFERENCIAS	143

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Biomateriales

El concepto de biomaterial se refiere a aquellos materiales biocompatibles que pueden ser utilizados para el reemplazo o reparación de una parte del cuerpo dañada o enferma. La biocompatibilidad es una característica de suma relevancia y es necesaria para el uso del material en este tipo de aplicaciones. Un material es biocompatible cuando el mismo tiene la capacidad de generar una respuesta adecuada en el cuerpo receptor para una aplicación específica (Ratner y Col., 2004). El campo de los biomateriales en la actualidad reúne una gran diversidad de materiales de diferentes características, dependiendo del tipo de aplicación que se busque.

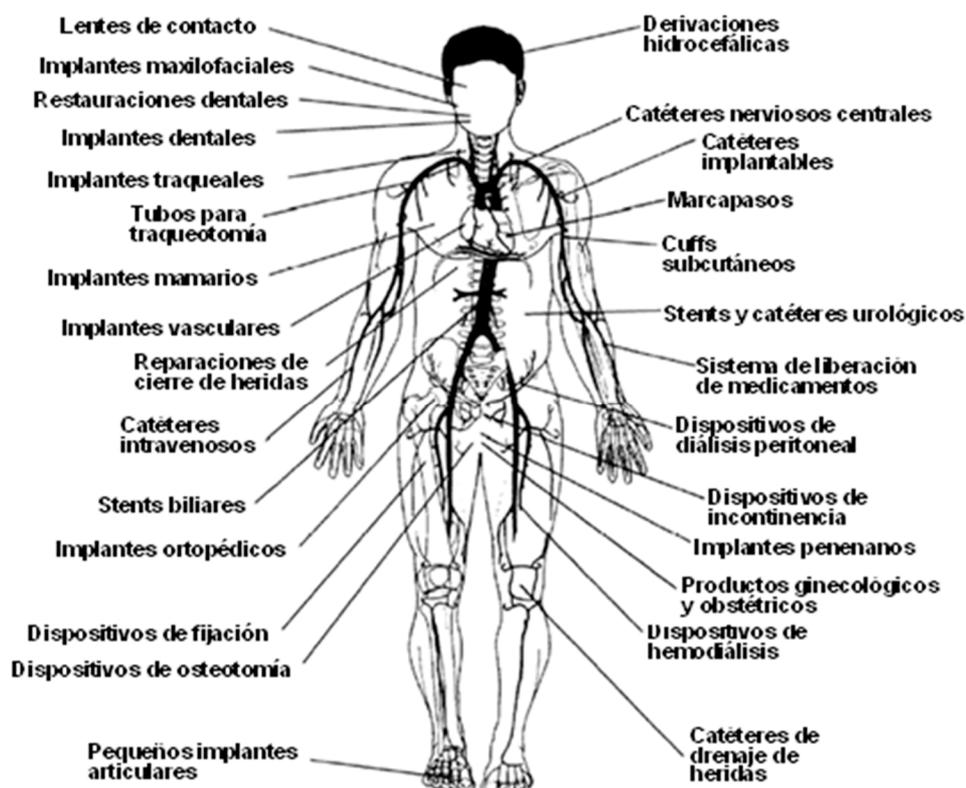


Figura 1.1. Aplicaciones médicas de diversos tipos de biomateriales (Park y Lakes, 2007).

La gran variedad de biomateriales disponibles en la actualidad da cuenta de los avances llevados adelante dentro del área durante muchos años. Los primeros



intentos de utilizar polímeros y metales como implantes fueron con el objeto de paliar los traumas de los heridos luego de la Segunda Guerra Mundial. A partir de allí, debido a las fallas que sufrían los materiales utilizados con el tiempo, fue necesario mejorar las propiedades y características de los mismos. Alrededor de los años 70, es donde intervienen profesionales de distintas disciplinas para crear nuevos materiales que tengan características especiales.

Los biomateriales pueden ser clasificados en tres grandes familias: *polímeros*, *metales*, *cerámicos*. Se suele también considerar una cuarta categoría, los *materiales compuestos*, los cuales surgen de combinar diferentes tipos de materiales con el objeto de complementar propiedades.

Tabla 1.1. Clases de materiales utilizados en el cuerpo

Materiales	Ventajas	Desventajas	Ejemplos
Polímeros <i>-Nylon, poliéster, poli-tetrafluoretileno, etc.</i>	<i>-Resilientes -Fácil de fabricar</i>	<i>-Baja Resistencia mecánica -Se deforma con el tiempo -Pueden degradarse</i>	<i>-Suturas -vasos sanguíneos</i>
Metales <i>-Titanio y sus aleaciones, -Aleaciones de Cr-Co, acero inoxidable, etc.</i>	<i>-Fuertes -Tenaces -Dúctiles</i>	<i>-Difíciles de fabricar -Se corroen -Densos</i>	<i>-Reemplazo de articulaciones, -Alambres de sutura -Tornillos -Implantes de raíces dentales</i>
Cerámicos <i>-Alúmina -Zirconia -Fosfatos de calcio -Vidrios y vitrocerámicos</i>	<i>-Muy biocompatibles</i>	<i>-Frágiles -No resilientes -Débiles en tracción</i>	<i>-Implantes dentales y ortopédicos</i>
Compositos <i>-Cementos óseos reforzados con fibras o alambres</i>	<i>-Fuertes -Hechos a medida</i>	<i>-Difíciles de fabricar</i>	<i>-Cementos óseos -Resinas dentales</i>

- Polímeros: Los materiales poliméricos están constituidos por moléculas orgánicas de pequeño tamaño que a través de una reacción de polimerización, se unen para formar grandes cadenas, por encima de 1000 unidades, para que el producto final se comporte como un sólido. Estos materiales resultan tener



diferentes propiedades con respecto a la unidad monomérica que se utilice y a la ramificación que surge luego de la reacción de polimerización. Los polímeros pueden ser tanto de origen natural como sintético. Entre aquellos de origen natural que pueden ser utilizados como biomateriales se encuentran celulosa, colágeno, ácido hialurónico, etc. Los polímeros sintéticos disponibles en el mercado van desde los hidrofóbicos como son la silicona, polietileno, polipropileno, poli-etilen tereftalato, poli-tetrafluoro etileno y poli-metil metacrilato, etc, pasando por algunos que absorben agua como el poli-hidroximetil metacrilato, hasta algunos solubles en agua como el poli-etilenglicol.

El PMMA (poli-metil metacrilato) por ejemplo es ampliamente utilizado en la fijación de implantes ortopédicos, y también en la fabricación de lentes intraoculares rígidos debido a sus excelentes propiedades ópticas de transmisión de la luz. En la fabricación de lentes intraoculares flexibles se utilizan los polímeros más hidrofílicos como el poli-hidroximetil metacrilato (PHEMA). Otro de los polímeros de amplio uso es el polietileno de alta densidad (HDPE), el cual es utilizado como acetabular en una variedad de prótesis ortopédicas, por ejemplo en rodillas y cadera. El PLGA (ácido poliláctido y poliglicólico) se encuentra dentro de la familia de los polímeros biodegradables y es utilizado como sutura reabsorbible y en sistemas de liberación controlada.

- **Metales:** Las características más relevantes de los metales para su uso en medicina son su gran ductilidad y resistencia mecánica. Es por esto que han sido los primeros materiales en ser utilizados, sobre todo para lugares del cuerpo que soporten carga. Debido a sus propiedades se han desarrollado diferentes implantes y dispositivos para remplazo de partes del cuerpo utilizando metales, como por ejemplo prótesis de caderas y rodillas, clavos de fijación de huesos, suturas mecánicas de alambre para hueso, etc. En cuanto a la evolución histórica de los metales como biomateriales, se puede mencionar que las primeras prótesis de cadera utilizadas en forma exitosa fueron fabricadas de acero inoxidable e implementadas por John Charnley alrededor de los años 50 (Ratner y Col., 2004), siendo aún utilizadas en la actualidad dependiendo el caso. El principal problema que tienen los metales al ser implantados en el cuerpo es la corrosión, la cual genera óxidos de hierro principalmente que causan un efecto tóxico en la zona donde se encuentra el material. Con el avance de los años y la investigación en el campo de estos materiales, se comenzó a utilizar el titanio y sus aleaciones, debido a su alta resistencia a la corrosión y sus excelentes propiedades mecánicas. Además, la inserción de implantes de titanio no produce respuestas alérgicas y es probablemente uno de los metales más tolerables por el cuerpo.



- **Cerámicos:** Los cerámicos son materiales inorgánicos en esencia no metálicos, en los que se agrupan los cerámicos propiamente dichos, los vidrios y vitrocerámicos. Algunos de estos materiales comenzaron a ser utilizados por su alta resistencia a la corrosión y resistencia a la compresión y al desgaste. Posteriormente se desarrollaron otros tipos de materiales cerámicos que tenían cierto grado de reactividad, lo que les permitía reaccionar con el fluido corporal al ser implantados en el cuerpo. Esta reacción daba como resultado la formación de una fase cristalina similar a la fase mineral del hueso desarrollada sobre la superficie del material, lo que le permitía al mismo unirse al tejido óseo. En la sección 1.2. se describirá más en detalle las características y distintas clasificaciones de los materiales cerámicos con aplicaciones médicas, denominados comúnmente biocerámicos.

1.2. Biocerámicos

Como fue descrito en forma breve en el apartado anterior, los biocerámicos son materiales con características especiales que han sido desarrollados para ser utilizados en la fabricación de dispositivos que reemplacen partes del cuerpo. En general, los biocerámicos son mayormente implementados en el reemplazo y reparación de tejido óseo y para aumentar tanto los tejidos blandos como duros. Algunas aplicaciones adicionales incluyen el uso de estos materiales para el tratamiento de tumores.

Los cerámicos que son utilizados como prótesis, implantes y dispositivos prostéticos se procesan de modo tal de adquirir la forma específica de la zona del cuerpo que se quiera reparar. También son utilizados como recubrimientos o como material complementario en materiales compuestos, lo que mejora las propiedades mecánicas y biológicas.

El material deberá tener las propiedades adecuadas para la parte del cuerpo que se requiera reparar. Las dos propiedades más relevantes desde el punto de vista de la aplicación son la resistencia mecánica y la interacción del material con el tejido que lo rodea. En base a la segunda, los biocerámicos pueden ser clasificados en tres tipos, lo que también estará relacionado con las propiedades mecánicas.

1.2.1. Bioinertes

Los cerámicos bioinertes son aquellos que no generan ninguna interacción con el tejido circundante del cuerpo. Tienen una resistencia al ataque químico muy elevada, por lo que son aplicados en implantes durables a largo plazo. La implantación de este tipo de cerámicos produce una encapsulación fibrosa sobre el mismo, lo cual es una típica reacción del organismo ante un cuerpo

extraño. Esta cápsula fibrosa hace que no exista una fijación mecánica con la zona afectada que se quiera reparar. En cambio, si un cerámico bioinerte es producido de tal forma de tener una porosidad que permita el crecimiento interno de tejido se genera una fijación mecánica no muy fuerte, por lo que se los define como materiales osteoconductores.

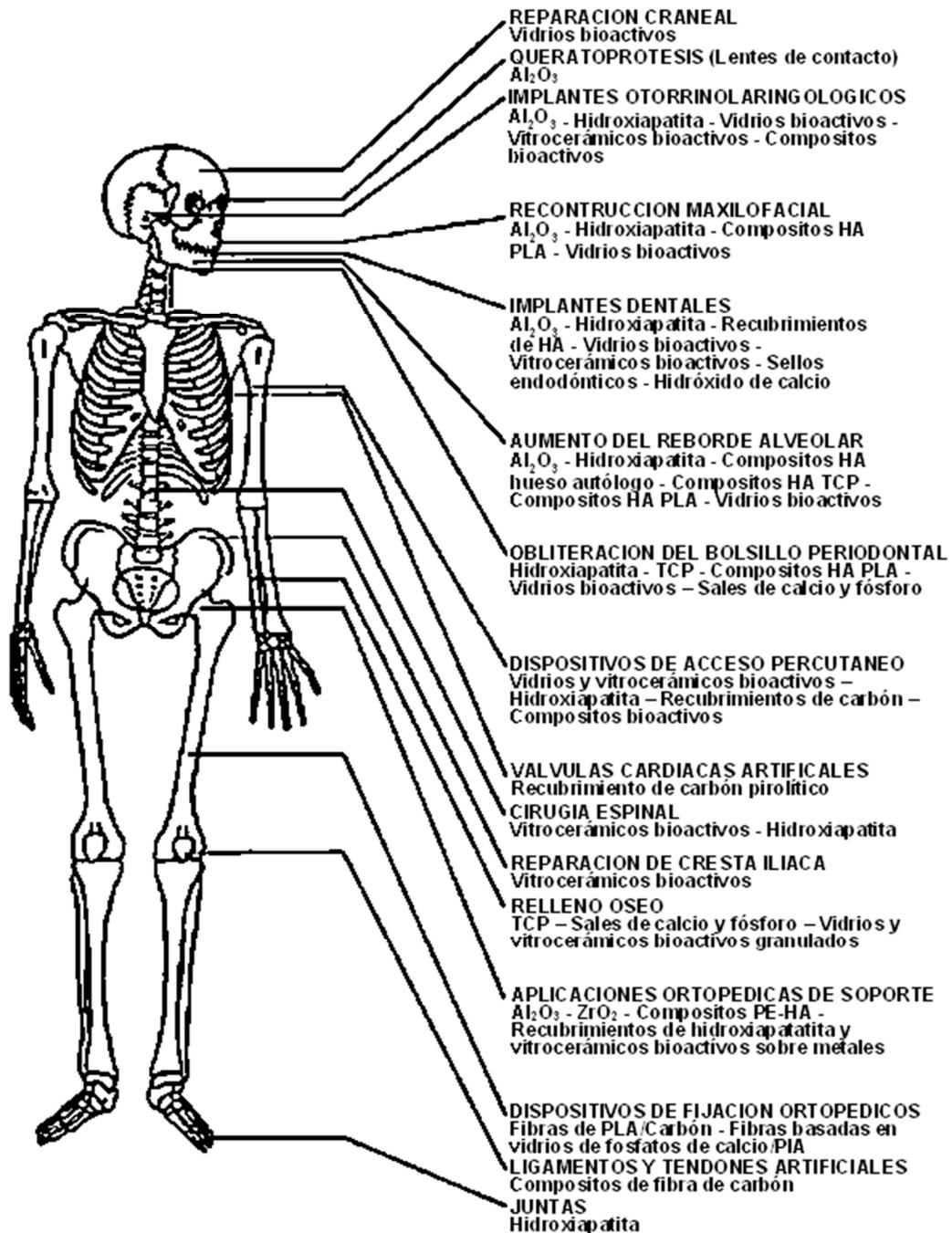


Figura 1.2. Biocerámicos utilizados en aplicaciones clínicas (Hench, 2013).

Entre los más utilizados se encuentran Alúmina y Zirconia (Al_2O_3 y ZrO_2). Ambos óxidos son conocidos por tener muy buenas propiedades mecánicas y resistencia al desgaste, por lo que son utilizados en zonas que soportan



cargas. Ejemplos de dispositivos producidos por estos materiales son cabezas de fémur, revestimientos internos en copas acetabulares e implantes dentales.

1.2.2. Bioactivos

Dentro de esta clase de cerámicos se encuentran aquellos que al ser implantados en el cuerpo pueden desarrollar una interfase de unión química con el tejido, la cual es llamada interfase bioactiva. En algunos casos la unión es tan fuerte que puede llegar a romperse el material antes que la interfase. Existen materiales con diferentes grados de bioactividad, y dependiendo de esto pueden unirse tanto a tejidos blandos como duros. Si la reactividad química no es lo suficientemente alta, el material solo puede unirse al hueso (tejido duro).

Etapa	Reacción
1	<p>Intercambio rápido de iones Na^+ y K^+ con H^+ y H_3O^+ desde la solución:</p> $\text{Si} - \text{O} - \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Si} - \text{OH} + \text{Na}^+(\text{solución}) + \text{OH}^-$
2	<p>Pérdida de sílice soluble en la forma de $\text{Si}(\text{OH})_4$, resultante de la ruptura de uniones Si-O-Si para la formación de Si-(OH) (silanoles) en la interfase vidrio/solución</p>
3	<p>Policondensación y polimerización de la capa rica en sílice empobrecida en iones alcalinos y alcalino-térreos</p> $\begin{array}{cccc} \text{O} & & \text{O} & & \text{O} & & \text{O} \\ & & & & & & \\ \text{O} - \text{Si} - \text{OH} & + & \text{HO} - \text{Si} - \text{O} & \rightarrow & \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} & + & \text{H}_2\text{O} \\ & & & & & & \\ \text{O} & & \text{O} & & \text{O} & & \text{O} \end{array}$
4	<p>Migración de iones Ca^{2+} y PO_3^{4-} hacia la superficie a través de la capa rica en sílice para formar una película rica en CaO y P_2O_5 en la superficie de la capa rica en sílice, seguido de la formación de una capa amorfa de $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ por incorporación de iones calcio y fosfato solubles desde la solución</p>
5	<p>Cristalización de la capa rica en CaO y P_2O_5 por incorporación de OH^-, CO_3^{2-} o F^- desde la solución para formar una mezcla de hidroxiapatita, apatita carbonada y fluoroapatita</p>

Figura 1.3. Sucesión de reacciones luego de la inmersión del material bioactivo en solución corporal simulada (Hench, 1991).

Esta unión se genera a través de una serie de reacciones químicas entre el material y el fluido corporal circundante en una primera etapa (Figura 1.3), a la que luego le siguen otras de naturaleza biológica. Las 5 etapas de reacción que se muestran corresponden al mecanismo de reacción que ocurre en el caso de una implantación de un vidrio silicato bioactivo, que se encuentra dentro de los



primeros materiales bioactivos desarrollados como se describirá más adelante. En forma resumida, lo que ocurre es una liberación de iones alcalinos al medio lo que conduce a la formación de grupos silanoles (Sílice hidratada) superficiales, a lo que sigue una reacción de policondensación y polimerización entre grupos silanoles vecinos para que como consecuencia genera una capa rica en sílice. Esta capa formada actúa como sitio activo para la deposición de iones Ca^{2+} y PO_4^{3-} que migran desde el fluido para la formación de un fosfato de calcio amorfo superficial. Esta capa amorfa luego cristaliza incorporando además grupos OH^{1-} y CO_3^{2-} para formar hidroxiapatita carbonada

A principios de los años '90 se desarrolló una técnica para obtener un fluido acelular con una concentración de iones similar a la del fluido del cuerpo (fluido corporal simulado o SBF por sus siglas en inglés) que permitía evaluar la bioactividad del material (Kokubo y Col., 1990b) sin necesidad de realizar pruebas *in vivo*. El tiempo de reacción con este fluido permite medir el grado de bioactividad del material, que es directamente proporcional a la velocidad de formación de una capa de hidroxiapatita cristalina en la superficie del mismo.

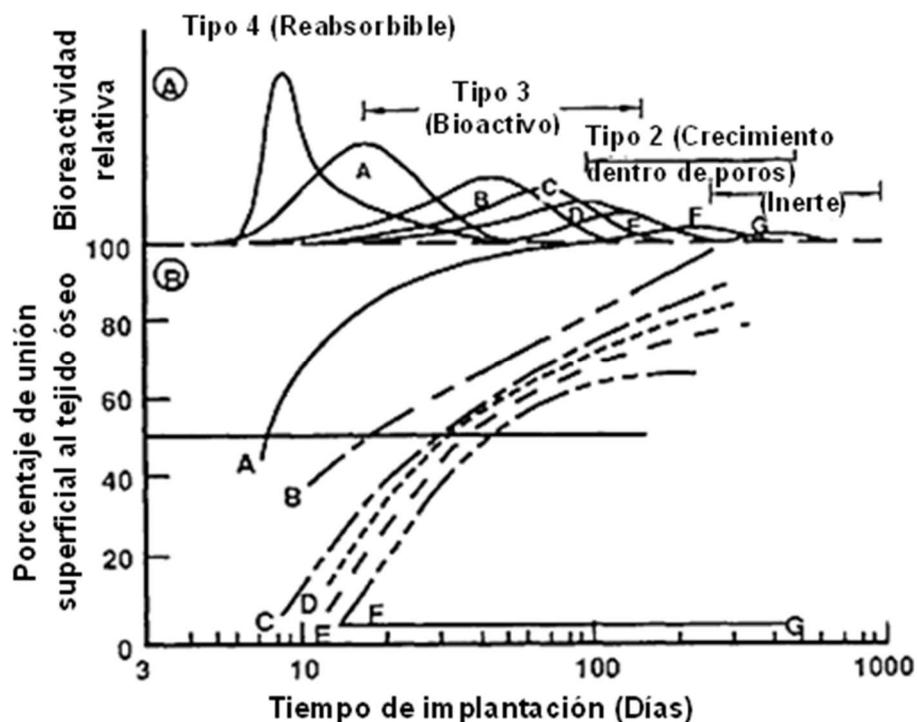


Figura 1.4. Reactividad relativa de los biocerámicos (Hench, 1991).

Además de las 5 etapas fundamentales de reacción que son mostradas en la figura 1.3, suceden otras a nivel biológico cuando el material es implantado en el cuerpo. El seguimiento de las velocidades con que ocurren estas primeras 5 reacciones, que son aquellas que ocurren cuando el material está en contacto



con SBF, brinda una noción muy acertada de la bioactividad del material. Esto es una ventaja con respecto a las pruebas *in vivo* por su mayor complejidad de puesta en práctica.

La velocidad con la que ocurren estas 5 etapas está relacionada con la bioactividad del material y con el grado de unión del mismo con el tejido en función del tiempo, lo que permite clasificarlo como reabsorbible, pasando por bioactivo, hasta inerte (Figura 1.4)

Los ejemplos de materiales cerámicos bioactivos son el Bioglass 45S5 descubierto por Hench (Hench y Col., 1971), que en la actualidad sigue siendo estándar de referencia en cuanto a bioactividad. A partir de este último se han desarrollado formulaciones de vidrios y vitrocerámicos bioactivos, en algunos casos alcanzando casi la misma característica bioactiva del Bioglass, como es el caso de los vitrocerámicos de apatita-wolastonita (AW) (Nakamura y Col., 1985). En general, estos materiales son utilizados para reparar o sustituir zonas que no soporten cargas. En el caso de Bioglass, se ha utilizado en la reparación del conducto auditivo, huesos craneanos, maxilofaciales, o como recubrimiento de otros materiales. Existen algunos casos especiales de materiales con muy buena resistencia mecánica como los vitrocerámicos A-W, los cuales se utilizan como reemplazos de vértebras.

1.2.3. *Reabsorbibles*

Algunas formulaciones tienen la propiedad de disolverse rápidamente en el cuerpo, lo cual da lugar a que el tejido que se esté regenerando termine ocupando el lugar del material implantado. Este es el caso de los biocerámicos reabsorbibles. El mayor desafío a la hora de diseñar un material de este tipo es ajustar su velocidad de disolución. Aquellos que se disuelven muy rápidamente como los que lo hacen demasiado lento son extremos no aplicables, y lo que se debe lograr es una velocidad de disolución controlada que se ajuste lo mejor posible a la velocidad con que se regenera el tejido que se quiere reconstituir. Ejemplos de cerámicos reabsorbibles son los cementos basados en fosfato tricálcico (alfa y beta fosfato tricálcico) que son utilizados para relleno óseo.

1.3. Vidrios y vitrocerámicos bioactivos

Los vidrios y vitrocerámicos bioactivos tienen la capacidad de unirse al tejido óseo a través de una capa de hidroxiapatita que se genera en la superficie de los mismos cuando son implantados en el cuerpo. Los vidrios son sólidos no cristalinos que se caracterizan por tener una estructura a nivel atómico que carece de un orden de largo alcance. Entre los materiales cerámicos bioactivos más conocidos se encuentran el Bioglass 45S5 (Bioglass®) el cual puede



formar una capa de hidroxiapatita en pocas horas, que facilita la unión al hueso, además de ser osteoconductor (Heikkilä y Col., 1993). El Bioglass como así también otro tipo de vidrios bioactivos pueden ser tratados térmicamente a temperaturas superiores a la correspondiente temperatura de transición vítrea para producir la cristalización del vidrio (formación de núcleos y crecimiento de cristales) transformando así al vidrio en un vitrocerámico. Esta transformación le provee al material mejores propiedades mecánicas. Además, mediante la cristalización se puede controlar la velocidad de disolución sin esto afectar la bioactividad del material.

Otra manera de mejorar las propiedades del material para ampliar sus márgenes de aplicabilidad es mediante la adición de Al_2O_3 a la composición. Sin embargo, un pequeño agregado 3% p/p inhibe la bioactividad del Bioglass 45S5 (Andersson y Col., 1990). Pero, en cambio, si este agregado se hace de tal forma que el Al_2O_3 se incorpore dentro de una fase cristalina al transformar el vidrio en un vitrocerámico, esta incorporación no influiría en la bioactividad (Liu y Col., 2006, Xiang y Col., 2007). Otra forma de impartir bioactividad a los vitrocerámicos por ejemplo es a través de composites obtenidos por mezclas de un vidrio precursor de vitrocerámica dental y un vidrio bioactivo (Goudouri y Col., 2014), obteniéndose materiales con buen aspecto estético con respecto a la translucencia.

Las materias primas utilizadas para producir biovidrios y vitrocerámicos bioactivos son generalmente de alta pureza. No obstante, teniendo un estricto control de las composiciones, minerales naturales podrían incorporarse a la formulación. El feldespato y el cuarzo son dos de los minerales más ampliamente usados en la industria del vidrio para incorporar Al_2O_3 y SiO_2 (El-Meliegy y van Noort, 2011, Sinton, 2006).

El objetivo general del trabajo de Tesis está basado en la obtención y caracterización de vitrocerámicos bioactivos, utilizando materias primas naturales provistas por industrias mineras nacionales (ej. feldespatos y cuarzo), y su posterior evaluación referente a propiedades físicas, químicas, y aspectos de bioactividad para sus aplicaciones en la reparación y/o implantes de tejidos óseo. Se desarrollarán distintas formulaciones y tratamientos térmicos para obtener vitrocerámicos bioactivos con determinadas propiedades que serán tenidas en cuenta para evaluar su tipo de aplicación.

CAPÍTULO 2

Vidrios y Vitrocerámicos: Aplicaciones Biomédicas

2. VIDRIOS Y VITROCERÁMICOS

2.1. Vidrios

Desde hace muchos años el vidrio ha sido conocido en forma general por ser un material transparente que desarrollaba gran lustre y brillo. El material así descrito es el que se produce y utiliza en la vida cotidiana como por ejemplo para ventanas, vajilla, artículos decorativos, etc, los que son producidos a partir de SiO_2 en forma mayoritaria.

Sin embargo, el término vidrio teniendo en cuenta lo mencionado en el párrafo anterior, no engloba a los vidrios o materiales vítreos en su totalidad, y solo se limita al caso particular más conocido.

La definición que tiene en cuenta la naturaleza de los vidrios, en general, dice que estos materiales son sólidos que carecen de orden de largo alcance (no tienen una estructura cristalina definida), por lo que se definen en general como sólidos amorfos y que además presentan un rango de temperatura de transformación conocido como transición vítrea.

2.1.1. Formación de vidrios

La primera definición de vidrio se refería a un sólido obtenido por enfriamiento desde el estado líquido de tal forma que no ocurriera cristalización. En la actualidad esto define una metodología para obtener vidrios y no la naturaleza del material. Esta antigua definición se debe a que la forma tradicional de obtener un vidrio es por medio de un enfriamiento de una masa fundida a una velocidad tal que se evite dar tiempo al inicio y desarrollo de cristales en su volumen. La velocidad con la que se debe enfriar al líquido para obtener un vidrio va a depender de los componentes del mismo. Con respecto a esto, también se habían definido en algún momento zonas de composición para la formación de vidrios, pero esto tenía que ver solo con la imposibilidad práctica de alcanzar velocidades de enfriamiento altas para los objetos que se fabrican en la industria. En realidad, un vidrio de cualquier composición es factible de producir si es que se sobrepasa una velocidad de enfriamiento crítica que está relacionada en forma estrecha con la composición.



En la actualidad existen otras metodologías para producir vidrios, como son la deposición química de vapor y los procesos sol-gel. El primero de ellos genera vidrios en condiciones similares al método convencional. El proceso sol-gel en cambio implica la obtención de una solución líquida que luego es envejecida y deshidratada para formar un gel. Este gel es luego calcinado para eliminar los componentes orgánicos. Este método es muy valorado debido a que se obtienen materiales muy homogéneos debido a la particularidad de obtenerlos a partir de soluciones y que además presentan mesoporosidad, pero su desventaja reside en que es necesario utilizar reactivos especiales como por ejemplo el tetraetoxisilano (TEOS por su sigla en inglés) en los vidrios compuestos de sílice, los cuales son muy costosos.

2.1.2. Clasificación de los vidrios

La gran variedad de vidrios hace que no exista un tipo de clasificación única, sino varios tipos teniendo en cuenta algún criterio con respecto a las características particulares de los materiales. Entre las clasificaciones existentes se pueden separar dos de mayor relevancia:

- Por composición: Dentro de esta clasificación se encuentran los *vidrios de óxidos*, dentro de los que se encuentran los vidrios silicatos (que contienen SiO_2 como componente mayoritario), que son utilizados para fabricar la mayor parte de los artículos popularmente conocidos. Los *vidrios halogenuros* son vidrios producidos en su mayoría a partir de fluoruros como el BeF_2 . Los *vidrios orgánicos*, dentro de los cuales se encuentran los polímeros. Por último se encuentran los vidrios que no contienen oxígeno como componente donde se incluyen los *vidrios calcogenuros*, formados por elementos no metálicos como S, Se y Te, y los *vidrios metálicos*.
- Por aplicación: Dentro de esta clasificación se pueden encontrar los *vidrios huecos y prensados*, que son utilizados para fabricar recipientes y como parte de electrodomésticos y artículos electrónicos; el *vidrio plano* aplicado en la industria automotriz y de la construcción; la *fibra de vidrio* utilizada tanto en aislación acústica como térmica y como material de refuerzo; y por último los *vidrios especiales* que se fabrican a partir de tecnologías de última generación o en cantidades pequeñas, como por ejemplo los vidrios ópticos y los vidrios bioactivos.

2.1.3. Viscosidad

La viscosidad es una medida del esfuerzo externo que es necesario aplicar para que un material en estado líquido fluya. Esta propiedad tiene especial



importancia ya que interviene en los procesos de conformado tanto en la obtención de objetos a partir del vidrio fundido como en los casos donde se tratan los vidrios en forma de polvo para con un posterior tratamiento térmico de piezas de polvo compacto, estas densifiquen. En la práctica cotidiana de la producción a gran escala de vidrio también es de relevancia el control de la viscosidad del vidrio fundido tanto para el caudal de producción, la homogeneización, como así también la eliminación de burbujas de gas atrapadas en la masa fundida.

La viscosidad es una propiedad que tiene una dependencia muy fuerte con la temperatura. Se sabe que esta disminuye en forma monótona con el aumento de temperatura y la forma general de expresar esta dependencia es a través de una ecuación de tipo Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{\Delta H}{RT}}$$

Donde η_0 es el factor preexponencial, ΔH la energía de activación de flujo viscoso, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. Sin embargo esta expresión no ajusta bien los valores de viscosidad en la práctica. Por esta razón se utiliza una relación empírica, la ecuación de Vogel, Fulcher y Tammann (VFT) (Fulcher, 1925, Tammann y Hesse, 1926, Vogel, 1921):

$$\text{Log } \eta = A + \frac{B}{(T - T_0)}$$

Donde A , B y T_0 son parámetros de ajuste. Esta relación representa muy bien las curvas de viscosidad experimentales de los vidrios y es muy utilizada para representar la dependencia con la temperatura.

Existen 5 valores de viscosidad que se tienen como referencia, los cuales son de importancia desde el punto de vista práctico:

- El punto de trabajo (Working point) es la temperatura a la cual la viscosidad es de 10^4 poise. A esta viscosidad se puede manipular el vidrio aplicando esfuerzos externos para deformarlo de forma controlada.
- El punto de ablandamiento (Softening point) es la temperatura a la cual la viscosidad es $10^{7,6}$ poise. Esta es la viscosidad aproximada a la cual el vidrio se deformará bajo la acción de su propio peso.
- El punto de recocido (Annealing point) es la temperatura en la que la viscosidad adopta el valor 10^{13} poise. En este punto las tensiones que se forman en objetos de vidrio son liberadas en cuestión de minutos.

- El punto de tensión (Strain point) es la temperatura correspondiente a una viscosidad de $10^{14,5}$ poise. Las tensiones en este punto son liberadas en el orden de las horas.
- El punto de fluidez (Flow point) es aquel donde se alcanza una viscosidad de $10^{3,4}$ poise. Como lo indica su nombre, este punto es de interés en las prácticas de fusión del vidrio para el transporte y colado de la masa fundida.

2.2. Vitrocerámicos

Los vitrocerámicos son sólidos policristalinos producidos a partir de la nucleación y cristalización controlada de vidrios. Estos vidrios en general están formulados para que estos dos fenómenos tengan lugar. La formación de cristales pequeños bien dispersos y orientados al azar le confieren al material final propiedades mecánicas superiores al de partida. El proceso de formación se realiza en general por medio de un tratamiento térmico algo por encima de la temperatura de transición vítrea para que con un consiguiente tratamiento a una temperatura más elevada se formen cristales. Los núcleos para la formación de cristales pueden generarse por distintos mecanismos que también se relacionan a los diferentes métodos para producir vitrocerámicos.

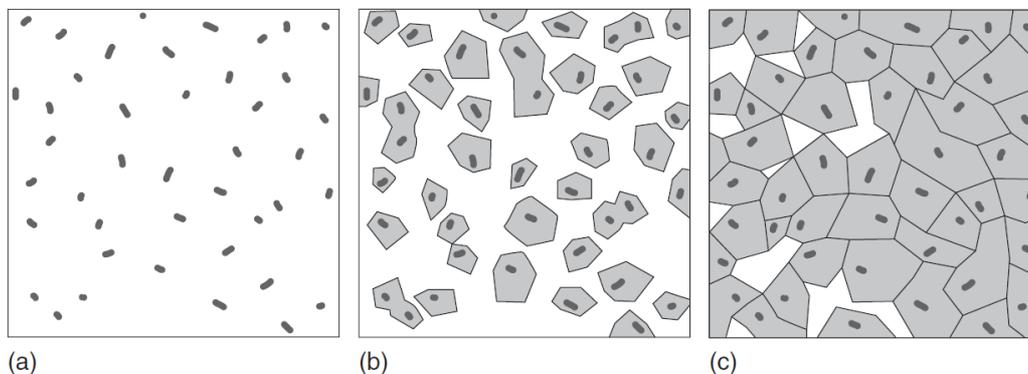


Figura 2.1. Proceso de transformación de un vidrio en un vitrocerámico: a) Nucleación, b) Crecimiento de cristales, c) Final de la cristalización.

2.2.1. Nucleación

La nucleación es un fenómeno donde se producen núcleos (Micro cristales) a partir de los cuales los cristales pueden realmente crecer. Los núcleos pueden generarse por varias vías, y dependiendo de los mecanismos de formación estará limitada o no la cantidad que finalmente se forme de los mismos y la velocidad con que lo hagan. Tanto nucleación como crecimiento de cristal son dependientes de la temperatura como muestra la figura 2.2. También se



muestra allí una región llamada de Ostwald-Miers, la cual será descrita en la sección 2.2.2.

2.2.1.1. Nucleación homogénea

Dentro de este mecanismo de formación de núcleos no existen bordes o zonas foráneas donde la nucleación sea preferencial, por lo que los núcleos pueden formarse en cualquier zona sin restricción.

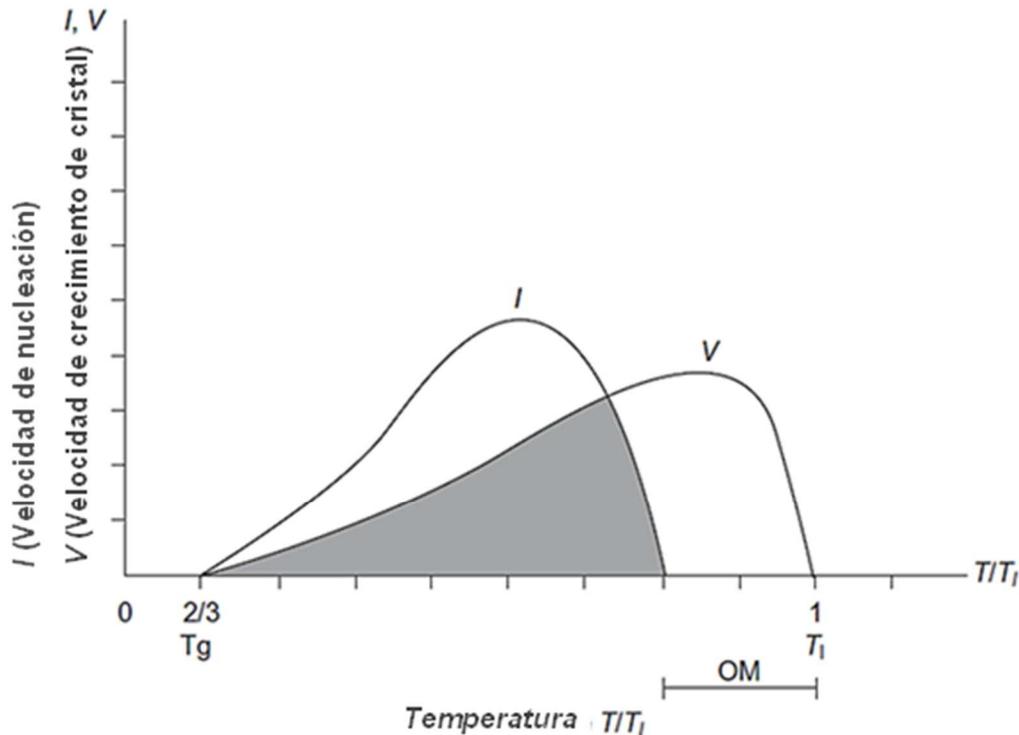


Figura 2.2. Dependencia de las velocidades de nucleación (I) y crecimiento de cristal (V). T/T_l : Temperatura reducida, T_g : Transición vítrea, T_l : Fusión (Temperatura de Líquido), OM: Región metaestable de enfriamiento Ostwald-Miers (Holand y Beall, 2012).

2.2.1.2. Nucleación heterogénea

En la nucleación heterogénea existen interfaces que se originan debido a la existencia de bordes de fases y sustancias foráneas que catalizan la formación de núcleos, por lo que hay zonas preferenciales para su formación.

2.2.1.3. Nucleación volumétrica

La mayoría de los casos en los cuales se desarrollan vitrocerámicos se utiliza en mecanismo de nucleación volumétrica. A partir de este mecanismo se pueden producir vitrocerámicos con cristales dispersos en toda la matriz vítrea.



La nucleación volumétrica se produce de distintas formas dependiendo de la composición del vidrio. Por ejemplo, se pueden agregar agentes nucleantes como ZrO_2 y TiO_2 . Estos óxidos de cationes con alta relación Z/r (Intensidad de campo), siendo Z la carga del catión y r el radio iónico, pueden producir microinmiscibilidad o separación de fases, e incluso la formación de microcristales de estructura cristalina similar a la fase que se desarrollará teniendo en cuenta el diagrama de fases del sistema. Otro de los cationes que puede producir separación de fases es el P^{5+} (McMillan, 1979), el cual se incorpora al vidrio por medio de P_2O_5 . En cualquier caso, lo que se produce es una interfase donde se pueden formar preferencialmente los núcleos.

2.2.1.4. Nucleación superficial

También es posible generar sitios propensos a cristalizar realizando una molienda del sólido amorfo de partida. En este caso la zona favorable para la formación de cristales es la superficie generada por esta molienda (Figura 2.3.). Existen casos donde este tipo de mecanismo de nucleación es el único posible para la formación de cristales, como por ejemplo es el caso de la leucita y la anortita (fases cristalinas de la familia de los feldespatos).

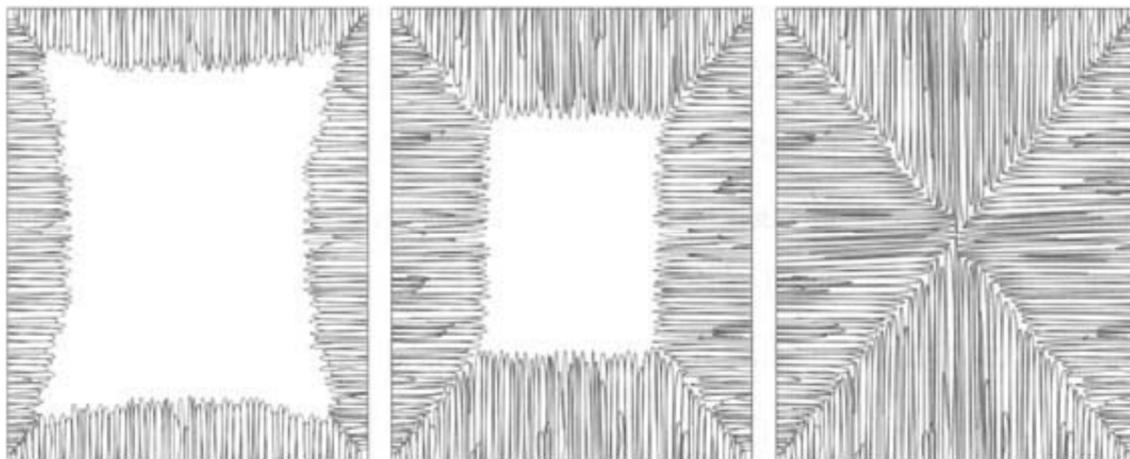


Figura 2.3. Formación de un vitrocerámico por cristalización superficial.

2.2.2. Crecimiento de cristal

Al alcanzar el núcleo un tamaño crítico, es posible que pueda crecer para formar un cristal. De esta forma los vitrocerámicos pueden ser formados por tratamientos térmicos que impliquen un incremento de temperatura que pase por un rango de formación de núcleos y luego de crecimiento de cristales. En general la zona de temperaturas donde se produce nucleación es menor a las de crecimiento de cristales, aunque dependiendo del caso pueden existir zonas donde ambos procesos ocurran simultáneamente (Figura 2.2). Los



vitrocerámicos también pueden ser producidos por enfriamiento controlado desde la temperatura de fusión del sistema. En este caso deben existir rangos donde sean posibles nucleación y crecimiento simultáneos. Este procedimiento es muy económico desde el punto de vista del consumo de energía. Sin embargo se requieren velocidades de enfriamiento muy bajas y estrictamente controladas para poder desarrollar una adecuada microestructura (Francis y Col., 2002). Con respecto a la región metaestable de Ostwald-Miers (Figura 2.2), se puede observar que allí la velocidad de crecimiento de cristales es alta, aunque aún no existe nucleación, por lo tanto un vidrio que sea enfriado desde su temperatura de fusión, al pasar por esa región no experimentará desarrollo de cristales.

Es posible considerar varios modos de crecimiento dependiendo del tipo de procesamiento del vitrocerámico. En la mayoría de los casos la producción se realiza a partir de cuerpos formados por los métodos convencionales para fabricación de piezas de vidrio. En este caso los cristales crecen en todo el volumen y el crecimiento de los cristales obedece a dos modos de crecimiento; normal y dislocación helicoidal o de tornillo. En cuanto a los vitrocerámicos producidos a partir de vidrios finamente molidos, los cristales crecen en el modo superficial (Figura 2.3)

2.3. Aplicaciones biomédicas

2.3.1. Vidrios y Vitrocerámicos bioactivos

Se han desarrollado una amplia gama de vidrios y vitrocerámicos bioactivos desde el descubrimiento del Bioglass 45S5 (Jones, 2013). Los nuevos materiales bioactivos se desarrollaron en busca de varios objetivos dependiendo de las características necesarias para dar distintas aplicaciones. En primer lugar se comenzaron a investigar materiales que se pudieran aplicar en zonas que soporten cargas. Se sabía que una forma de aumentar la resistencia mecánica del Bioglass 45S5 era por medio de su cristalización, transformándolo en un vitrocerámico (Lefebvre y Col., 2007). En este sentido se desarrollaron vitrocerámicos con propiedades mecánicas mejoradas como el Ceravital (Kokubo y Col., 2003, Ohtsuki y Col., 1991) y el vitrocerámico AW (apatita wollastonita) (Kokubo, 1991, Kokubo y Col., 1985, Kokubo y Col., 1992), entre otros, teniendo este último incluso casi la misma capacidad que el Bioglass de unirse al tejido óseo (Kokubo y Col., 1990a). También existen estudios con el objeto de desarrollar composiciones de vidrios que sean capaces de sinterizar con una baja tendencia a la cristalización, inconveniente que presenta el Bioglass 45S5. En este sentido se obtuvieron los vidrios 1-98 y 13-93, que poseen estas características, lo que permite realizar recubrimientos



y obtener andamios porosos de biovidrio sin cristalizar (Fu y Col., 2008, Fu y Col., 2007, Liu y Col., 2013).

2.3.1.1. Vidrios y vitrocerámicos bioactivos con Al_2O_3 . Aplicaciones

La ampliación del rango de aplicaciones de vidrios y vitrocerámicos también se hizo utilizando Al_2O_3 . El agregado de aluminio a la composición de los vidrios se hace para mejorar la resistencia mecánica como así también incrementar la resistencia a la corrosión. De esta forma, además de mejorar la sollicitación mecánica, se puede controlar la velocidad de disolución para que sea compatible con la velocidad de formación del nuevo tejido. En este sentido se han estudiado composiciones de vidrios bioactivos con agregados de aluminio (El-Kheshen y Col., 2008, Mohini y Col., 2013, Thind y Col., 2009), siempre teniendo en cuenta de no superar el 3 % de contenido en peso, debido a que si se supera este valor, el material se vuelve inerte. (Hench y Andersson, 1993). Sin embargo, luego se encontró que se podían producir vitrocerámicos con contenidos de alúmina mayor al límite antedicho, manteniendo la bioactividad. Este logro se debió a que todo el aluminio incorporado quedaba formando parte de una de las fases cristalinas desarrolladas (Alizadeh y Col., 2010, Bogdanov y Col., 2009, Chen y Col., 1998). Esta fase, llamada flogopita, más conocida como mica, le confiere gran maquinabilidad al material, debido a la forma laminar de los cristales, lo que permite que se le pueda dar forma al material al momento de ser utilizado.

2.3.1.2. Vitrocerámicos de leucita

Existen varios sistemas de óxidos con los cuales se obtienen vitrocerámicos que son utilizados generalmente para aplicaciones dentales. Uno de los sistemas más aplicados es $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, el cual es utilizado para desarrollar vitrocerámicos que contengan leucita (Figura 2.4.).

Estos vitrocerámicos se caracterizan por poseer muy buena resistencia química, translucencia y un alto coeficiente de expansión térmica. Estas tres características los hacen ideales para ser utilizados en el ambiente bucal, simular el aspecto estético del diente y ser mecánicamente compatibles cuando se realizan recubrimientos sobre metales (Höland y Col., 2009, Kashyap y Col., 2011, Mrazova y Klouzkova, 2009).

En los últimos años se ha buscado impartir bioactividad a vitrocerámicos que puedan ser utilizados en aplicaciones dentales, con lo cual se ha buscado desarrollar materiales que tengan bioactividad, manteniendo el aspecto estético. La forma de llevar esto adelante ha sido a través de la producción de materiales compuestos de vidrios, precursores de vitrocerámicos dentales y

vidrios bioactivos (Abbasi y Col., 2016, Beketova y Col., 2012, Kontonasaki y Col., 2003, Manda y Col., 2012)

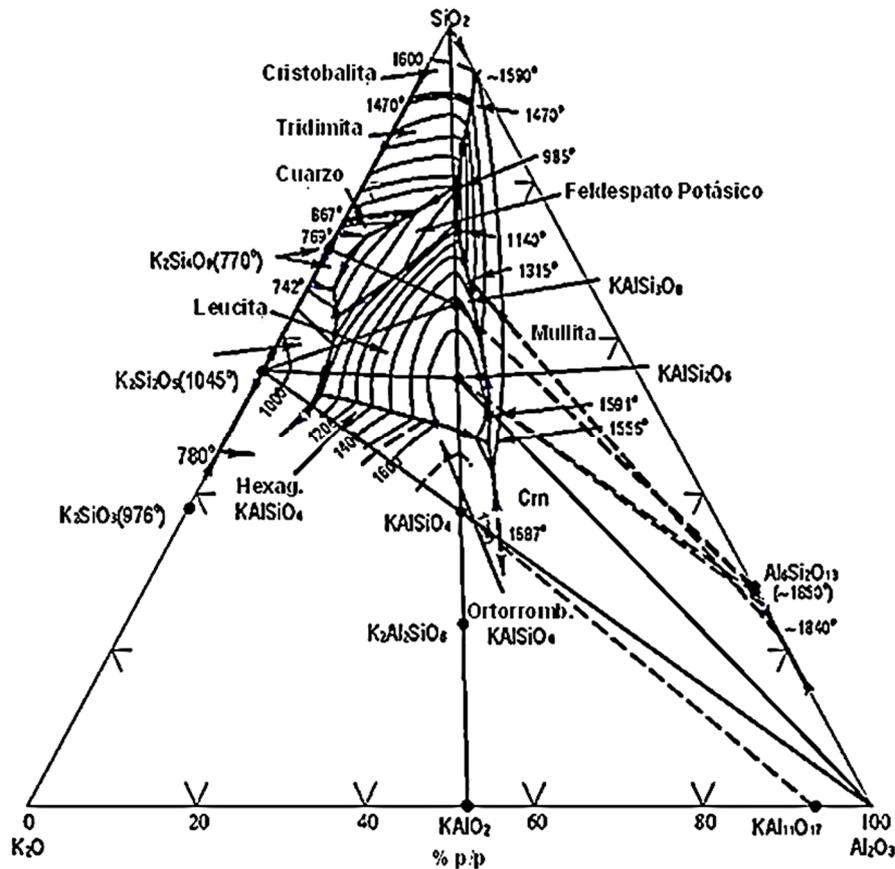


Figura 2.4. Diagrama de fases $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (Osborn y Muan, 1960).

2.4. Materias primas para la obtención de vidrios y vitrocerámicos bioactivos

Uno de los puntos más importantes a la hora de utilizar una materia prima para la producción de vidrios y vitrocerámicos es su grado de pureza.

En cuanto a lo referido a elaboración de vidrios y vitrocerámicos para usos médicos, el control de la pureza debe ser estricto (El-Meliegy y van Noort, 2011), ya que los componentes que se incorporan a las mezclas no deben ir acompañados de impurezas indeseables, o en todo caso deben mantenerse en un margen mínimo. Por lo antedicho, estos materiales suelen ser producidos a partir de reactivos de alta pureza los cuales son sintetizados en la industria.

Entre los componentes más importantes en la elaboración tradicional de vidrios y vitrocerámicos se encuentran aquellos que aportan álcalis a la mezcla precursora (Precursores de óxidos de elementos alcalinos y alcalino térreos, como sodio, calcio, potasio, magnesio, etc), que se pueden incorporar a través



de carbonatos, nitratos o sulfatos. El tipo de sal utilizada influirá en la formación de fase líquida durante la fusión del vidrio, lo cual está directamente ligado a la temperatura y energía consumida para su producción (Hong y Speyer, 1993).

Dos de los componentes más importantes que constituyen las mezclas para la manufactura del vidrio son cuarzo y feldespato.

Por un lado, el cuarzo es uno de los componentes mayoritarios en la elaboración de vidrios silicatos. Se trata de la forma cristalina más común en la cual se halla el dióxido de silicio.

En cuanto al feldespato, es un tectosilicato que se puede encontrar en una amplia gama de composiciones dentro del sistema $K_2O-CaO-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$ (James y Hamilton, 1969). Entre los componentes puros se encuentran microclino u ortoclasa (dos variedades cristalinas del mismo compuesto), albita y anortita, que corresponden a los feldespatos potásico, sódico y cálcico respectivamente. En la naturaleza siempre se encuentra alguno de ellos en forma mayoritaria y acompañado de porcentajes menores de los restantes. Debido a la naturaleza de este sistema, los componentes siempre están presentes en soluciones sólidas, por lo que no es posible utilizar un método de separación para obtener cada uno de los compuestos completamente puros. Existe una nomenclatura mineralógica dependiendo de la composición del mineral en el diagrama ternario que se muestra en la figura 2.5.

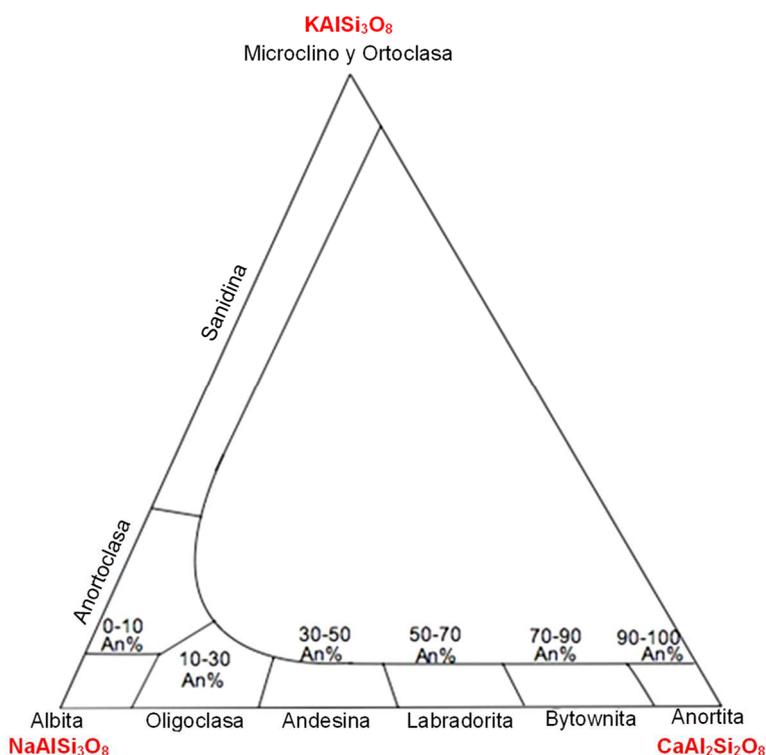


Figura 2.5. Diagrama ternario de composición de feldespatos.



El control de calidad de las materias primas naturales debe ser riguroso, ya que al incorporarlas en la formulación de un material para aplicación clínica se debe asegurar la pureza de las mismas, o en todo caso no deben contener elementos que puedan influir en forma negativa en alguna propiedad del material final. El agregado de feldespato a la composición del vidrio comercial se hace para incrementar la resistencia química del producto final, debido al contenido de Al_2O_3 en su composición. El feldespato también es utilizado en la formulación de porcelana dental y como materia prima para la producción de vidrios precursores de vitrocerámicos dentales

En Argentina existen grandes yacimientos de feldespato y cuarzo de altos grados de pureza (La Toma, San Luis; San Agustín, Córdoba; Sierra del Valle Fértil, San Juan), por los que son un recurso mineral muy importante para la industria del vidrio y cerámicos a nivel local. Incluso, si el grado de pureza es controlado, podrían utilizarse como materias primas para la producción de vidrios y vitrocerámicos con aplicaciones médicas.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN

3. TÉCNICAS Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN

3.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X constituye la técnica más utilizada para la identificación sólidos cristalinos. Este método instrumental de análisis hace posible reconocer fases cristalinas en todo tipo de materiales (Cullity, 2001).

Los rayos X se obtienen en un tubo donde los electrones que provienen de un filamento calentado, denominado cátodo, bombardean un anticátodo de metal que actúa como blanco. Los electrones alcanzan una alta energía tras someter al sistema a una elevada diferencia de potencial, la radiación resultante emerge a través de una ventana de berilio y está conformada por dos componentes.

- Una banda continua de radiación, la cual se origina por los electrones del filamento al convertir su energía cinética en rayos X, luego de colisionar con los átomos del metal blanco (anticátodo).
- Un conjunto de líneas de intensidad variable conocidas como radiación característica, las cuales representan la energía liberada en el reordenamiento de los electrones orbitales de los átomos del metal del anticátodo, después de la expulsión de uno o más electrones durante el proceso de excitación.

El conjunto de líneas generadas dependerá del metal empleado como anticátodo, siendo los más frecuentemente utilizados el cobre y el cobalto. A fin de lograr una radiación de rayos X más pura, esto significa con una longitud de onda única, la radiación proveniente del tubo de rayos X atraviesa un filtro o un cristal monocromador consiguiéndose así reducir las líneas espectrales innecesarias.

La interacción entre la radiación X y la materia cristalina causa una dispersión y en la misma surgen interferencias tanto constructivas como destructivas. Cuando los rayos están desfasados media longitud de onda, producirán interferencia destructiva. Sin embargo, si los rayos están exactamente desfasados una longitud de onda, la intensidad se refuerza originándose una interferencia constructiva. Un haz difractado está compuesto de rayos

coherentemente dispersados y en la figura 3.1 se muestra el esquema comúnmente utilizado para describir el fenómeno de interferencia constructiva que da origen a la Ley de Bragg.

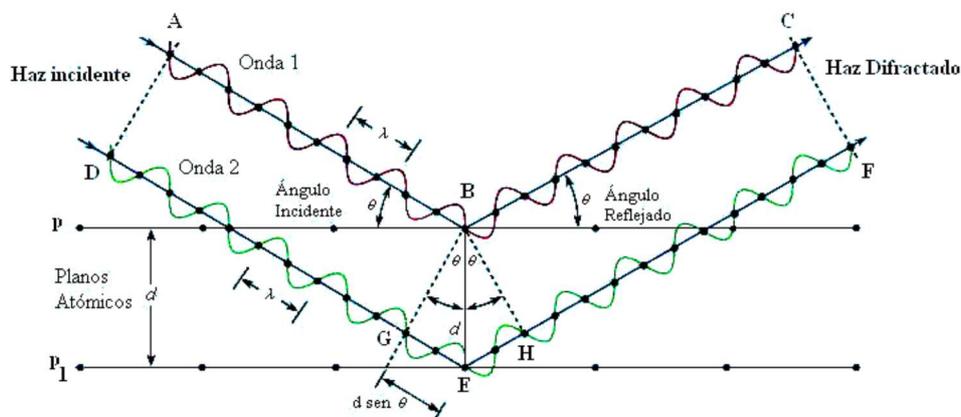


Figura 3.1. Representación esquemática de la Ley de Bragg

La ley de Bragg se expresa mediante la siguiente ecuación:

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

Donde **n** es un número entero (1, 2, 3,...n) que indica el orden de la reflexión, **λ** la longitud de onda de los rayos X (generalmente $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), **d** la distancia entre planos paralelos y **θ** el ángulo de incidencia. Los rayos X son difractados por el cristal solo si se cumple que el ángulo de incidencia $\text{sen}\theta$ es igual a $2d/n\lambda$, para todos los demás ángulos tienen lugar interferencias destructivas.

Los rayos X se pueden hacer incidir sobre un cristal o sobre una muestra pulverizada. El segundo método mencionado, denominado de polvo, permite disponer de un gran número de familias de planos que pueden difractar dado que la muestra está desorientada.

En el método de polvo, la muestra se encuentra finamente pulverizada por lo cual existen partículas cristalinas con sus planos reticulares en todas las direcciones posibles. El material colocado en un portamuestras se introduce en el difractor de rayos X para ser sometido a la acción de la radiación X que incide en forma continua en distintos ángulos. En la figura 3.2 se exhibe la geometría de un difractor de polvo con sus diversos elementos.

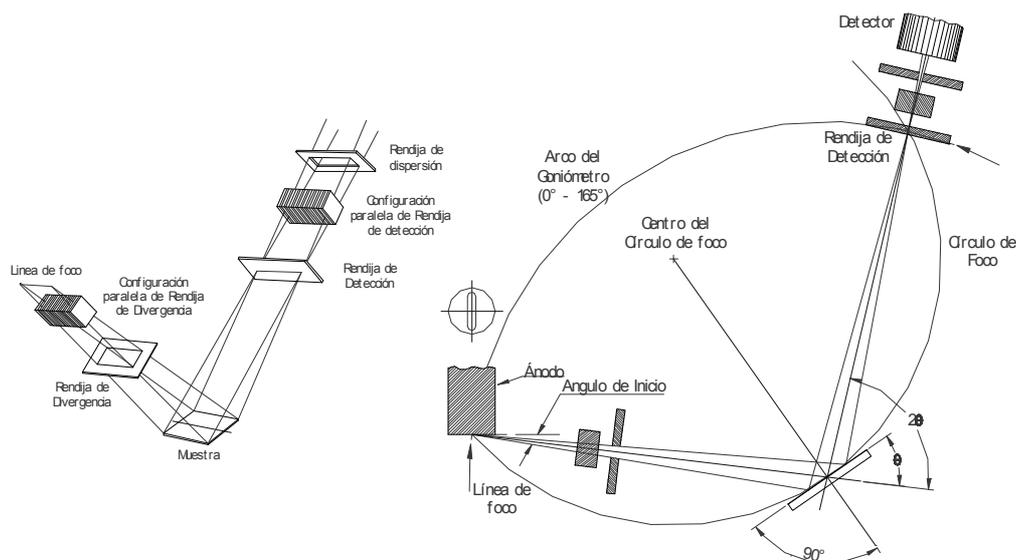


Figura 3.2. Geometría de un difractómetro de polvo.

En el estudio de sólidos en polvo los resultados se exhiben en difractogramas y los mismos revelan una serie de picos. El eje de abscisas corresponde el ángulo 2θ y el eje de ordenada muestra la intensidad del pico difractado. Además de identificar las fases cristalinas presentes, los difractogramas también son útiles para determinar su proporción a través de diversos procedimientos. En el caso de que el material no presente un ordenamiento interno en su estructura, se obtiene una banda de difracción que informa respecto al carácter amorfo del sólido, caso que ocurre por ejemplo con el vidrio volcánico.

3.2. Métodos de Análisis Térmicos

Los análisis térmicos comprenden un conjunto de técnicas en las que se mide la propiedad física de un material y/o sus productos de reacción como una función de la temperatura, mientras el mismo se somete a un programa de calentamiento controlado (Gallagher y Col., 1999).

Estos métodos incluyen el Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG). Los resultados experimentales obtenidos en los análisis térmicos se encuentran fuertemente afectados por la velocidad de calentamiento

3.2.1. Análisis Termogravimétrico (TG)

Mediante esta técnica se observa la evolución del peso de una muestra frente a la temperatura y permite evaluar las posibles ganancias o pérdidas de peso de la misma causadas por deshidratación, descomposición, absorción, entre



otras. El equipo que realiza el ensayo se denomina Termobalanza o Analizador Termogravimétrico y las curvas obtenidas con esta técnica se llaman curvas termogravimétricas o curvas TG, en las cuales se representa el peso en el eje de ordenada y la temperatura en el eje de abscisa. Gráficamente, es posible representar una curva termogravimétrica normal (TG) es decir, trazar la pérdida de masa en función de la temperatura y también la derivada de la curva termogravimétrica (DTG), esta última permite diferenciar procesos más claramente.

3.2.2. Análisis Térmico Diferencial (ATD)

El análisis Térmico Diferencial se caracteriza porque la propiedad física medida es el incremento de la temperatura (ΔT) es decir, la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia, cuando ambos se someten a un programa de calentamiento. En la curva de ATD por convención ΔT se representa en el eje de ordenada mientras que, en el eje de abscisa se representa la temperatura.

Los cambios de temperatura son detectados en forma diferencial, como se esquematiza en la Figura 3.3, donde T_m es la temperatura de la muestra, T_r es la temperatura en el material de referencia (inerte en el rango de temperatura estudiado) y la diferencia de temperaturas $T_m - T_r$, es la función que se mide.

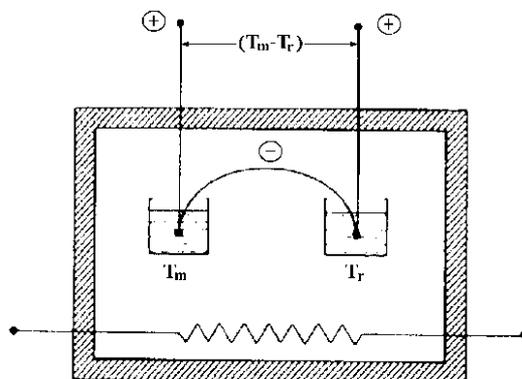
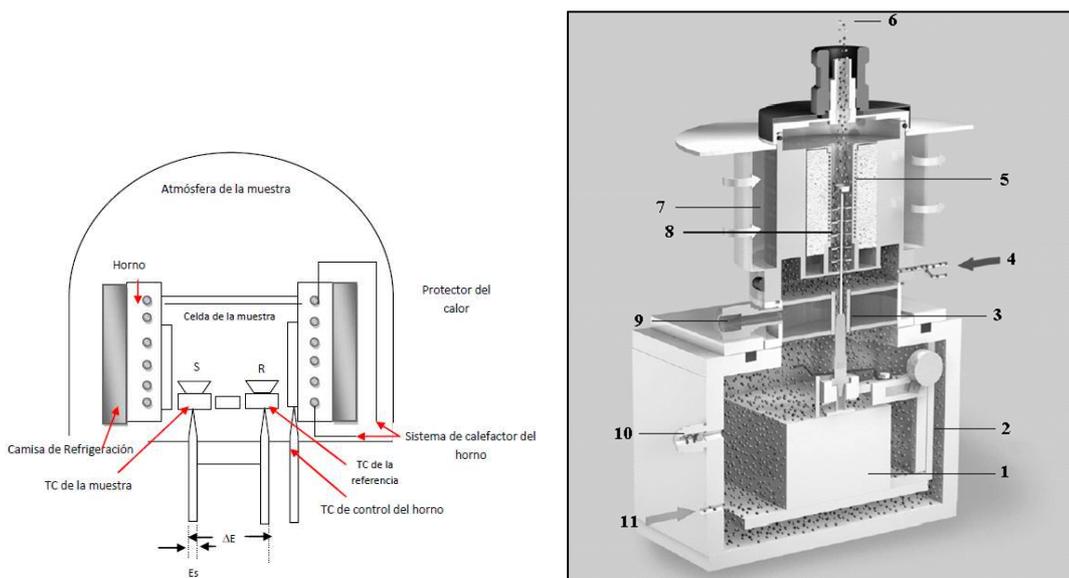


Figura 3.3. Sistema básico de ATD

En el termograma diferencial, los picos del análisis son el resultado tanto de cambios físicos, como de reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura en la muestra. Entre los procesos físicos endotérmicos se incluyen la fusión, la vaporización, la sublimación, la absorción y la desorción. La adsorción y la cristalización son generalmente exotérmicos. Las reacciones químicas pueden ser exotérmicas o endotérmicas (MacKenzie, 1970). Entre las reacciones endotérmicas se encuentra la deshidratación, reducción en una

atmósfera gaseosa y descomposición. Las reacciones exotérmicas incluyen oxidación, polimerización, cristalización y reacciones catalíticas.

El equipo de ATD se compone básicamente de un horno calefactor y su programador, un soporte donde se colocan las dos sustancias con termocuplas para medir su temperatura, un sistema para controlar la atmósfera de reacción, un sistema para coleccionar las mediciones de las termocuplas y un registrador o graficador.



1. Microbalanza
2. Cámara de pesado.
3. Regulador de altura del portamuestras.
4. Gases de purga.
5. Muestra.
6. Salida de gases.
7. Refrigeración del horno.
8. Disipador de calor.
9. Control termostático.
10. Alivio de presión.
11. Gas protector.

Figura 3.4. Esquema del equipo ATD-TG.



La muestra y la sustancia de referencia inerte, generalmente alúmina, se introducen en pequeños crisoles de platino, aluminio u otro material. Los crisoles se colocan sobre termopares, uno para la muestra y otro para la referencia, este conjunto se ubica en el interior de un horno calentado eléctricamente.

Generalmente las cámaras de la muestra y de referencia en equipo para análisis térmico diferencial están diseñadas para permitir la circulación de un gas inerte, tal como nitrógeno, o un gas reactivo como oxígeno o aire. Algunos sistemas también tienen la capacidad de operar a altas y bajas presiones.

El equipo de Análisis Térmico Simultáneo consiste en un dispositivo que unifica el ATD y el TG, realizando la medida de la variación de peso y la diferencia de temperatura con un inerte al mismo tiempo, durante un programa de temperatura. En la figura 3.4 se muestra un esquema del diseño de un equipo comercial.

3.2.2.1. Cinéticas y mecanismos de cristalización

La técnica de análisis térmico diferencial es ampliamente utilizada para el estudio de las transformaciones térmicas en materiales. En particular, el fenómeno de cristalización de vidrios es un proceso exotérmico. De esta manera se pueden estudiar las cinéticas de cristalización de los vidrios por medio de ATD.

Las cinéticas de cristalización de los vidrios se pueden estudiar a través de distintos tipos de experimentos: isotérmicos y no isotérmicos. Los estudios cinéticos por medio de experimentos no isotérmicos se basan en el desplazamiento que sufren los máximos de los picos de cristalización cuando se realizan experimentos a diferentes velocidades de calentamiento constante (la temperatura del pico de cristalización se desplaza a temperaturas mayores cuanto mayor es la velocidad de calentamiento empleada)

Una de las relaciones más utilizadas para estudiar este fenómeno es la ecuación de Kissinger (Blaine y Kissinger, 2012), a partir de la cual se puede calcular la energía de activación del proceso de cristalización, por medio de varios experimentos a diferentes velocidades de calentamiento:

$$\ln\left(\frac{\beta}{Tp^2}\right) = -\frac{Ec}{RTp} + C$$

Donde β es velocidad de calentamiento, T_p es la temperatura del pico de cristalización, E_c la energía de activación para todo el proceso de cristalización y C una constante.

A partir de estos estudios también se pueden conocer los mecanismos de nucleación y crecimiento de cristal, por medio del cálculo del exponente del exponente de Avrami (n). Una de las relaciones utilizada para el cálculo de este parámetro cinético es la ecuación de Ozawa (Ozawa, 1970):

$$-\ln(-\ln(1 - \alpha)) = n \ln(\beta) + C$$

Donde α es la fracción cristalizada determinada como el área normalizada bajo el pico exotérmico de cristalización en el ATD a una temperatura fija.

3.3. Fluorescencia de rayos X

El bombardeo de una muestra mediante el empleo de una fuente de haz de rayos X, genera dos fenómenos: excitación y emisión. La excitación se produce con el choque del fotón incidente con un electrón de las capas internas de un átomo, produciendo la expulsión de dicho electrón a niveles superiores; mientras que la emisión se debe al electrón en estado excitado que vuelve a su estado fundamental, lo que produce un salto de electrones de niveles externos para cubrir huecos, liberando energía en forma de emisiones electromagnéticas características (Figura 3.5)

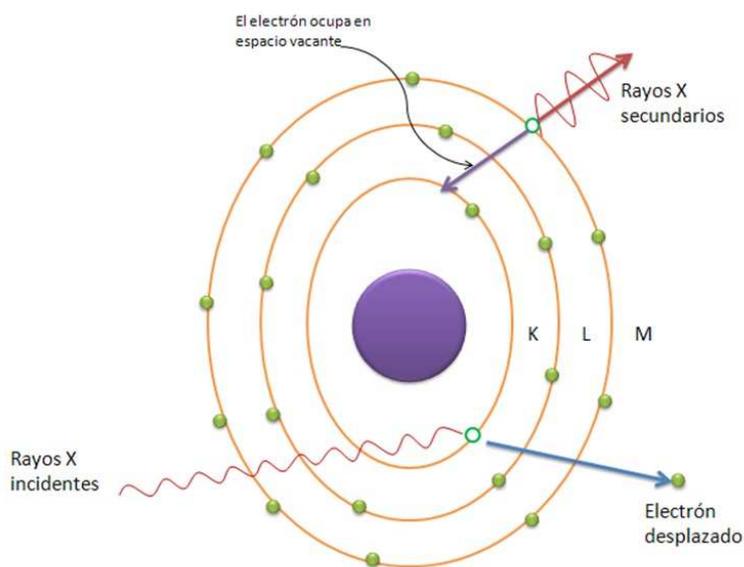


Figura 3.5. Fenómeno de fluorescencia producido por bombardeo de rayos X.

La técnica de fluorescencia de rayos X emplea las emisiones de fluorescencia de éstos electrones excitados, las que poseen determinada longitud de onda



característica del elemento al que pertenecen, dando además la posibilidad de cuantificar el elemento a partir de la intensidad de la emisión.

3.4. Espectroscopía infrarroja

La espectrometría infrarroja (IR) se basa en la absorción de energía en el rango del espectro infrarrojo por la vibración de enlaces moleculares. Puede utilizarse para identificar un compuesto e investigar la composición de la muestra ya que cada molécula presenta un IR característico.

Aunque el espectro infrarrojo se extiende de 10 a 14300 cm^{-1} , desde un punto de vista funcional se divide en tres zonas: IR lejano e IR medio (MIR o IR) con bandas que corresponden a vibraciones fundamentales (stretching o bending), sobretonos y combinaciones.

La absorción de radiación en la región infrarroja es consecuencia de la excitación por deformaciones de enlaces, ya sean de estiramiento (stretching) o de flexión o deformación (bending) (Figura 3.6).

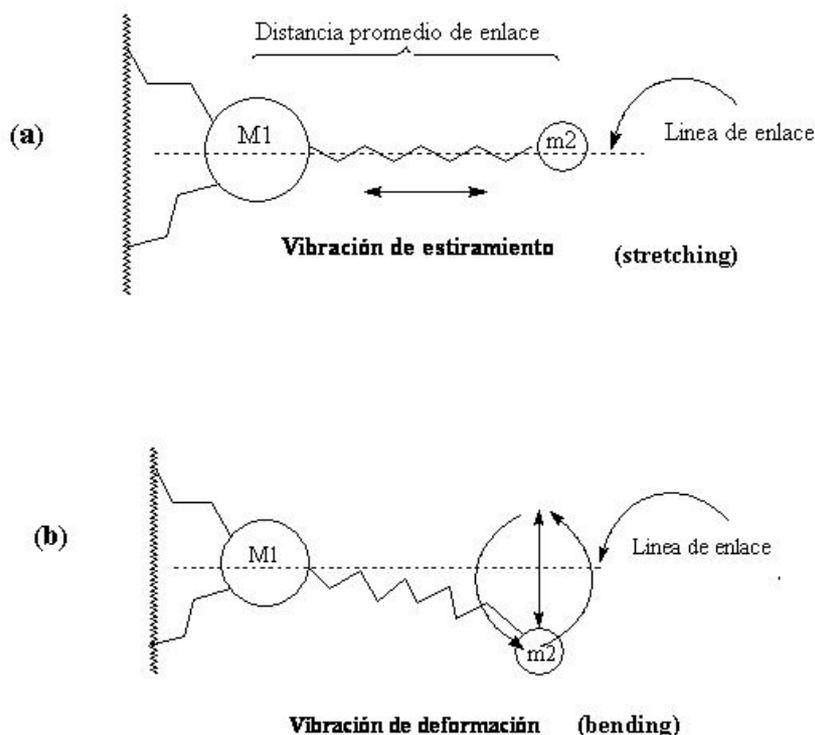


Figura 3.6. a) Modo de vibración de estiramiento o stretching; b) modo de vibración de flexión o deformación, bending o cambio de ángulo.

La cantidad de energía requerida para excitar los modos stretching y bending depende de las masas de los átomos o grupos M1 y m2, por lo tanto de qué tipo de enlace se esté excitando dependerá de la longitud de onda del infrarrojo



que será absorbida por la sustancia a analizar, que dependerá de sus constituyentes.

3.5. Ensayos de bioactividad

La bioactividad de un material se define como la capacidad del mismo de desarrollar en su superficie una capa de hidroxiapatita, lo que permite que éste se pueda unir químicamente con el tejido óseo circundante. La bioactividad está directamente relacionada a la velocidad con que el material puede desarrollar la capa de hidroxiapatita superficial. En este sentido, existen materiales con gran bioactividad, lo que les permite incluso unirse a tejidos blandos.

La capacidad de desarrollo de la capa de hidroxiapatita en los materiales actualmente se estudia por inmersión de los mismos en una solución acelular que tiene una concentración de iones similar a la del plasma sanguíneo (Tabla 3.1), la cual es conocida como fluido corporal simulado (SBF: simulated body fluid), ensayo que reemplazó las complejas implantaciones *in-vivo*. Esta solución fue desarrollada por Kokubo y sus colaboradores.

Tabla 3.1. Concentración iónica del SBF y del plasma sanguíneo.

Ion	Concentración (mM)	
	Plasma	SBF
Na ⁺	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻	103,0	147,8
HCO ₃ ⁻	27,0	4,2
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5
pH	7,2-7,4	7,4

Esta solución se puede preparar disolviendo los reactivos en el orden que figuran en la tabla 3.2, siguiendo las recomendaciones de Kokubo, a una temperatura controlada de 36,5 °C (±0,5 °C).



Tabla 3.2. Cantidades necesarias de reactivos para la preparación de 1 litro de fluido corporal simulado (SBF).

Orden	Reactivo	Cantidad
1	NaCl	7,996 g
2	NaHCO ₃	0,350 g
3	KCl	0,224 g
4	K ₂ HPO ₄	0,174 g
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,305 g
6	1.0 _M .HCl	40 ml
7	CaCl ₂	0,278 g
8	Na ₂ SO ₄	0,071 g
9	Tris buffer	6,057 g
10	1.0 _M .HCl	0-5 ml

Una vez obtenida la solución, se deja enfriar, se guarda en recipientes plásticos, los cuales llevan un lavado especial previo para evitar contaminaciones, y se conserva en heladera.

3.6. Ensayos mecánicos

3.6.1. Compresión diametral

Este ensayo, también conocido como “Ensayo Brasileño”, es un test de tracción indirecto. Se lleva a cabo sobre especímenes cilíndricos que son comprimidos en la forma que se muestra en la figura 3.7, lo que origina una tensión perpendicular a la dirección de desplazamiento de los soportes.

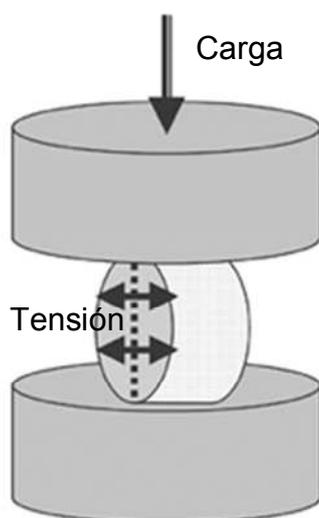


Figura 3.7. Esquema del ensayo de compresión diametral.



Este ensayo tiene una ventaja con respecto a otros como el de flexión, que hace que los máximos esfuerzo de tracción no están limitados a la superficie, y la fractura se puede originar internamente. Esta metodología es válida para materiales homogéneos, elásticos, isotrópicos, que sean más resistentes a los esfuerzos de cizallamiento y de compresión que a los de tensión, característica distintiva de los cerámicos.

El procedimiento se lleva a cabo hasta la ruptura del material, donde se calcula la tensión de ruptura (Carneiro y Barcellos, 1953) desarrollada por compresión (σ) por medio de la ecuación:

$$\sigma = \frac{2P}{\pi DL}$$

Donde P: Carga de ruptura, D: Diámetro de la probeta, L: Longitud de la probeta.

3.6.2. Dureza

Es una propiedad importante de los cerámicos, y uno de los métodos más utilizado para medir esta propiedad es a través del ensayo de indentación. En este ensayo, se genera una marca en el material a través de una punta de diamante con una carga previamente definida. Con los valores de las dimensiones de la impronta se puede calcular finalmente en valor de dureza. Existen diferentes tipos de puntas (formas), dependiendo de los materiales a ensayar, por los cuales los ensayos de dureza adquieren distintos nombres. En el caso de los cerámicos, uno de los ensayos más utilizados es el de Vickers. En él se utiliza un indentador de forma piramidal cuadrada con un ángulo α de 136° (Figura 3.8).

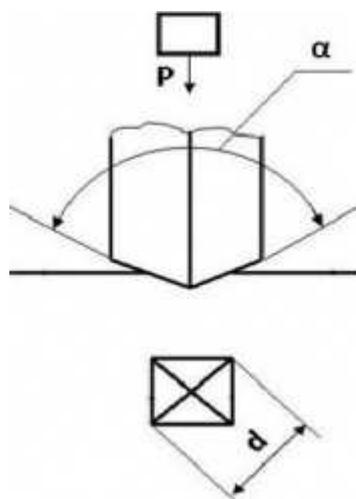


Figura 3.8. Ensayo de indentación para medir dureza Vickers.

La dureza Vickers se calcula por medio de la siguiente ecuación (Carter y Norton, 2007):

$$HV = \frac{1,8544 P}{d^2}$$

Donde P es la carga aplicada, y d es el promedio de las diagonales de la impronta.

3.6.3. Tenacidad

Además de la dureza, se pueden calcular valores de tenacidad de fractura en base el mismo ensayo de indentación. En los materiales frágiles, la indentación genera grietas que nacen en las esquinas de la impronta (Figura 3.9).

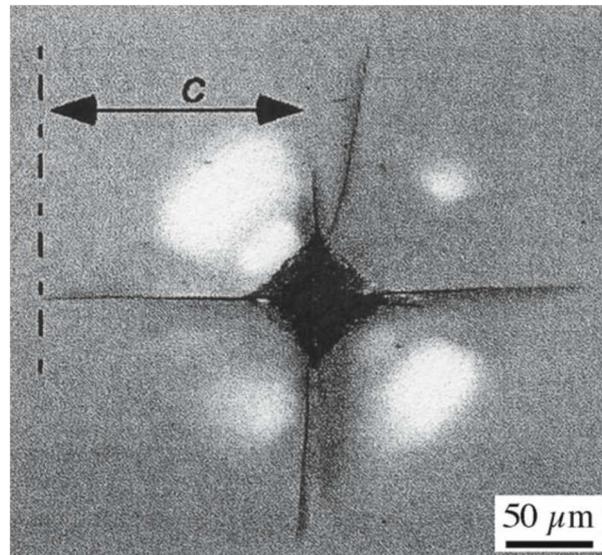


Figura 3.9. Fractura desarrollada por indentación.

La longitud de estas grietas permite calcular un valor de tenacidad de fractura. Para el cálculo de la tenacidad de fractura por indentación se utiliza la siguiente ecuación (Anstis y Col., 1981):

$$K_{1c} = 0,016 \frac{\left(\frac{E}{HV}\right)^{\frac{1}{2}} P}{c^{\frac{3}{2}}}$$

Donde E: Módulo de elasticidad y c: longitud media de las grietas.

CAPITULO 4

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Selección de materias primas

Las materias primas utilizadas para producir los vidrios y en consecuencia los vitrocerámicos (por tratamientos térmicos a partir de los vidrios precursores) fueron de distinta procedencia. Por un lado, se utilizaron reactivos comerciales de alta pureza. Estos reactivos formaron parte de la formulación de todos los vidrios estudiados. Los reactivos analíticos comerciales utilizados para preparar las mezclas para producir los vidrios fueron carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Anedra), carbonato de calcio (CaCO_3 , Anedra), carbonato de potasio (K_2CO_3 , Biopack), hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$, Anedra), dióxido de silicio amorfo (SiO_2 , Carlo Erba) y fosfato monobásico de amonio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Anedra). Por otra parte, los reactivos que aportaron los óxidos Al_2O_3 , K_2O y también SiO_2 fueron reemplazados casi en su totalidad por materias primas de origen natural, como son el feldespato potásico (KAlSi_3O_8), y el cuarzo (SiO_2 cristalino). Estos minerales fueron provistos por una empresa minera nacional ubicada en la localidad de La Toma, Provincia de San Luis. Los minerales fueron seleccionados en base a su pureza y comportamiento térmico.

4.2. Producción de vidrios

Todos los vidrios producidos en este trabajo de tesis fueron formulados teniendo como base la composición del Bioglass 45S5 (45 % SiO_2 , 24,5 % Na_2O , 24,5 % CaO , 6 % P_2O_5 , (p/p)).

En las primeras etapas se realizaron agregados de alúmina a través de feldespato de diferentes maneras.

En un primer estudio se estableció la cantidad de feldespato potásico de tal forma de incorporar 0,5 y 2,5% p/p de Al_2O_3 , de tal forma de no superar el límite establecido de 3 % p/p que transforma al vidrio en inerte. De esta manera, la cantidad de K_2O quedó establecida en base a la composición del mineral feldespato. Ambos óxidos se incorporaron reemplazando parte del Na_2O de la composición del Bioglass 45S5. Los vidrios obtenidos fueron identificados como B45Al5 y B45Al25, cuyas composiciones se listan en la tabla 4.1.



Tabla 4.1. Composiciones (% p/p) de vidrios derivados del Bioglass 45S5 con agregados de 0,5 y 2,5 % en peso de Al_2O_3 .

Muestras	Na_2O	CaO	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3, TiO_2
B45AI5	23,74	24,50	45,00	6,00	0,50	0,23	0,03
B45AI25	20,41	24,50	45,00	6,00	2,50	1,55	0,04

En una segunda etapa se diseñaron composiciones de tal forma de reemplazar mol a mol SiO_2 por Al_2O_3 y K_2O por Na_2O partiendo de la composición del Bioglass 45S5. De esta forma hubo un remplazo equivalente en la estructura del vidrio en la misma proporción respecto de los óxidos formadores de red (Al_2O_3 y SiO_2) y de los modificadores de red (K_2O y Na_2O) La cantidad de feldespato incorporado se estableció en función de la cantidad de aluminio que se incorporaría, cuyos valores fueron 1,5 y 3 % molar de Al_2O_3 , que es equivalente a 2,5 y 5% en peso de Al_2O_3 respectivamente. Las cantidades de K_2O incorporadas por el feldespato reemplazaron parcialmente al Na_2O . De esta forma se obtuvieron los vidrios B41AI25 y B38AI50 (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Composiciones (% p/p) de los vidrios derivados del Bioglass 45S5 con remplazos de SiO_2 por Al_2O_3 y de Na_2O por K_2O .

Muestras	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Fe_2O_3, TiO_2
B41AI25	41,40	2,45	24,50	24,11	1,52	6,00	0,01
B38AI50	37,91	4,81	24,50	23,66	3,10	6,00	0,02

Por último se formularon vidrios de tal forma de contener distintas cantidades teóricas de leucita ($KAlSi_2O_6$) y Bioglass 45S5. Los contenidos teóricos fueron seleccionados en base al diagrama de fases $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (Muan y Osborn, 1965). De esta manera se formularon cuatro composiciones conteniendo diferentes cantidades teóricas de leucita y Bioglass. Las formulaciones luego de producir los vidrios adoptaron la siguiente nomenclatura: L25Bg75, L30Bg70, L40Bg60 y L50Bg50, donde el número que procede a “L” es el contenido en peso teórico porcentual de leucita y el número que procede a “Bg” es el contenido en peso teórico porcentual de Bioglass 45S5. En una primera etapa se produjeron los vidrios L30Bg70, L40Bg60 y L50Bg50 utilizando



minerales como feldespato y cuarzo para incorporar Al_2O_3 , K_2O y SiO_2 . Los vidrios utilizados fueron de tamaño de partícula pasante malla 100.

En segundo lugar se produjeron los vidrios L25Bg75 y L30Bg70. Ambos vidrios fueron producidos a partir de materias primas diferentes que incorporaran alúmina y óxido de potasio. Por un lado, ambos vidrios se produjeron utilizando feldespato potásico y una pequeña cantidad de K_2CO_3 , y por el otro lado se utilizó $\text{Al}(\text{OH})_3$ y K_2CO_3 . De esta forma se obtuvieron los vidrios L25Bg75 M, L30Bg70 M, L25Bg75 A y L30Bg70 A. En todos los casos se utilizó cuarzo para incorporar parte del SiO_2 necesario. En este estudio, los vidrios precursores fueron molidos hasta un tamaño pasante malla 400.

Finalizando, se produjeron los vidrios de las cuatro composiciones, por un lado utilizando feldespato y cuarzo, y por el otro solo reactivos analíticos, como $\text{Al}(\text{OH})_3$, K_2CO_3 y SiO_2 coloidal amorfo, obteniendo así los vidrios L25Bg75 M, L30Bg70 M, L40Bg60 M, L50Bg50 M (M: Minerales), L25Bg 75 R, L30Bg70 R, L40Bg60 R, L50Bg50 R (R: Reactivos). Estas muestras de vidrios fueron molidos con molino de alta energía.

Tabla 4.3. Composiciones (% p/p) de los vidrios formulados a partir de diferentes contenidos teóricos de Leucita y Bioglass 45S5, a partir de materias primas de diferente origen.

Muestras	SiO_2	Al_2O_3	CaO	P_2O_5	Na_2O	K_2O
L50Bg50	50,00	11,69	12,23	3,00	12,24	10,80
L40Bg60	49,00	9,35	14,68	3,60	14,70	8,64
L30Bg70	48,00	7,02	17,14	4,20	17,15	6,48
L25Bg75	47,50	5,85	18,36	4,50	18,37	5,40

Las materias primas fueron mezcladas en forma manual utilizando acetona hasta alcanzar una mezcla homogénea que se corroboró por difracción de rayos X. Una vez evaporado el agente de mezcla se procedió a calcinar la mezcla a $900\text{ }^\circ\text{C}$ hasta descomposición total de los carbonatos. La mezcla calcinada fue llevada por encima de su temperatura de fusión, hasta los $1350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora (Previa verificación de la temperatura de fusión por análisis térmico) para alcanzar homogeneidad. La fusión fue realizada en un crisol de platino para evitar contaminaciones. La masa fundida fue enfriada en forma brusca dentro de agua destilada para la obtención de vidrio. Las tensiones



generadas por tal enfriamiento además hicieron que el vidrio se rompiera en pequeños trozos, lo que luego facilitó la molienda.

4.3. Molienda

Los vidrios fueron molidos en forma manual en seco en un mortero de porcelana hasta alcanzar un tamaño de partícula pasante por malla 100 (144 μm). Esta premolienda fue necesaria para el ingreso del material a un molino de bolas de alta energía, Pulverisette 7. Esta última molienda se realizó en dos etapas. Primero se procedió a una molienda con bolas de 10 mm de diámetro que permitió la ruptura de las partículas más grandes. En una etapa posterior, la molienda se realizó utilizando bolas de 2 mm. En ambos casos, tanto el recipiente como las bolas utilizadas fueron de ZrO_2 . Las dos etapas se llevaron a cabo en húmedo, utilizando etanol como medio de molienda y una relación en peso de bolas/sólido de 5. La molienda fue realizada a una velocidad de 500 rpm.

Los dos procesos de molienda solo fueron llevados a cabo en los vidrios de composición L25Bg75, L30Bg70, L40Bg60 y L50Bg50 a partir de las materias primas de distintos orígenes (Minerales y reactivos). A partir de aquí se generaron muestras de vidrio con diferentes grados de molienda que se utilizaron para un estudio de los cambios sufridos por los mismos luego de la molienda de alta energía. Los vidrios fueron identificados con la nomenclatura que se muestra en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Nomenclatura adoptada por los vidrios preparados a partir de materias primas de diferente origen y procesos de molienda.

Materias primas	Composiciones				
	<i>Leucita % p/p.</i>	25	30	40	50
	<i>Bioglass % p/p.</i>	75	70	60	50
Reactivos	Molienda seca	L25Bg75 Rg	L30Bg70 Rg	L40Bg60 Rg	L50Bg50 Rg
	Molienda húmeda	L25Bg75 Rf	L30Bg70 Rf	L40Bg60 Rf	L50Bg50 Rf
Minerales + reactivos	Molienda seca	L25Bg75 Mg	L30Bg70 Mg	L40Bg60 Mg	L50Bg50 Mg
	Molienda húmeda	L25Bg75 Mf	L30Bg70 Mf	L40Bg60 Mf	L50Bg50 Mf



4.4. Distribución de tamaño de partícula

Los sólidos en forma de polvos obtenidos luego de la última etapa de molienda fueron analizados en un equipo de determinación de tamaño de partícula por dispersión de luz láser, Malvern Mastersizer 2000, con unidad de dispersión Hydro 2000G. En los casos en los cuales se observaba la formación de aglomerados, se realizó dispersión previa al agregado de la muestra al equipo, utilizando agua destilada.

4.5. Análisis térmico diferencial – termogravimétrico

Tanto las mezclas preparadas a partir de minerales naturales como las preparadas exclusivamente a partir de reactivos analíticos, como así también los vidrios obtenidos fueron estudiados por análisis térmico diferencial-termogravimétrico. Esta técnica fue utilizada para estudiar las transformaciones que sufrieron las distintas muestras estudiadas con la temperatura. También se analizaron los comportamientos térmicos de todas las materias primas minerales de partida.

En el caso de las mezclas precursoras de los vidrios, se llevó a cabo un análisis térmico para cada una de ellas a 10 °C/min hasta 1350 °C. En cuanto a los vidrios, se realizaron análisis térmicos a 5, 10, 15, 20, 25 y 30 °C/min con el fin de estudiar las cinéticas de cristalización.

En todos los casos se utilizaron crisoles de platino, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como sustancia de referencia y un caudal de aire de 50 ml/min. Las mezclas fueron analizadas en un equipo Netzsch STA 409 mientras que los vidrios fueron estudiados utilizando un equipo Rigaku Thermo Plus Evo 2 8131-TG.

4.6. Procesamiento de vitrocerámicos

Los vitrocerámicos fueron producidos por medio de dos metodologías diferentes. En un caso se colocó polvo de vidrio sin compactar y se realizaron tratamientos térmicos a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. y enfriamiento brusco a 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000 y 1100 °C para estudiar las transformaciones estructurales en función de la temperatura.

A su vez se conformaron discos de polvo prensado que permitieron el estudio de la sinterización de los vidrios mediante tratamientos térmicos a 10 °C/min. hasta distintas temperaturas con mesetas de una hora. Los discos sinterizados con la mejor temperatura de sinterización encontrada fueron utilizados para evaluar los grados de bioactividad de los materiales, sumergiéndolos en fluido corporal simulado (SBF). Los discos fueron obtenidos a partir de los polvos



prensados a 120 MPa con un 5 % de agua destilada para obtener conformados de 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor. Una vez obtenidos fueron secados en ambiente durante un día y luego en estufa a 110 °C durante 4 horas.

4.7. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X fue utilizada en etapas pre y post productivas de vidrios y vitrocerámicos. En primer lugar se caracterizaron las materias primas minerales para poder conocer las fases cristalinas que forman parte de cada material de partida.

Los vidrios obtenidos luego del proceso de fusión y enfriamiento brusco, con posterior premolienda también fueron caracterizados por dicha técnica de tal forma de asegurar la naturaleza amorfa de los materiales obtenidos. El proceso de molienda a través del molino de alta energía también fue controlado para detectar posibles cambios en el producto obtenido.

Los vidrios molidos tratados térmicamente con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000 y 1100 °C fueron analizados con el fin de conocer los cambios estructurales sufridos al alcanzar las distintas temperaturas mencionadas.

Las superficies de los discos vitrocerámicos de los distintos vidrios fueron caracterizadas antes y después de ser sumergidas durante diferentes períodos de tiempo en fluido corporal simulado acelular (SBF) con el objeto de realizar un seguimiento de la reacción del material con la solución y posterior formación de hidroxiapatita superficial.

El método de Rietveld fue utilizado para cuantificar los diferentes contenidos de fases cristalinas presentes en las mezclas precursoras con el aumento de temperatura y también de los vidrios con tratamientos térmicos a las distintas temperaturas. Se eligió el software Fullprof para aplicar dicho método.

Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos en un equipo Philips P 3010 configurado a 35 kV y 40 mA, con un paso de 0,04° (2θ) y 2 segundos por paso utilizando radiación Cu K α y filtro de níquel.

4.8. Microscopía de calefacción

Los vidrios de composición L25Bg75, L30Bg70, L40Bg60 y L50Bg50 fueron sujetos a microscopía de calentamiento. Esta técnica permitió establecer las temperaturas de relevancia en cuanto al procesamiento de los vidrios para poder ser transformados en vitrocerámicos densos. Es decir, por medio de los



estudios de evolución térmica de la densidad relativa de pequeños cilindros de vidrio en polvo compacto, información que es suministrada por dicha técnica, se pudieron conocer los rangos de temperatura en las cuales las distintas composiciones sinterizan.

Se utilizó un microscopio de calefacción Linseis para estudiar los comportamientos térmicos de cilindros de vidrio compactos de 4mm de diámetro y 4 mm de altura soportados en una base de alúmina de pequeño espesor. La temperatura se registró con una termocupla de Pt-Rh tipo S. La toma de imágenes fue configurada de tal forma de obtener un registro de una toma por °C. El análisis de imágenes y su transformación a unidades de medida fue realizado en forma automática por un software provisto por el equipo. Todos los ensayos fueron llevados a cabo en atmósfera de aire.

4.9. Dilatometría

Se realizaron análisis dilatométricos de los vitrocerámicos producidos utilizando los tratamientos térmicos óptimos.

Los ensayos se llevaron a cabo sobre barras cilíndricas de 3-4 mm de diámetro y 20 mm de longitud. Los experimentos fueron realizados en un equipo TMA Thermo Plus Evo 2 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de aire estanco.

4.10. Ensayos de Bioactividad

Los vitrocerámicos obtenidos fueron caracterizados sumergiéndolos en SBF durante 1, 5, 6, 10 y 25 días de forma tal de conocer la velocidad de reacción de los materiales con el fluido, lo que nos permitió conocer el tiempo en el cual se desarrolla una capa de hidroxiapatita cristalina (Bioactividad del material). El fluido corporal simulado fue obtenido siguiendo la técnica desarrollada por Kokubo y luego modificada por sus colaboradores (Oyane y Col., 2003).

Los discos vitrocerámicos fueron colocados en forma vertical dentro de los recipientes con el objeto de evitar posibles precipitaciones y la reacción del sólido con el fluido fue analizada en la superficie lateral. Los recipientes utilizados fueron de polipropileno y se utilizó una relación área expuesta/volumen de fluido de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, renovando la solución cada 5 días con el objeto de alcanzar la concentración de iones inicial que va variando con el avance de la reacción. También se llevaron a cabo ensayos de bioactividad sobre los vitrocerámicos en forma de polvo. En este caso se utilizó una relación



solido/solución de 1mg/ml de SBF. Las pruebas se llevaron adelante a una temperatura de 36,5 °C.

4.11. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDSX)

Los discos vitrocerámicos sin reaccionar y habiendo sido contactados con fluido corporal simulado (SBF) fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido. Esto permitió conocer la morfología superficial de los materiales obtenidos y evaluar el grado de avance de la transformación superficial de los distintos materiales que lleva a la formación de una capa de hidroxiapatita desarrollada por reacción con SBF; lo que permite predecir el grado de bioactividad del material. Con este mismo objetivo se realizaron cortes de los discos reaccionados para estudiar las interfaces de reacción y los espesores alcanzados de la capa superficial de hidroxiapatita.

La composición química de la fase cristalina superficial formada por reacción fue obtenida por análisis dispersivo en energía (EDSX) que está incorporado dentro del microscopio de barrido. Se realizaron perfiles de composición en las interfaces de reacción como también se midieron las composiciones superficiales de las superficies frontales antes y después de las reacción con fluido corporal simulado.

Los discos fueron analizados sin recubrimiento adicional de oro o carbon, en alto vacío con potencial aplicado de 15 kV. Para estos estudios se utilizó un equipo JEOL JCM-6000PLUS.

4.12. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Los materiales amorfos (vidrios) luego de la premolienda y molienda de alta energía, al igual que los vitrocerámicos sin reaccionar y luego de ser contactados con fluido corporal simulado, fueron analizados por espectroscopia Infrarroja.

Los análisis se realizaron sobre pastillas prensadas de bromuro de potasio (KBr) con un contenido de 0,5 % en peso del material a estudiar. Los espectros fueron obtenidos con una resolución de 4 cm⁻¹ y 35 scans para obtener una mejor relación señal ruido en un equipo Thermo Nicolet 6700.

4.13. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La caracterización química superficial de los vidrios con diferentes contenidos teóricos de leucita se realizó por XPS utilizando un espectrómetro Physical



Electronics PHI 5700 con radiación no monocromática de $K\alpha$ Mg (300 W, 15 kV, eV 1253,6) como fuente de excitación. Los espectros de alta resolución de C 1s, O 1s, 1s Na, Al 2P, Al KLL, Si 2p, P p 2 y K 2p, se registraron a un ángulo de despegue de 45° por un analizador hemisférico concéntrico en el modo de energía de paso constante de 29,35 eV, con un área de análisis 720 μm de diámetro. Bajo estas condiciones la línea Au 4f7/2 se grabó con un ancho de altura mitad de 1,16 eV a una energía de enlace de 84,0 eV. Los valores de energía de enlace fueron referenciados al pico C 1s (284,8 eV) de la capa de contaminación adventicia. Los paquetes de software PHI Access ESCA-V6.0 F y Multipack se utilizaron para la adquisición y análisis de datos. Los porcentajes de concentración atómica de los elementos estudiados se determinaron después de la sustracción de un fondo de tipo Shirley, teniendo en cuenta el correspondiente factor de sensibilidad de la zona (John y Col., 1992) para las diferentes regiones espectrales medidas. Los espectros registrados siempre se ajustaron utilizando curvas de Gauss-Lorentz.

4.14. Propiedades mecánicas

La caracterización mecánica de los vitrocerámicos densos se realizó por medio de ensayos de compresión diametral, dureza Vickers y tenacidad por indentación. Los ensayos de compresión diametral fueron llevados a cabo en un equipo universal de ensayos mecánicos INSTRON utilizando probetas de 4 mm de diámetro y 5 mm de altura.

Los ensayos de indentación fueron realizados en un microdurómetro Buehler Indentamet 1100, con una carga de 0.5 kg durante 10 segundos.

CAPITULO 5

5. RESULTADOS

5.1. Caracterización y selección de materias primas

5.1.1. Análisis químico por fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X

Las Figuras 5.1 y 5.2 muestran los difractogramas de los cuarzos A y B y las figuras 5.3 y 5.4 muestran los difractogramas de los feldespatos A y B, respectivamente.

Tabla 5.1. Análisis químico por fluorescencia de rayos X de los feldespatos y los cuarzos (composiciones en %p/p)

Materia Prima	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Cuarzo A	99,33	0,49	0,06	0,10	---	0,01	0,00
Cuarzo B	99,49	0,36	---	0,11	---	0,03	0,01
Feldespato A	67,53	16,31	3,08	11,46	0,29	0,07	0,02
Feldespato B	66,25	18,42	2,06	12,02	0,20	0,05	0,01
Feldespato Teórico	64,76	18,32	---	16,92	---	---	---

Ambos cuarzos están compuesto en casi en su totalidad por dióxido de silicio, con algunas impurezas de alúmina y sodio. También se encuentran porcentajes muy bajos de TiO₂ y Fe₂O₃, que son contaminantes típicos de la zona (San Luis) donde se extraen los minerales. Los feldespatos están compuestos en forma mayoritaria por SiO₂, Al₂O₃ y K₂O, con contenidos minoritarios de sodio y calcio, y las mismas impurezas encontradas en los cuarzos.

En las Figuras 5.1 y 5.2 puede observarse la presencia de picos característicos y muy marcados de la fase cristalina cuarzo en ambos difractogramas. El Cuarzo A está acompañado de cantidades muy bajas de microclino y albita. El análisis químico arrojó presencia de sodio y potasio (Tabla 5.1), los que formarían parte de las fases microclino y albita encontrados por difracción de rayos X. En el Cuarzo B se encontró solo un pequeño pico de feldespato



potásico, que se corresponde con la pequeña cantidad de potasio medida por análisis químico.

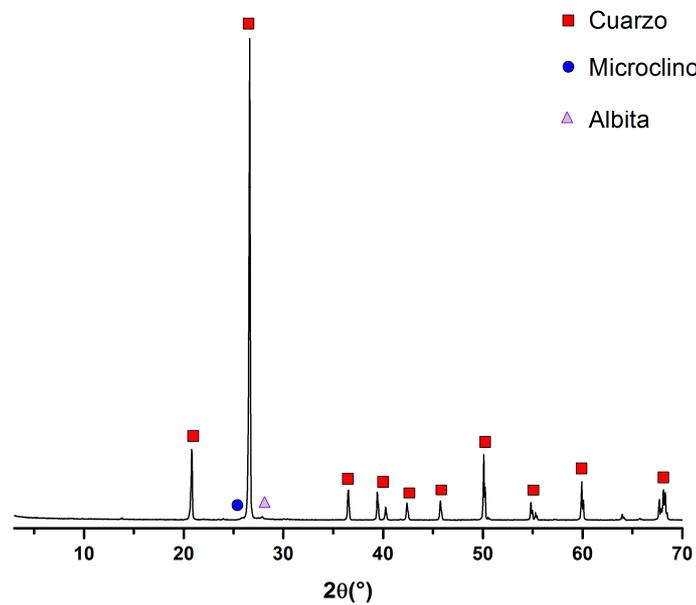


Figura 5.1. Difractograma del cuarzo A.

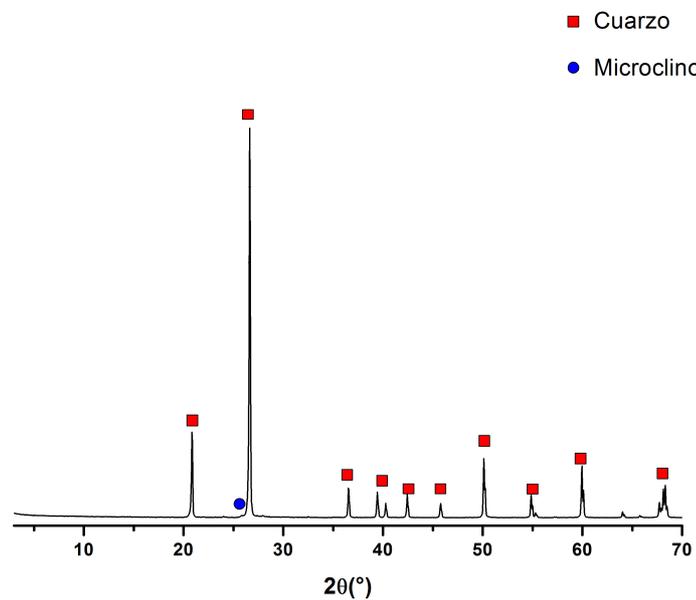


Figura 5.2. Difractograma del cuarzo B.

Las Figuras 5.3 y 5.4 muestran que ambos feldespatos (A y B) están constituidos en forma mayoritaria por microclino y albita. En ellas se observan marcados los picos principales de las fases encontradas. El pico de albita es



más intenso en el feldespato A, que se corrobora con la mayor cantidad de sodio hallada por análisis químico. Se encontraron también picos correspondientes a las fases cuarzo y muscovita. Los picos de la fase cuarzo en el feldespato A son más intensos.

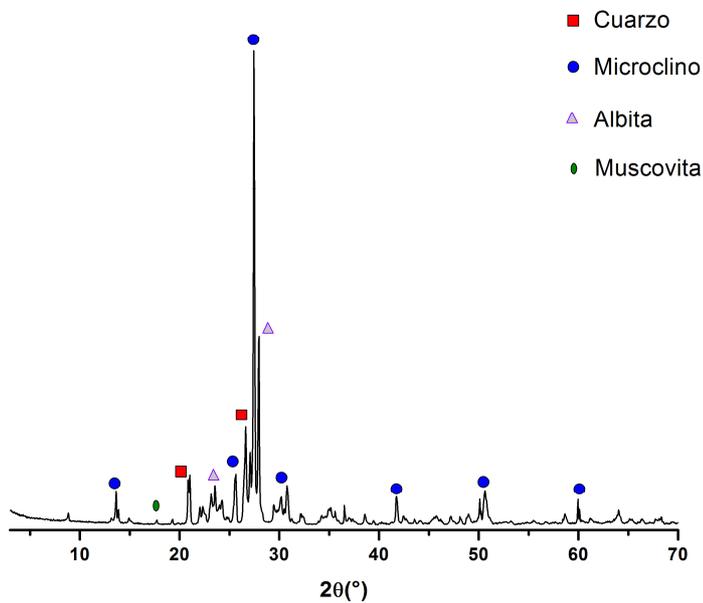


Figura 5.3. Difractograma del feldespato A

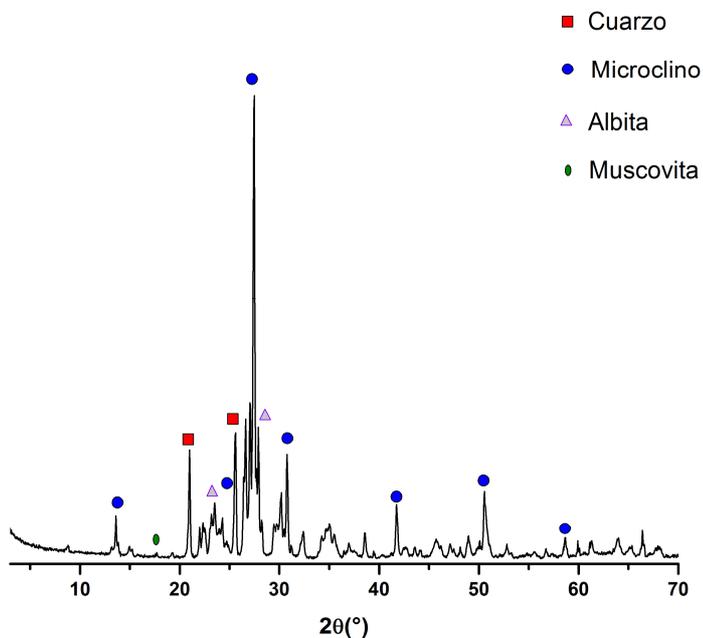


Figura 5.4. Difractograma del feldespato B



5.1.2. Análisis de tamaño de partícula

La Tabla 5.2 muestra los datos de la curva de distribución acumulada

Tabla 5.2. Distribución de tamaños de partículas (μm).

Materia Prima	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
Cuarzo A	7,85	29,58	80,81
Cuarzo B	6,34	29,18	81,02
Feldespatos A	2,19	6,28	31,80
Feldespatos B	1,85	5,56	31,44

Los valores que figuran en tabla representan el tamaño de partícula por debajo del cual existe una fracción de volumen total de muestra analizada. En este caso figuran los tamaños de distribución acumulada para 10, 50 y 90 % en volumen, $d(0,1)$, $d(0,5)$ y $d(0,9)$, respectivamente.

Tanto el tamaño de partícula de los cuarzos como el de los feldespatos son más finos que los requeridos en la industria del vidrio. En general se solicita un tamaño de partícula entre malla 20 y 40 (entre 841 y 420 μm), ya que los finos son asociados con impurezas provenientes del material utilizado para la trituración y molienda (Sinton, 2006). Sin embargo, las materias primas analizadas tienen un pretratamiento con imán permanente (procedimiento realizado por la empresa minera) para atrapar las impurezas de hierro adsorbidas, y la molienda es realizada por medio de molinos de bolas de alta alúmina, previniendo la contaminación.

5.1.3. Análisis térmico diferencial-termo gravimétrico de los minerales.

Ambos cuarzos tienen muy baja pérdida de masa en total, que no supera en 0,5% de peso (Figuras 5.5 y 5.6). Es posible distinguir un pequeño pico endotérmico cercano a los 100 °C asociado a la evaporación de agua. Alrededor de los 570 °C se puede observar en la señal de ATD un pico endotérmico en los dos cuarzos analizados. Esta temperatura corresponde a la transformación de cuarzo α -cuarzo β . El feldespato A (Figura 5.7) no registra ningún cambio de masa en todo el rango de temperatura estudiado. En cambio el feldespato B tiene una pérdida de masa inicial muy baja hasta los 100 °C. Esta pérdida es coincidente con un pequeño pico endotérmico observado en el



análisis térmico diferencial, y corresponde a la evaporación de agua libre retenida.

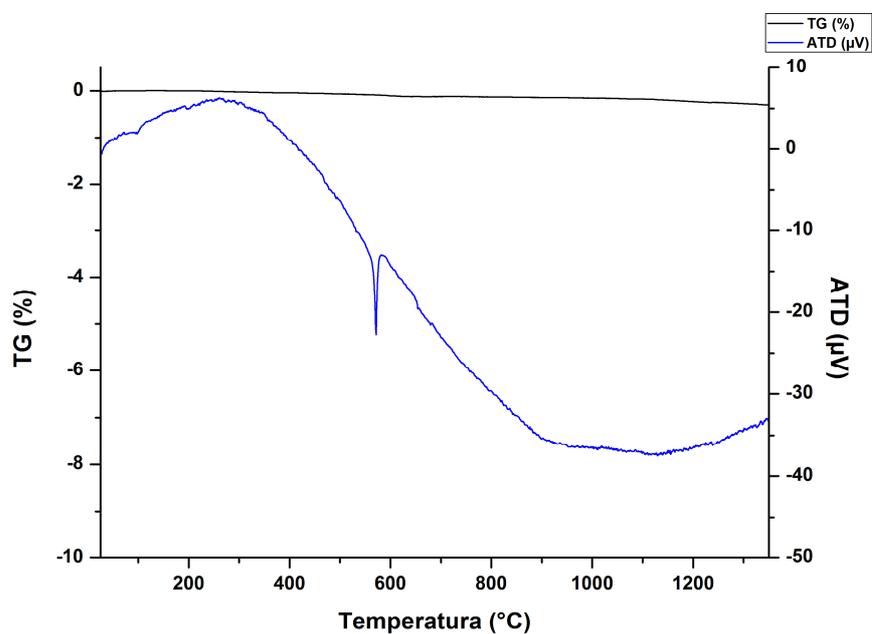


Figura 5.5. ATD-TG del cuarzo A

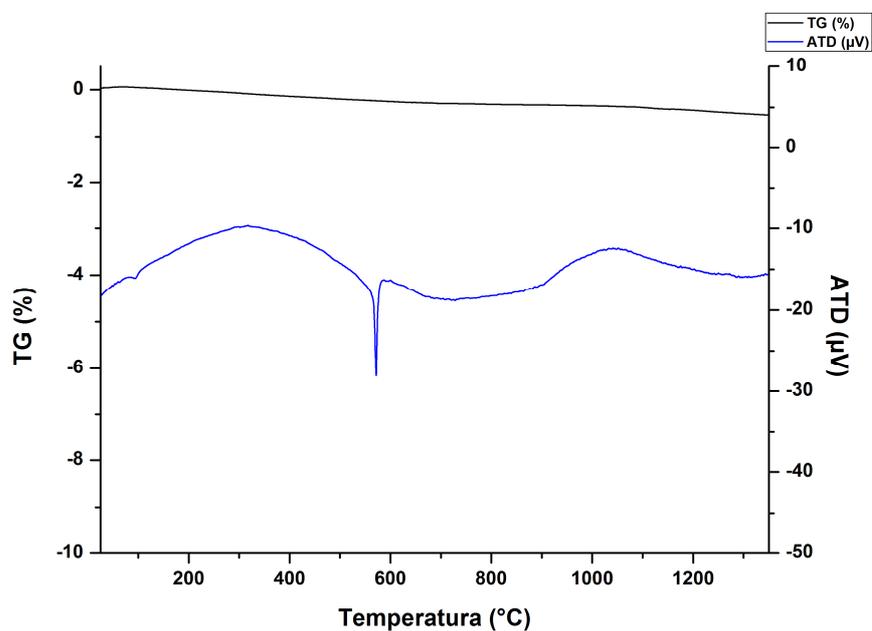


Figura 5.6. ATD-TG del cuarzo B.

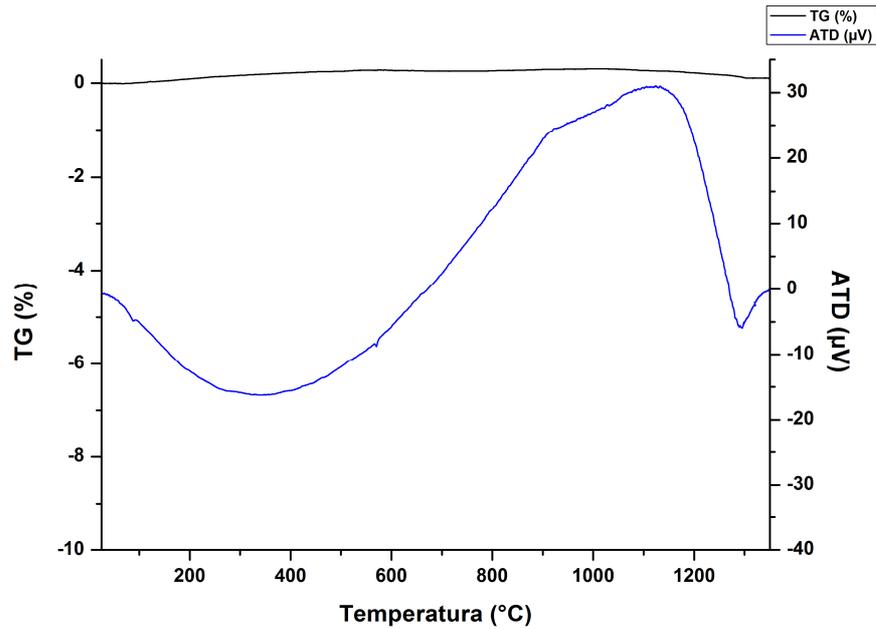


Figura 5.7. ATD-TG del feldespato A.

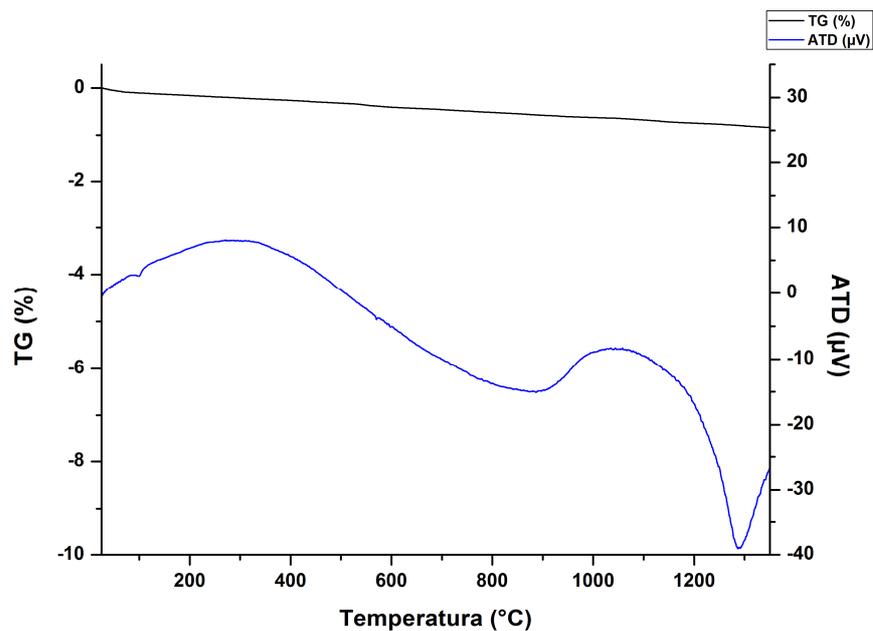


Figura 5.8. ATD-TG del feldespato B.

La señal de ATD del feldespato A también muestra un pico endotérmico cercano a los 100 °C. La curva de ATD del feldespato A no denota ningún fenómeno apreciable hasta los 1130 °C, donde es evidente una caída de la señal, en tanto que para el caso del feldespato B (Figura 5.8), esta caída se produce a partir de los 1050 °C. Esta temperatura corresponde al punto de



ablandamiento del feldespato, que es tenido en cuenta para evaluar su calidad (El-Meliegy y van Noort, 2011).

5.1.4. Comentarios

Luego de los análisis previos, se seleccionó el cuarzo A, por contener la menor cantidad de TiO_2 y Fe_2O_3 , los cuales pueden impartir color al material modificando su aspecto estético. Por otro lado se seleccionó el feldespato B por ser el de mayor contenido de feldespato potásico, menor contenido de Fe_2O_3 y menor temperatura de ablandamiento lo que es beneficioso para la producción de los vidrios, debido a que puede reducir los tiempos de fusión.

5.2. Evaluación preliminar de vitrocerámicos a partir de minerales naturales

5.2.1. Vidrios B45Al5 y B45Al25

En una primera etapa se estudiaron las composiciones derivadas del Bioglass 45S5 con 0,5 y 2,5 % de Al_2O_3 incorporado a través de feldespato reemplazando Na_2O , los que fueron nombrados como B45Al5 y B45Al25 respectivamente, como está descrito en detalle en el *Capítulo 4*. En esta etapa se estudiaron los cambios térmicos que sufren los vidrios por análisis térmico diferencial y difracción de rayos X. De esta manera se pueden conocer la dinámica de estas transformaciones y los productos finales obtenidos, lo que nos permite conocer las posibles aplicaciones de los vitrocerámicos así como tener datos suficientes para controlar las transformaciones de tal forma de obtener a estos últimos.

5.2.1.1. Análisis térmicos diferenciales

La señal de ATD mostró una diferencia significativa entre los picos de cristalización y fusión de los vidrios B45Al5 y B45Al25. Los análisis térmicos a $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ se realizaron para comparar todas las transformaciones (Figura 5.9).

Ambos vidrios presentaron una temperatura de transición vítrea alrededor de $550^\circ C$. Una segunda temperatura de transición vítrea se encuentra alrededor de 600 y $650^\circ C$ para B45Al5 y B45Al25, respectivamente. El pico de cristalización de B45Al25 fue desplazado a una temperatura más alta con respecto a B45Al5. La temperatura de fusión (T_m) de B45Al5 fue de $1225^\circ C$, mientras que para B45Al25 fue $1186^\circ C$. El efecto endotérmico de fusión en B45Al5 consistió en dos picos claramente marcados, mientras que sólo se



distinguió un pico en B45Al25, además de que se completó el proceso de fusión a una temperatura más baja.

Los análisis térmicos diferenciales a distintas velocidades de calentamiento se llevaron a cabo para poder calcular las energías de activación para el proceso de cristalización, utilizando la ecuación de Kissinger (Blaine y Kissinger, 2012) (Sección 3.2.2.1) que relaciona el corrimiento de las máximas velocidades de cristalización (máximo de picos de cristalización) con las velocidades de calentamiento.

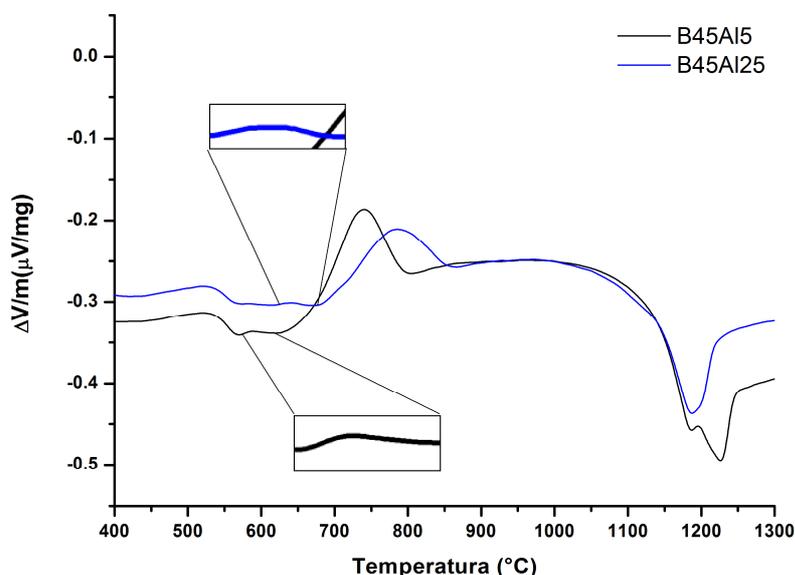


Figura 5.9. Análisis térmicos diferenciales de los vidrios a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Las temperaturas del pico de la cristalización (T_p) correspondientes a B45Al5 y B45Al25 para cada velocidad de calentamiento para se muestran en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. T_p ($^{\circ}\text{C}$) en función de la velocidad de calentamiento

Muestra	$5^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$15^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$20^{\circ}\text{C min}^{-1}$
B45Al5	712	733	747	756
B45Al25	755	777	788	807



El gráfico de Kissinger fue realizado utilizando los datos de ATD no isotérmicos (Figura 5.10). La pendiente de la regresión lineal de $-\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ vs $\frac{1}{RT_p}$ (sección 3.2.2.1) arrojó una energía de activación de cristalización de $246 (\pm 4)$ y $234 (\pm 28)$ kJ/mol para B45Al5 y B45Al25, respectivamente.

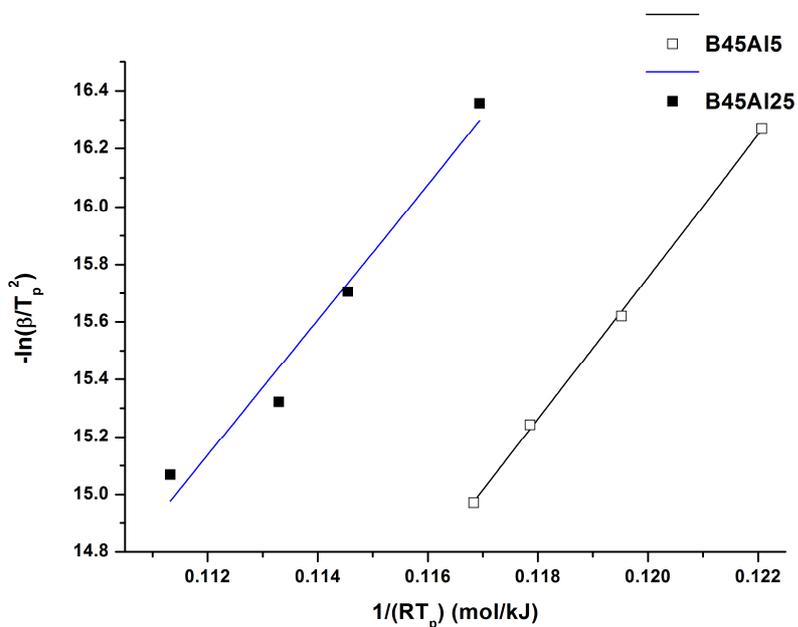


Figura 5.10. Gráfico de Kissinger para el cálculo de las cinéticas de cristalización de los vidrios B45Al5 y B45Al25.

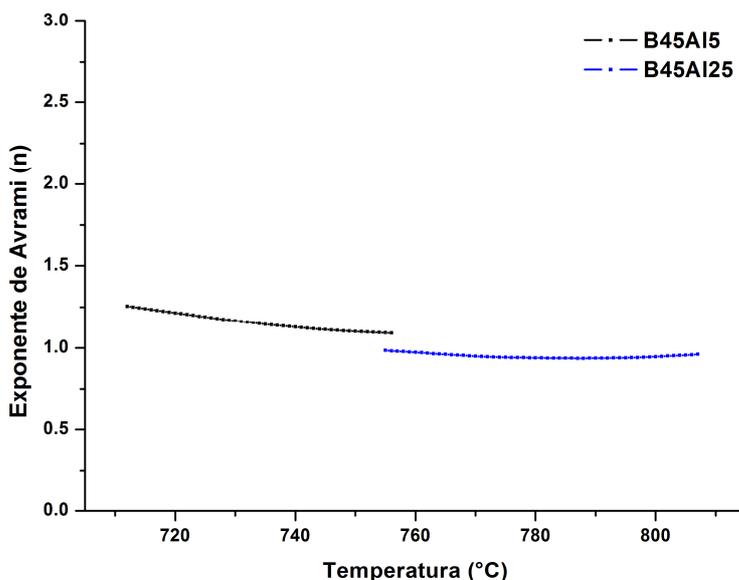


Figura 5.11. Exponente de Avrami calculado por la ecuación de Ozawa.



El exponente de Avrami (n) fue calculado por el método de Ozawa (Ozawa, 1970) (sección 3.2.2.1) en el rango de temperaturas donde se evaluó la energía de activación. El mismo varió entre 1,25-1,09 y 0,98-0,95 para B45Al5 y B45Al25, respectivamente (Figura 5.11). Estos valores confirman un mecanismo de cristalización superficial. Además, debido a la cristalización superficial, podría simplificarse la ecuación de Kissinger y el factor pre exponencial puede calcularse de la constante C . Los factores calculados fueron $3,05 \times 10^{10}$ y $2,03 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ para B45Al5 y B45Al25, respectivamente.

5.2.1.2. Difracción de rayos X y refinamiento de Rietveld

La Figura 5.12 muestra los patrones de difracción de los vidrios B45Al5 y B45Al25 obtenidos por fusión y enfriamiento brusco. La banda ancha indica que ambos materiales carecen de orden de largo alcance, lo que confirma que ambas muestras son vidrios. Además, se pudieron observar dos bandas superpuestas en ambos difractogramas; una más intensa situada alrededor de 30° (2θ) y la otra cercana a 20° (2θ).

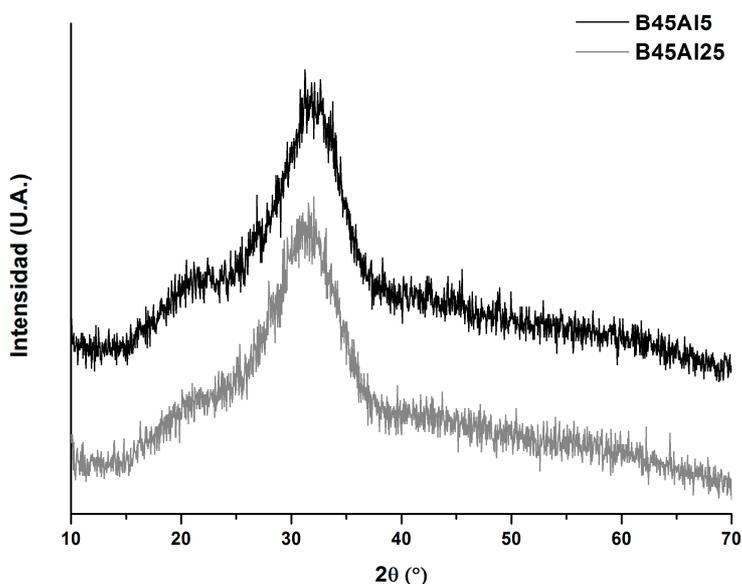


Figura 5.12. Difracción de rayos X de los vidrios B45Al5 y B45Al25.

Luego del tratamiento térmico hasta los 800°C , ambos vidrios mostraron un aumento de la intensidad de los picos de difracción debido al avance de la cristalización (Figura 5.13 y 5.14).

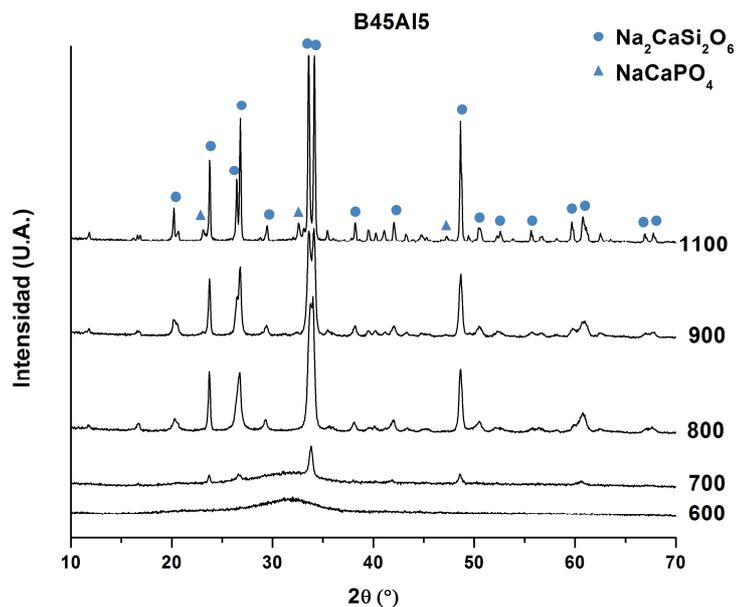


Figura 5.13. Difractogramas de B45Al5 tratados hasta 600, 700, 800, 900 y 1100°C.

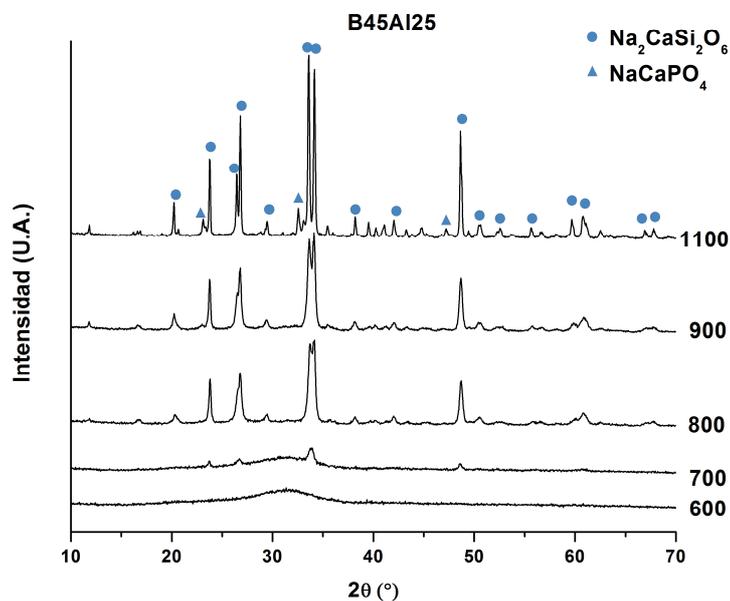


Figura 5.14. Difractogramas de B45Al25 tratados hasta 600, 700, 800, 900 y 1100°C.

El tratamiento térmico a 900 °C no originó cambios apreciables en las intensidades, sin embargo, los picos se definen más debido al crecimiento de cristal, que provoca una reducción de sus anchos. El tratamiento térmico final permitió una fácil identificación de las fases cristalinas desarrolladas. Los



difractogramas de las muestras tratadas a 1100 °C coinciden con un silicato de sodio y calcio ($\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$, PDF 01-077-2189) y un fosfato de sodio y calcio (NaCaPO_4 , PDF 01-076-1456).

La evolución térmica de B45Al25 mostró una tendencia similar a la de B45Al5. La cristalización avanzó en menor medida en B45Al25 hasta los 700 °C (Figura 5.13) con respecto a B45Al5. Las mismas fases cristalinas se encontraron luego del tratamiento térmico final, pero las cantidades relativas de cada fase fueron diferentes.

Tabla 5.4. Cuantificación de fases cristalinas (%p/p) y bondad de ajuste de los refinamientos de Rietveld sobre las muestras tratadas a 1100 °C.

Muestras	$\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$	NaCaPO_4	Chi^2
B45Al5	81,1 (3,1)	13,9 (1,0)	3,43
B45Al25	81,5 (6,3)	18,5 (2,2)	4,12

Las cuantificaciones de fases cristalinas se realizaron sobre las muestras tratadas térmicamente a 1100 °C (Tabla 5.4). El refinamiento de Rietveld solo permite cuantificar fases cristalinas, con lo cual el contenido de fase amorfa permanece como una incógnita.

Tabla 5.5. Cantidades teóricas de fases cristalinas y amorfas (%p/p).

Muestras	$\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$	NaCaPO_4	Fase amorfa
B45Al5 Teórico	81,2	13,4	5,5
B45Al5 Rietveld Teórico	85,9	14,1	-----
B45Al25 Teórico	68,4	13,4	18,2
B45Al25 Rietveld Teórico	83,7	16,3	-----

Es posible calcular la cantidad teórica de cada fase cristalina teniendo en cuenta la composición nominal del vidrio original y la composición nominal de cada fase cristalina presente. Cuando se agotan los componentes en defecto del vidrio precursor con respecto a las fases cristalinas formadas, todos los



componentes en exceso permanecen como parte de una fase amorfa. De esta manera, los cálculos teóricos se realizaron dando los resultados en la Tabla 5.5.

Luego fue posible calcular la cuantificación que el refinamiento de Rietveld nos arrojaría, teniendo en cuenta las cantidades teóricas de fases cristalinas, normalizándolas al 100 % (Tabla 5.5). Lo antedicho se hizo con el fin de comparar los resultados experimentales con los teóricos.

Comparando los resultados de la tabla 5.4 y los resultados que se obtendrían por cuantificación de Rietveld en base a los cálculos teóricos (Rietveld teórico) que figuran en la tabla 5.5, se puede decir que existe una buena concordancia entre los cálculos teóricos y resultados experimentales.

Las evoluciones térmicas de los parámetros (*a*, *b* y *c*) de la celda unidad de la fase silicato de sodio y calcio fueron obtenidas a partir del refinamiento de Rietveld (Figuras 5.15 y 5.16). La misma tendencia se encontró en ambas muestras; los parámetros de celda *a* y *b* disminuyeron con la temperatura (Figura 5.15), mientras que *c* aumentó (Figura 5.16).

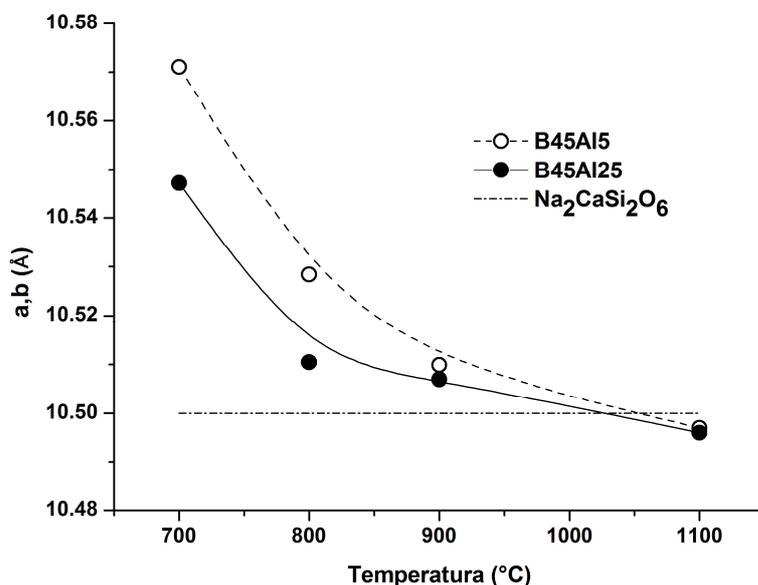


Figura 5.15. Evolución térmica del parámetro de celda *a* de la fase $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ en las muestras B45Al5 y B45Al25 con respecto al valor de *a* de la tarjeta PDF 01-077-2189

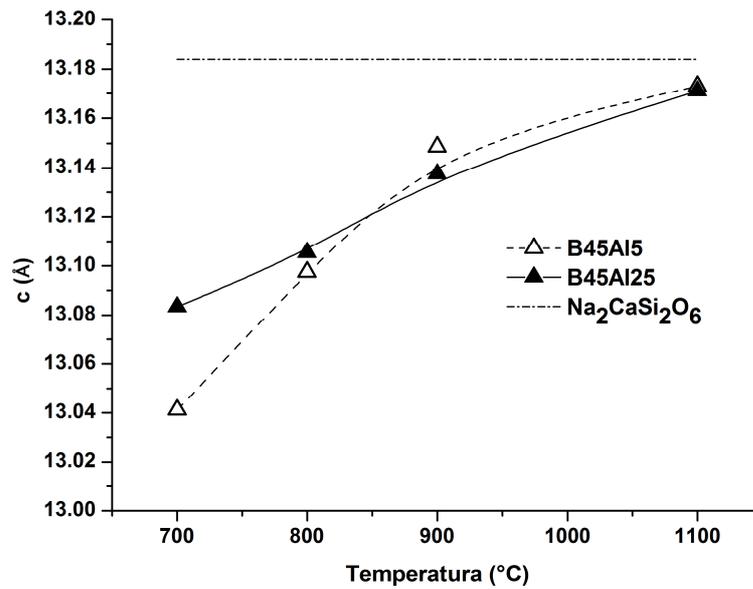


Figura 5.16. Evolución térmica del parámetro de celda c de la fase $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ en las muestras B45Al5 y B45Al25 con respecto al valor de c de la tarjeta PDF 01-077-2189.

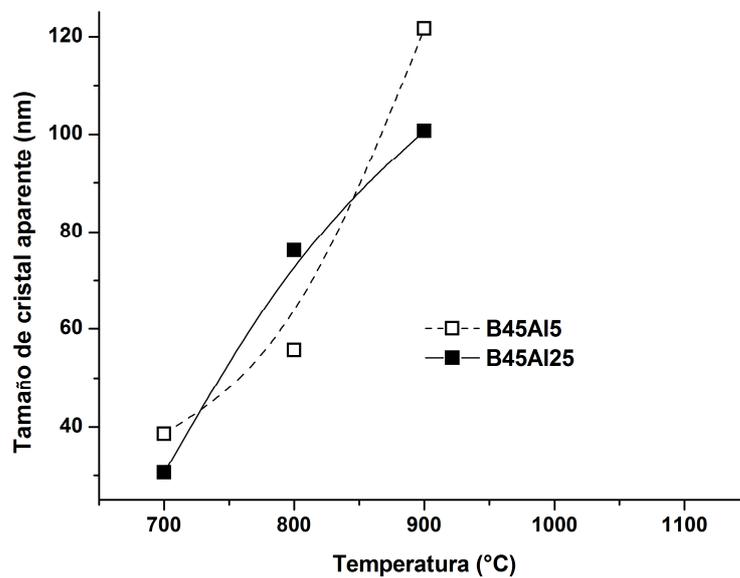


Figura 5.17. Evolución térmica del tamaño de cristal aparente de $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$.

Los parámetros a y b fueron algo superiores en B45Al5 comparados con B45Al25 luego de los tratamientos a 700 y 800 °C; y alcanzaron prácticamente el mismo valor desde 900 °C en adelante. El parámetro de celda c sólo fue



diferente entre muestras a 700 °C, mientras que no hubo diferencias a más altas temperaturas.

Los tamaños de cristal aparente fueron calculados mediante el modelo de Williamson-Hall (Williamson y Hall, 1953), teniendo en cuenta el ancho de picos atribuido a la resolución del instrumento. Como era de esperar, se observó un aumento de tamaño de los cristales con la temperatura en ambas muestras (Figura 5.17). El tamaño de cristal en B45Al5 fue más grande que B45Al25 a 700 °C. El aumento de temperatura hasta 800 °C provocó que el tamaño de cristal de B45Al25 supere a la de B45Al5, mientras que a 900 °C, B45Al5 tiende a aumentar más.

5.2.1.3. Comentarios

Los análisis térmicos de los vidrios B45Al5 y B45Al25 mostraron algunas diferencias en su evolución con la temperatura. Las energías de activación de la cristalización fueron del mismo orden para ambas muestras (234 y 246 kJ/mol), al tiempo que el mecanismo de cristalización superficial fue predominante según lo revelado por el exponente de Avrami. Es conocido que el Bioglass 45S5 sufre cristalización volumétrica (Arstila y Col., 2007). Sin embargo, se encontró que cuando el Bioglass es molido a un tamaño de partícula pequeño, se activa el mecanismo de cristalización superficial (Massera y Col., 2012). Aunque las energías de activación fueron similares, el rango de temperaturas en que se produce la cristalización fue menor para B45Al5 (650 - 800 °C) con respecto a B45Al25 (700 - 900 °C). Los valores encontrados en la literatura para la energía de activación de la cristalización de Bioglass 45S5 fueron superiores (280 – 350 kJ/mol) (Bretcanu y Col., 2009, Clupper y Hench, 2003, Lefebvre y Col., 2007, Massera y Col., 2012) a los valores encontrados en este estudio. Se ha establecido en otros estudios que el Bioglass 45S5 experimenta separación de fases amorfas, dando como resultado la aparición de una fase rica en silicio y otra rica en fósforo después de un tratamiento térmico superior a 580 °C (Lefebvre y Col., 2007). Es sabido que cuando dos iones de alta intensidad de campo, en este caso, Si^{4+} y P^{5+} , están presentes simultáneamente en un vidrio, cada ion tiende a crear una fase separada (Doremus y Sigel Jr, 1994). La fase rica en fósforo podría ser un sitio específico que sirve como núcleo para formar cristales; y es la razón principal por la que el Bioglass 45S5 es propenso a la cristalización (Bellucci y Col., 2010). Los difractogramas de ambos sólidos amorfos caracterizados en este estudio mostraron un hombro cerca de 20 ° (2θ), lo cual podría indicar que los dos serían vidrios de fases separadas antes de los tratamientos térmicos y una razón posible de la disminución en la energía de activación de la cristalización



en comparación con el Bioglass. Esto es posible porque, por un lado, la reducción de la energía de activación de cristalización con respecto al Bioglass estaría relacionada con el hecho de que la adición de aluminio por medio de feldespatos mejoraría la separación de fases, lo que aumentaría el número de núcleos de cristales. La incorporación de aluminio podría jugar un rol importante en la separación de la fase rica en fósforo. El ion P^{5+} podría compensar localmente la deficiencia de carga provocada por el Al^{3+} (Hill y Col., 2004), por lo que algunos de tetraedros de PO_4 en el vidrio están probablemente conectados con tetraedros de AlO_4 . Además, la incorporación de aluminio y potasio a expensas de sodio aumenta la conectividad de la red, provocando un aumento en la viscosidad del vidrio, que ralentiza la cinética de cristalización. Por lo tanto, según los resultados, la viscosidad fue el factor que domina la cinética de cristalización.

Se supone que tanto el aluminio como el potasio forman parte de una fase amorfa residual según las cantidades de fases cristalinas desarrolladas después de la cristalización completa, además de que no se encontró evidencia clara de que alguno de los dos elementos fueran incorporados a cualquiera de las fases cristalinas formadas. A partir del cálculo y comparación con los refinamientos de Rietveld se encontró que la cantidad de vidrio que permanece sin cristalizar es mayor en B45Al25. Por lo que es razonable pensar que en este caso el flujo viscoso se incrementó, y de esta forma la sinterización se vio favorecida. Una mayor cantidad de fase vítrea residual es la causa por la que la fusión finalice antes, debido a que una mayor cantidad de fase líquida podría ayudar a mejorar la disolución de las fases cristalizadas. Por otro lado, el cambio de temperatura de fusión se podía atribuir a la formación de enlaces Al-O, que son más débiles que los enlaces Si-O. El Al^{3+} puede reemplazar al Si^{4+} en la red de silicato del vidrio por su similitud de radio iónico. Sin embargo, la sustitución de iones silicio por iones aluminio se asocia con una reducción del número de puentes de oxígeno, puesto que una parte de los átomos de aluminio son hexacoordinados y por lo tanto el aluminio puede actuar como modificador de red produciendo oxígenos no ligantes. Así, la red de silicato se debilita mediante la ruptura de su continuidad, llevando a una disminución en la temperatura de punto de fusión (T_m) (Chatzistavrou y Col., 2006a).

La evolución de los parámetros de celda de la fase cristalina primaria presentan una dinámica diferente respecto al Bioglass 45S5. La evolución térmica del parámetro a en las muestras B45Al5 y B45Al25 tomaron valores mayores que los encontradas para el Bioglass (Lefebvre y Col., 2007), mientras que el parámetro c fue menor en ambas muestras comparado al Bioglass. Sin embargo, ambas muestras alcanzan entre si casi los mismos valores de



parámetros de celda con un tratamiento térmico superior a 900 °C (Figura 5.13 y 5.14). Las diferencias en la dinámica de los tamaños de celda entre B45Al5 y B45Al25 son al parecer consecuencia de las diferentes cinéticas de cristalización. Las diferencias principales están en el rango 700-800 °C (Figura 5.7). A 700 °C B45Al5 ha comenzado a cristalizar, mientras que B45Al25 todavía no. A 800 °C, la cristalización de B45Al5 ha finalizado, mientras que B45Al25 se completó alrededor de un 50%. Se ha encontrado que la fase primaria que cristaliza en el Bioglass contiene P^{5+} en solución sólida. Además, el fósforo sufre una rápida salida de la fase de silicato alrededor de 800 °C, indicado por un cambio brusco en el valor del parámetro c , para luego pasar a formar parte de la fase silicorenanita ($Na_2Ca_4(PO_4)_2SiO_4$) (Lefebvre y Col., 2007). El mismo comportamiento se observó para las muestras estudiadas; sin embargo ambos sólidos mostraron un cambio suave y continuo de los parámetros a (b) y c en todo el rango de temperatura estudiado, lo que significa que la salida del fósforo fue más controlada. El fosfato de sodio y calcio no se ha detectado por lo menos hasta los 900 °C, que además no coincide con la silicorenanita, sino con la buchwaldita ($NaCaPO_4$) (PDF 01-076-1456). El requerimiento de fósforo para formar buchwaldita alrededor de 900 °C se completó sin la necesidad de una salida rápida de P^{5+} en solución sólida desde el silicato de sodio y calcio.

5.2.2. Vidrios B41Al25 y B38Al50

Se estudiaron además composiciones derivadas del Bioglass 45S5 con agregados de 1.5 y 3 % molar de Al_2O_3 incorporado a través de feldespatos. En este caso los agregados se realizaron reemplazando mol a mol SiO_2 por Al_2O_3 y K_2O por Na_2O , obteniendo los vidrios B41Al25 y B38Al50 (Ver *Capítulo 4*). Los ensayos realizados fueron análisis térmico diferencial y difracción de rayos X con el objetivo de cuantificar la tendencia de ambas formulaciones a cristalizar, distinguir el rango de trabajo para realizar los tratamientos térmicos y revelar las fases desarrolladas luego de dichos tratamientos.

5.2.2.1. Análisis térmicos diferenciales

Las Figuras 5.18 y 5.19 muestran los análisis térmicos diferenciales a 10 °C min^{-1} de los vidrios B41Al25 y B38Al50, respectivamente. Por medio de los datos extraídos podemos observar que las temperaturas de transición vítrea en ambas muestras son similares. Luego se observa un pico exotérmico correspondiente al fenómeno de cristalización. La muestra B38Al50 comienza a cristalizar a una temperatura más baja respecto de B41Al25 (Tabla 5.6).



Tabla 5.6. Temperaturas características de los vidrios adquiridas por análisis térmico diferencial. Tg: Temperatura de transición vítrea, Tp: Temperatura del máximo de cristalización, Tl: Temperatura de líquido.

Muestras	Tg ₁	Tp	Tg ₂	Tl ₁	Tl ₂
B41AI25	512	708	962	1172	1189
B38AI50	508	642	967	1092	1184

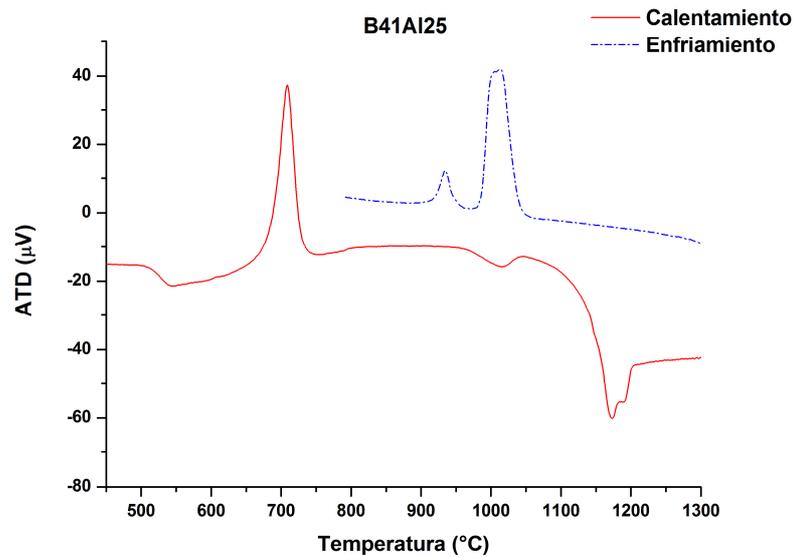


Figura 5.18 Análisis térmico diferencial de B41AI25.

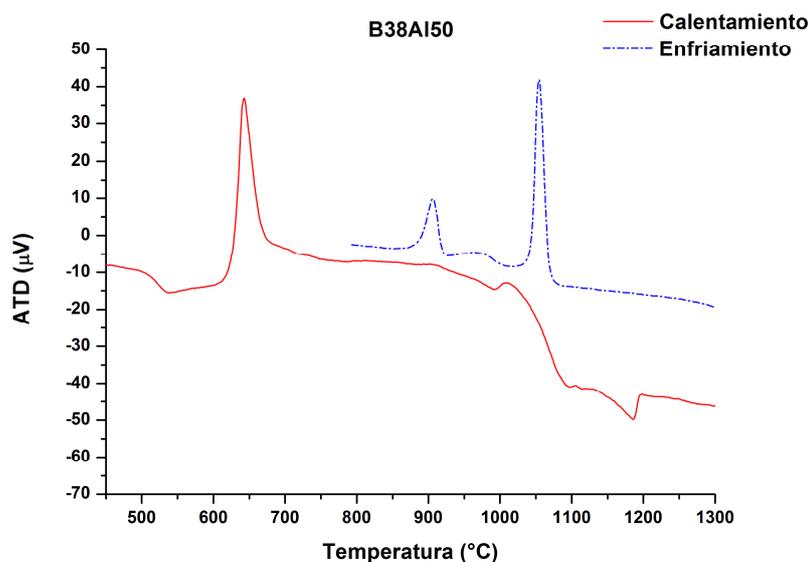


Figura 5.19. Análisis térmico diferencial de B38AI50.



Ambos picos de cristalización se encuentran en un rango de temperatura bastante estrecho. Esta forma de pico exotérmico nos estaría indicando que se trata de un fenómeno de cristalización volumétrica. Luego del pico observado se registra una segunda temperatura de transición vítrea correspondiente a una separación de fases amorfas. Este comportamiento se registra en ambos sólidos.

El pico exotérmico de cristalización de esta segunda fase no se observa ya que unos pocos grados por encima de la segunda transición vítrea el sólido comienza a fundir, y se hacen visibles dos picos endotérmicos que corresponden a la fusión de dos fases desarrolladas durante el ensayo. La separación de fases en ambos vidrios es confirmada en el enfriamiento donde se hacen evidentes dos picos de cristalización.

5.2.2.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de los vidrios y vitrocerámicos B41Al25 y B38Al50 se muestran en las figuras 5.20 y 5.21, respectivamente. En ellos figuran marcados los picos de difracción principales de las fases cristalinas desarrolladas. Luego de la obtención de los vidrios por enfriamiento rápido se analizó cada sólido por difracción de rayos X para asegurar la ausencia de estructura cristalina, lo que es verificado por la aparición del halo típico de los vidrios.

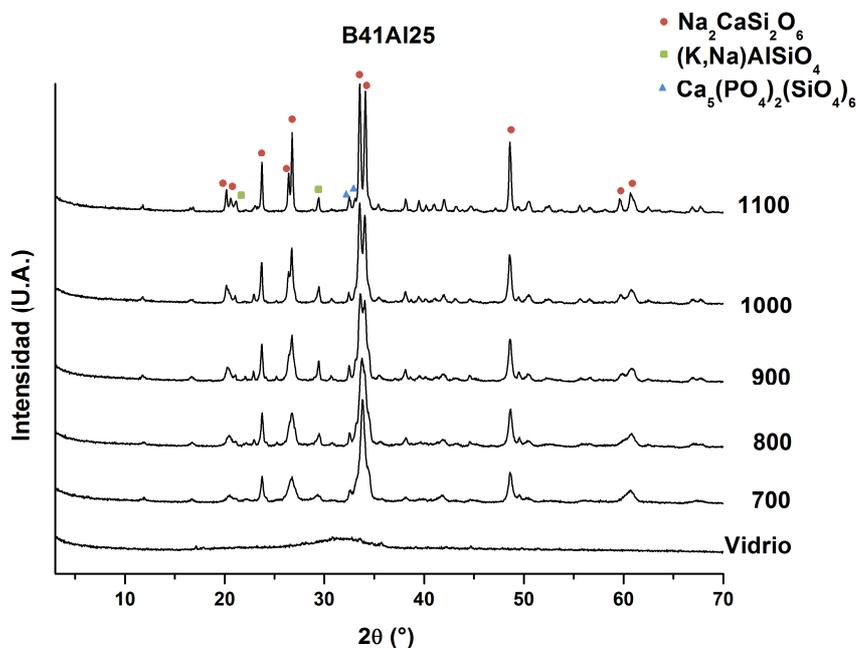


Figura 5.20. Difractogramas de B41Al25 sin y con tratamientos térmicos hasta 700, 800, 900, 1000 y 1100°C.



Puede verse que el tratamiento térmico a 700 °C provoca la cristalización de B41Al25, coincidente con el correspondiente análisis térmico diferencial.

Con el aumento de la temperatura de los tratamientos térmicos realizados se aprecia que las fases desarrolladas son las mismas. La diferencia observable es referida a la microestructura, donde los picos son cada vez más agudos con la temperatura, lo que indica un aumento de tamaño de los cristales. Las fases formadas son un silicato doble de sodio y calcio, que también ha sido encontrado por Lefebvre y col. luego de realizar tratamientos térmicos al Bioglass 45S5 (Lefebvre y Col., 2007), un aluminosilicato de la familia de la nefelina y un silicofosfato de calcio (Figura 5.20).

Con respecto a los tratamientos térmicos de la muestra B38Al50, se observa el mismo comportamiento con respecto a B41Al25 con el aumento de temperatura. La fases desarrolladas fueron las mismas que en la muestra B41Al25, con una fase adicional de $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Figura 5.21). Comparando las alturas de los picos de ambos vidrios tratados térmicamente a 1100 °C podríamos decir que existe una mayor proporción de silicofosfato de calcio y de nefelina y una menor proporción de $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ en B38Al50. No se pudo dilucidar en ambas muestras si las fases amorfas que se separan, cristalizan y desarrollan fases cristalinas.

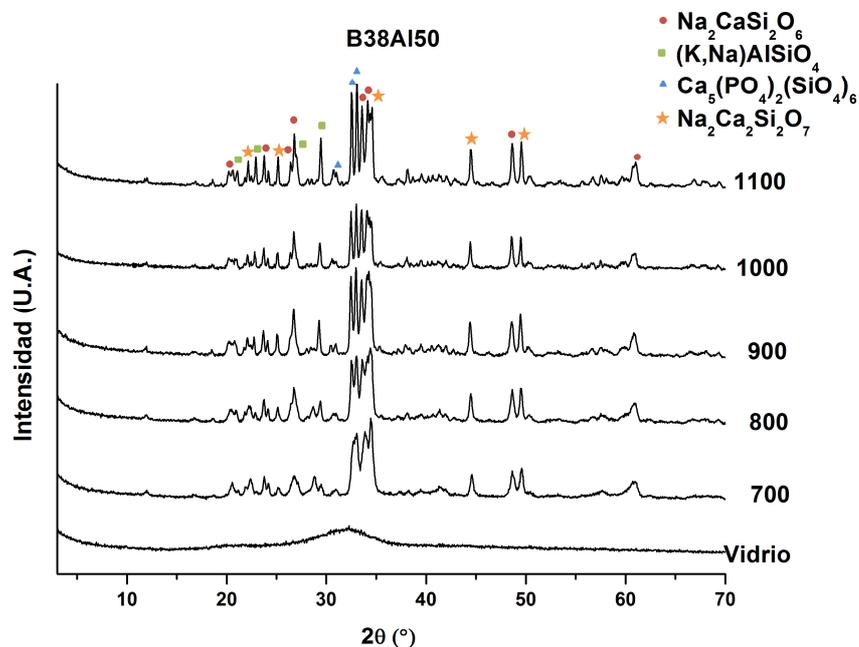


Figura 5.21. Difractogramas de B38Al50 sin y con tratamientos térmicos hasta 700, 800, 900 1000 y 1100°C.



5.2.2.3. Comentarios

Ambas composiciones mostraron una separación de fases amorfas. Tres de las fases desarrolladas por tratamientos térmicos en ambos vidrios fueron las mismas, exceptuando una fase cristalina adicional de $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en el vitrocerámico obtenido por tratamiento térmico del vidrio B38Al25. Las cantidades relativas de cada fase cristalina formada en ambas muestras fueron diferentes. El agregado de aluminio por medio de feldespato pasó a formar parte de una fase cristalina desarrollada en las dos composiciones; y este hecho podría influir en forma positiva en la bioactividad. No fue posible observar si se formó alguna fase cristalina en la fase amorfa con temperatura de transición vítrea más alta, por lo tanto no se supo en que componentes está enriquecida dicha fase amorfa, para ambas composiciones.

5.2.3. Vidrios L30Bg70 M, L40Bg60 M y L50Bg50 M

En los casos anteriores, los vidrios formulados se produjeron incorporando pequeños agregados de feldespato a la composición, y con esto alcanzar determinadas cantidades de Al_2O_3 en los vidrios. Como se pudo ver, solo en los casos donde se incorporaba una mayor cantidad de alúmina ($>3\%$ p/p) fue posible desarrollar fases cristalinas que la contengan, aunque en bajas cantidades. Estas pequeñas cantidades desarrolladas dieron luz al hecho de que no todo el óxido de aluminio incorporado en la composición del vidrio estuviera formando parte de las fases cristalizadas, lo cual no es positivo desde el punto de vista de la bioactividad. Es por esto que se decidió hacer uso de los diagramas de fases para diseñar composiciones que aseguren la formación de determinadas fases cristalinas que contengan Al_2O_3 . Además, las formulaciones fueron desarrolladas con el objeto de poder obtener materiales vitrocerámicos con un mayor contenido de fases cristalinas que estén formadas por los componentes mayoritarios del feldespato (Microclino en forma mayoritaria). Por esto se decidió formular vidrios que cristalicen formando Leucita (KAlSi_2O_6) utilizando como base el diagrama de fases ternario $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

5.2.3.1. Tratamientos térmicos

Los discos de cada vidrio en polvo compacto de 1,5 cm de diámetro fueron sujetos a tratamientos térmicos. El tamaño de partícula de los vidrios utilizados fue pasante por malla 100. De esta forma se utilizaron ciclos térmicos con una rampa de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta 920, 990 y 1000 $^\circ\text{C}$ con mesetas de 2 horas para los vidrios L30Bg70 M, L40Bg60 M y L50Bg50 M, respectivamente, lo cual aseguraba la sinterización.

5.2.3.2. Difracción de rayos X

Los vidrios luego de los tratamientos térmicos (Vidrocerámicos) fueron caracterizados por difracción de rayos X (Figura 5.22). Todas las muestras cristalizaron tras el correspondiente tratamiento térmico debido a la aparición de picos de difracción en todos los casos. Se encontró que las posiciones e intensidades de los picos coinciden con las fases $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ (silicato de sodio y calcio), KAlSi_2O_6 (leucita) y $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ (silicorenanita). Ambas fases, $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ y $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$, se encontraron después de tratamientos térmicos al Bioglass 45S5 (Magallanes-Perdomo y Col., 2012). Como puede observarse, las intensidades relativas de las fases principales, $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ y KAlSi_2O_6 , fueron diferentes en cada muestra. Las intensidades relativas de los máximos de difracción del silicato de sodio y calcio disminuyen, mientras que los de la leucita aumentan en el orden L30Bg70 M-L50Bg50 M. Esto indicó un aumento relativo de la cantidad de leucita contenido en cada muestra en ese orden con una correspondiente disminución de la otra fase mayoritaria ($\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$), lo que coincide con el cambio de composición de los vidrios en el mismo orden.

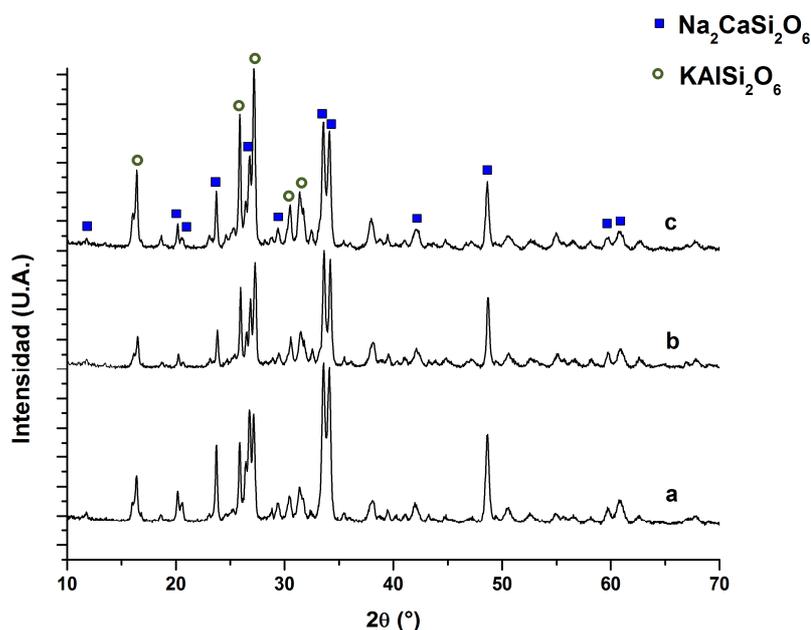


Figura 5.22: Difractograma de los vitrocerámicos obtenidos luego de los tratamientos térmicos correspondientes. a: L30Bg70 M (920 °C 2 hs), b: L40Bg60 M (990 °C 2 hs), c: L50Bg50 M (1000 °C 2 hs).

Los difractogramas de rayos X de los vitrocerámicos L30Bg70, L40Bg60 y L50Bg50 antes y después de la evaluación en SBF (fluido corporal simulado) se muestran en la figura 5.23. Todos los vitrocerámicos mostraron una



disminución en la intensidad los picos de difracción de la fase silicato de sodio y calcio en función de los tiempos de contacto con solución corporal simulada. Esta disminución fue muy notoria en los máximos de difracción más intensos ubicados alrededor de los 34° (2θ). Después del día 6, existe una notable disminución de la intensidad de difracción de los picos de silicato de sodio y calcio en L30Bg70 M hasta casi su desaparición, mientras que para L40Bg60 M y L50Bg50 M, los picos de esta fase disminuyeron, pero permanecieron bien visibles. Las intensidades de los picos de leucita fueron ligeramente disminuidas en muestras L30Bg70 M y L40Bg60 M, mientras no hubo un cambio notable en L50Bg50 M.

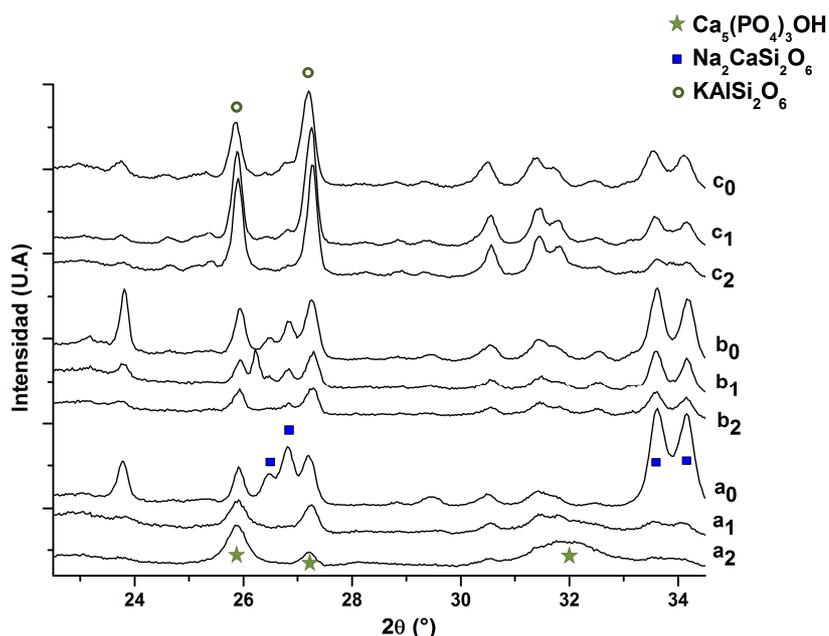


Figura 5.23. Difractogramas de rayos X de las superficies de los discos vitrocerámicos: antes (a0: L30Bg70 M; b0: L40Bg60 M; c0: L50Bg50 M) y después de 6 (a1: L30Bg70 M; b1: L40Bg60 M; c1: L50Bg50 M) y 25 (a2: L30Bg70 M; b2: L40Bg60 M; c2: L50Bg50 M) días de inmersión en SBF.

5.2.3.3. Espectroscopia infrarroja

Los vitrocerámicos obtenidos luego de los tratamientos térmicos mencionados fueron analizados por espectroscopia infrarroja (Figura 5.24). Para este análisis, los vitrocerámicos fueron sumergidos en SBF en forma de polvo. El vitrocerámico L30Bg70 M mostró bandas en $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, $950\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ y 443 cm^{-1} atribuidos a estiramientos Si-O-Si, Si (NBO) (Gomez-Vega y Col., 2000, Peitl y Col., 2001) y flexiones Si-O-Si (Peitl y Col., 2001), respectivamente, así como una banda en 619 cm^{-1} , todos los asociados a la fase silicato de sodio y calcio (Bretcanu y Col., 2009). La presencia de leucita

se evidenció por la aparición de la banda en 720 cm^{-1} (Musíć y Col., 1996) y una banda ancha en $500\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ que coincide también con la contribución de vibraciones tipo flexión de grupos PO de la silicorenanita (Chatzistavrou y Col., 2004). La banda en 577 cm^{-1} corresponde a un modo vibracional tipo flexión de grupos PO de una fase cristalina, que puede ser también atribuido a la silicorenanita (Chatzistavrou y Col., 2004, Smith, 1998).

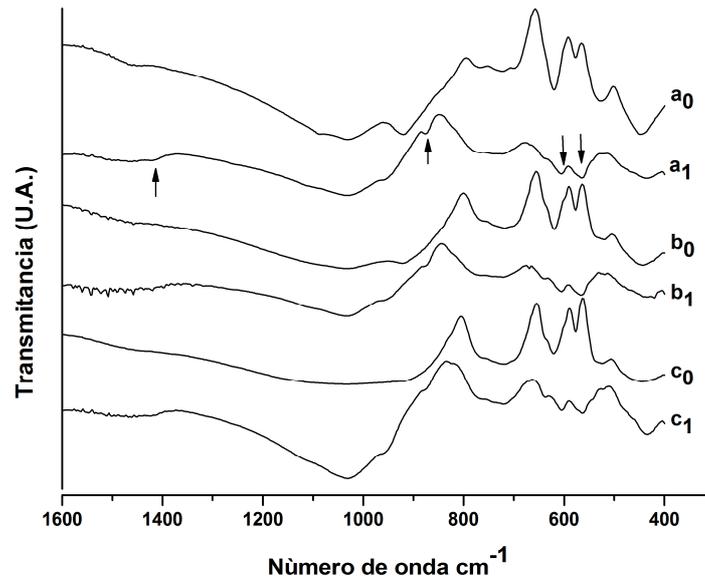


Figura 5.24. Espectroscopia infrarroja de los vitrocerámicos antes (a_0 : L30Bg70 M; b_0 : L40Bg60 M; c_0 : L50Bg50 M) y después de 6 días (a_1 : L30Bg70 M; b_1 : L40Bg60 M; c_1 : L50Bg50 M) de inmersión en SBF

El vitrocerámico L40Bg60 M mostró bandas similares a las descritas para L30Bg70 M. Además aparecen dos hombros en 412 y 642 cm^{-1} (Musíć y Col., 1996), que fueron atribuidos a la presencia de leucita. Un comportamiento similar se observó en el vitrocerámico L50Bg50 M, en el cual la banda a 720 cm^{-1} se intensificó y el hombro en 642 cm^{-1} fue aún más marcado, lo que corresponde a un mayor contenido relativo de leucita.

Después de sumergir el polvo del vitrocerámico L30Bg70 M por 6 días en SBF, se observó que las bandas correspondientes a las fases silicato de sodio y calcio (1090 , 920 , 619 y 443 cm^{-1}) y silicorenanita (577 cm^{-1}) no fueron detectables. Al mismo tiempo, dos hombros pueden verse en 542 y 642 cm^{-1} , los que corresponden a bandas vibracionales de leucita (Musíć y Col., 1996), que anteriormente estaban superpuestas con las bandas del silicato de sodio y calcio. Nuevas bandas aparecieron en 562 y 602 cm^{-1} , las cuales corresponden a flexiones de grupos PO (Goudouri y Col., 2011), dos hombros en 960 cm^{-1}

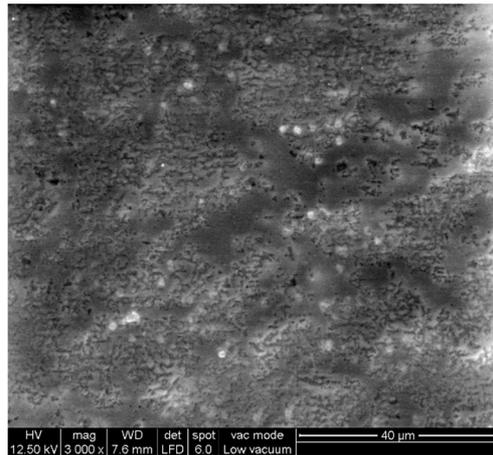


(Vaid y Murugavel, 2013) y 1120 cm^{-1} (Peitl Filho y Col., 1996) relacionadas con modos vibracionales de PO y una banda intensa en 1030 cm^{-1} , pertenecientes a diferentes modos vibracionales de PO_4^{-3} (Manda y Col., 2012). Estas bandas están asociadas a la presencia de hidroxiapatita cristalina (Hench, 1991). Dos bandas se observan en 876 y 1422 cm^{-1} , que indican la presencia de sustituciones de oxhidrilos por grupos carbonato (CO_3^{-2}) en la hidroxiapatita (Manda y Col., 2012).

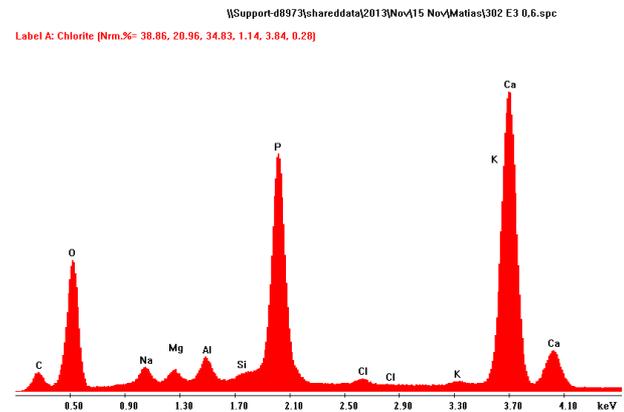
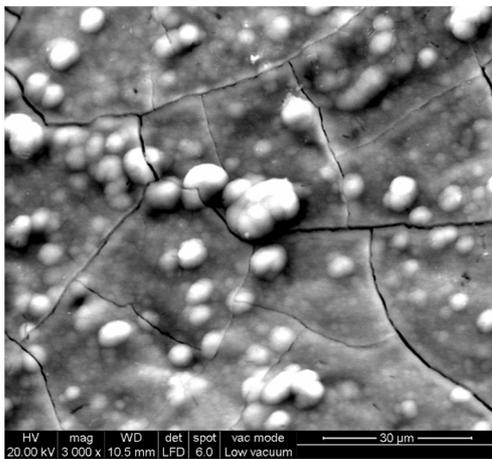
Los vitrocerámicos L40Bg60 M y L50Bg50 M luego de 6 días de contacto con SBF muestran un comportamiento similar al descrito para L30Bg70 M, con algunas particularidades. En el espectro de IR de L40Bg60 M reaccionado, se pudo ver que las bandas en 542 y 642 cm^{-1} , correspondientes a la leucita, son más visibles y además las bandas relacionadas con sustituciones carbonato en la hidroxiapatita disminuyeron en intensidad con respecto al comportamiento de la muestra L30Bg70 M para el mismo tiempo de contacto. Estas diferencias particulares se intensificaron en L50Bg50 M luego del contacto con SBF. No fue necesario extender los ensayos de bioactividad por tiempos más largos sobre los polvos vitrocerámicos (ej. 25 días), debido a la velocidad más alta de formación de hidroxiapatita de esta muestra con respecto a los discos, como se vio en los resultados.

5.2.3.4. Microscopía electrónica de barrido y microanálisis dispersivo en energía

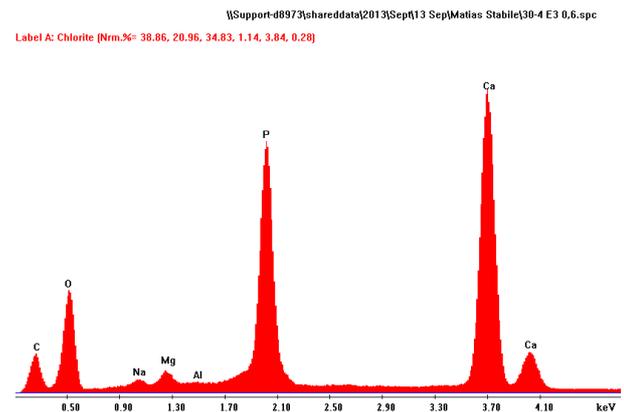
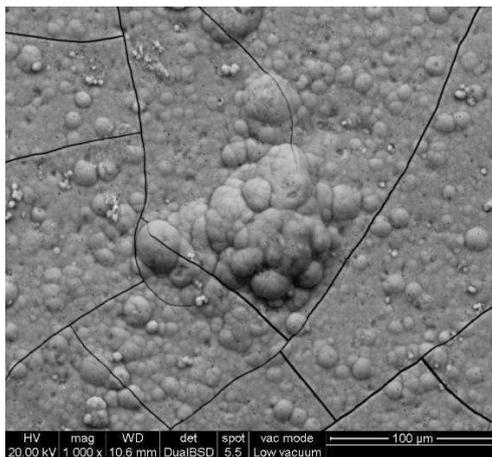
Las imágenes de las superficies de los discos vitrocerámicos antes y después de la evaluación en fluido corporal simulado durante diferentes tiempos, como así también los análisis de composición superficial por microsonda se muestran en las Figuras 5.25, 5.26 y 5.27. Las tres superficies antes del contacto con SBF tienen características homogéneas. La muestra L30Bg70 M presenta una superficie bastante lisa, con muy poca rugosidad, donde las partículas precursoras de vidrio son casi indistinguibles. L40Bg60 M y L50Bg50 M mostraron una superficie más rugosa que L30Bg70 M, en las cuales se notaron contornos de forma redondeada. Después de 6 días de inmersión, L30Bg70 M presenta partículas esféricas de hidroxiapatita que se aglomeran formando una capa fina y lisa, con algunas partículas que sobresalen. Se ha encontrado que andamios porosos fabricados de vitrocerámicos derivados del Bioglass 45S5 forman una capa hidroxiapatita luego de 7 días de inmersión en SFB (Chen y Col., 2006b). La capa ha copiado la microestructura de la superficie del disco L30Bg70 M y presenta grietas, que aparecen generalmente debido a la contracción que se genera cuando la capa rica en sílice se seca, sobre la que luego crece la capa de hidroxiapatita.



a₀



a₁

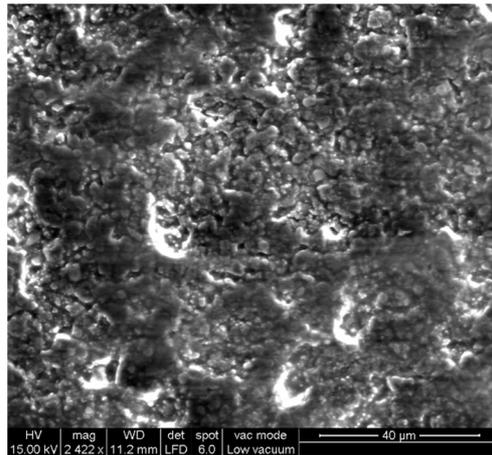


a₂

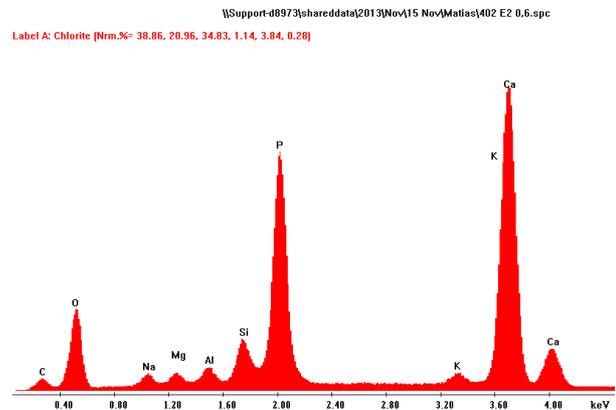
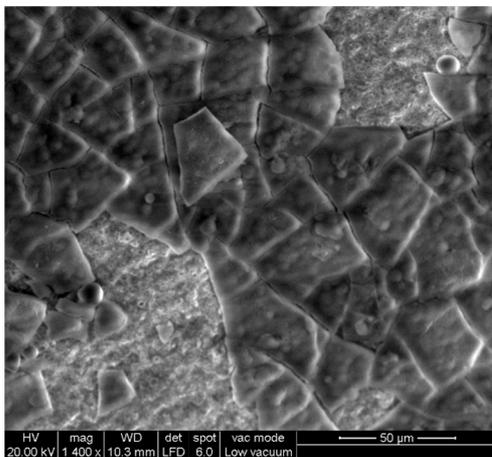
Figura 5.25. SEM y EDSX del vitrocerámico L30Bg70 M antes (a₀) y después de 6 (a₁) y 25 (a₂) días de inmersión en SBF



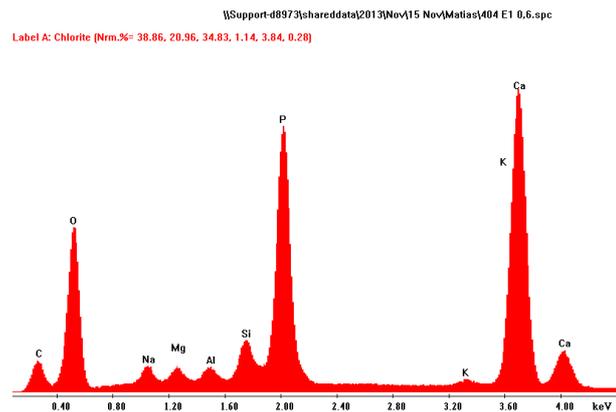
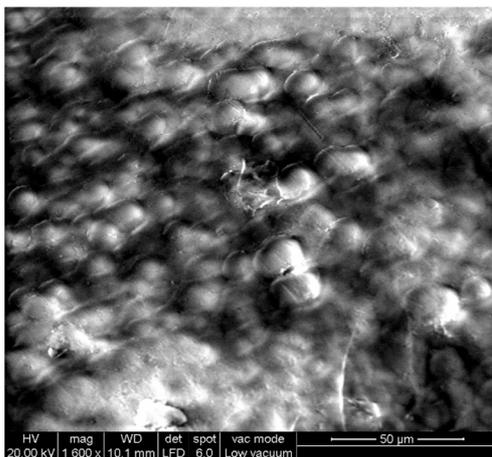
Capítulo 5: Resultados



b₀

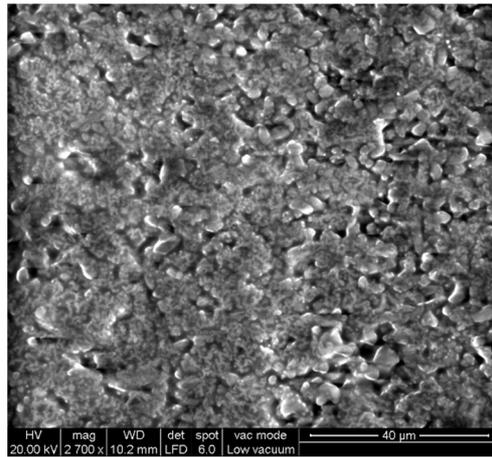


b₁

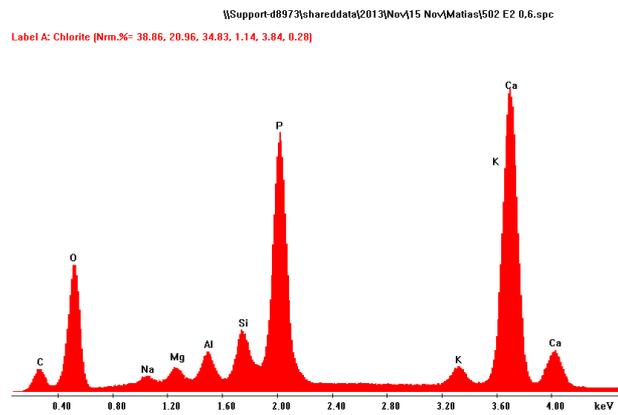
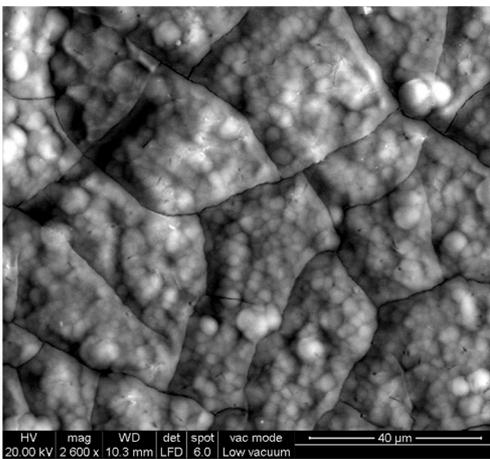


b₂

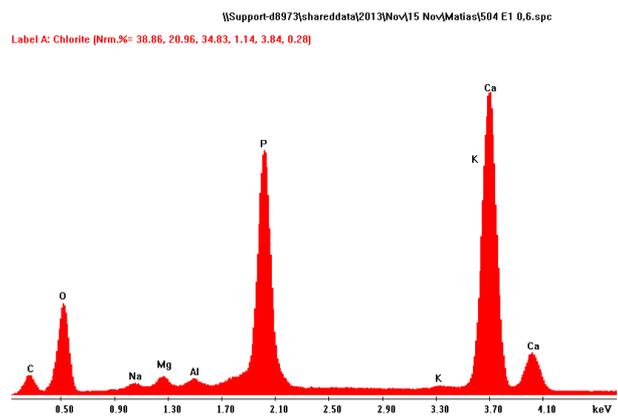
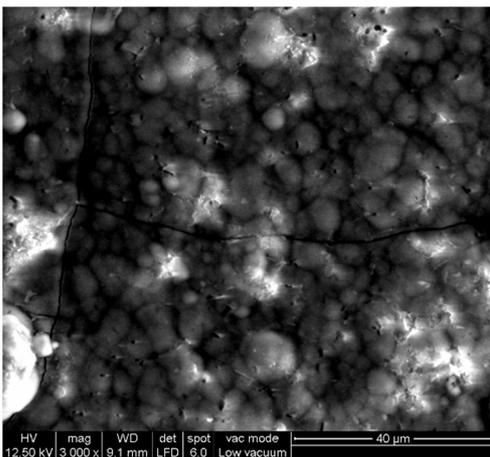
Figura 5.26. SEM y EDSX del vitrocerámico L40Bg60 M antes (a₀) y después de 6 (a₁) y 25 (a₂) días de inmersión en SBF



C₀



C₁



C₂

Figura 5.27. SEM y EDSX del vitrocerámico L50Bg50 M antes (a_0) y después de 6 (a_1) y 25 (a_2) días de inmersión en SBF



Sobre los vitrocerámicos L40Bg60 M y L50Bg50 M, la capa de apatita también fue formada, pero sólo fue posible encontrarla cerca de los bordes de los discos, debido a que en el centro de los mismos esta se había despegado. La capa tenía muchas grietas y se caracterizó por una morfología rugosa de aglomerados esféricos de partículas de apatita en ambas muestras. Alcanzado el día 25, L30Bg70 M desarrolló una capa de apatita visiblemente más gruesa con una superficie más suave, por lo que la morfología de la superficie de la muestra no fue más perceptible.

La capa en los vitrocerámicos L40Bg60 M y L50Bg50 M después de 25 días de inmersión tenía muchas partículas sobresalientes de apatita con un aspecto muy rugoso. Una vez más, en ambas muestras la capa sólo se encontró en algunos lugares.

En todos los casos, las relaciones Ca/P de las partículas y la capa de hidroxiapatita estaban en el rango 1,39-1,58, lo que indicó la presencia de hidroxiapatita deficiente en calcio. Este fue un hecho importante ya que el cociente Ca/P del tejido óseo es inferior a 1,67 (Deng y Col., 2001, Yubao y Col., 1994).

5.2.3.5. Comentarios

Los tratamientos térmicos aplicados a cada vidrio permitieron obtener vitrocerámicos sinterizados. En todos los casos, las fases cristalizadas fueron $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$, ambas desarrolladas después del tratamiento térmico del Bioglass 45S5 (Lefebvre y Col., 2007, Magallanes-Perdomo y Col., 2012) y KAlSi_2O_6 . La formación de leucita fue posible mediante el tratamiento del vidrio en forma de polvo, lo que activa el mecanismo de cristalización superficial de esta fase (Höland y Col., 1993). El silicato de sodio y calcio también fue desarrollado desde la superficie de las partículas de vidrio y no en todo su volumen. El pequeño tamaño de las partículas de los vidrios precursores promovió la cristalización superficial por sobre la volumétrica (Chatzistavrou y Col., 2006b). Este hecho quedó demostrado debido a la detección de la fase silicato de sodio y calcio por difracción de rayos X, sin verse disminuida o apantallada su intensidad de difracción por la cristalización superficial de la leucita. Como era de esperarse, las cantidades de leucita y silicato de sodio y calcio disminuyeron y aumentaron respectivamente con la cantidad de Bioglass teórico tenido en cuenta para obtener los vidrios.

Todas las muestras presentaron un comportamiento bioactivo después de 6 días de contacto con fluido corporal simulado (SBF), tanto las muestras en polvo como los discos sinterizados. En todas las muestras en polvo se



desarrolló una capa de hidroxiapatita, como fue demostrado por FTIR. La capa de apatita pudo ser detectada por microscopía electrónica luego de 6 días de inmersión en SBF en todas las muestras sinterizadas. La detección de la fase apatita por difracción de rayos X reviste cierta complejidad cuando los máximos de difracción no son muy intensos, ya que existe superposición de máximos de difracción principales de dicha fase cristalina con las fases presentes en el vitrocerámico. En base a lo antedicho, la capa desarrollada en L30Bg70 luego de 6 días de inmersión en SBF presenta una baja cristalinidad. Después de 25 días de inmersión, la capa de hidroxiapatita tiene una mayor cristalinidad y un mayor espesor. Esta muestra desarrolló la mayor cantidad de silicato de sodio y calcio, la cual se disuelve en contacto con SBF y contribuye a la formación de hidroxiapatita carbonada (Peitl y Col., 2001), y la menor cantidad de leucita (fase no bioactiva) de todas las muestras, lo que explica su buena bioactividad. La capa de apatita en L40Bg60 M y L50Bg50 M no estuvo presente en toda la superficie después de 6 y 25 días de inmersión, porque se había despegado (Kashyap y Col., 2011), debido a la cantidad de la fase inerte leucita (Verne y Col., 2005) y sólo se encontró en algunos lugares, como fue evidenciado por inspección visual durante la caracterización por microscopía electrónica de barrido. Es por ello que la hidroxiapatita no fue detectada por DRX porque estuvo ausente en la mayor parte de la superficie. No obstante, esta capa estuvo presente cerca de los bordes de los discos.

5.3. Producción y caracterización de vidrios y vitrocerámicos de diferentes composiciones utilizando feldespato (M) e hidróxido de aluminio (A) para el aporte de alúmina

Teniendo en cuenta las características bioactivas de los vitrocerámicos obtenidos a partir de las formulaciones descritas en la sección 5.2.3., se eligió la composición que desarrolló mayor bioactividad (L30Bg70) y además se diseñó una nueva composición de vidrio que contuviera un mayor porcentaje de Bioglass 45S5 y menor porcentaje de leucita. De esta forma se buscó mejorar la relación de compromiso entre la bioactividad y las propiedades mecánicas que se alcanzarían, siguiendo la tendencia de los resultados encontrados en la anterior sección. De esta forma se obtuvo el vidrio L25Bg75, (25 % leucita teórica, 75 % de Bioglass 45S5 (p/p)).

Teniendo estas dos composiciones de base de estudio, se analizó la influencia que pudiera tener las materias primas que aportan Al_2O_3 y K_2O en todo el proceso de obtención de los vitrocerámicos, desde la obtención del vidrio por vitrificación de las mezclas precursoras hasta los posteriores tratamientos térmicos de los vidrios como así también sus propiedades bioactivas.



5.3.1. Evolución térmica de mezclas precursoras para la producción de los vidrios L25Bg75 y L30Bg70 utilizando feldespato (M) e hidróxido de aluminio (A) para el aporte de alúmina

5.3.1.1 Análisis térmicos diferenciales

Los análisis térmicos diferenciales–termogravimétricos de las mezclas vitrificables de composición L25Bg75 y las de composición L30Bg70 se muestran en las figuras 5.28 y 5.29, respectivamente.

En la figura 5.28 se puede apreciar entre 100 y 150 °C dos transformaciones con endotérmicas y una pequeña pérdida de masa en ambas mezclas. Estos cambios correspondieron a una descomposición inicial de fosfato monobásico de amonio en una pequeña cantidad de amoníaco y ácido fosfórico (Moeller, 1959)

Alrededor de los 200 °C pudo observarse un pico endotérmico bien pronunciado acompañado por una pérdida de masa que correspondió a la descomposición total del fosfato monobásico de amonio. Con el aumento de la temperatura podemos ver un cambio endotérmico y pérdida de masa alrededor de los 300° C para la mezcla L25Bg75 A, producido por la descomposición del hidróxido de aluminio en alúmina y agua (Shackelford y Doremus, 2008)

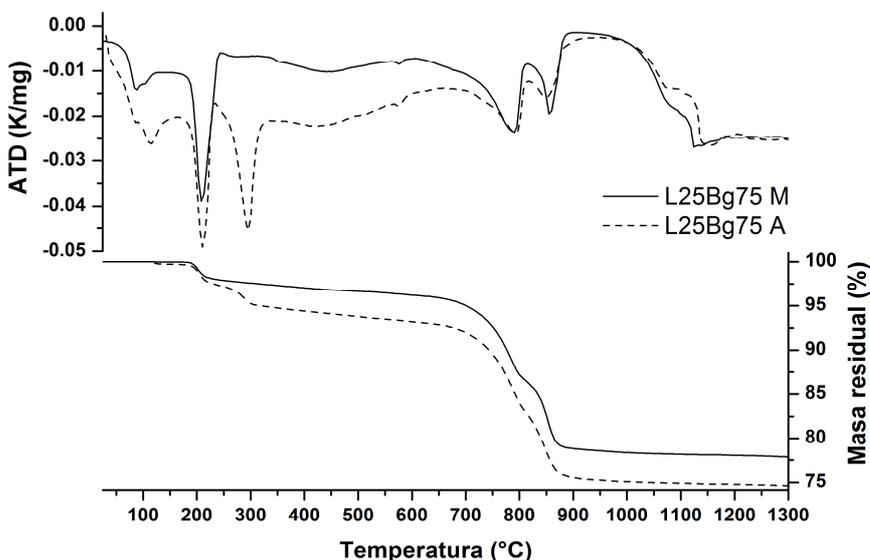


Figura 5.28. ATD-TG de las mezclas L25Bg75 M y L25Bg75 A.

Al alcanzar una temperatura cercana a los 650 °C, comienzan a producirse las transformaciones de los carbonatos en sus respectivos óxidos, y estas reacciones se completan al alcanzar una temperatura próxima a los 900 °C.



Estos cambios se hicieron evidentes a través de los picos endotérmicos en dicho rango de temperatura, que además fueron acompañados con disminución de la masa de la muestra. Alrededor de los 1000 °C se pudo ver un cambio que trae aparejado un consumo de calor sin cambio de masa, que corresponde a la temperatura a la cual la mezcla comienza a fundir. La fusión se completa a la temperatura donde se aprecia el pico endotérmico. Es distinguible en forma clara que el pico endotérmico de la mezcla L25Bg75 M comienza a una temperatura algo menor que en el caso de la mezcla L25Bg75 A, por lo que podría decirse que la mezcla con feldespato funde con mayor facilidad debido a que el proceso se inicia a una menor temperatura.

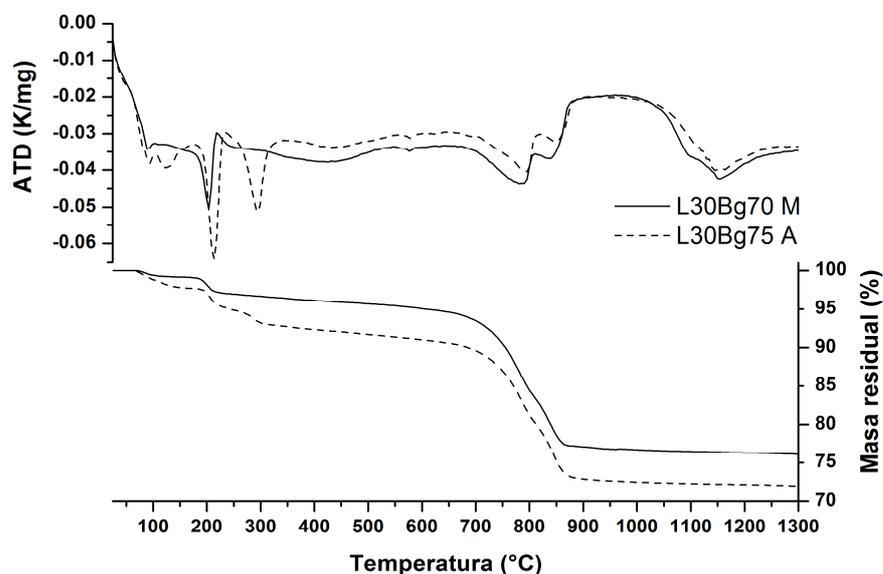


Figura 5.29. ATD-TG de las mezclas L30Bg70 M y L30Bg70 A.

En la figura 5.29 (ADT-TG de las mezclas de composición L30Bg70) se pueden notar todas las transformaciones antes mencionadas, con algunas diferencias. Las temperaturas de descomposición del fosfato monobásico de amonio y de los carbonatos se desplazaron hacia temperaturas más bajas en el análisis térmico de la mezcla L30Bg70 M, por lo que podríamos decir que estas transformaciones se vieron favorecidas en dicha mezcla. Se puede ver también que las temperaturas de comienzo de fusión y fusión completa en ambas mezclas es la misma, por lo que aquí no habría diferencia.

5.3.2. Producción y caracterización de vitrocerámicos



5.3.2.1. Análisis térmicos diferenciales

Las figuras 5.30 y 5.31 muestran los análisis térmicos diferenciales de los vidrios de composición L25Bg75 y de los de composición L30Bg70, respectivamente. En ellas se ve solo el rango de temperaturas donde se aprecian los cambios más relevantes.

En la figura 5.30 se pueden observar dos picos exotérmicos para ambas muestras entre 450 y 700 °C. La posición de los máximos no difiere entre ambos vidrios. Las primeras dos transformaciones corresponden a transiciones vítreas.

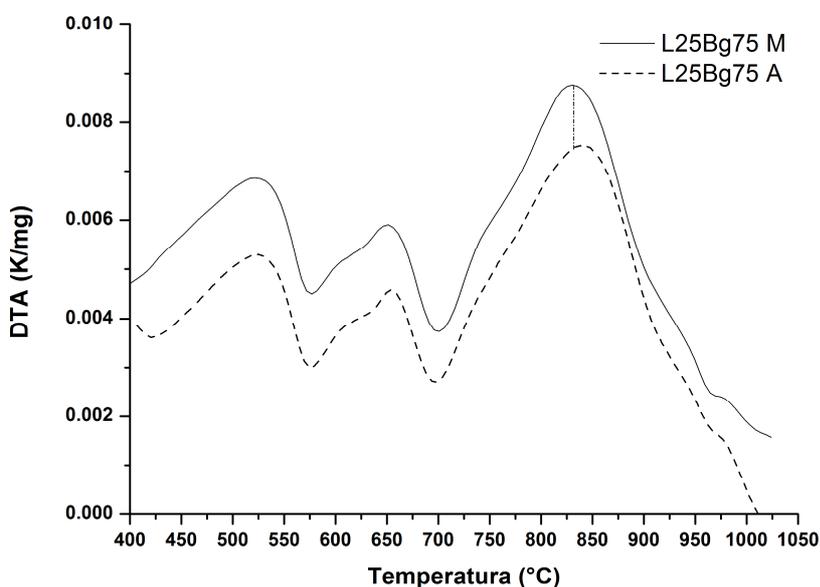


Figura 5.30. ATD de los vidrios L25Bg75 M y L25Bg75 A.

Entre los 700 y 950 °C se observa un pico exotérmico más pronunciado, que corresponde a la cristalización de los vidrios. Alrededor de los 750-775 °C se aprecia un hombro, que estaría indicando que el pico completo en ambos casos es la suma de las contribuciones de dos picos de cristalización, que corresponderían a la formación de dos fases cristalinas mayoritarias. La primera que cristaliza estaría en una menor proporción que la segunda, debido a que el efecto exotérmico es más grande, suponiendo que los calores de cristalización de ambas fases son similares. Se distingue, además, que el máximo del pico de cristalización en el vidrio L25Bg75 M se encuentra a una temperatura menor que el L25Bg75 A, por lo que podríamos afirmar que existe una diferencia en las cinéticas de cristalización donde el vidrio L25Bg75 M se ve favorecido.



La figura 5.31 (ATD de los vidrios de composición L30Bg70) muestra al comienzo del ATD dos transformaciones exotérmicas similares a las descritas en el caso anterior. El pico exotérmico de cristalización aparece en ambos casos entre 725 y 975 °C, con un hombro cercano a los 775 °C, por lo que todo el fenómeno de cristalización elevó su temperatura con respecto a los vidrios de composición L25Bg75. Una vez más, se aprecia la diferencia en las posiciones de los máximos de pico de cristalización; que en este caso se hace más distinguible el corrimiento a una temperatura mayor para el caso del vidrio L30Bg70 A, con un hombro aún más marcado que en el caso del vidrio L25Bg75 A.

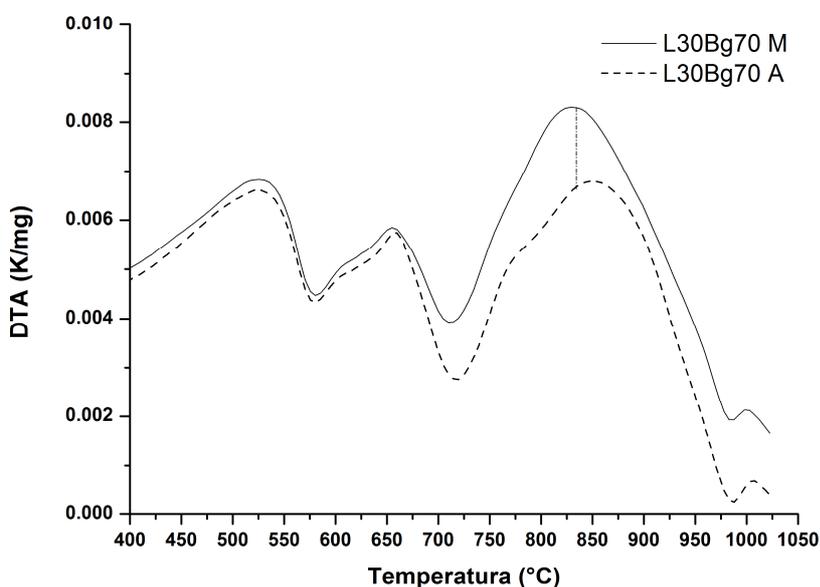


Figura 5.31. ATD de los vidrios L30Bg70 F y L30Bg70 A.

En apariencia podría decirse para ambas composiciones (L25Bg75 y L30Bg70) que el uso de distintas materias primas origina un cambio en la cinética de cristalización de la segunda fase minoritaria (pico exotérmico de cristalización), pero nada se puede señalar de la primera fase que cristaliza (hombro en el pico de cristalización) que a simple vista no pueden verse cambios relevantes entre los vidrios de igual composición con diferentes materias primas.

5.3.2.2. Difracción de rayos X

En base a los resultados obtenidos por los análisis térmicos diferenciales, se seleccionó la temperatura de tratamiento térmico que asegurara la cristalización de los vidrios precursores, la cual fue 850 °C durante 2 horas. En las figuras 5.32 y 5.33 se detallan los difractogramas de los vidrios con y sin



tratamiento térmico de composición L25Bg75; y de los vidrios con y sin tratamiento térmico de composición L30Bg70, respectivamente.

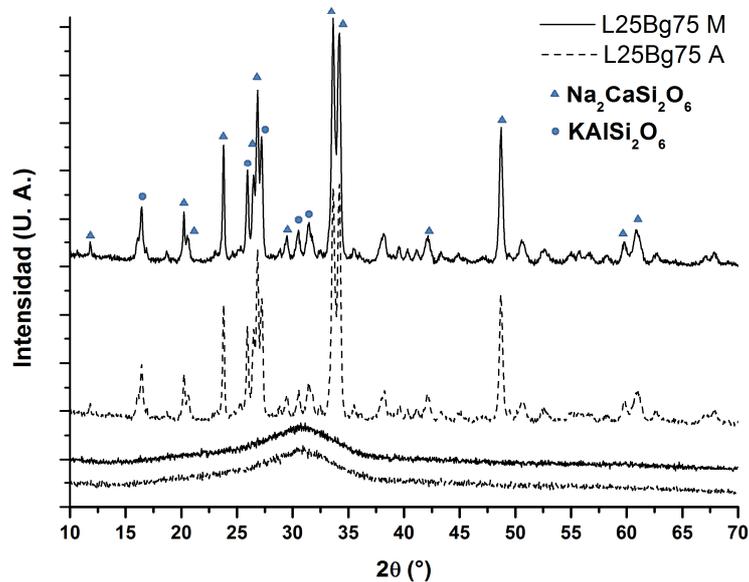


Figura 5.32. Difractogramas de los vidrios L25Bg75 M y L25Bg75 A con y sin tratamiento térmico a 850 °C. ▲ Silicato de sodio y calcio, ● Leucita.

En la parte inferior de la figura 5.32 se pueden ver los difractogramas de los vidrios de composición L25Bg75, en los cuales se evidencia una banda característica de los materiales que carecen de orden a largo alcance. En la parte superior de la figura 5.32 se muestran los difractogramas de ambos vidrios tratados térmicamente, en donde se pudieron identificar dos fases cristalinas, leucita y silicato de sodio y calcio. No se pudo determinar diferencias distinguibles, comparando los difractogramas de ambos vitrocerámicos, entre las intensidades de cada fase entre ambas muestras, por lo que se puede afirmar que ambos vidrios tienen esencialmente la misma composición.

Los vidrios de composición L30Bg70 (figura 5.33) sin tratamiento térmico tienen la misma característica amorfa que los descritos en el caso anterior. Las fases cristalinas desarrolladas luego del tratamiento térmico fueron las mismas, aunque en diferentes proporciones. Las intensidades relativas de los picos de difracción del silicato de sodio y calcio disminuyen, mientras que las de la leucita aumentan, lo que se condice con el cambio de composición de un 25 % de leucita y 75 % de Bioglass a un 30 % de leucita y 70 % de Bioglass. Otra vez no se encontró diferencia entre las intensidades de las fases cristalinas



desarrolladas luego de tratar térmicamente a los vidrios L30Bg70 M y L30Bg70 A.

La cristalización de la leucita en ambas composiciones fue posible gracias al procesamiento térmico de los vidrios en forma de polvo, ya que dicha fase cristaliza por un mecanismo superficial que es activado con la molienda del vidrio de partida (Höland y Col., 1993).

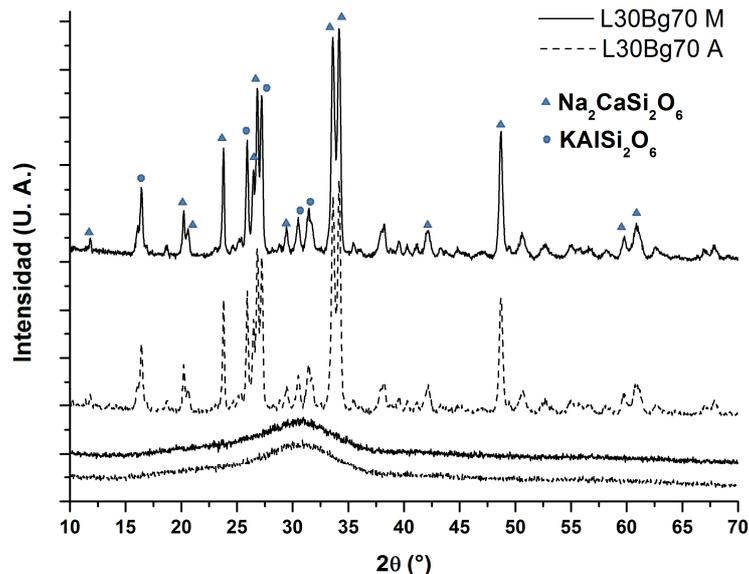


Figura 5.33. Difractogramas de los vidrios L30Bg70 M y L30Bg70 A con y sin tratamiento térmico a 850 °C. ▲ Silicato de sodio y calcio, ● Leucita.

5.3.3. Bioactividad de los vitrocerámicos

5.3.3.1. Difracción de rayos X

La figuras 5.34 y 5.35 muestran los difractogramas de las superficies de los vitrocerámicos L25Bg75 A comparado con L25Bg75 M; y L30Bg70 A comparado con L30Bg70 M, respectivamente, sin reaccionar y luego del contacto con SBF durante diferentes periodos de tiempo. Puede notarse que las fases presentes en los vitrocerámicos L25Bg75 A y M son las mismas luego de 1 día de inmersión, aunque pudo verse que las intensidades de la fase silicato disminuyeron con respecto a las de la leucita. Al incrementar el tiempo de reacción, se observa una disminución en la intensidad de los picos de difracción, para dar lugar a la formación de hidroxiapatita. La formación de hidroxiapatita en la muestra L25Bg75 A se aprecia luego de 5 días de inmersión, visible en el rango 25-35° (2θ). Los mismos máximos de difracción

son detectables en L25Bg75 M, aunque puede verse una diferencia en los anchos de los picos, hecho que está relacionado a que el tamaño de cristal promedio de hidroxiapatita en la muestra L25Bg75 M es más pequeño. Luego de 10 días de inmersión, la intensidad de difracción de la hidroxiapatita aumenta en L25Bg75 A, lo mismo que ocurre para L25Bg75 M, lo que indica un incremento en el espesor de dicha capa en ambas muestras. Sin embargo la intensidad de difracción de la hidroxiapatita en L25Bg75 A es algo mayor que en L25Bg75 M, lo que indica la presencia de una capa más gruesa en la primera respecto de la segunda.

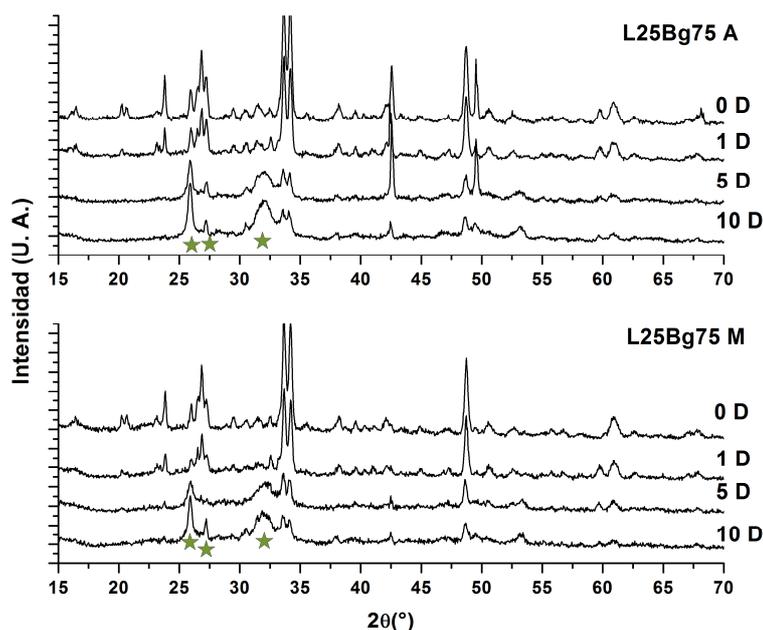


Figura 5.34. Difractogramas de las pastillas de vitrocerámicos L25Bg75 A y L25Bg75 M sin reaccionar y contactados con SBF durante 1, 5 y 10 días.

Con respecto a los vitrocerámicos L30Bg70 A y L30Bg70 M, pudo observarse un comportamiento similar al caso de las muestras descritas con anterioridad luego del primer día de inmersión, en donde la intensidad de difracción de la fase silicato es menor respecto de las muestras sin reaccionar, lo que indica una disolución selectiva de la misma.

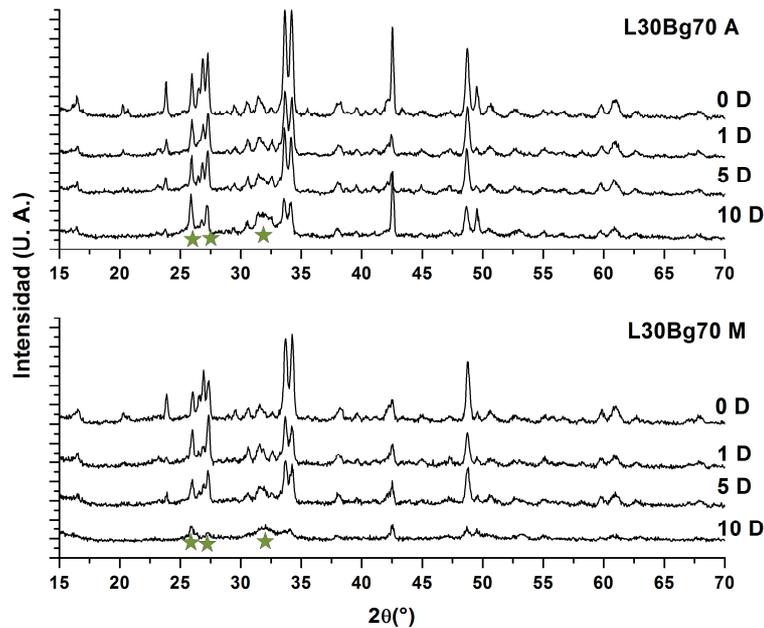


Figura 5.35. Difractogramas de las pastillas de vitrocerámicos L30Bg70 A y L30Bg70 M sin reaccionar y contactados con SBF durante 1, 5 y 10 días.

Luego de 5 días de inmersión no se observan cambios apreciables respecto de la inmersión de 1 día. Es aquí donde se aprecia la mayor diferencia respecto a los resultados de las inmersiones de L25Bg75 A y L25Bg75 M en los cuales la hidroxiapatita ya se encuentra desarrollada luego de 5 días, en tanto que para el caso de las muestras L30Bg70 A y L30Bg70 M la capa es detectada luego de 10 días. Además puede observarse que la intensidad de difracción de la hidroxiapatita en L30Bg70 A es mayor que en el caso de L30Bg70 M. Esta diferencia está relacionada a la cristalinidad de la hidroxiapatita desarrollada en esta última, debido a que los picos son más anchos, lo que indica un tamaño de cristal más pequeño.

5.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido

Las figuras 5.36 y 5.37 muestran las imágenes de la superficie de los vitrocerámicos L25Bg75 A y L25Bg75 M; y L30Bg70 A y L30Bg70 M, respectivamente, luego de ser sumergidos en SBF durante diferentes periodos de tiempo. No fue posible detectar presencia de alguna capa superficial luego de 1 día de contacto, tanto en la muestra L25Bg75 A como en la L25Bg75 M, al igual que lo observado por DRX. Finalizado el 5to día de contacto, fue posible observar la formación de hidroxiapatita en ambas muestras (Figura 5.36 c. y d.). Las capas presentan rajaduras que se desarrollan al secarse la hidroxiapatita superficial. Puede observarse que los aglomerados de apatita en L25Bg75 A son algo mayores respecto de los formados en L25Bg75 M, lo que

coincide con los resultados de DRX, donde se aprecia una diferencia en el tamaño de cristal de la misma.

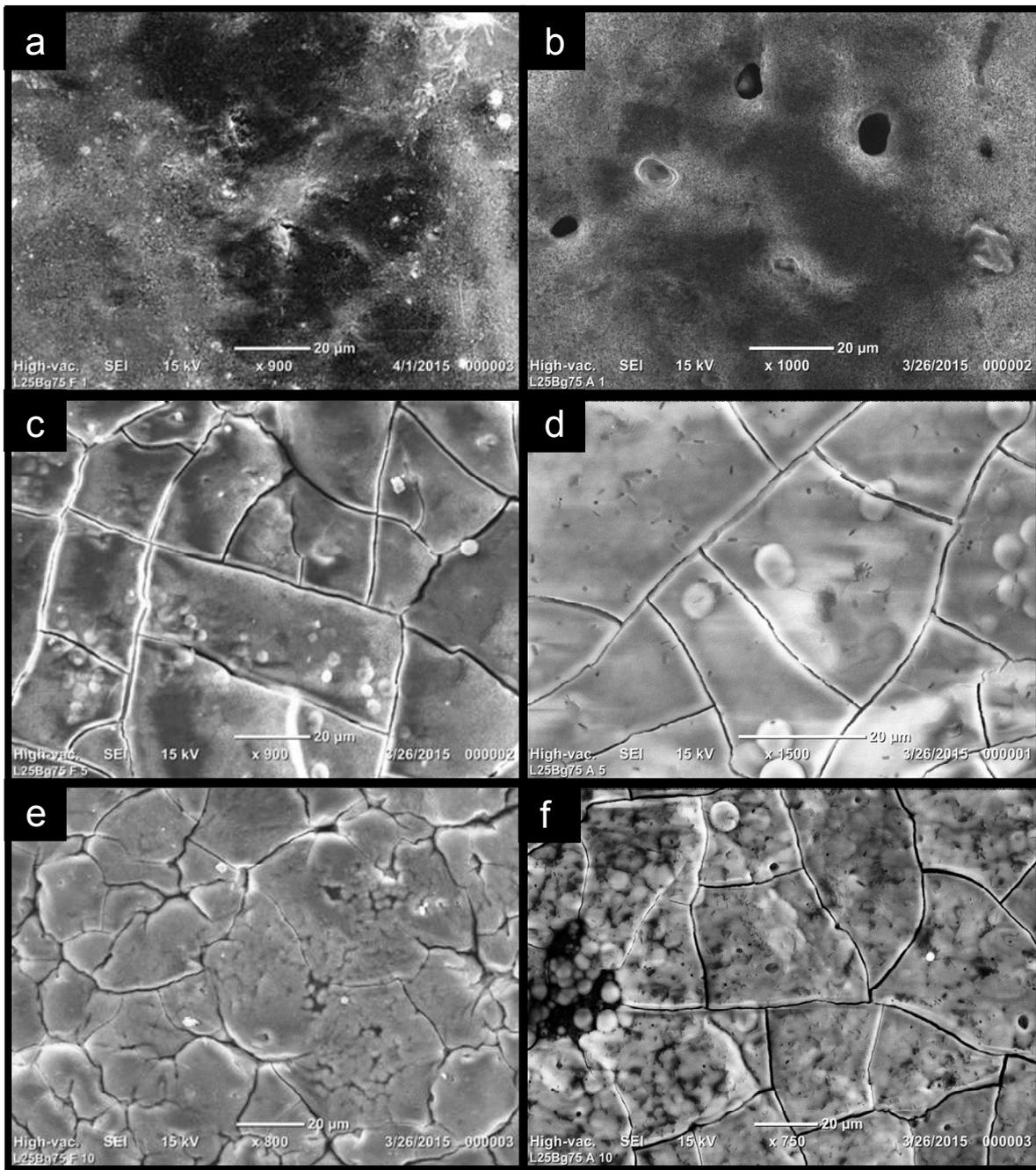


Figura 5.36. Microscopia electrónica de barrido de los vitrocerámicos luego de diferentes tiempos de contacto con SBF. L25Bg75 M (a. 1 día, c. 5 días, e. 10 días). L25Bg75 A (b. 1 día, d]. 5 días, f. 10 días).

La capa de apatita luego de 10 días de contacto con SBF se desarrolló completamente en L25Bg75 A y L25Bg75 M, de la misma forma en la que se detecta en los análisis de DRX, donde son bien notables los máximos de difracción de la HAp.

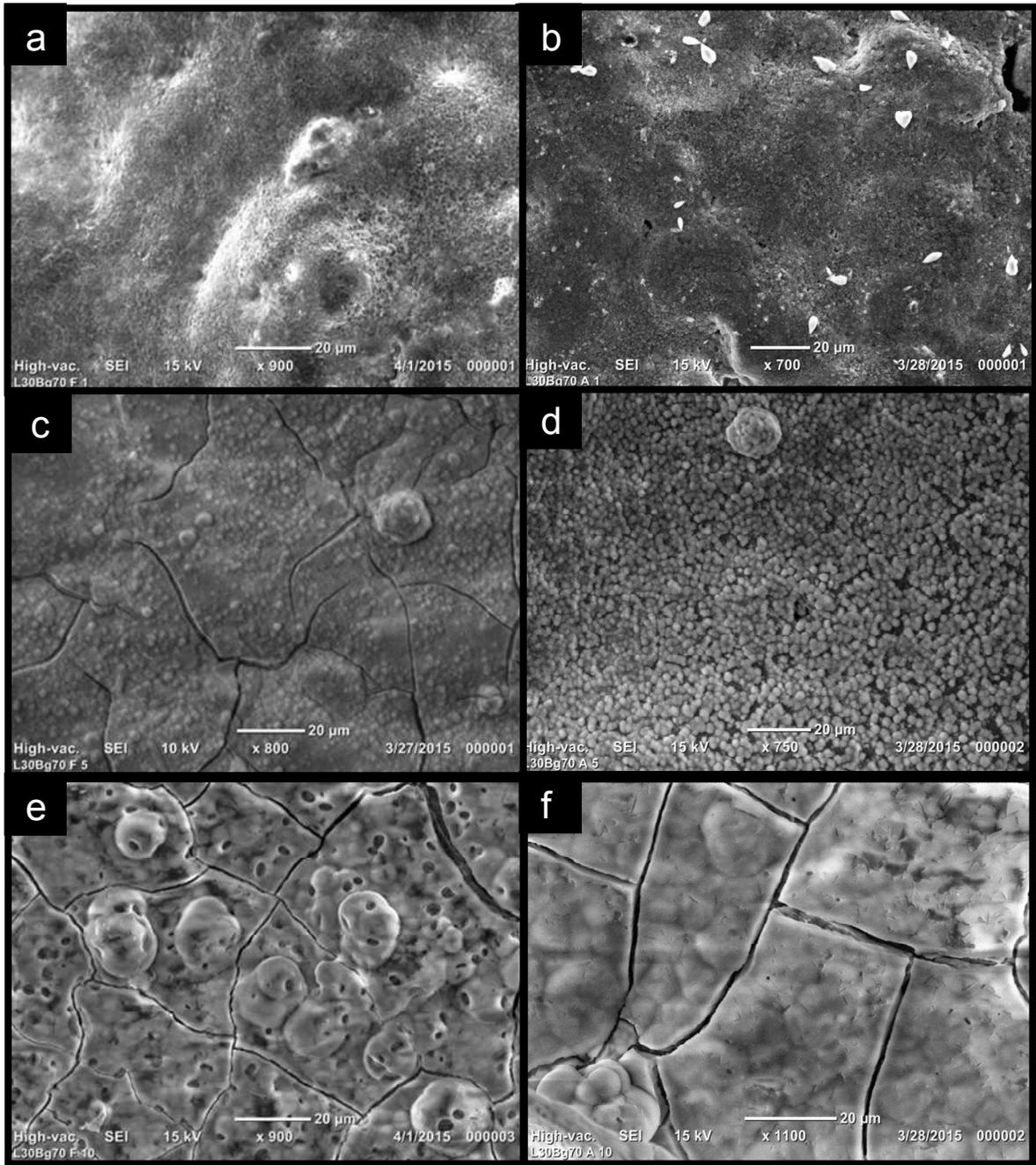


Figura 5.37. Microscopía electrónica de barrido de los vitrocerámicos luego de diferentes tiempos de contacto con SBF. L30Bg70 M (a. 1 día, c. 5 días, e. 10 días). L30Bg70 A (b. 1 día, d. 5 días, f. 10 días).

Respecto de las muestras L30Bg70 A y L30Bg70 M, se observan las mismas características superficiales que en los casos anteriores luego de 1 día de inmersión. Posteriormente, pasados los 5 días de contacto se observa presencia de hidroxiapatita en ambas muestras. Sin embargo, esta capa es suficientemente fina como para no ser detectada por DRX. Luego de 10 días de contacto, el espesor de la capa de apatita desarrollada es mayor, lo cual provoca la detección por difracción de rayos X.



5.3.4. Comentarios

Para la composición L25Bg75, la mezcla con feldespato (M) completó su fusión a una temperatura más baja que la mezcla con hidróxido de aluminio (A), mientras que para las mezclas de composición L30Bg70 no se evidenciaron diferencias. Este comportamiento es típico de las mezclas desarrolladas con feldespato como materia prima, donde los tiempos de fusión son más cortos. Además se favoreció la cinética de las descomposiciones del fosfato monobásico de amonio y los carbonatos en la mezclas L30Bg70 M con respecto a la L30Bg70 A. Comparando ambas composiciones, se encontró que la mezcla para producir el vidrio L30Bg70 M completó la fusión a una temperatura más baja respecto de L25Bg75 M, debido a la presencia de un mayor contenido de feldespato, lo que es favorable para la fusibilidad en la producción del vidrio.

La cinética de cristalización en las dos composiciones fue favorecida en los vidrios producidos con feldespato con respecto a los producidos con hidróxido de aluminio. Se ha encontrado para otros sistemas que las cinéticas de cristalización de los vidrios son dependientes de las materias primas utilizadas para su producción (Okada, 2008). Esto se debe a que el mezclado a nivel atómico es diferente, debido a que en un caso los dos componentes más importantes, desde el punto de vista este análisis, son agregados en forma conjunta (K_2O , Al_2O_3 en el feldespato), mientras que en el otro caso los mismos componentes son agregados en forma independiente (K_2O por medio de K_2CO_3 ; Al_2O_3 por medio de gibsita).

El análisis térmico de los vidrios permitió determinar la temperatura a la cual se asegurara la cristalización, por lo que se obtuvieron vitrocerámicos con una alta cristalinidad.

Los vidrios de ambas composiciones, independientemente de las materias primas utilizadas, desarrollaron leucita al ser tratados térmicamente. Este resultado fue coincidente con lo esperado de acuerdo a las composiciones diseñadas en base al diagrama de fase ternario de la leucita.

Se pudo demostrar mediante los test de bioactividad que los materiales desarrollados fueron bioactivos. Se encontró una relación directa entre el contenido de leucita y el tiempo en el cual se desarrolla la fase hidroxiapatita luego del contacto con el fluido corporal simulado, donde las composiciones con 25 % de leucita reaccionaron en un menor tiempo que aquellas con 30 % de leucita. Con respecto a las materias primas utilizadas, no se encontraron diferencias sustanciales. Solo pudo detectarse un cambio respecto de la



crystalinity of the apatite once the layer (Crystal size), where in both compositions, the apatite with smaller crystal size was found in the samples formulated with feldspar. However, no differences were evidenced in terms of reaction time for the formation of the apatite surface layer, for the same compositions as a function of the origin of the raw materials. Therefore, there are no differences from the point of view of bioactivity if feldspar or gibbsite – potassium carbonate is used as sources of aluminum and potassium.

5.4. Producción y caracterización de vidrios y vitrocerámicos de diferentes composiciones con materias primas minerales (M) y reactivos analíticos (R)

5.4.1. Caracterización de vidrios

5.4.1.1. Distribución de tamaño de partícula

The analysis of particle size of the glasses after high energy grinding are shown in figures 5.38, 5.39, 5.40 and 5.41.

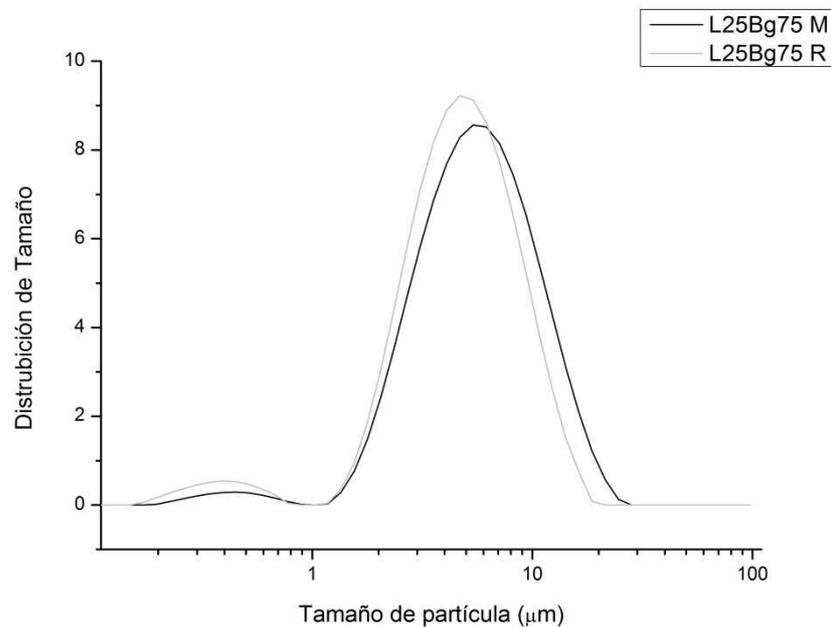


Figura 5.38. Distribución de tamaño de partícula de los vidrios L25Bg75 M y L25Bg75 R luego de la molienda de alta energía.

It can be observed a tendency with respect to the degree of grinding reached in each composition as a function of the raw materials used for the production of the glasses, taking into account that the



condiciones de molienda para todos los materiales estudiados fueron las mismas.

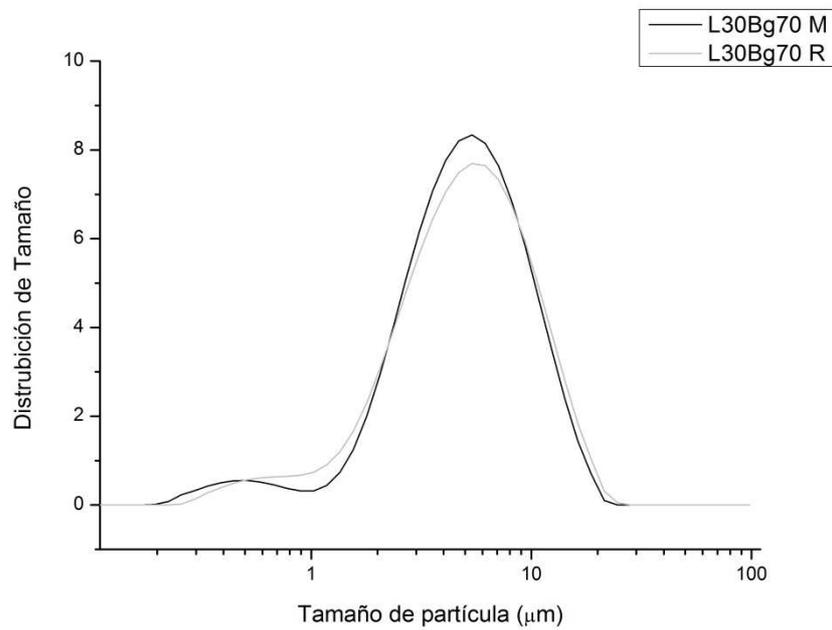


Figura 5.39. Distribución de tamaño de partícula de los vidrios L30Bg70 M y L30Bg70 R luego de la molienda de alta energía.

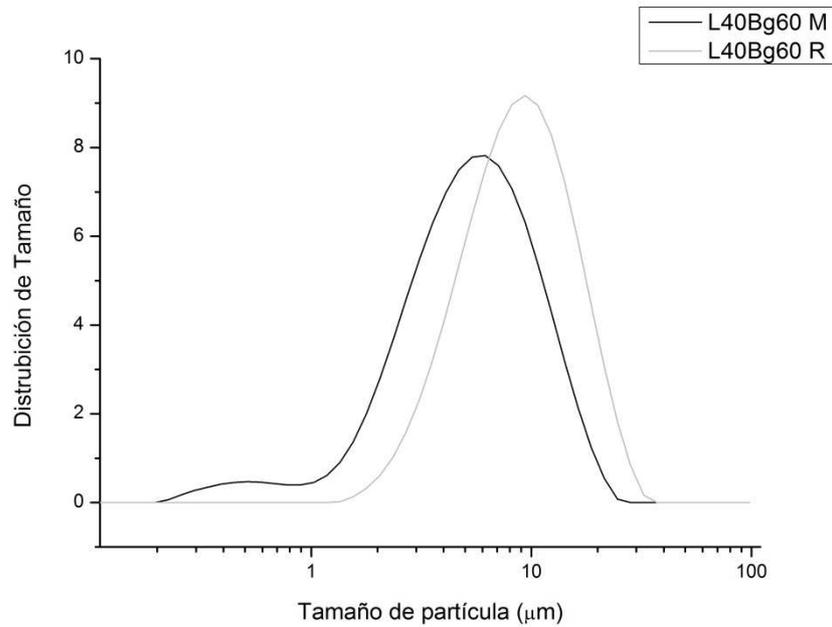


Figura 5.40. Distribución de tamaño de partícula de los vidrios L40Bg60 M y L40Bg60 R luego de la molienda de alta energía.

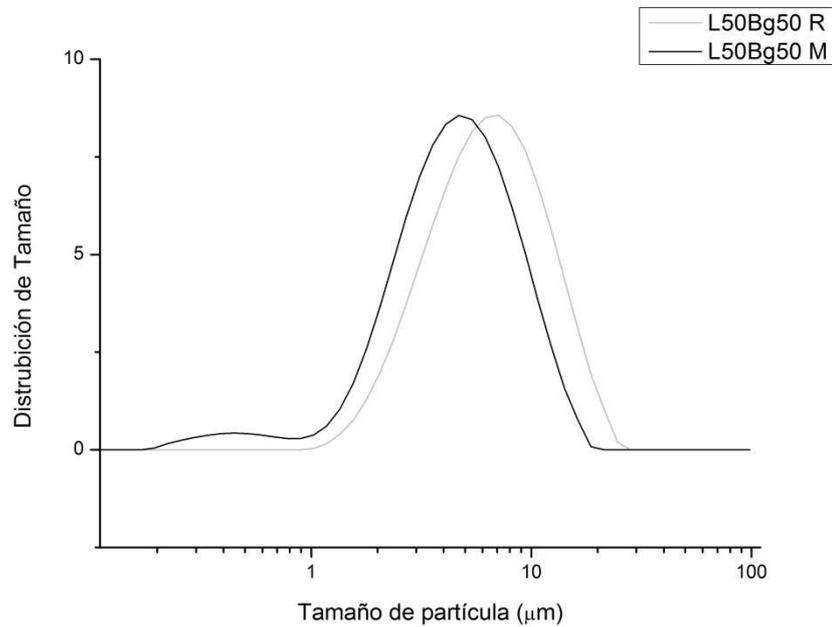


Figura 5.41. Distribución de tamaño de partícula de los vidrios L50Bg50 M y L50Bg50 R luego de la molienda de alta energía.

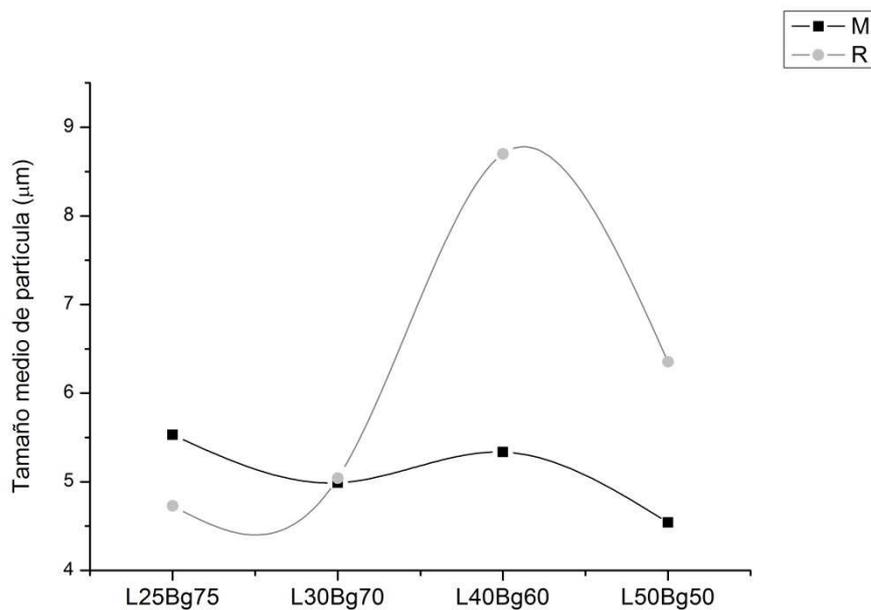


Figura 5.42. Tendencia del grado de molienda de los vidrios producidos a partir de diferentes materias primas en función de la composición.

Pudo observarse que el tamaño medio de partícula del vidrio L25Bg75 M, así como toda la distribución de tamaños es mayor al vidrio L25Bg75 R (Figura



5.38). Este comportamiento se revierte a partir de los vidrios de composición L30Bg70, donde L30Bg70 M y L30Bg70 R alcanzan prácticamente la misma distribución de tamaños (Figura 5.39) y a partir de allí, el tamaño alcanzado en las muestras de L40Bg60 M es menor al de L40Bg60 R (Figura 5.40), lo mismo que ocurre para L50Bg50 M y L50Bg50 R (Figura 5.41). En resumen, se observa que se alcanza un menor grado de molienda en los vidrios de composición L25Bg75 producidos a partir de materias primas naturales, tendencia que se revierte a partir de los vidrios de composición L30Bg70, L40Bg60 y L50Bg50 (Figura 5.42).

5.4.1.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de los vidrios de todas las composiciones utilizando las diferentes materias primas de partida mostraron diferencias respecto a la composición y los distintos tipos de molienda (Figuras 5.43, 5.44, 5.45 y 5.46), donde la nomenclatura terminada en f corresponde a la molienda en etanol y la que finaliza con g corresponde a la molienda en seco. En general se observa, en todas las muestras con molienda de alta energía en etanol, la aparición de máximos de difracción. En las muestras donde los picos de difracción fueron lo suficientemente intensos se pudo identificar piersonita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mientras que en las muestras a las que se realizó una molienda en seco no se detectó ningún pico de difracción perceptible. Debido a que la molienda fue realizada en etanol al 96 %, el restante contenido de agua en el medio de molienda disolvió selectivamente a los iones Na^+ y Ca^{2+} , y esta disolución fue favorecida más aún con la molienda debido a la disminución de tamaño de partícula y al hecho de que la superficie de las partículas se renueva continuamente durante el proceso. El solvente capta CO_2 del ambiente, favorecido por el medio alcalino formado por la disolución de iones Na^+ y Ca^{2+} (Cerruti y Morterra, 2004). Luego del secado la fase cristalina formada se detecta en la superficie del vidrio.

Con respecto a la composición de los vidrios, se observaron picos de difracción más intensos en la muestra L25Bg75 Rf, con una disminución relativa hacia la muestra L30Bg70 Rf, mientras que en las muestras L25Bg75 Mf y L30Bg70 Mf los picos de difracción fueron poco perceptibles, lo que no permitió identificar con precisión la fase cristalina presente como tampoco se pudo establecer la tendencia mencionada para las muestras L25Bg75 y L30Bg70 Mf. Para el resto de las composiciones, los máximos de difracción son aún menos intensos y apenas se pueden distinguir en los difractogramas. Una característica distintiva que se pudo observar fue que los vidrios L25Bg75 Rf y L30Bg70 Rf desarrollaron una mayor cantidad de fase cristalina que en el caso de L25Bg75



Mf y L30Bg70 Mf, respectivamente, mientras que para el resto de las composiciones el comportamiento se revierte.

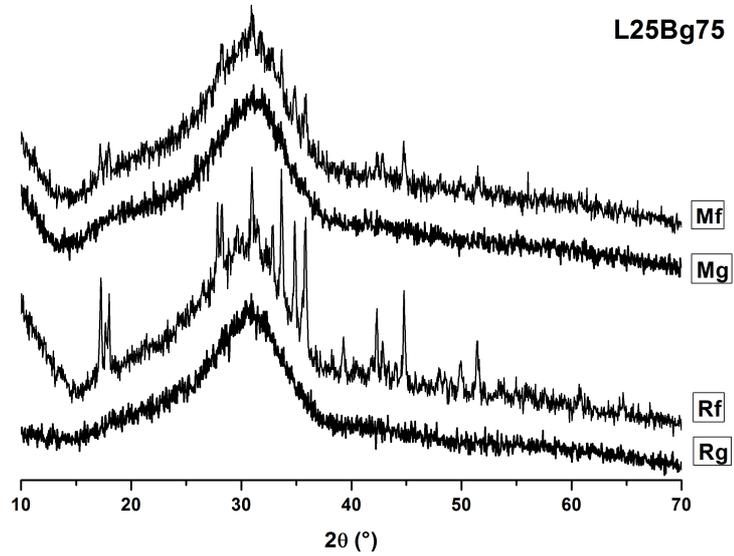


Figura 5.43. Difracción de rayos X de los vidrios L25Bg75 Mf, L25Bg75 Mg, L25Bg75 Rf y L25Bg75 Rg.

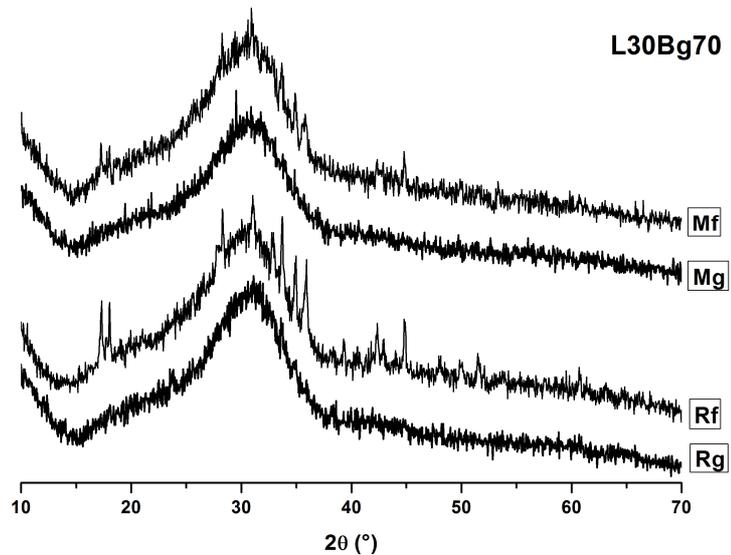


Figura 5.44. Difracción de rayos X de los vidrios L30Bg70 Mf, L30Bg70 Mg, L30Bg70 Rf y L30Bg70 Rg.

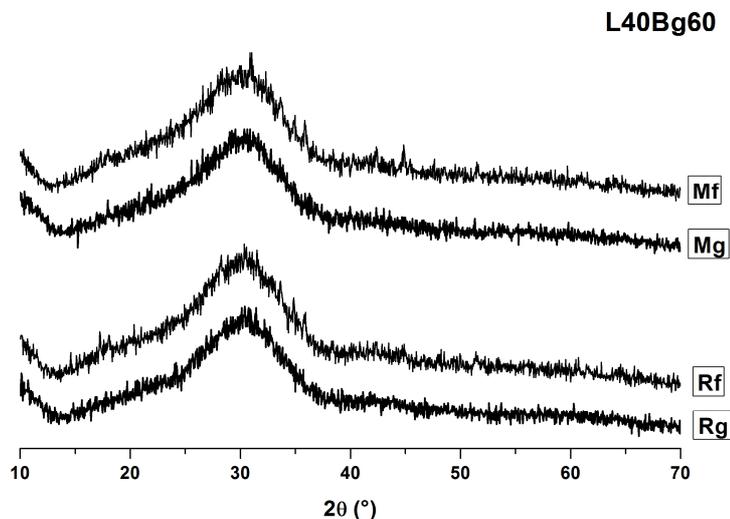


Figura 5.45. Difracción de rayos X de los vidrios L40Bg60 Mf, L40Bg60 Mg, L40Bg60 Rf y L40Bg60 Rg.

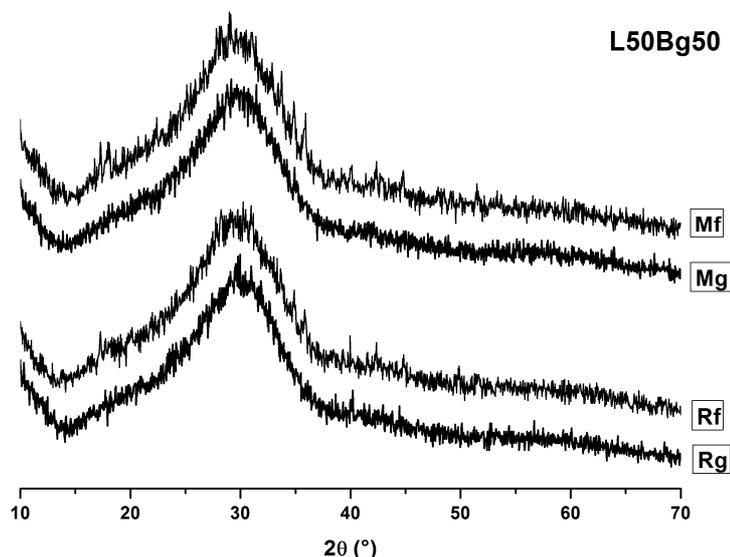


Figura 5.46. Difracción de rayos X de los vidrios L50Bg50 Mf, L50Bg50 Mg, L50Bg50 Rf y L50Bg50 Rg.

En base a los resultados se puede inferir que los iones Na y Ca estarían más disponibles para los casos donde se observa un mayor contenido de carbonato cristalino en superficie, por lo que en esos casos la velocidad de disolución fue mayor. En resumen, los vidrios L25Bg75 y L30Bg70 Rf fueron más solubles



que los L25Bg75 y L30Bg70 Mf mientras que L40Bg60 y L50Bg50 Rf fueron menos solubles que L40Bg60 y L50Bg50 Mf.

5.4.1.3. Espectroscopia infrarroja

En todas las muestras se pudieron observar bandas ubicadas en las regiones de $1150-1000\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a las vibraciones de estiramiento Si-O-Si, un hombro alrededor de los 920 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de estiramiento Si-O-(NBO) Y una banda en el rango $450-550\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a vibraciones simétricas Si-O-Si (Peitl y Col., 2001). También se encuentra presente una pequeña banda centrada en los 600 cm^{-1} (Nabian y Col., 2011) que indica la presencia de vibraciones P-O simétricas. Las bandas ubicadas en el rango $700-800\text{ cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones de estiramiento simétrico Si-O-(NBO) entre tetraedros (ElBatal y ElKhesheh, 2008) (Figuras 5.47, 5.48, 5.49 y 5.50).

Se detectaron en las muestras de las series L25Bg75, L30Bg70 y L40Bg60 (Figuras 5.47, 5.48 y 5.49, respectivamente) dos bandas ubicadas 1420 y 1480 cm^{-1} que confirman la presencia de grupos CO_3^{2-} (Cerruti y Col., 2005). En L50Bg50 (Figura 5.50) la banda en 1480 cm^{-1} no está presente manteniéndose la de 1420 cm^{-1} . Respecto a la composición se pudo observar una disminución en la intensidad de las bandas de los carbonatos en el orden de las series L25Bg75-L50Bg50. Esto último estaría relacionado al contenido superficial de carbonato. Las dos bandas mencionadas anteriormente se corresponden a la formación de carbonatos superficiales bien cristalinos, en tanto que la presencia de una banda simple se atribuye (superposición de las dos bandas anteriores) a la formación de carbonatos pocos cristalinos (Miller y Wilkins, 1952).

Otra diferencia respecto a las composiciones, se refiere al máximo de la banda en el rango $700-800\text{ cm}^{-1}$ que se corre desde 775 a 750 cm^{-1} en el orden L25Bg75-L50Bg50. Esto se puede atribuir al incremento de Al_2O_3 debido al incremento progresivo de vibraciones Al-O que son detectadas en el rango de los 730 cm^{-1} (Zhao y Col., 2009).

Comparando los espectros de las series L25Bg75 R y L30Bg70 R, se pudo observar que el máximo de la banda ubicada en el rango $450-550\text{ cm}^{-1}$ se corre hacia números de onda menores luego de realizar la molienda en húmedo en los vidrios producidos a partir de reactivos analíticos, mientras que este corrimiento no es perceptible en las muestras producidas con minerales L25Bg75 Mf y L30Bg70 Mf. A su vez, este comportamiento no es tan visible para los vidrios L40Bg60 y L50Bg50, donde el corrimiento es apreciable en



forma indistinta de las materias primas de partida luego de la molienda en húmedo. Este comportamiento ha sido reportado como una pérdida de iones en superficie con una consecuente formación de una capa rica en sílice (Zhao y Col., 2009).

En este mismo sentido, también se detecta en todas las muestras un desplazamiento del máximo de la banda ubicada en el rango 650-750 cm^{-1} hacia números de onda mayores luego de la segunda molienda. Esta banda puede asociarse a vibraciones de estiramiento de uniones Al-O-Si (700 cm^{-1}) (Clayden y Col., 1999) tetraédricos que se superponen con vibraciones Si-O-Si del mismo tipo (800 cm^{-1}) (Mozgawa y Col., 1999). Este corrimiento puede deberse a un aumento de la intensidad relativa de la banda correspondiente a las vibraciones Si-O-Si debido a un cambio de la estructura superficial luego de la molienda.

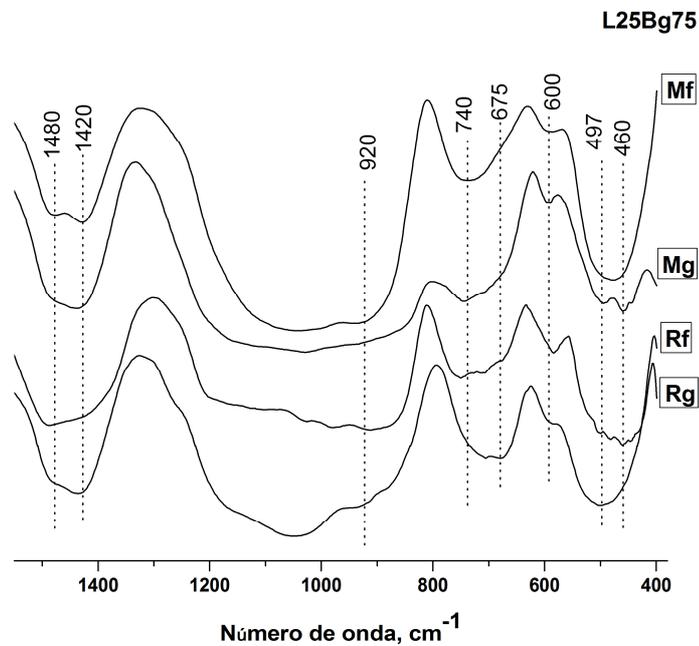


Figura 5.47. Espectroscopía infrarroja de los vidrios L25Bg75 Mf, L25Bg75 Mg, L25Bg75 Rf y L25Bg75 Rg.

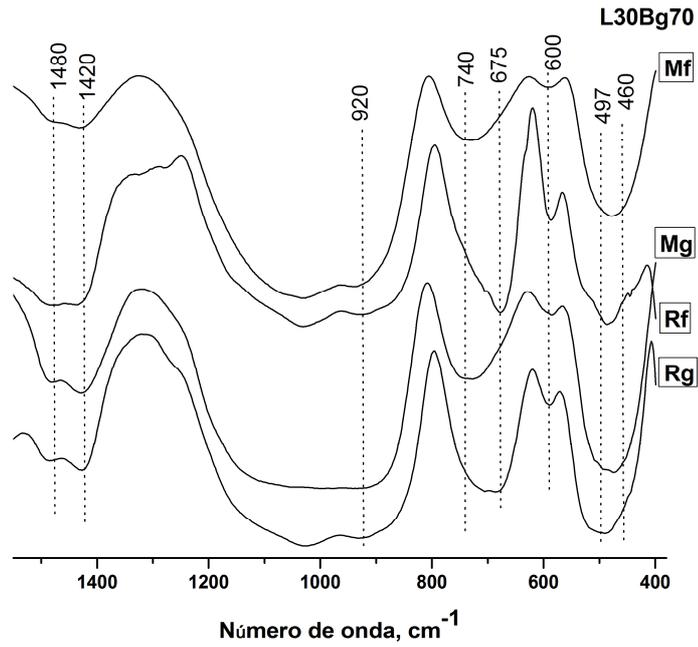


Figura 5.48. Espectroscopía infrarroja de los vidrios L30Bg70 Mf, L30Bg70 Mg, L30Bg70 Rf y L30Bg70 Rg.

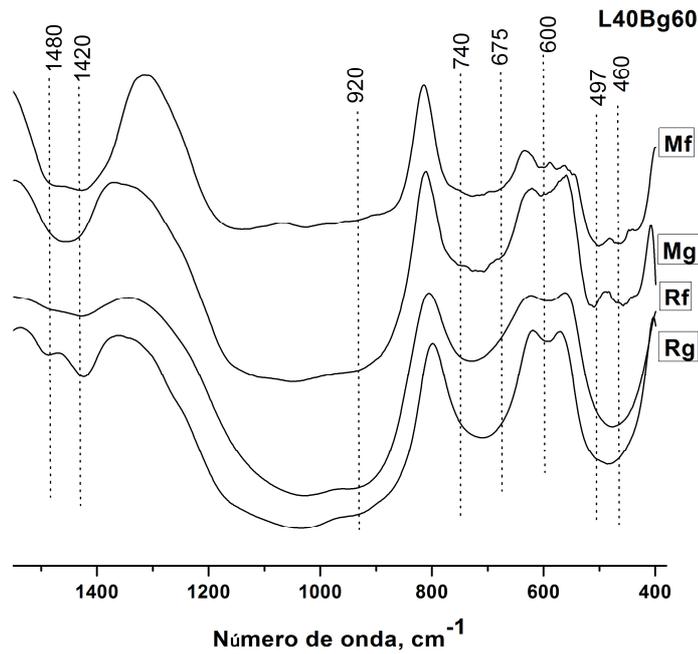


Figura 5.49. Espectroscopía infrarroja de los vidrios L40Bg60 Mf, L40Bg60 Mg, L40Bg60 Rf y L40Bg60 Rg.

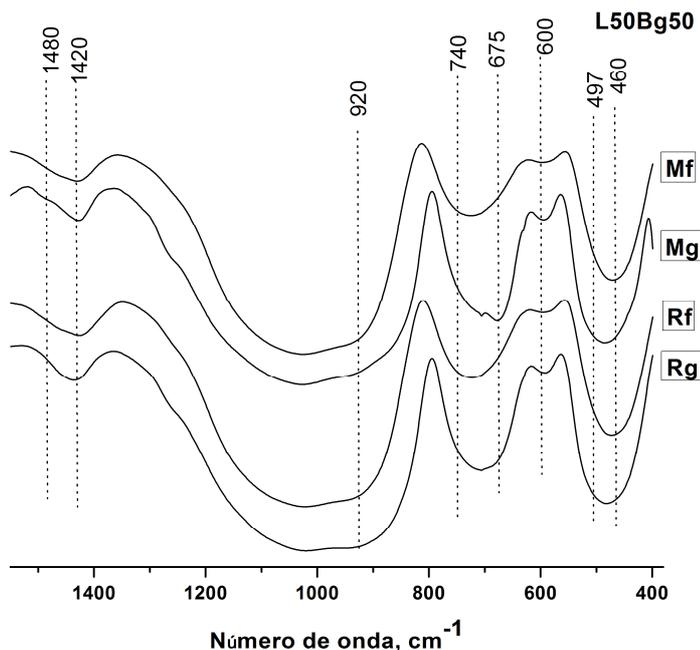


Figura 5.50. Espectroscopía infrarroja de los vidrios L50Bg50 Mf, L50Bg50 Mg, L50Bg50 Rf y L50Bg50 Rg.

5.4.1.4. Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X

Los valores de composición superficial graficados para cada elemento en función de las composiciones preparadas de los vidrios en estudio fueron normalizados excluyendo los elementos C y O (Figuras 5.51-5.56)

Las composiciones medidas por FRX (fluorescencia de rayos X) respecto a las teóricas (de acuerdo a lo calculado en la preparación de los vidrios) fueron en general similares, excepto para el caso de Al y P que fueron algo mayores y para el Si fue menor.

Las composiciones superficiales respecto a las medidas por FRX de los elementos K, Al y P (Figuras 5.51, 5.52 y 5.53) fueron menores en todo el rango de composiciones de los vidrios, tanto para aquellos de tamaño de partícula grueso como para los finos. En el caso del Si (Figura 5.54) se observó un comportamiento inverso.

Respecto a los cambios observados luego de la molienda de alta energía (f), se detectó una menor proporción de aluminio (Figura 5.52) en los vidrios L25Bg75, L30Bg70 y L40Bg60 comparados a aquellos con una molienda en seco (g). Las concentraciones de aluminio superficial en los vidrios finos tienden a acercarse a los valores detectados para los vidrios gruesos hasta hacerse similares en el orden L25Bg75-L50Bg50. Este mismo comportamiento se observó para el silicio. En el caso del fósforo se observó un comportamiento similar, donde los



contenidos superficiales se acercan entre muestras gruesas y finas hasta hacerse similares en L50Bg50. En este caso el contenido de fósforo en los vidrios molidos finamente es mayor en el rango L25Bg75-L40Bg60.

Algo similar ocurre con el potasio (Figura 5.51). El contenido superficial de las muestras con molienda en húmedo se mantiene por debajo de las de las muestras con molienda en seco en todo el rango de composiciones.

Un comportamiento particular fue observado para los elementos Na y Ca (Figuras 5.55 y 5.56). Los contenidos superficiales en todo el rango de composiciones de los vidrios gruesos (g) fueron menores a las concentraciones determinadas por FRX. Los contenidos superficiales de los vidrios luego de la molienda de alta energía se encontraron por encima de los antedichos, y en algunos casos superando el contenido volumétrico. En el caso del Na, la concentración en superficie fue superior al determinado por FRX en los vidrios L25Bg75 y L30Bg70, encontrándose el mismo comportamiento para el calcio, excepto para la muestra L30Bg70 Rf. Esto podría atribuirse a la forma en la cual se realizó la molienda en etanol. Debido a que se utilizó etanol al 96 %, el restante porcentaje de agua podría haber disuelto selectivamente a los iones alcalinos que luego de la evaporación del medio de molienda se concentraron en la superficie. Con respecto a las composiciones L40Bg60 y L50Bg50 la tendencia fue inversa. Estos resultados coinciden con lo encontrado por difracción de rayos X.

En general se encontraron algunas diferencias para las muestras con molienda de alta energía (f), dependiendo de las materias primas utilizadas para producir los vidrios. Por ejemplo, se detectó mayor cantidad de fósforo y calcio en las muestras L25Bg75 y L30Bg70 Mf que en las L25Bg75 y L30Bg70 Rf, respectivamente, mientras que para las restantes composiciones la tendencia se revierte. Algo similar se puede mencionar para el aluminio, donde las muestras L25Bg75 y L30Bg70 Mf tienen una menor concentración superficial que las L25Bg75 y L30Bg70 Rf, pero luego los contenidos tienden a ser iguales en las restantes composiciones. Para los restantes elementos se notaron diferencias respecto de las materias primas de partida, aunque el comportamiento es oscilatorio y no se ve claramente una tendencia.

Si tenemos en cuenta los espectros del C1s podemos ver dos picos asociados a distintos entornos químicos. En todas las muestras estudiadas encontramos un pico alrededor de 284 eV, asociado a uniones C-C (Chen y Col., 2006a) y otro ubicado alrededor de 289 eV que implica uniones C-O (Carbonatos) (Santos y Col., 1996, Verhoeven y Van Doveren, 1982) (Figura 5.57). La detección de carbono en este rango de energías está directamente relacionada



con carbono contaminante de la atmósfera. Sin embargo las intensidades relativas de ambos picos varían, dependiendo de la molienda realizada. En general se observa un incremento de la intensidad del pico ubicado en 289 eV en los vidrios con molienda en húmedo con respecto a aquellos que tienen solo una molienda en seco, con lo que se podría afirmar que la molienda en húmedo provoca un aumento del contenido de carbonato superficial. Otra tendencia observada es la disminución de la intensidad relativa del pico en 289 eV en el orden L25Bg75-L50Bg50, tanto para las muestras molidas en seco como en húmedo. Esto indica una disminución en el contenido de carbonato en el mismo orden; hasta llegar a la ausencia en los casos de los vidrios de composición L40Bg60 y L50Bg50 con molienda en seco.

En cuanto a las coordinaciones detectadas para el Al (Gómez-Cazalilla y Col., 2007) (Figura 5.58), se puede ver una tendencia de aumento de presencia de aluminio en coordinación octaédrica en el orden L25Bg75-L50Bg50, lo que coincide con el aumento de Al_2O_3 en la composición. El aumento de presencia de unidades AlO_6 con Al_2O_3 en la composición ha sido reportado en otros trabajos (Mohini y Col., 2013).

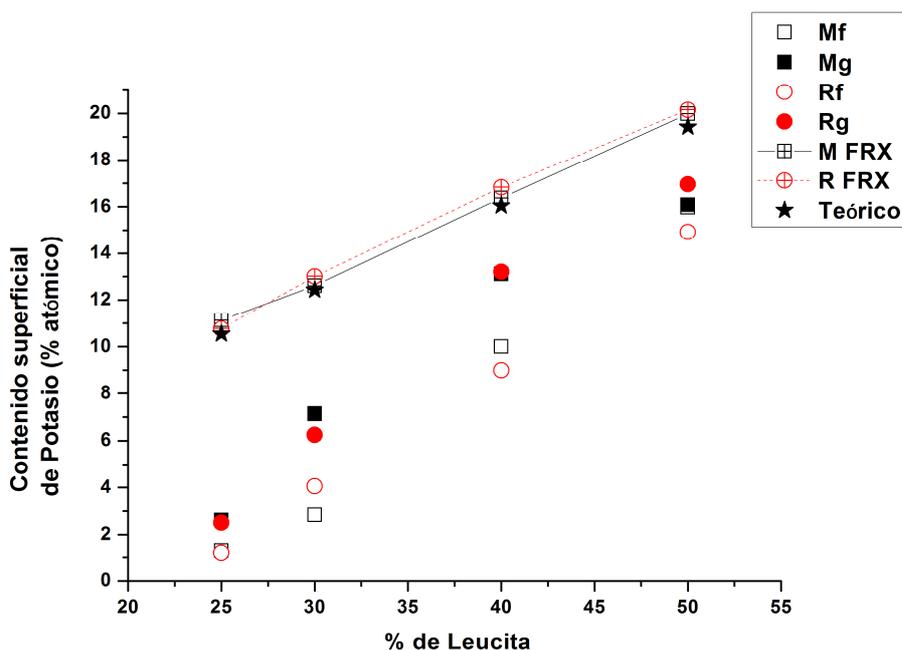


Figura 5.51. Composición superficial normalizada de potasio por XPS en función de la composición de los vidrios comparadas con la composición volumétrica (FRX) y nominal (Teórico).

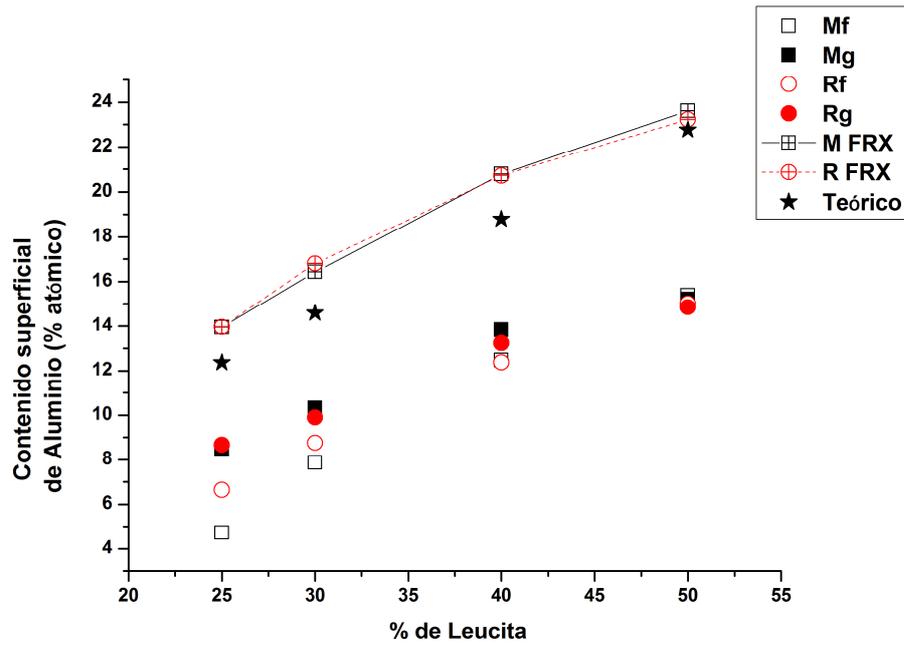


Figura 5.52. Composición superficial normalizada de aluminio por XPS en función de la composición de los vidrios comparadas con la composición volumétrica (FRX) y nominal (Teórico)

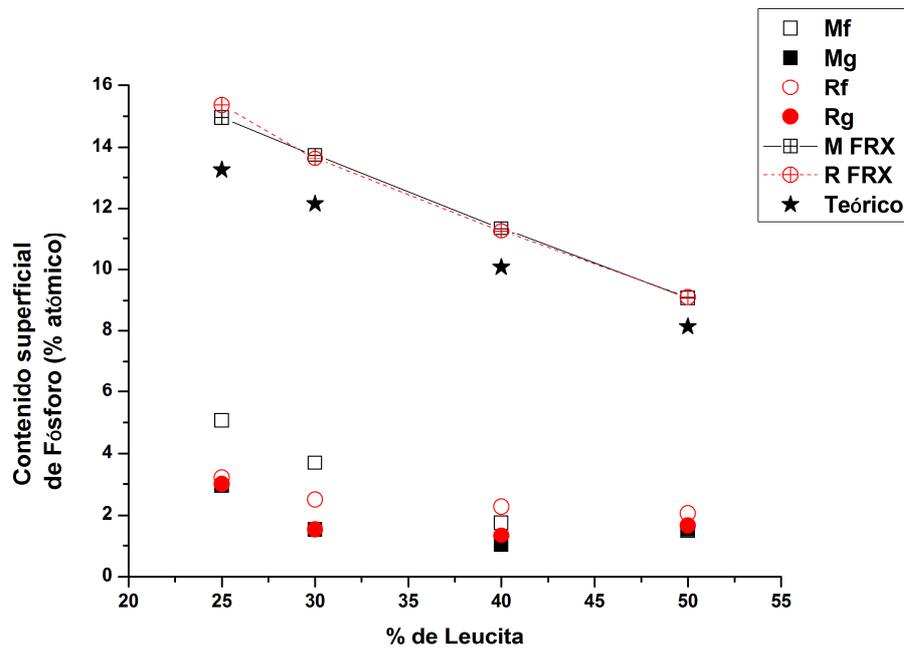


Figura 5.53. Composición superficial normalizada de fósforo por XPS en función de la composición de los vidrios comparadas con la composición volumétrica (FRX) y nominal (Teórico)

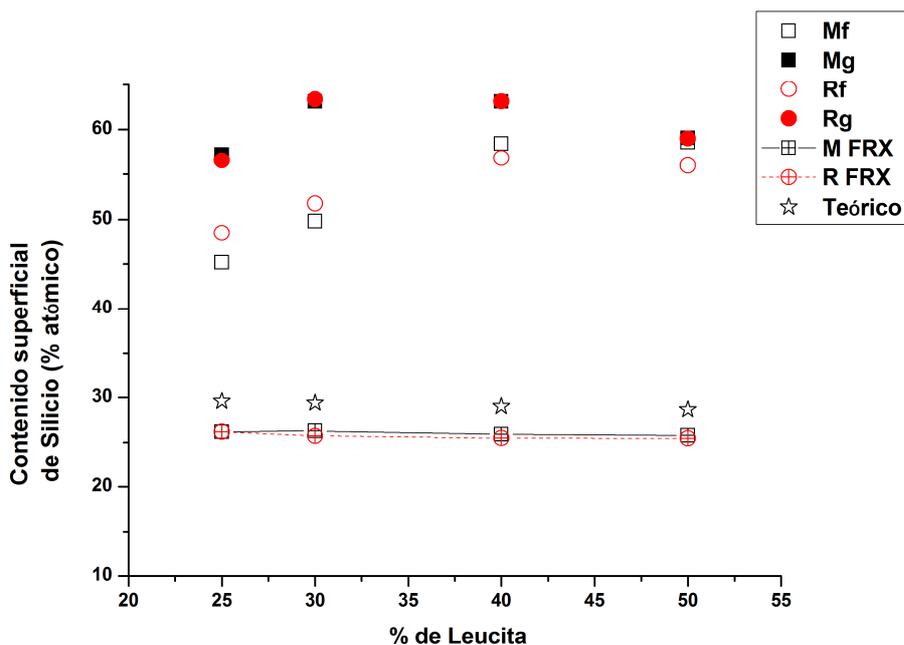


Figura 5.54. Composición superficial normalizada de silicio por XPS en función de la composición de los vidrios comparadas con la composición volumétrica (FRX) y nominal (Teórico)

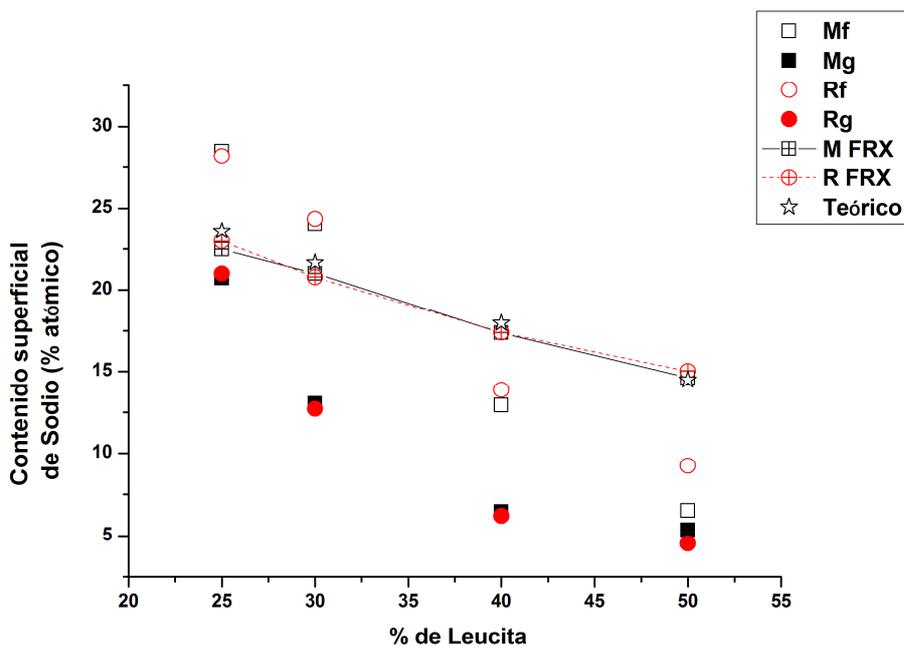


Figura 5.55. Composición superficial normalizada de sodio por XPS en función de la composición de los vidrios comparadas con la composición volumétrica (FRX) y nominal (Teórico)

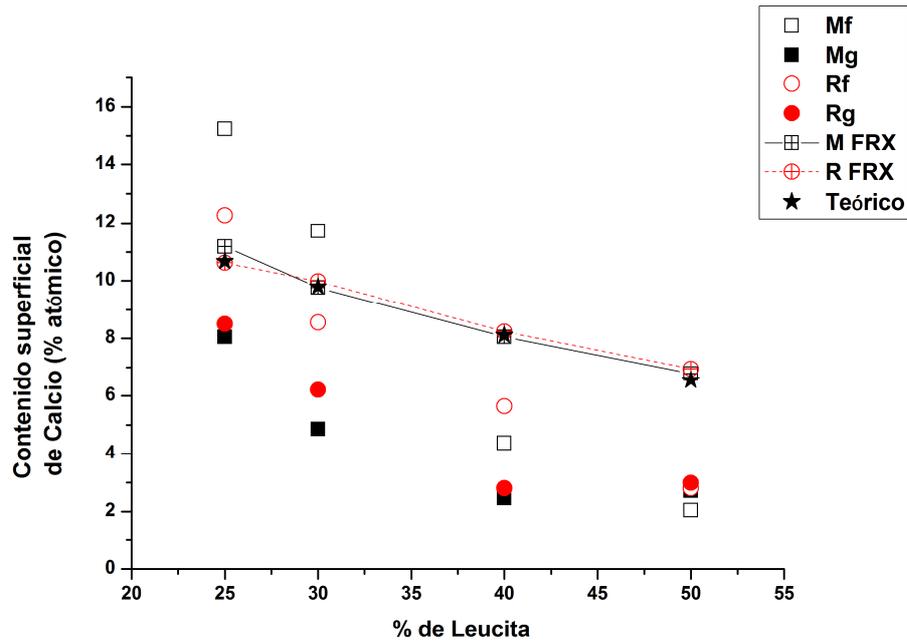


Figura 5.56. Composición superficial normalizada de calcio por XPS en función de la composición de los vidrios comparadas con la composición volumétrica (FRX) y nominal (Teórico)

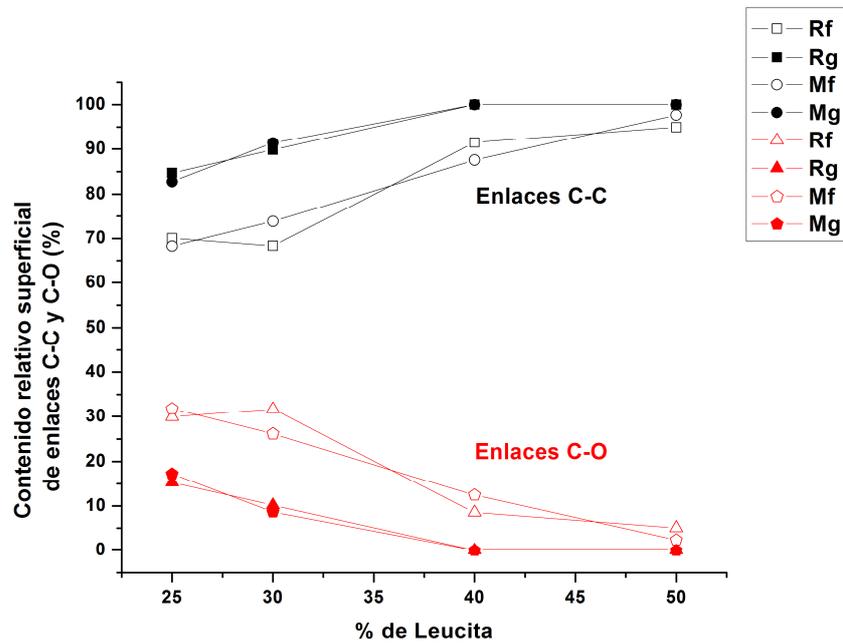


Figura 5.57. Entorno químico del carbono en función de la composición de los vidrios.

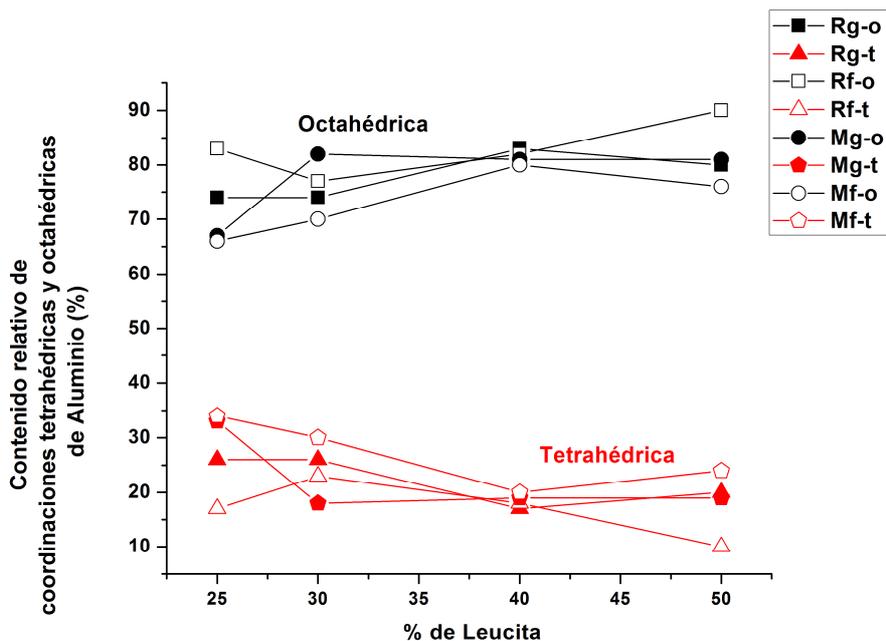


Figura 5.58. Coordinación del aluminio en función de la composición de los vidrios

5.4.1.5. Comentarios

En general se pudieron observar diferencias referidas tanto al grado de molienda como en función de la composición de los vidrios. El proceso de molienda en húmedo de los vidrios L25Bg75 R y L30Bg75 R llevó a la formación de una capa superficial de carbonato de sodio y calcio (Pirssonita). Algo similar ocurrió con las muestras L25Bg75 M y L30Bg70 M luego de la molienda en húmedo. La cantidad de carbonato superficial cristalino presentes en la superficie de los vidrios L25Bg75 Rf y L30Bg70 Rf fue mayor a las detectadas en las superficies de las muestras L25Bg75 Mf y L30Bg70 Mf. Sin embargo, la cantidad de carbonato superficial presente en las cuatro muestras mencionadas sería similar según los resultados obtenidos por FTIR y XPS, y las mayores diferencias se encuentran en la cristalinidad de los carbonatos formados.

Es posible que este contraste se deba a una diferencia en la velocidad de disolución de los vidrios. Si bien la cantidad formada de carbonato es similar, es posible que en el caso de los vidrios L25Bg75 Rf y L30Bg70 Rf, la liberación de iones al medio haya ocurrido en un tiempo menor, por lo que, debido a que los tiempos de molienda en húmedo y secado del líquido fueron los mismos en todos los casos, las muestras mencionadas tuvieron un mayor tiempo para desarrollar más cantidad de carbonato cristalino. La diferencia en la velocidad de disolución puede deberse a que, si bien se tomaron todos los recaudos para



obtener vidrios homogéneos, es posible que los vidrios L25Bg75 Mf y L30Bg70 Mf tengan una microestructura diferente a los vidrios L25Bg75 Rf Y L30Bg70 Rf. El uso de feldespato como materia prima pudo haber provocado concentraciones puntuales mayores de K_2O , Al_2O_3 y SiO_2 , componentes mayoritarios del feldespato. Esa mayor concentración puntual de los componentes del feldespato puede provocar una viscosidad local más alta, lo que pudo haber generado una falta de homogenización en esas zonas. La concentración de los componentes mayoritarios del feldespato en determinadas zonas del vidrio pudo también haber provocado que esas zonas sean menos susceptibles a la molienda (zonas más resistentes). Esto pudo haber producido que se alcancen diferentes tamaños de partícula para un mismo proceso de molienda y composición de vidrio, utilizando diferentes materias primas que aporten K_2O , Al_2O_3 y SiO_2 . Se conoce también que dichos componentes antes mencionados aumentan la resistencia a la corrosión de los vidrios. En resumen, esas zonas con una mayor concentración localizada de los óxidos mencionados serían más resistentes a la disolución en el caso de los vidrios L25Bg75 Mf y L30Bg70 Mf, de ahí su menor velocidad de disolución global con respecto a los vidrios L25Bg75 Rf y L30Bg70 Rf, los cuales habrían alcanzado una mayor homogenización, probablemente debido a que el aporte de los óxidos constituyentes se hiciera de manera individual (cada materia prima utilizada solo aportó un único óxido), alcanzando una mayor dispersión de los componentes.

Para el resto de las composiciones (L40Bg60 y L50Bg50) no se encontraron diferencias significativas de contenido superficial de carbonato respecto de las materias primas utilizadas luego de la posterior molienda en húmedo. En todos los casos (L40Bg60 Rf, L50Bg50 Rf, L40Bg60 Mf y L50Bg50 Mf) los carbonatos desarrollados no poseían estructura cristalina, por lo que se podría afirmar que sus comportamientos frente a la disolución fueron similares. Con respecto a dichas muestras, es posible que el grado de homogeneización alcanzado para este rango de composiciones, independientemente de las materias primas utilizadas, fuera similar en todos ellos. Esto último puede haber ocurrido debido a que el contenido de los óxidos K_2O , Al_2O_3 y SiO_2 es similar al resto de los componentes, por lo cual se alcanzaría la misma dispersión de componentes si se agregan los óxidos en forma independiente o a través de minerales como el feldespato que aportan los tres componentes a la vez.

En cuanto a la molienda en seco, se encontró presencia de carbonato amorfo superficial solo en los vidrios L25Bg75 Mg, L30Bg70 Mg, L25Bg75 Rg y L30Bg70 Rg, mientras que en el resto de las composiciones (L40Bg60 Mg, L50Bg50 Mg, L40Bg60 Rg y L50Bg50 Rg) el carbono presente se encontró en



la forma de carbono adventicio. Debido a la mayor reactividad de los vidrios de composición L25Bg75 y L30Bg70, la formación de carbonatos superficiales ha sido debido a la corrosión superficial provocada por el agua del ambiente, la cual fue mucho menor que en el caso de las muestras molidas en húmedo debido a la gran diferencia de condiciones y al tamaño de partícula, lo que deja una menor área superficial expuesta.

5.4.2. Producción y caracterización de vitrocerámicos

5.4.2.1. Análisis Térmicos Diferenciales

Los análisis térmicos diferenciales de los vidrios formulados a partir de distintos contenido teóricos de leucita utilizando diferentes materias primas se muestran en las figuras 5.59 a 5.62. Los análisis térmicos se llevaron a cabo de tal forma de observar todas las transformaciones que sufren los vidrios hasta su fusión. En todos los subsiguientes análisis se utilizaron los vidrios con molienda de alta energía en etanol (f).

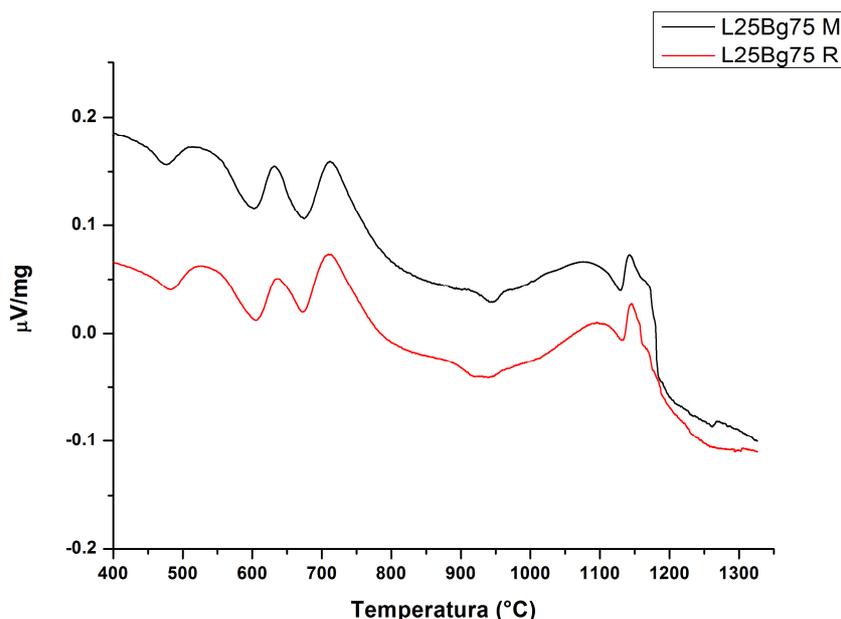


Figura 5.59. Análisis térmicos diferenciales de los vidrios L25Bg75 M y L25Bg75 R a 10 °C/min.

Los vidrios de todas las composiciones mostraron comportamientos similares en cuanto a las transformaciones térmicas observadas, entre las que se pueden mencionar claramente transiciones vítreas, cristalización y fusión.

Alrededor de los 550 °C se ve claramente una transición vítrea, y un segundo evento alrededor de los 650 °C que en principio también podría atribuirse a otra



transición vítrea, en los análisis térmicos de las muestras L25Bg75 M y L25Bg75 R (Figura 5.59). Las temperaturas de transiciones vítreas de las muestras L30Bg70 M y L30Bg70 R (Figura 5.60) son similares a las mencionadas en las muestras anteriores.

Para las dos muestras con mayores proporciones teóricas de leucita (L40Bg60 M, L40Bg60 R, L50Bg50 M y L50Bg50 R) también se observaron dos transiciones vítreas, de las cuales la primera transición vítrea se ubica alrededor de los 570 °C en ambas composiciones, independientemente de las materias primas utilizadas (R y M), en tanto que la segunda transición vítrea se encuentra a temperaturas diferentes en función de las materias primas (Figuras 5.61 y 5.62). La segunda transición vítrea de L40Bg60 R se encuentra cercana a los 650 °C, mientras que para L40Bg60 M se halla cerca de los 670 °C. En el caso de L50Bg50 R, la segunda transición se ubica alrededor de 680 °C, en tanto que en L50Bg50 M la transición se desplaza hasta una temperatura cercana a 700 °C.

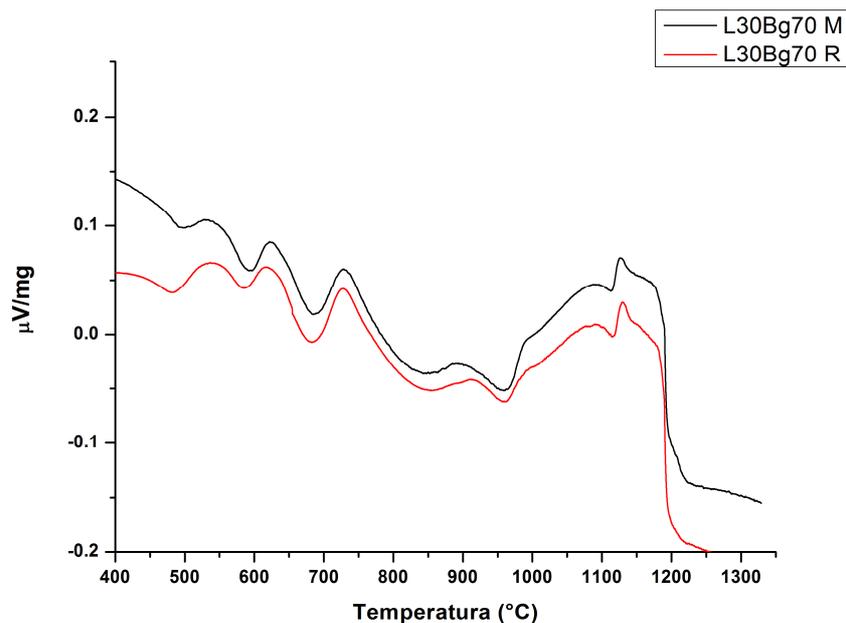


Figura 5.60. Análisis térmicos diferenciales de los vidrios L30Bg70 M y L30Bg70 R a 10 °C/min.

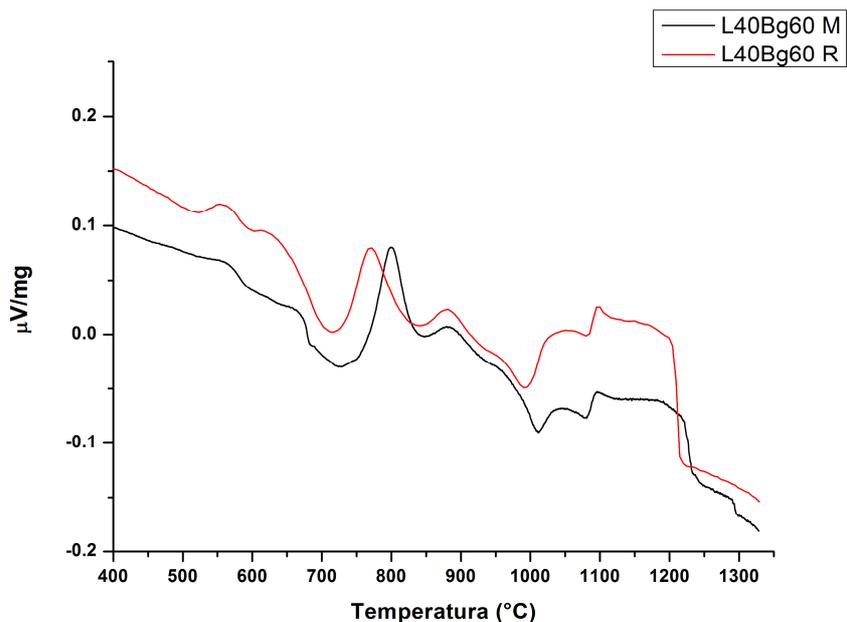


Figura 5.61. Análisis térmicos diferenciales de los vidrios L40Bg60 M y L40Bg60 R a 10 °C/min.

Por encima de los 650 °C hasta aproximadamente 800 °C ocurre una cristalización que es reflejada por la aparición de un pico exotérmico en el ATD en ese rango de temperaturas en las muestras L25Bg75 M y L25Bg75 R, y con un posterior aumento de la temperatura aparece un pico de cristalización mucho menos intenso hasta aproximadamente 950 °C.

Tabla 5.7. Temperaturas de picos de cristalización (Tp).

Muestra	Tp ₁ (°C)	Tp ₂ (°C)
L25Bg75 M	712	910
L25Bg75 R	711	880
L30Bg70 M	729	902
L30Bg70 R	728	910
L40Bg60 M	799	882
L40Bg60 R	769	880
L50Bg50 M	785	882
L50Bg70 R	760	884



Las posiciones de los picos de cristalización de menor temperatura difieren escasamente entre L25Bg75 M y L25Bg75 R, y la mayor diferencia se encuentra en el segundo pico de cristalización.

Los rangos de temperaturas donde ocurrieron las dos transformaciones exotérmicas en los vidrios L30Bg70 M y L30Bg70 R fueron muy cercanos a los de las muestras descritas con anterioridad. En cambio, el pico de cristalización de menor temperatura se corrió hacia temperaturas más altas para las muestras L40Bg60 M, L40Bg60 R, L50Bg50 M y L50Bg50 R, mientras que el pico exotérmico de mayor temperatura no fue desplazado con el cambio de composición. Se puede identificar un cambio en las intensidades del primer y segundo pico de cristalización con el cambio de composición. El primer pico disminuye su intensidad mientras que el segundo aumenta con el contenido de leucita teórico en la composición del vidrio, de forma independiente a las materias primas utilizadas, lo que está directamente relacionado a los contenidos de fases cristalinas desarrolladas cuando la cristalización finaliza. Una vez más se pudieron notar diferencias en la posición de los máximos de los picos de cristalización entre muestras producidas por diferentes materias primas.

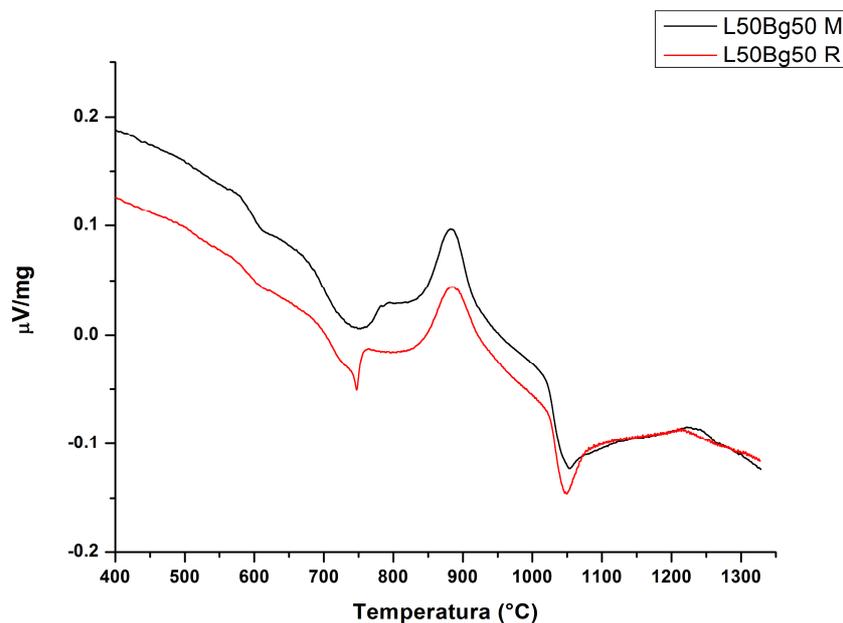


Figura 5.62. Análisis térmicos diferenciales de los vidrios L50Bg50 M y L50Bg50 R a 10 °C/min.

Alrededor de los 1150 °C aparece un pico endotérmico y luego a 1200 °C la señal cae nuevamente hasta un valor aproximadamente constante en los ATD de las muestras L25Bg75 M y L25Bg75 R. Ambos procesos indican fusiones de



fases cristalinas desarrolladas en los vidrios. No se encuentran diferencias entre las temperaturas de fusión respecto de las materias primas utilizadas.

Los picos endotérmicos en las muestras L30Bg70 M y L30Bg70 R se ubican a temperaturas cercanas a las mencionadas en las muestras con contenido de leucita teórico de 25 %.

Para contenidos de Leucita de 40 % (L40Bg60 M y L40Bg60 R) dos procesos endotérmicos ocurren alrededor de 1000 y 1100 °C, y la fusión completa ocurre nuevamente a 1200 °C. En esta composición es donde existe la diferencia más evidente entre las temperaturas de fusión respecto de las materias primas.

En las muestras L50Bg50 M y L50Bg50 R se evidencia un solo pico endotérmico alrededor de 1050 °C y la fusión se completa por encima de los 1200 °C. Las temperaturas de fusión en ambos vidrios no muestran diferencias significativas.

5.4.2.2. Difracción de rayos X

Las figuras 5.63 a 5.70 muestran la evolución de las transformaciones de los vidrios analizadas por difracción de rayos X formulados a partir de distintos contenidos teóricos de Leucita de 25, 30, 40 y 50 % utilizando diferentes materias primas.

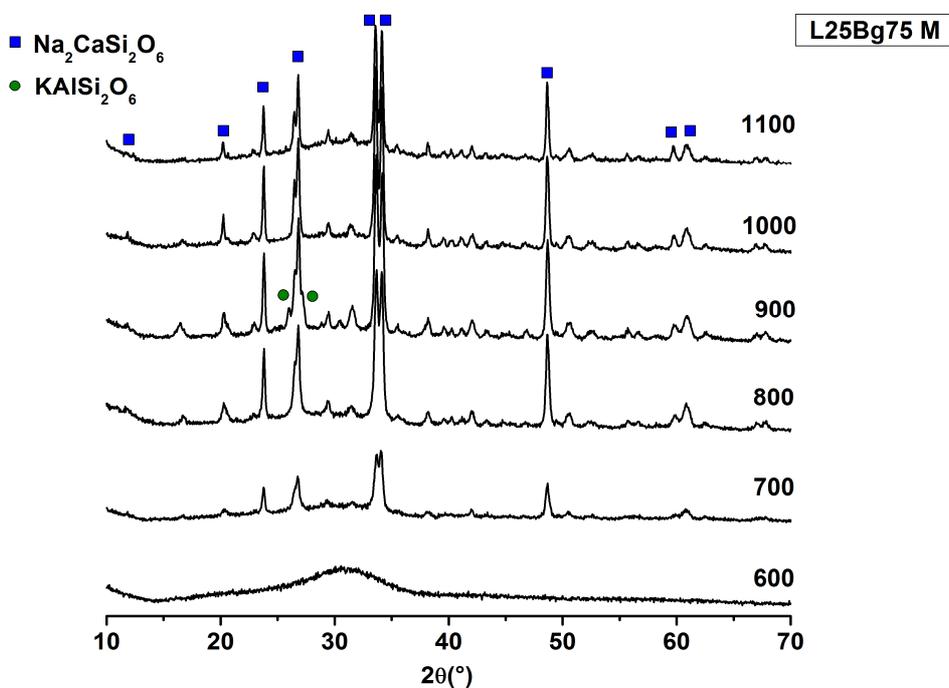


Figura 5.63. Difractogramas del vidrio L25Bg75 M tratado térmicamente hasta distintas temperaturas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

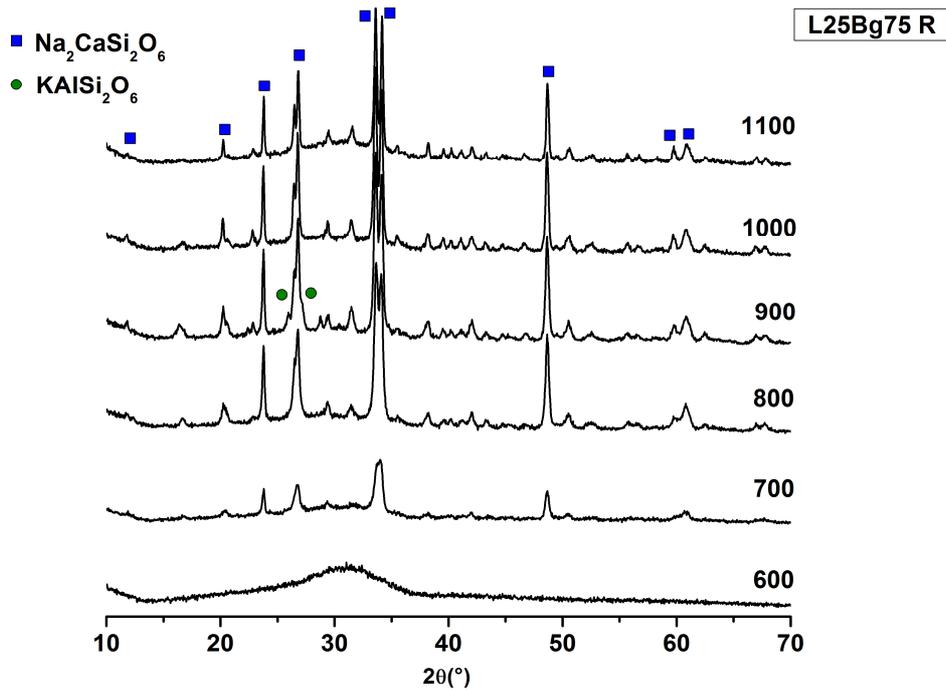


Figura 5.64. Difractogramas del vidrio L25Bg75 R tratado térmicamente hasta distintas temperaturas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Se puede ver que L25Bg75 M (Figura 5.63) tratada térmicamente hasta 600 °C no presenta ningún pico de difracción visible, lo que indica que aún se está en presencia de vidrio, hecho que es coincidente con los resultados encontrados por ATD, debido a que esta temperatura se encuentra por debajo de la segunda temperatura de transición vítrea. A partir de los 650 °C, se comienzan a distinguir picos de difracción que indican que el vidrio empieza a cristalizar. Estos picos de difracción corresponden a la fase silicato de sodio y calcio ($\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$). Con el aumento sucesivo de la temperatura hasta los 800 °C los picos de difracción del mencionado silicato se intensifican y se definen aún más. Los solapamientos entre picos comienzan a desaparecer por la disminución de sus anchos. Todo esto anterior indica que hay un avance de la cristalización con un aumento simultáneo de los tamaños de cristal del silicato. A partir de los 850 °C comienza a desarrollarse una nueva fase cristalina, leucita (KSiAl_2O_6), la cual se hace evidente por la aparición de picos de difracción adicionales. El desarrollo de esta fase coincide con el pico exotérmico de cristalización que se observa en el ATD (Figura 5.59). El subsiguiente aumento de la temperatura hasta los 900 °C produce un incremento en los máximos de difracción de la Leucita, mientras que un posterior incremento de la temperatura hasta los 950 °C genera un detrimento del contenido de leucita cristalina. La evolución térmica del vidrio L25Bg75 R (Figura 5.64) respecto del L25Bg75 M fue muy similar. Se pudieron observar algunas diferencias en cuanto a las intensidades y los anchos de los picos de



silicato desarrollado entre 650 y 750 °C, lo que puede indicar una diferencia en la cinética de cristalización.

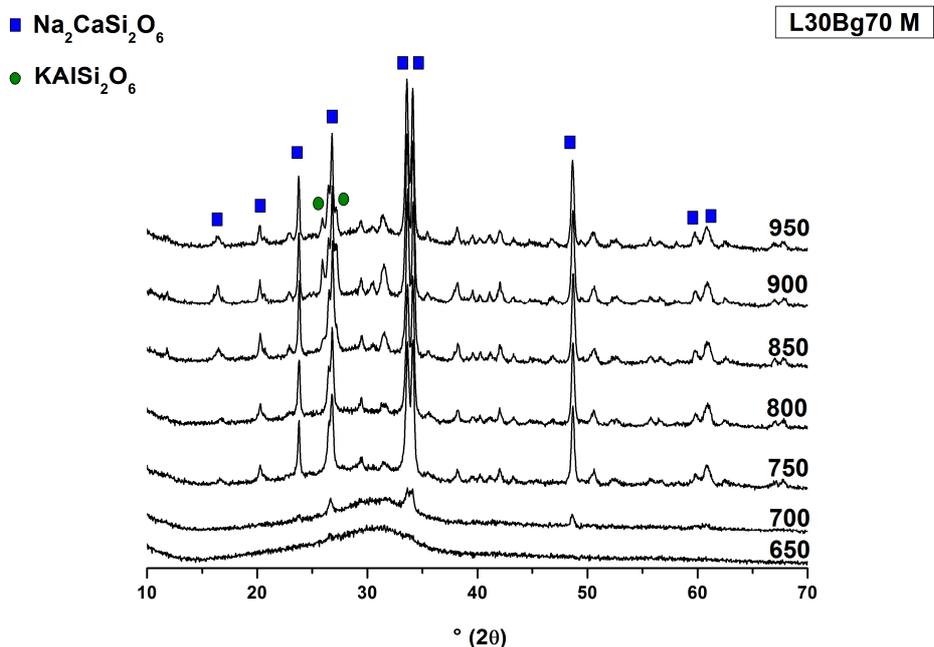


Figura 5.65. Difractogramas del vidrio L30Bg70 M tratado térmicamente hasta distintas temperaturas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

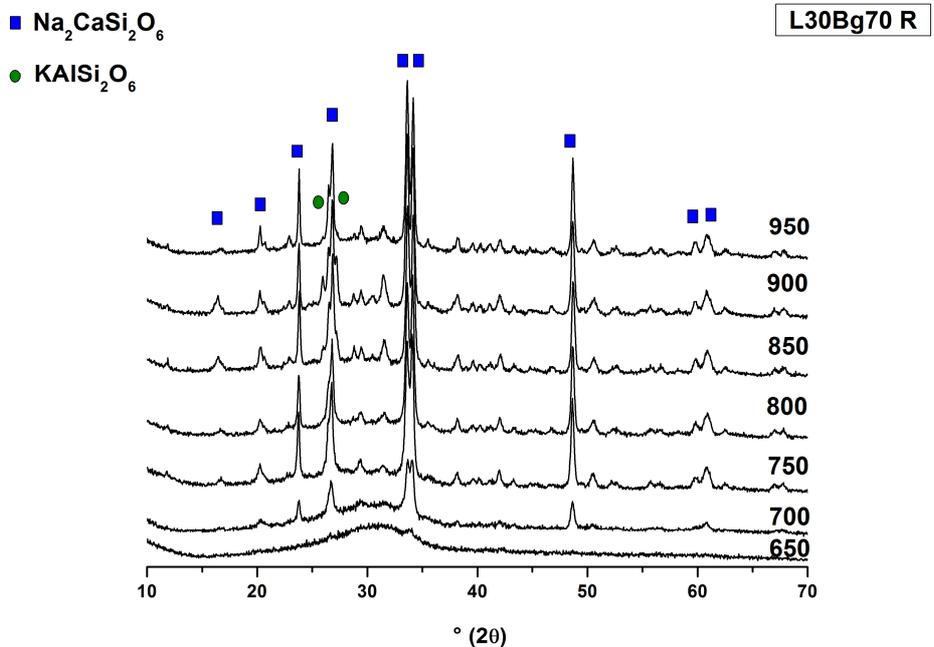


Figura 5.66. Difractogramas del vidrio L30Bg70 R tratado térmicamente hasta distintas temperaturas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.



La evolución térmica del resto de las muestras (L30Bg70 M, L30Bg70 R, L40Bg60 M, L40Bg60 R, L50Bg50 M y L50Bg50 R) presentan similitudes y diferencias con respecto a las muestras descritas en el caso anterior (Figuras 5.65, 5.66, 5.67, 5.68, 5.69, 5.70, respectivamente). En todos los casos, la fase cristalina que primero comienza a desarrollarse con el aumento de temperatura es el silicato de sodio y calcio, seguido por un crecimiento de leucita, que comienza a detectarse por difracción de rayos X en todas las muestras tratadas térmicamente hasta 850 °C. La temperatura a la cual se comienza a detectar máximos de difracción de la fase silicato de sodio y calcio aumenta en función de la composición de los vidrios (desde 25 a 50 % de contenido teórico de leucita), observándose además una tendencia de que se desarrolla una mayor cantidad de dicha fase cristalina en los vidrios producidos a partir de reactivos analíticos (R) con respecto a aquellos en los que se utilizaron minerales (M), todo esto para vidrios de igual composición e igual temperatura de tratamiento térmico. Así por ejemplo, no se detectan picos de difracción en el vidrio L30Bg70 M tratado a 650 °C, lo que no ocurre para el vidrio L30Bg70 R, donde sí existen pequeños picos de difracción. En este mismo sentido se observa una mayor intensidad de difracción en el vidrio L30Bg70 R a 700 °C respecto de L30Bg70 M a la misma temperatura. Este mismo comportamiento se evidencia para las muestras L40Bg60 M y L40Bg60 R a 700 y 750 °C, y de la misma forma se observa un comportamiento similar en L50Bg50 M y L50Bg50 R a 750 y 800 °C.

Respecto de la leucita, se pudieron observar diferencias en las intensidades de difracción a 850 °C, temperatura a partir de la cual se detecta dicha fase cristalina en todas las muestras. En todos los casos se advirtió una mayor intensidad en las muestras producidas a partir de reactivos analíticos respecto de los obtenidos a partir de minerales, para muestras de igual composición.

Todas estas diferencias, tanto en los desarrollos de silicato cristalino como de leucita, concuerdan con los resultados observados en los análisis térmicos diferenciales y tienen que ver con una diferencia en las cinéticas de cristalización de las distintas fases en función de las materias primas de partida para la obtención de los vidrios.

En la sección 5.4.2.4 se muestran resultados cuantitativos de los análisis por difracción de rayos X de la evolución térmica de las fases cristalinas utilizando en método de Rietveld.



L40Bg60 M

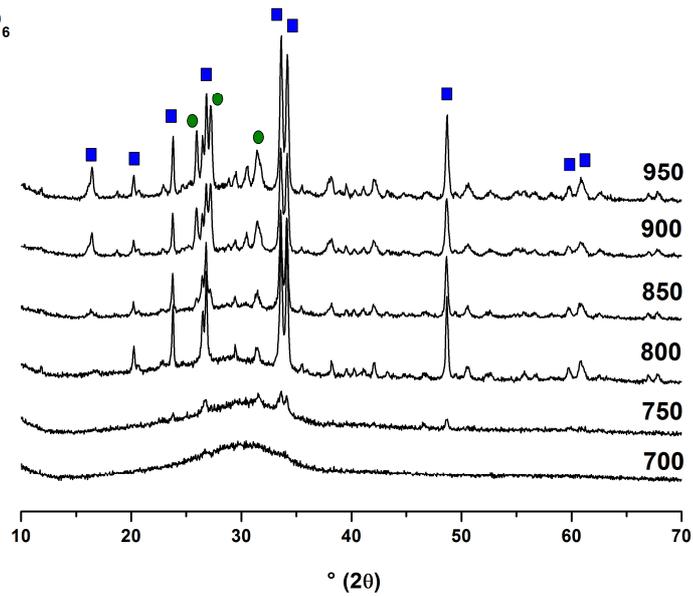


Figura 5.67. Difractogramas del vidrio L40Bg60 M tratado térmicamente hasta distintas temperaturas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.



L40Bg60 R

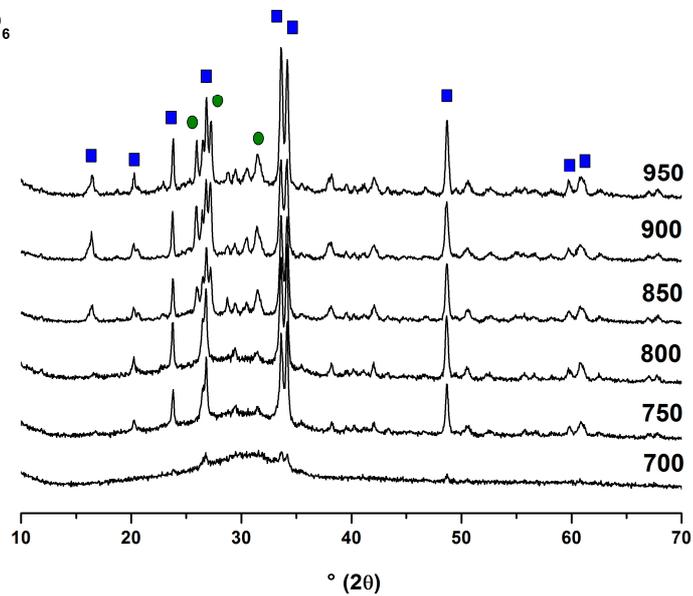


Figura 5.68. Difractogramas del vidrio L40Bg60 R tratado térmicamente hasta distintas temperaturas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.



L50Bg50 M

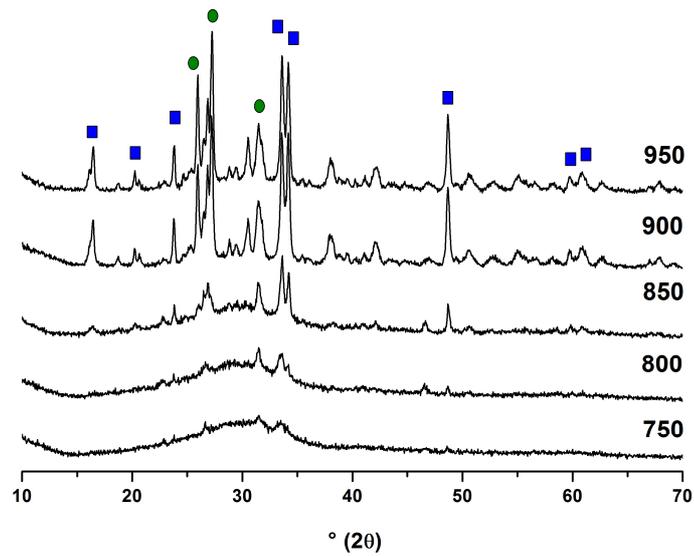


Figura 5.69. Difractogramas del vidrio L50Bg50 M tratado térmicamente hasta distintas temperaturas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.



L50Bg50 R

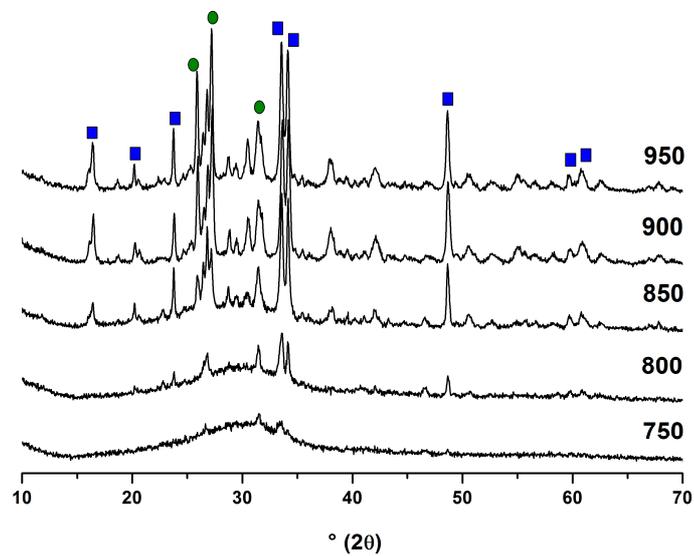


Figura 5.70. Difractogramas del vidrio L50Bg50 R tratado térmicamente hasta distintas temperaturas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

5.4.2.3. Cinéticas y mecanismo de cristalización



Las energías de activación de cristalización de ambos vidrios fueron calculadas a partir de los corrimientos de los picos de cristalización asociados a velocidades crecientes de calentamiento (Figuras 5.71 y 5.72).

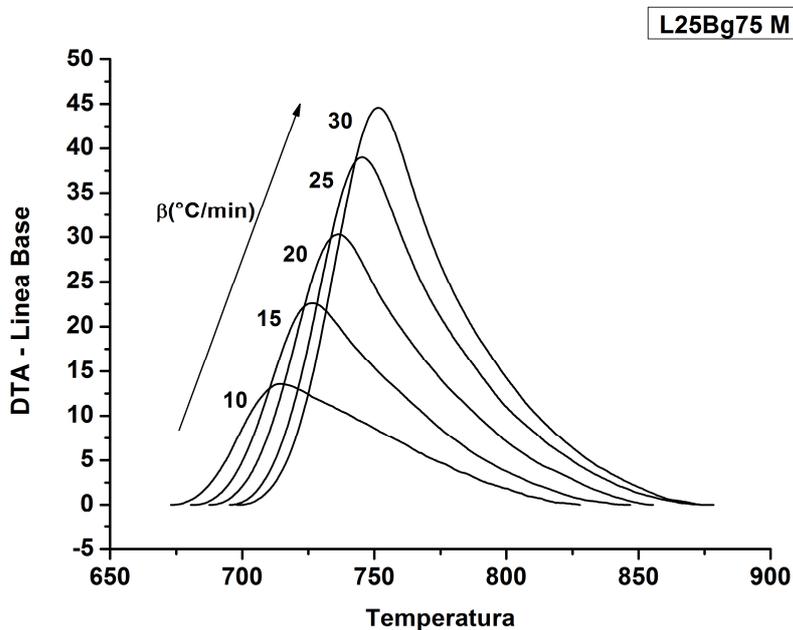


Figura 5.71. Picos exotérmicos de cristalización de L25Bg75 M.

Las transiciones observadas para el vidrio L25Bg75 M se ubican a temperaturas un poco mayores a las correspondientes al vidrio L25Bg75 R.

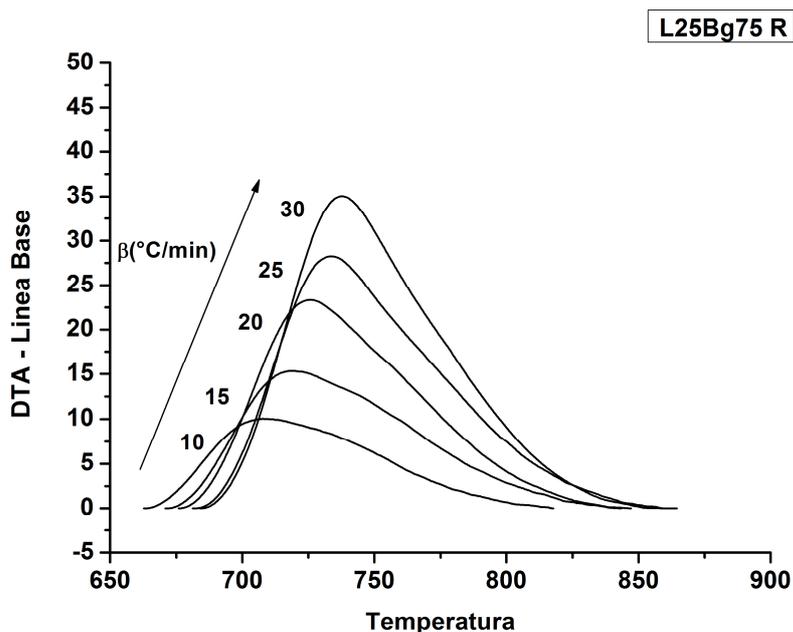


Figura 5.72. Picos exotérmicos de cristalización de L25Bg75 R.



Además, los máximos de cristalización de la muestra L25Bg75 M poseen una mayor señal de ATD que para el caso de L25Bg75 R.

En base a los datos de los máximos de cristalización, teniendo en cuenta la ecuación de Kissinger (Blaine y Kissinger, 2012) (sección 3.2.2.1), se graficaron para cada vidrio los máximos de cristalización en función de la velocidad de calentamiento en la forma de $-\ln\left(\frac{\beta}{Tp^2}\right)$ vs $\frac{1}{RTp}$ y realizando una regresión lineal se calcularon las energías de activación extraídas por las pendientes de las rectas.

Las figuras 5.73 y 5.74 muestran los gráficos de $\ln(\beta/Tp^2)$ en función de $1/(RTp)$ y la regresión lineal utilizando la ecuación de Kissinger para el cálculo de la energía de activación de cristalización relacionado a las dos fases cristalinas que se desarrollan, silicato de sodio y calcio y leucita, respectivamente. Los puntos graficados fueron obtenidos por medio de los resultados arrojados en los análisis térmicos realizados a los vidrios con contenidos teóricos de leucita de 25, 30, 40 y 50 % producidos a partir de diferentes materias primas, llevados a cabo a diferentes velocidades de calentamiento.

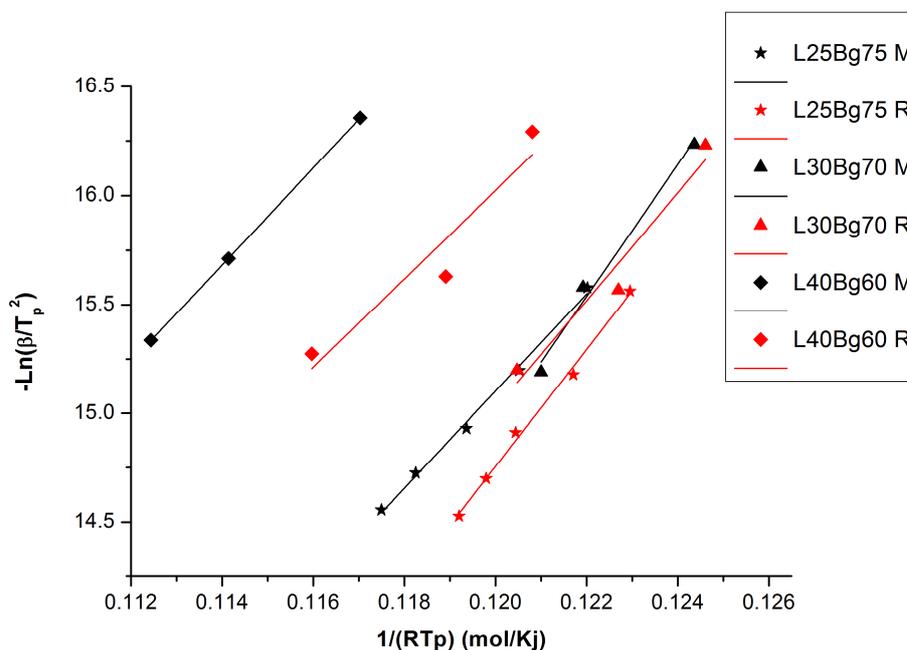


Figura 5.73. Cinética de cristalización de Silicato de Sodio y Calcio en los vidrios L25Bg75 M, L25Bg75 R, L30Bg70 M, L30Bg70 R, L40Bg60 M y L40Bg60 R.



En la tabla 5.7 se encuentran los valores de energía de activación de la cristalización

Tabla 5.7. Energías de activación de cristalización de las dos fases desarrolladas.

	Energía de Activación (kJ/mol) de Sodio y Calcio	Energía de Activación (kJ/mol) de Silicato y Calcio	Energía de Activación (kJ/mol) de Leucita
L25Bg75 M	223 (7)	-----	-----
L25Bg75 R	269 (10)	-----	-----
L30Bg70 M	301 (33)	-----	130 (6)
L30Bg70 R	247 (51)	-----	100 (43)
L40Bg60 M	221 (1)	-----	187 (10)
L40Bg60 R	202 (61)	-----	210 (12)
L50Bg50 M	-----	-----	167 (40)
L50Bg50 R	-----	-----	323 (86)

Los picos de cristalización de la leucita no pudieron ser identificados en las muestras L25Bg75 M y L25Bg75 R, por lo que las cinéticas de cristalización de dicha fase en los mencionados vidrios no fueron calculadas. Esto mismo ocurrió con los picos de cristalización del silicato de sodio y calcio en los vidrios L50Bg50 M y L50Bg50 R.

En ambas figuras se puede ver claramente la incidencia que tienen las materias primas utilizadas en las cinéticas de cristalización, tanto del silicato de sodio y calcio como de la leucita.

Por un lado, las cinéticas de cristalización del silicato de sodio y calcio poseen una energía de activación similar (tabla 5.7) en todas las composiciones donde pudieron ser calculada (pendientes de las rectas) sin encontrarse una dependencia con las materias primas utilizadas. Sin embargo, existe un desplazamiento hacia temperaturas más altas de los máximos de cristalización para aquellos vidrios preparados a partir de minerales respecto de los producidos por medio de reactivos puros, lo cual se evidencia en las figuras por un desplazamiento opuesto en la inversa de la temperatura.



En cambio, no se observa el mismo comportamiento en las cinéticas de cristalización de la leucita, donde se ve una dependencia tanto de la composición como del origen de las materias primas (Figura 5.74).

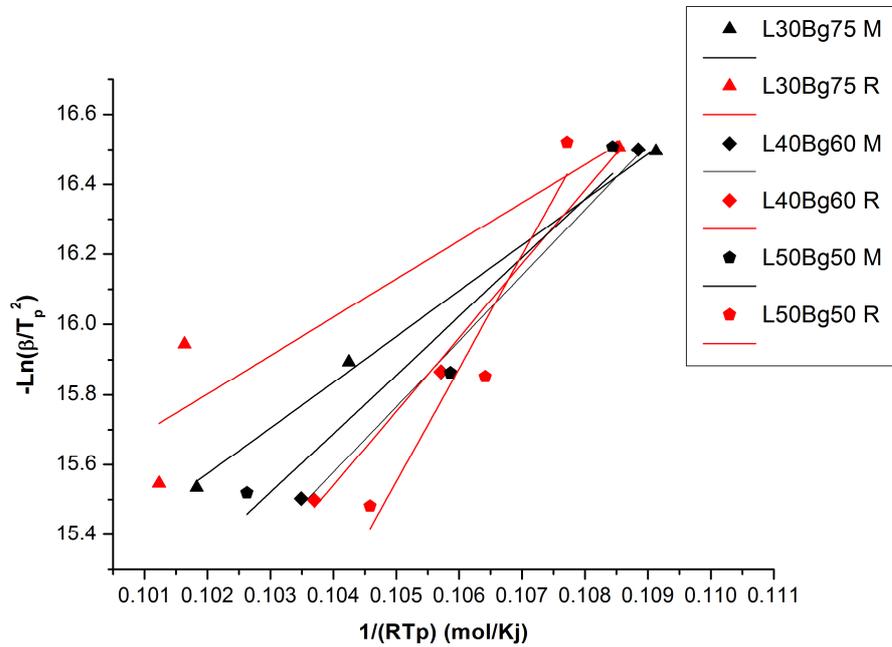


Figura 5.74. Cinética de cristalización de la Leucita en los vidrios L30Bg70 M, L30Bg70 R, L40Bg60 M, L40Bg60 R, L50Bg50 M y L50Bg50 R.

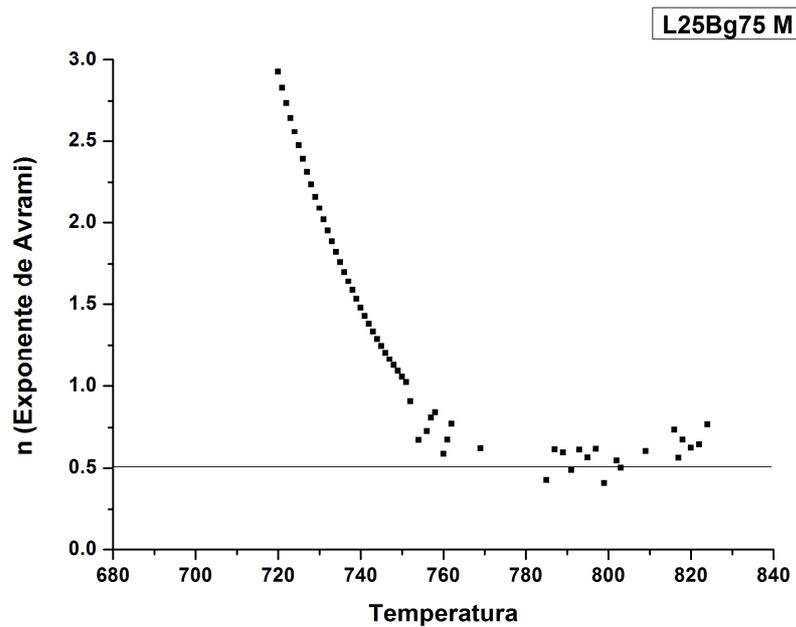


Figura 5.75. Exponente de Avrami de L25Bg75 M.

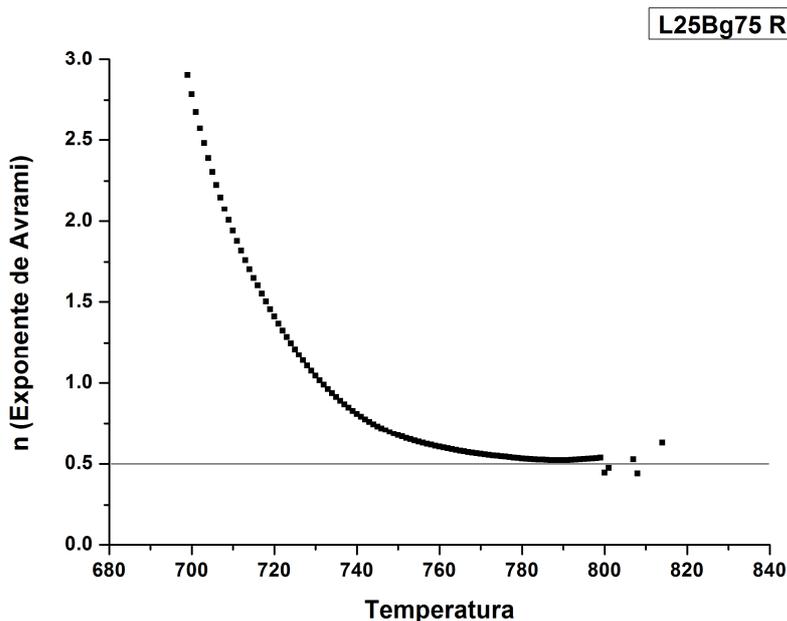


Figura 5.76. Exponente de Avrami de L25Bg75 R.

Los valores obtenidos fueron 223 (7) KJ/mol ($R^2=0.995$) para L25Bg75 M y 269 (10) KJ/mol ($R^2=0.993$) para L25Bg75 R.

El exponente de Avrami (n) fue calculado para la cristalización de los vidrios L25Bg75M y L25Bg75 R a partir de la ecuación de Ozawa (Ozawa, 1970) (sección 3.2.2.1). Los valores fueron obtenidos a partir de la pendiente de la recta de puntos $-Ln(-Ln(1 - \alpha))$ vs $Ln(\beta)$ para cada temperatura del rango de las transformaciones. Los valores obtenidos (Figuras 5.75 y 5.76) indican una evolución progresiva desde valores altos de n hasta alcanzar un valor aproximadamente constante de 0,5 para ambas muestras.

5.4.2.4. Evolución térmica de fases cristalinas

Las figuras 5.77, 5.78, 5.79 y 5.80 muestran la evolución de la cristalización de las fases silicato de sodio y calcio y leucita en función de la temperatura en los vidrios L25Bg75 M y L25Bg75 R; L30Bg70 M y L30Bg70 R; L40Bg60 M y L40Bg60 R; y L50Bg50 M y L50Bg50 R, respectivamente.

En las figuras se grafica la cuantificación de cada fase en forma absoluta obtenidas por refinamiento y cuantificación por el método de Rietveld (Rietveld, 1969) utilizando el método del patrón externo (Bish y Howard, 1988).

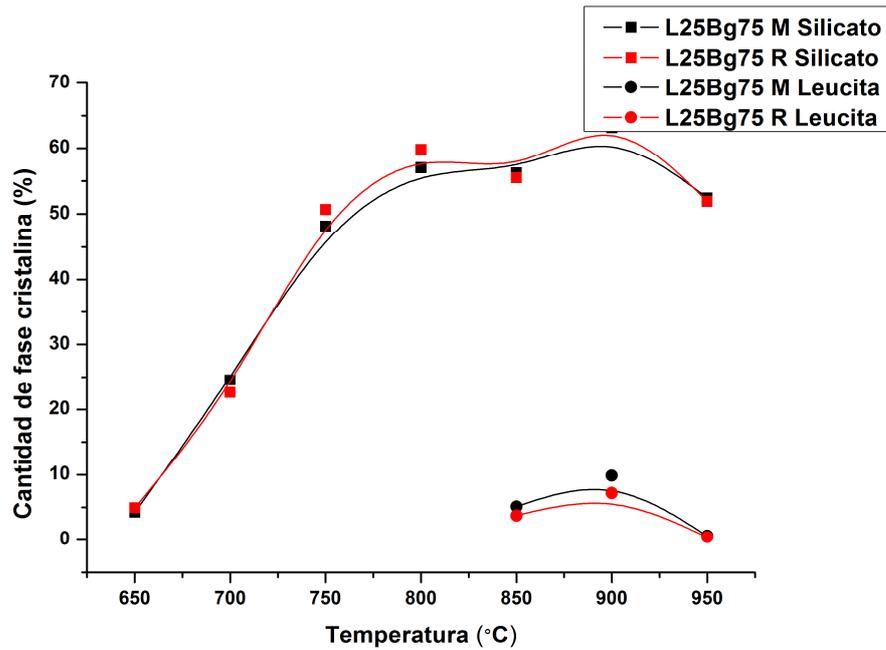


Figura 5.77. Evolución de la cristalización de las fases silicato de sodio y calcio y leucita en función de la temperatura en los vidrios L25Bg75 M y L25Bg75 R.

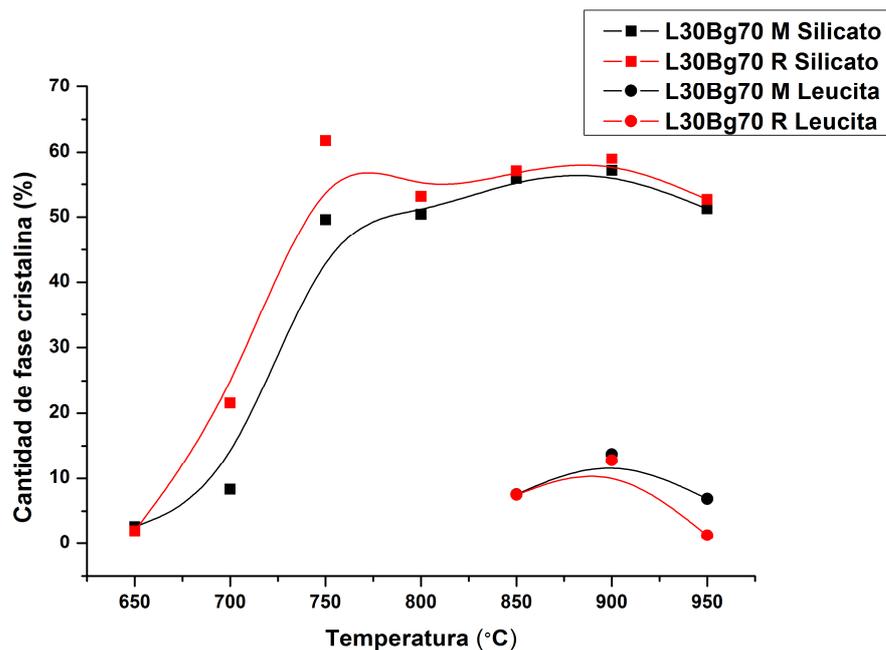


Figura 5.78. Evolución de la cristalización de las fases silicato de sodio y calcio y leucita en función de la temperatura en los vidrios L30Bg70 M y L30Bg70 R.

Se puede observar que en los vidrios de composición L25Bg75, L30Bg70 y L40Bg60 se produce un aumento de la cantidad de silicato de sodio y calcio con la temperatura, lo que indica la evolución de la cristalización de dicha fase, la cual alcanza su mayor porcentaje a los 800 °C, indicando la finalización de la



cristalización de esta fase. En cambio, no se aprecia el mismo comportamiento en el caso de los vidrios de composición L50Bg50, donde la mayor cantidad de silicato se alcanza a temperaturas mayores.

La evolución del silicato en los vidrios L25Bg75 respecto de las materias primas utilizadas (M y R) no muestran diferencias significativas. En tanto que en los vidrios L30Bg70, la cristalización de dicha fase se desplaza a temperaturas mayores cuando se utiliza materia prima mineral (M) respecto de la misma composición con reactivos puros (R). Este mismo comportamiento se intensifica para las muestras L40Bg60 y L50Bg50, en ese orden.

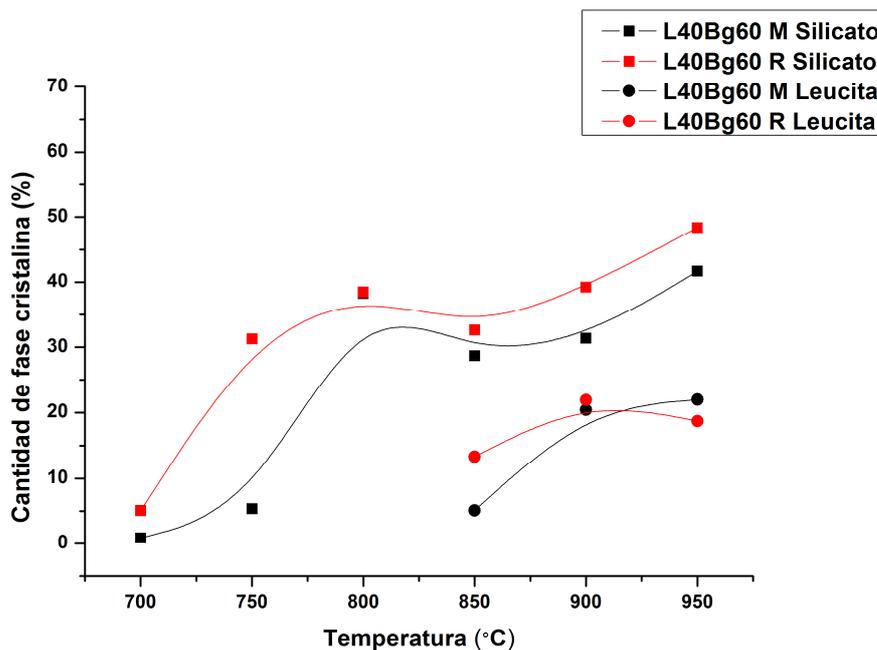


Figura 5.79. Evolución de la cristalización de las fases silicato de sodio y calcio y leucita en función de la temperatura en los vidrios L40Bg60 M y L40Bg60 R.

A partir de los 850 °C se detecta cristalización de leucita en todas las muestras. La cristalización avanza hasta los 900 °C. A 950 °C se observan diferentes comportamientos dependiendo de la composición. Para los vidrios L25Bg75 y L30Bg70, ocurre una disminución de la cantidad presente de leucita, tendencia que va acompañada con una pequeña disminución de la cantidad presente de silicato; mientras que para el resto de los vidrios tienden a mantenerse en un valor constante la presencia de ambas fases. Similar a lo descrito para el silicato, se observa a partir de la composición L40Bg60 un desplazamiento hacia temperaturas mayores de la cristalización del vidrio producido a partir de minerales (M) respecto de aquel preparado a partir de reactivos analíticos (R). Esta tendencia se hace más notable para las muestras de composición L50Bg50.

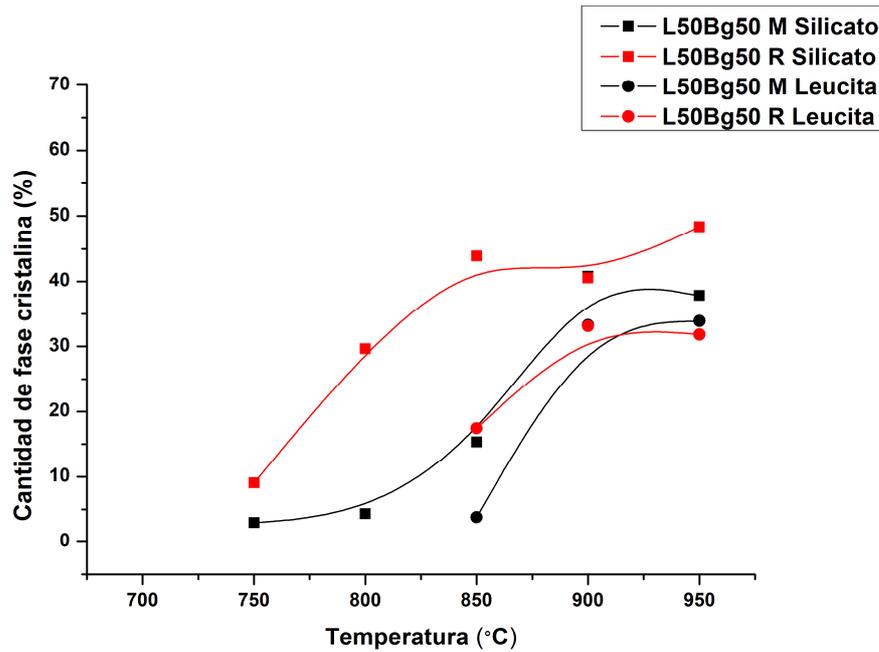


Figura 5.80. Evolución de la cristalización de las fases silicato de sodio y calcio y leucita en función de la temperatura en los vidrios L50Bg50 M y L50Bg50 R.

En todas las cuantificaciones se pudo observar que en ningún caso las cantidades de leucita alcanzaron los valores teóricos tenidos en cuenta en la composición (25, 30, 40 y 50 %), con lo cual en las condiciones de este estudio ninguno de los vidrios termina de cristalizar completamente y queda una fase amorfa remanente.

Las figuras 5.81, 5.82, 5.83 y 5.84 muestran la evolución de los parámetros de celda del silicato de sodio y calcio en función de la temperatura correspondiente a las muestras L25Bg75 M y L25Bg75 R; L30Bg70 M y L30Bg70 R; L40Bg60 M y L40Bg60 R; y L50Bg50 M y L50Bg50 R, respectivamente. En las mismas se han incluido los valores de los parámetros fase silicato utilizada para la identificación (PDF 01-077-2189), los cuales se indican con línea punteada en el eje respectivo de cada parámetro.

Los errores de ajuste de los parámetros de celda fueron menores al rango que ocupan los elementos rectangulares que fueron utilizados en las figuras para graficar cada valor.

Puede observarse un comportamiento similar en cuanto a la tendencia de los parámetros de celda en función de la temperatura en todas muestras. De esta manera se aprecia que el parámetro a (b) disminuye mientras que el parámetro c aumenta con la temperatura.

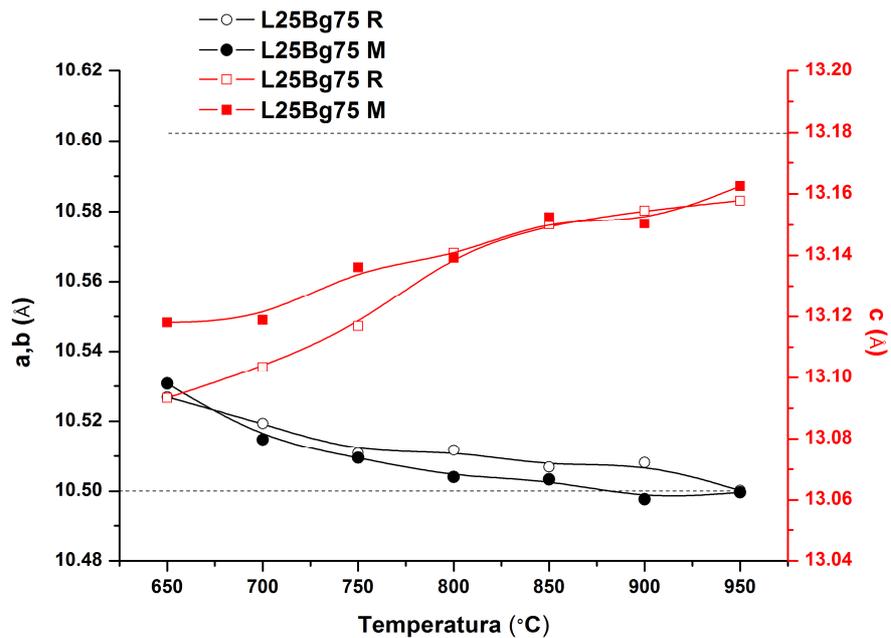


Figura 5.81. Evolución térmica de los parámetros de celda a (b) y c de la fase silicato de sodio y calcio en las muestras L25Bg75 M y L25Bg75 R.

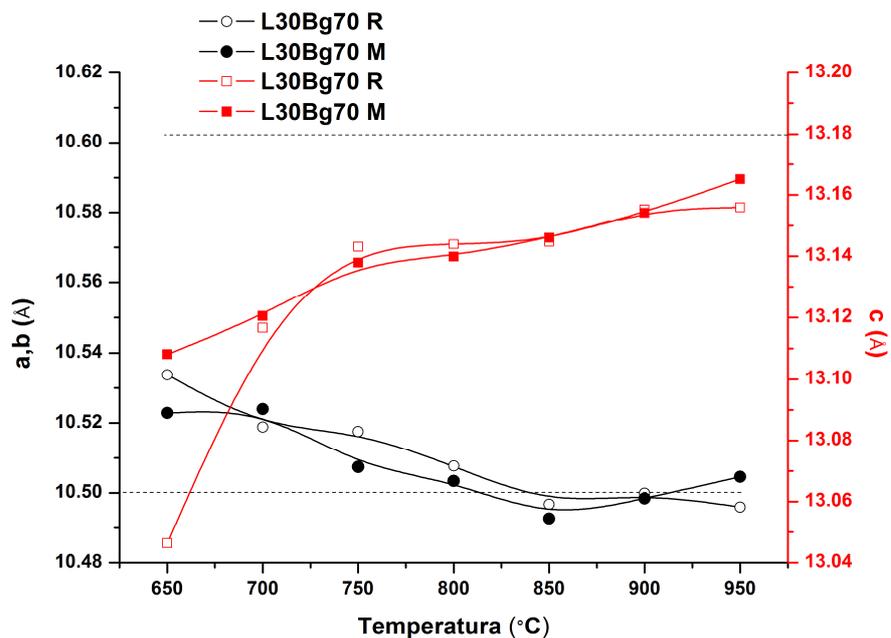


Figura 5.82. Evolución térmica de los parámetros de celda a (b) y c de la fase silicato de sodio y calcio en las muestras L30Bg70 M y L30Bg70 R.

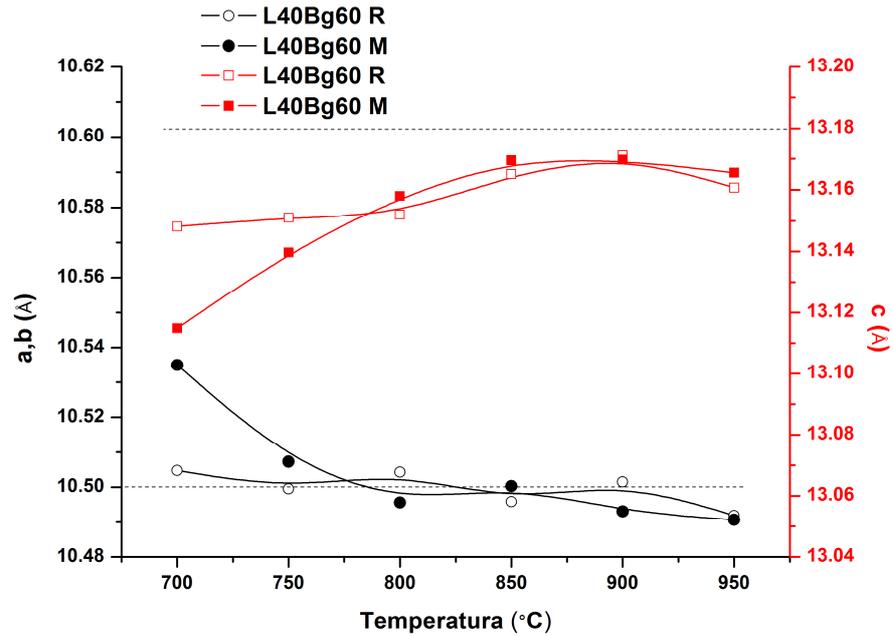


Figura 5.83. Evolución térmica de los parámetros de celda a (b) y c de la fase silicato de sodio y calcio en las muestras L40Bg60 M y L40Bg60 R.

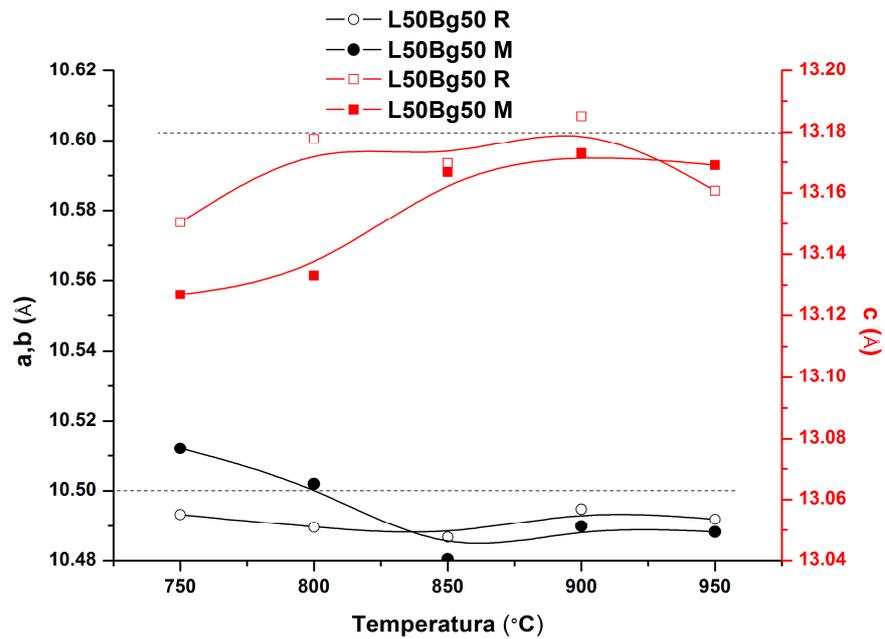


Figura 5.84. Evolución térmica de los parámetros de celda a (b) y c de la fase silicato de sodio y calcio en las muestras L50Bg50 M y L50Bg50 R.

Respecto de las materias primas utilizadas para la producción de los vidrios, existen diferencias y similitudes en cuanto a la evolución de los parámetros de celda en función de las composiciones. No existe una notable diferencia en los valores del parámetro a de las muestras L25Bg75 M y L25Bg75 R, lo mismo



que ocurre para L30Bg70 M y L30Bg70 R. Esto no ocurre para las composiciones L40Bg60 y L50Bg50, donde el valor del parámetro a para las muestras producidas con minerales se encuentra por encima de los valores adoptados para las muestras obtenidas a partir de reactivos. Este comportamiento se observa por debajo de los 750 °C en las muestras de composición L40Bg60, y por debajo de los 800 °C para las de composición L50Bg50.

En cuanto al comportamiento del parámetro c en función de la temperatura se observa que por debajo de los 750-800 °C también existen diferencias respecto de las materias primas utilizadas.

En este caso se observa que para las muestras de composición L25Bg75 y L30Bg70 los valores de c que alcanzan las muestras producidas con minerales se encuentran por encima de los alcanzados por aquellas producidas por reactivos puros, mientras que este comportamiento se revierte para las composiciones L40Bg60 y L50Bg50.

La diferencia en el comportamiento de ambos parámetros respecto de las materias primas utilizadas está directamente relacionada a la diferencia en las cinéticas de cristalización para las materias primas de distinto origen. En todos los casos se observó que los vidrios producidos utilizando minerales desplazaron su temperatura de cristalización a valores mayores. La diferencia en la cantidad de silicato de sodio y calcio desarrollada a una misma temperatura hasta los 800-850 °C también se observó en los valores de los parámetros de celda.

Por último puede notarse que a altas temperaturas, los valores de los parámetros de celda alcanzados difieren en función de la composición, donde en la muestras L25Bg75 se observa la mayor diferencia con respecto a los valores de la tarjeta utilizada para identificar la fase; y esta diferencia se va haciendo más pequeña en el orden L30Bg70, L40Bg60 y L50Bg50. Esto tiene una relación directa con el contenido de fósforo en solución sólida en la fase silicato de sodio y calcio.

5.4.2.5. Microscopía de calefacción

La figura 5.85 muestra las curvas de contracción (Sinterización), con sus respectivas derivadas, de los vidrios de todas las composiciones producidos a partir de diferentes materias primas.

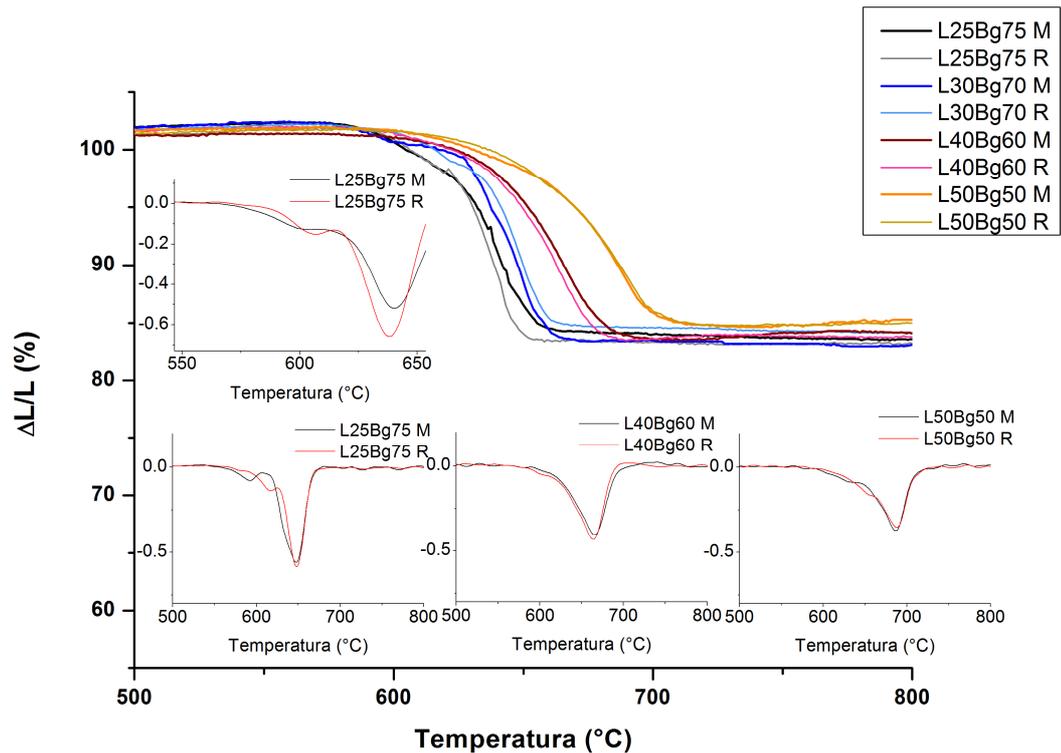


Figura 5.85. Curvas de sinterización de todos los vidrios con sus respectivas derivadas en función de la temperatura a 10 °C por minuto.

En ella se puede observar una clara incidencia de la composición de los vidrios en el rango de temperaturas donde ocurre la sinterización, en la cual los vidrios L25Bg75 M y L25Bg75 R alcanzan su mayor grado de densificación en un estrecho rango de 50 °C, mientras que el rango de temperatura se amplía para L30Bg70 M y L30Bg70 R. Este hecho que se pronuncia aún más para las muestras L40Bg60 M y L40Bg60 R; y finalmente para L50Bg50 M y L50Bg50 R el rango se extiende hasta aproximadamente los 100 °C. No existen grandes diferencias entre las curvas de sinterización de vidrios de igual composición producidos por medio de diferentes materias primas.

Cuando observamos las derivadas de las curvas de sinterización, que refleja la velocidad a la cual contraen las muestras, en general se pueden ver dos particularidades. En primer caso, se observa la misma característica distintiva entre las curvas de los vidrios de distinta composición encontrada para las curvas de sinterización; un aumento de la posición de los máximos de las derivadas desde los vidrios con contenidos de leucita de 25 % hacia los de 50 %. Además de esto, la derivada de las curvas nos permite descubrir que existen diferentes etapas dentro del proceso completo de densificación. Por ejemplo, en el caso de los vidrios L25Bg75 M y L25Bg75 R, la sinterización está notoriamente separada en dos etapas. La sinterización comienza



alrededor de los 600 °C, alcanza una velocidad máxima de densificación y luego comienza a detenerse hasta los 620 °C, donde retoma su curva ascendente. Tanto la derivada de la curva de sinterización de L25Bg75 M como la de L25Bg75 R no presentan mayores diferencias. Un comportamiento similar es observado en las velocidades de sinterización de las muestras L30Bg70 M y L30Bg70 R. Sin embargo, existe una diferencia en las temperaturas donde ocurre la primera etapa de sinterización, en la cual la temperatura se corre a un valor mayor en el vidrio L30Bg70 R con respecto a L30Bg70 M.

El comportamiento de la sinterización de los vidrios L40Bg60 M, L40Bg60 R, L50Bg50 M y L50Bg50 R se puede diferenciar del descrito para las muestras anteriores, debido a que no se observan detenciones o cambios repentinos en las velocidades de sinterización, sino que hay un aumento progresivo de la misma con el aumento de la temperatura hasta alcanzar un máximo. De todas formas, debido a la asimetría que presentan las derivadas, y comparándolas con los comportamientos de las muestras anteriores, se puede decir que también existen dos etapas de sinterización superpuestas.

En las figuras 5.86 a 5.89 se pueden observar los comportamientos dilatométricos de todos los vidrios en simultáneo con los análisis térmicos diferenciales. En ellas se puede apreciar que en todos los casos los vidrios alcanzan su mayor grado de densificación antes de la cristalización.

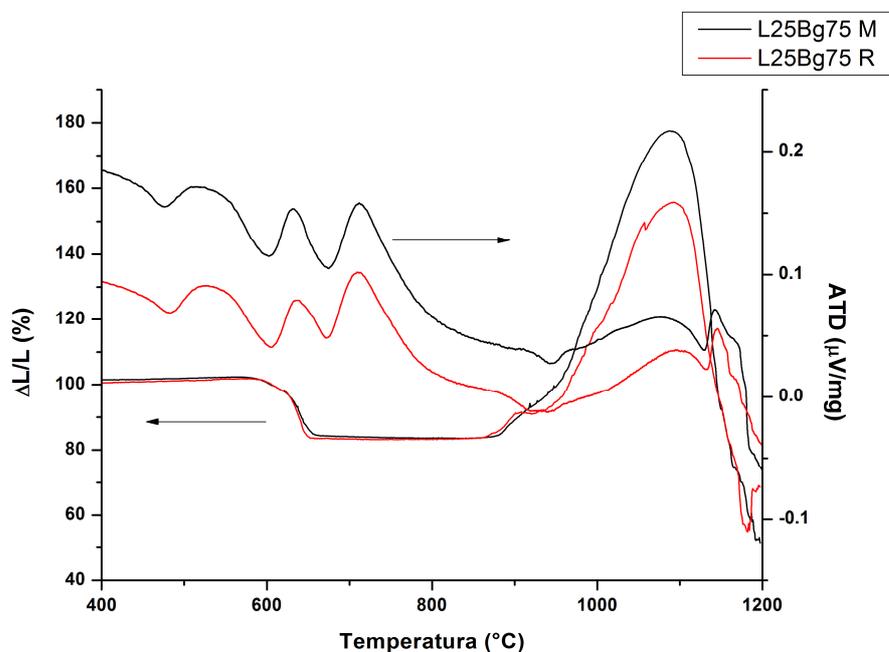


Figura 5.86. Comparación de los análisis térmicos diferenciales con la microscopía de calefacción de los vidrios L25Bg75 M y L25Bg75 R.

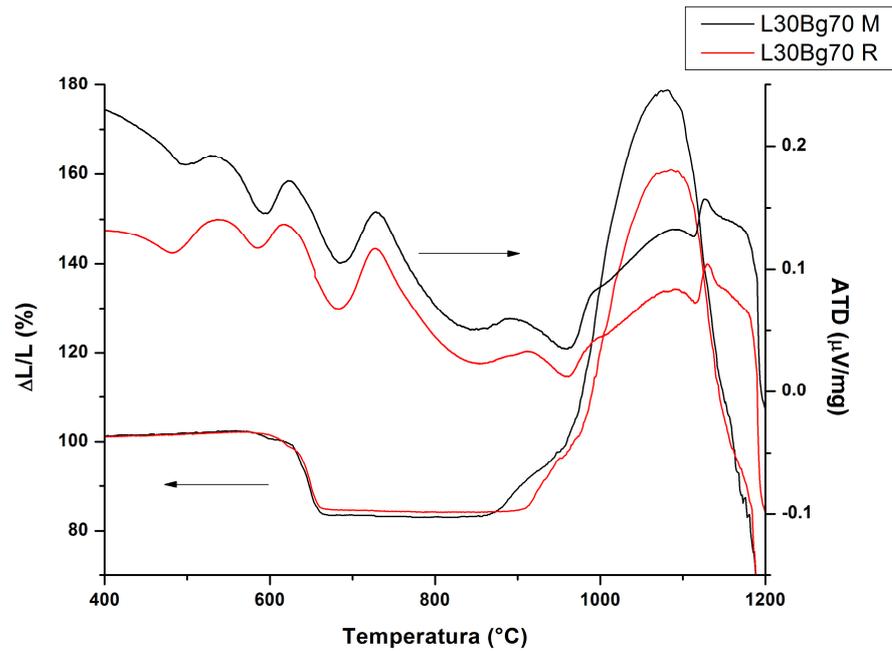


Figura 5.87. Comparación de los análisis térmicos diferenciales con la microscopía de calefacción de los vidrios L30Bg70 M y L30Bg70 R.

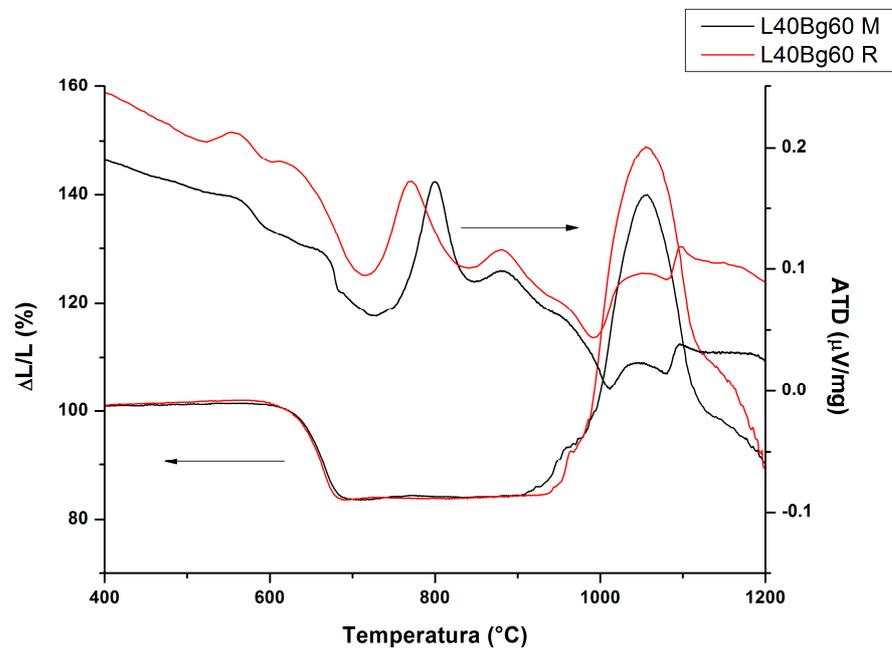


Figura 5.88. Comparación de los análisis térmicos diferenciales con la microscopía de calefacción de los vidrios L40Bg60 M y L40Bg60 R.

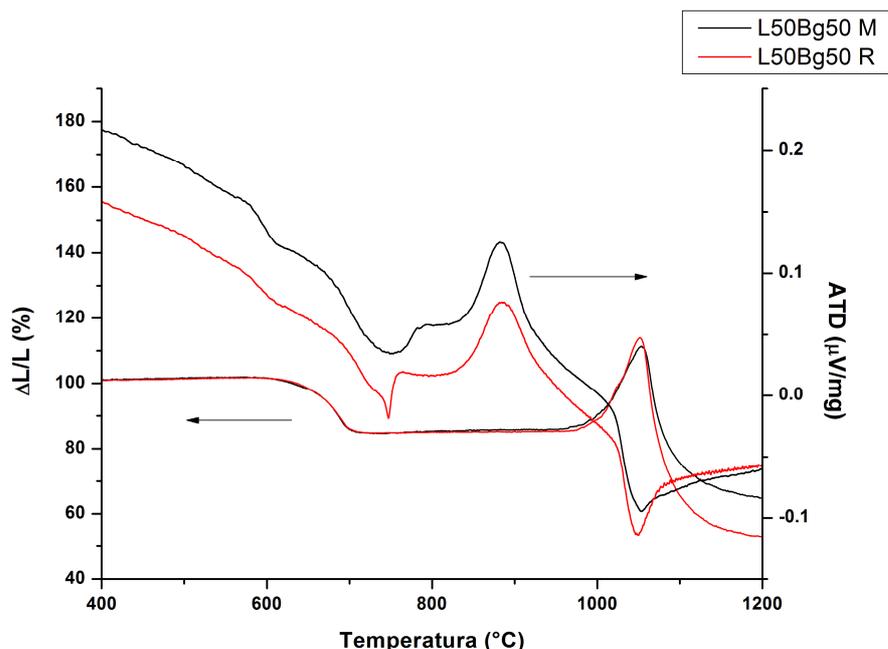


Figura 5.89. Comparación de los análisis térmicos diferenciales con la microscopía de calefacción de los vidrios L50Bg50 M y L50Bg50 R.

En el caso de los vidrios L25Bg75 M y L25Bg75 R, la sinterización finaliza prácticamente a la misma temperatura a la cual comienza la cristalización, algo similar a lo que ocurre con las muestras L30Bg70 M y L30Bg70 R. En cambio, el rango entre la temperatura de fin de sinterización y comienzo de cristalización en los vidrios L40Bg60 M, L40Bg60 R, L50Bg50 M y L50Bg50 R es más amplio, lo cual está estrechamente relacionado con la composición.

Con el sucesivo aumento de la temperatura, hasta la cristalización completa de la fase cristalina desarrollada a menor temperatura (Silicato de sodio y calcio), ninguno de los vidrios sufre cambios apreciables de tamaño. Alrededor de los 870 °C, los vidrios L25Bg75 M, L25Bg75 R, L30Bg70 M y L30Bg70 R comienzan a cambiar de tamaño. Esto indica que los picos de cristalización de la fase seucita en estas muestras se encuentran superpuestos con un pico endotérmico de fusión, ya que el cambio de forma está asociado a la formación de una fase líquida. En cambio, la cristalización de la leucita finaliza completamente en las muestras L40Bg60 M, L40Bg60 R, L50Bg50 M, y L50Bg50 R, antes de que comiencen a cambiar de tamaño, hecho que comienza a percibirse por encima de los 900 °C.

La formación de una fase líquida en las muestras estudiadas conlleva a un aumento de tamaño, en vez de a una disminución. Este comportamiento se debe a los gases atrapados en los poros remanentes e incluso a los gases



generados en los complejos procesos de desgasificación que se producen con el aumento de la temperatura.

5.4.2.6. Comentarios

Respecto de las evoluciones térmicas de los vidrios, resultó que en todas las composiciones, las fases cristalizan en serie, primero ocurriendo la cristalización del silicato de sodio y calcio y luego la de la leucita. Las cinéticas de cristalización de ambas fases fueron dependientes tanto de la composición como de las materias primas utilizadas. Esto último mencionado ha sido observado en la cristalización de otros sistemas (Okada, 2008) y está relacionado con el grado de homogenización que se alcanza a nivel atómico. Los parámetros cinéticos encontrados para la fase leucita en este caso solo servirían para fines comparativos, ya que no representan la realidad de que esta fase finaliza su cristalización en el rango de temperaturas estudiado. Mediante las cuantificaciones de Rietveld se pudo determinar que a los 950 °C no se alcanza el máximo valor de leucita correspondiente a cada una de las composiciones diseñadas (25, 30, 40 y 50 %), por lo que se podría afirmar que la cristalización en la etapa final se encuentra solapada con un proceso de formación de líquido, lo que hace que no sea un proceso de cristalización puro. Este comportamiento se evidenció cuando los estudios fueron realizados con aumentos de temperatura continuos, y no representan los resultados encontrados cuando los materiales vítreos son tratados en un horno, donde se utilizan mesetas de temperatura y/o rampas de enfriamiento finales.

Referente al comportamiento de los mecanismos de cristalización de los vidrios L25Bg75 M y L25Bg75 R, se puede decir que los picos exotérmicos son asimétricos hacia temperaturas más altas, mientras que la forma general de los picos que siguen un modelo de nucleación y crecimiento de cristal tienen una asimetría hacia temperaturas más bajas. El comportamiento que se observa en las muestras estudiadas aparece cuando hay una saturación de núcleos o cuando existe control por difusión de crecimiento de cristal (Kurajica y Col., 1996). El comportamiento del exponente de Avrami muestra que el proceso de cristalización va pasando por distintos mecanismos hasta adoptar un valor constante de 0,5. Este valor indica que ambos vidrios tienden a cristalizar en forma superficial y que el crecimiento del cristal está controlado por difusión (Erol y Col., 2009).

En cuanto a los resultados de los refinamientos de Rietveld de la fase silicato de sodio y calcio, pudo observarse que la cantidad de fósforo en solución sólida es proporcional a la composición de los vidrios, siendo la muestra de composición L25Bg75 la que mayor cantidad contiene de fósforo en solución



sólida en la fase silicato. Esta característica es positiva desde el punto de vista de la bioactividad, ya que cuanto más fosforo retenga el silicato de sodio y calcio, mayor bioactividad tendrá dicha fase (Siqueira y Zanotto, 2011).

Los comportamientos en el sinterizado mostraron que no hay una dependencia en el rango de temperaturas de sinterización con respecto a las materias primas. Todos los vidrios sinterizaron completamente antes de comenzar a cristalizar, hecho que es importante para el alcance del mayor grado de densificación (Goel y Col., 2010). De otra forma, la cristalización superficial hubiera detenido la sinterización (Prado y Zanotto, 2002). En todos los casos se pudo observar la existencia de dos etapas de sinterización, lo que indica una separación de fases amorfas (Lefebvre y Col., 2008). Esto puede estar relacionado a las diferentes retenciones de fosforo en solución sólida en la fase cristalina silicato cuando los vidrios son luego transformados en vitrocerámicos.

5.4.3. Optimización de los tratamientos térmicos

En base a los resultados obtenidos en la sección anterior, se seleccionó una temperatura de tratamiento térmico (800 °C) que asegurara la sinterización completa de todos los vidrios producidos a partir de materias primas naturales (L25Bg75 M, L30Bg70 M, L40Bg60 M y L50Bg50 M). A partir de esta temperatura se analizaron los tiempos necesarios para completar la cristalización, de tal manera de desarrollar la máxima cantidad de leucita en función de la composición.

5.4.3.1. Análisis térmicos diferenciales

La figura 5.90 presenta los análisis térmicos diferenciales de las muestras con diferentes contenidos teóricos de leucita obtenidos a partir de materias primas minerales. El ciclo térmico utilizado fue una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto hasta los 800 °C, temperatura que se mantuvo el tiempo necesario hasta alcanzar un valor nulo de señal, con lo cual se asegura que la transformación del vidrio a vitrocerámico ha finalizado.

Puede observarse que la forma de los picos exotérmicos de cristalización son asimétricos, coincidente con el comportamiento típico de las cinéticas isotérmicas de cristalización de los vidrios (Málek, 2000). Además se puede ver una relación directa entre el contenido teórico de leucita en los vidrios con la intensidad de los picos exotérmicos.

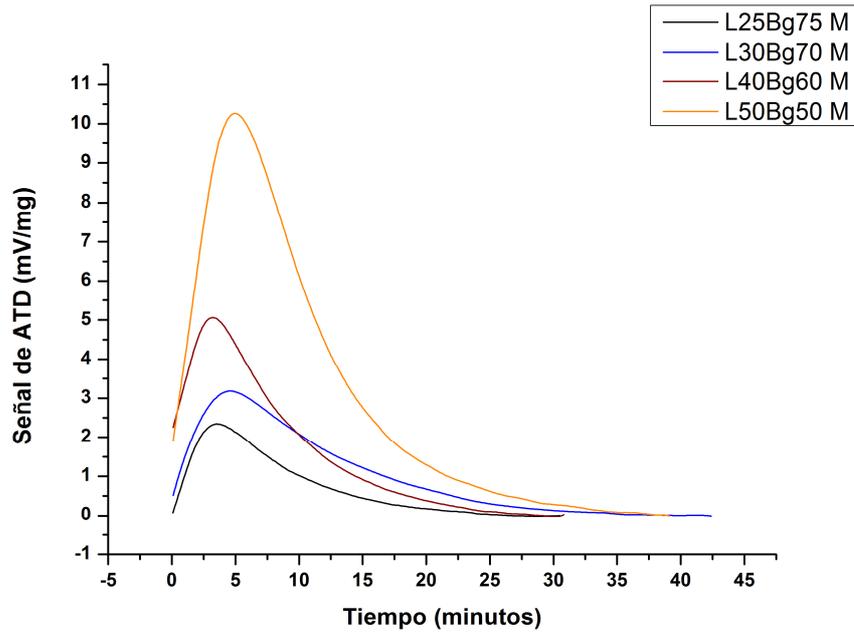


Figura 5.90. Análisis térmicos diferenciales a 800 °C de los vidrios L25Bg75 M, L30Bg70 M, L40Bg60M y L50Bg50M.

Respecto de los tiempos, también se observa un desplazamiento hacia valores mayores en el mismo sentido que el descrito anteriormente. Este hecho está relacionado con la cantidad de fase cristalizada asociada al pico, donde en la muestra con mayor cantidad de leucita en la composición (L50Bg50 M) la señal de ATD es más sensible, con lo cual la señal alcanza un valor cero en un tiempo mayor.

En base a lo antedicho, se pudo determinar el tiempo al cual la cristalización había finalizado (Figura 5.90). Este tiempo fue de 35 minutos para todas las composiciones.

5.4.3.2. Refinamiento de Rietveld y cuantificación de fases

Las figuras 5.91, 5.92, 5.93 y 5.94 muestran los difractogramas de los vitrocerámicos L25Bg75 M, L30Bg70 M, L40Bg60 M y L50Bg50 M, respectivamente, obtenidos utilizando el ciclo térmico mencionado en el punto 5.4.3.1. (800 °C – 35 minutos), como así también el ajuste de los difractogramas teniendo en cuenta las fases cristalinas presentes (Refinamiento de Rietveld). En todos los casos se utilizó una fase cristalina de grupo espacial pmcn. utilizando la opción *Profile matching* para simular los picos de difracción de la silicorenanita, que permitió mejorar el ajuste de los difractogramas.



Los resultados de las cuantificaciones de las fases cristalinas como resultado de los refinamientos de Rietveld se muestran en la tabla 5.8. Como puede observarse en las figuras mencionadas, los ajustes fueron muy buenos.

Tabla 5.8. Resultados de las cuantificaciones absolutas de las fases cristalinas

	Silicato de sodio y calcio (% p/p)	Leucita (% p/p)
L25Bg75 M	66,82	23,99
L30Bg70 M	65,00	31,64
L40Bg60 M	57,83	38,60
L50Bg50 M	50,41	51,58

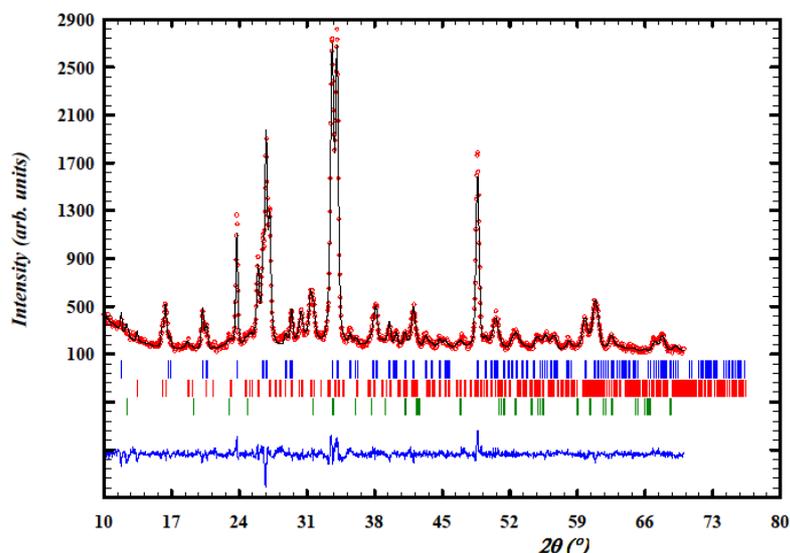


Figura 5.91. Difractograma y refinamiento de Rietveld del vitrocerámico L25Bg75 M luego de un tratamiento térmico 800 °C durante 35 minutos.

Los resultados de la cuantificaciones muestran que las cantidades de leucita cristalizada son coincidentes, teniendo en cuenta el error del método (Bish y Howard, 1988), con las cantidades teóricas tenidas en cuenta en el diseño de la composición de cada vidrio. Esto significa que se asegura que todo el aluminio incorporado pasa a formar parte de la leucita, lo cual es positivo desde el punto de vista de la bioactividad.

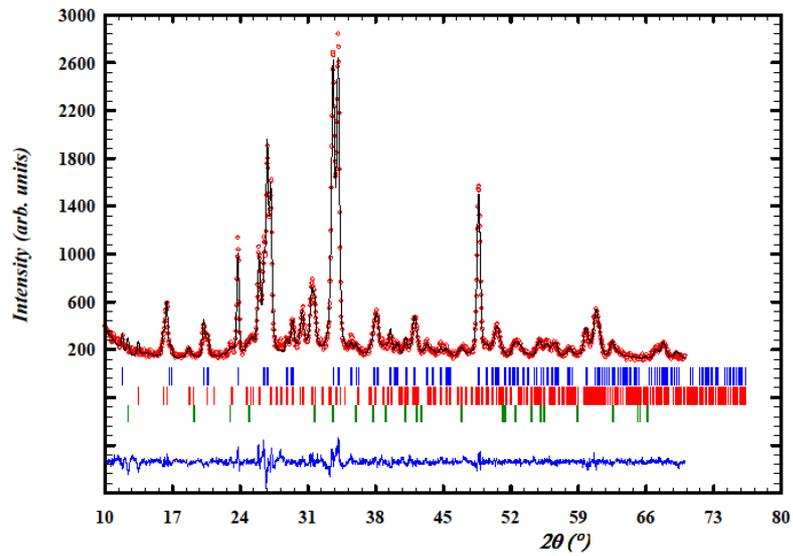


Figura 5.92. Difractograma y refinamiento de Rietveld del vitrocerámico L30Bg70 M luego de un tratamiento térmico 800 °C durante 35 minutos.

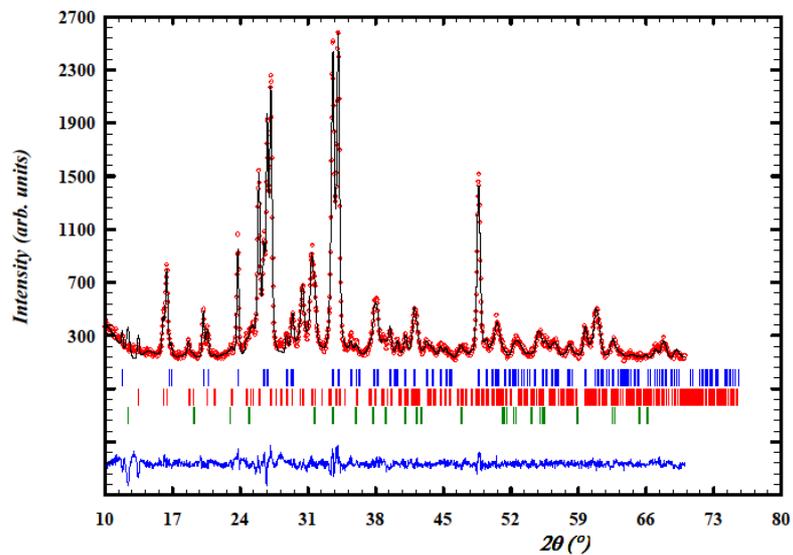


Figura 5.93. Difractograma y refinamiento de Rietveld del vitrocerámico L40Bg60 M luego de un tratamiento térmico 800 °C durante 35 minutos.

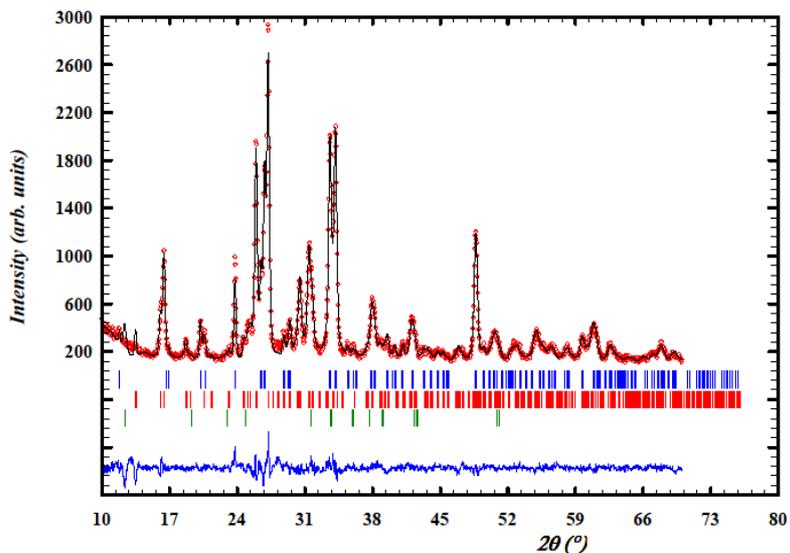


Figura 5.94. Difractograma y refinamiento de Rietveld del vitrocerámico L50Bg50 M luego de un tratamiento térmico 800 °C durante 35 minutos.

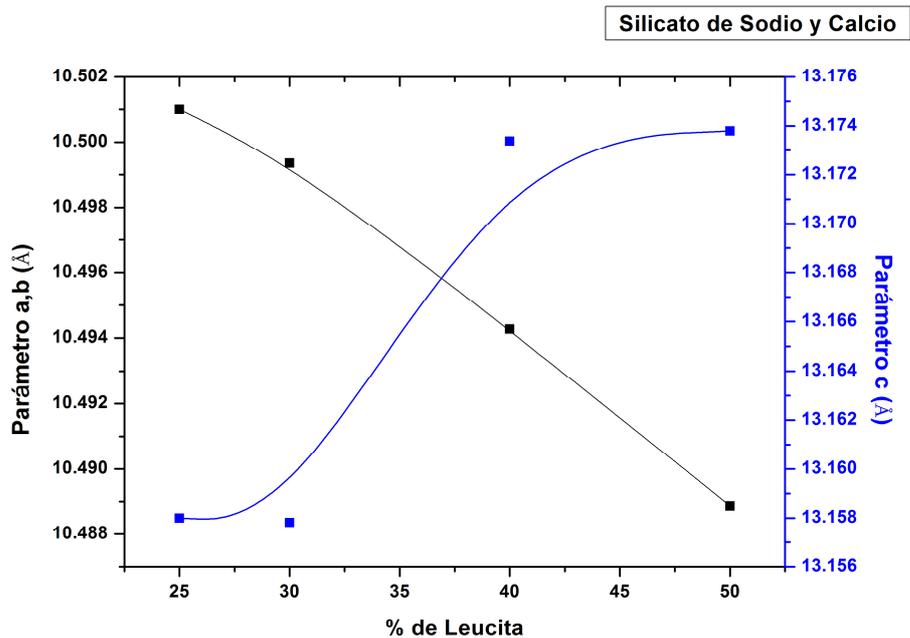


Figura 5.95. Parámetros de celda del silicato de sodio y calcio en función de la composición.

Los valores de los parámetros de celda de la fase silicato obtenidos en el refinamiento se muestran en la figura 5.95. En ella puede observarse que el parámetro *a* disminuye en función del contenido teórico de leucita, situación que se invierte en el comportamiento del parámetro *c*. Este hecho está relacionado a la existencia de fósforo en solución sólida en la fase silicato, lo



que influye directamente en las propiedades bioactivas de esta fase, como ha sido comentado en la sección anterior. De esta manera, se puede apreciar en este estudio que habría una mayor cantidad de fósforo en solución sólida en la fase cristalina silicato desarrollada en las muestras L25Bg75 M y L30Bg70 M, respecto de las restantes, con lo que se puede predecir que las composiciones mencionadas desarrollarían una fase silicato más bioactiva

5.4.4. Bioactividad de los vitrocerámicos

Los ensayos de bioactividad fueron realizados sobre los vitrocerámicos de todas las composiciones, tanto preparadas a partir de materias primas minerales como a partir de reactivos analíticos. Los vitrocerámicos fueron producidos por medio del tratamiento térmico optimizado indicado en la sección anterior.

La metodología utilizada para las mediciones de bioactividad de los materiales fue descrita en detalle en la sección 4.10.

5.4.4.1. Difracción de rayos X

Las figuras 5.96, 5.97, 5.98 y 5.99 muestran los difractogramas de las superficies de los vitrocerámicos (L25Bg75 M y L25Bg75 R; L30Bg70 M y L30Bg70 R; L40Bg60 M y L40Bg60 R; y L50Bg50 M y L50Bg50 R, respectivamente) sin reaccionar y luego de 10 días de inmersión en SBF. En todas las figuras se pueden observar una pequeña estrella verde que indica la posición de los picos de difracción más importantes de la hidroxiapatita.

Para las muestras de composición L25Bg75, preparadas con ambos tipos de materias primas (M y R) se observó una disminución de las intensidades de los máximos de difracción de la fase silicato de sodio y calcio luego de los 10 días de inmersión con respecto al mismo vitrocerámico sin reaccionar, lo que indica una disolución selectiva de dicha fase. Este cambio fue acompañado con la aparición de dos máximos de difracción muy anchos, que se corresponden con los picos principales de la hidroxiapatita. Los picos de difracción de la leucita no sufrieron cambios significativos, debido a que, por un lado es una fase inerte que no sufre disolución, y por otro lado, el pequeño cambio en la intensidad de los picos se atribuye a la disminución de la señal que es producida por el desarrollo de hidroxiapatita.

Algo similar ocurre con las muestras de composición L30Bg70, donde existe también una disminución de la intensidad de difracción del silicato de sodio y calcio, aunque en menor medida que en el caso descrito anteriormente, sin distinción de las materias primas utilizadas. Ambos vitrocerámicos mostraron



también un desarrollo de hidroxiapatita. Sin embargo, la intensidad de los picos de difracción de la misma son menores con respecto a los vitrocerámicos de composición L25Bg75.

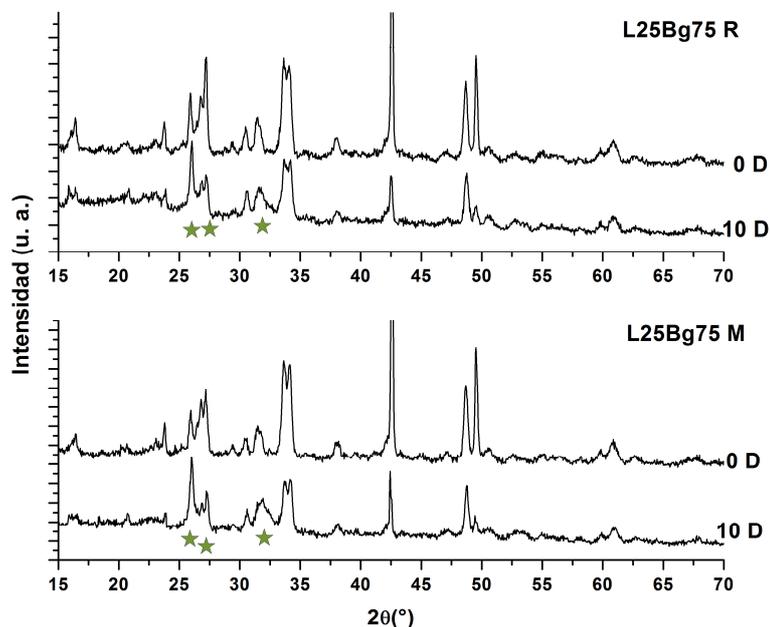


Figura 5.96. Difractogramas de las pastillas de vitrocerámicos L25Bg75 R y L25Bg75 M sin reaccionar y contactados con SBF durante 10 días.

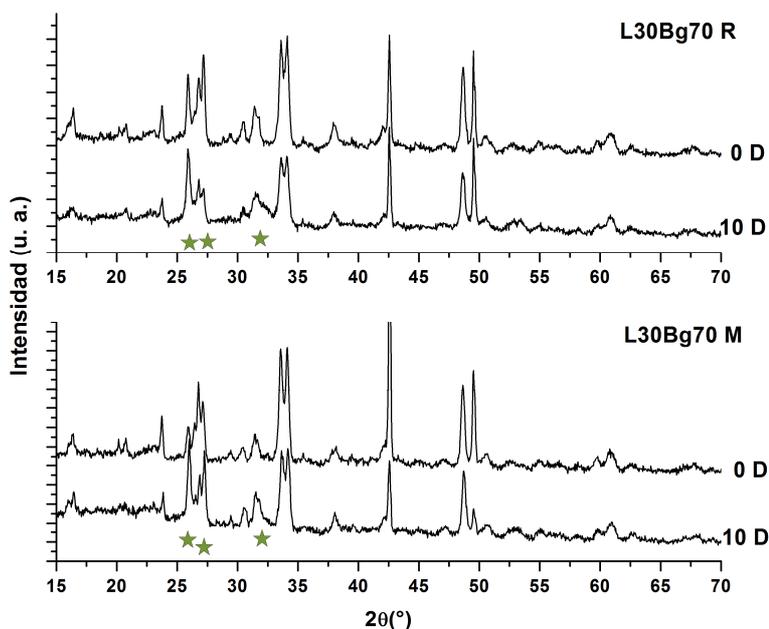


Figura 5.97. Difractogramas de las pastillas de vitrocerámicos L30Bg70 R y L30Bg70 M sin reaccionar y contactados con SBF durante 10 días.

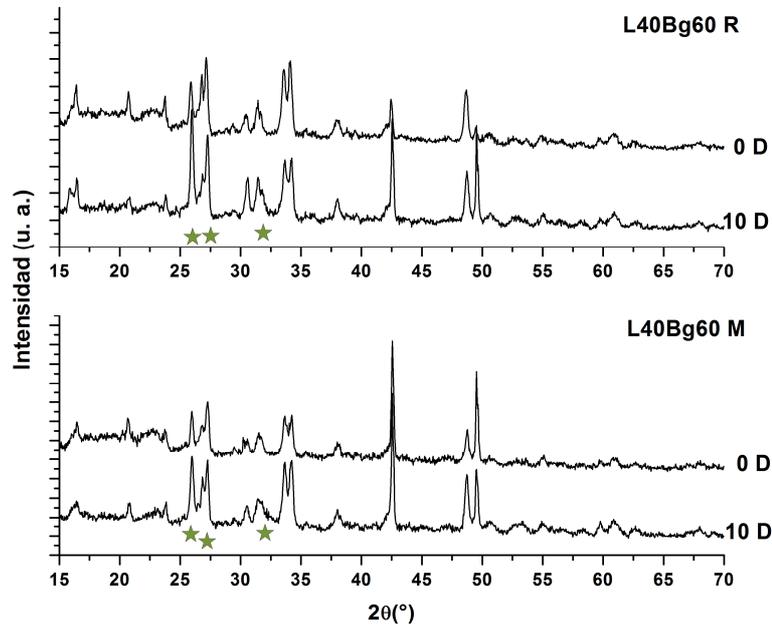


Figura 5.98. Difractogramas de las pastillas de vitrocerámicos L40Bg60 R y L40Bg60 M sin reaccionar y contactados con SBF durante 10 días.

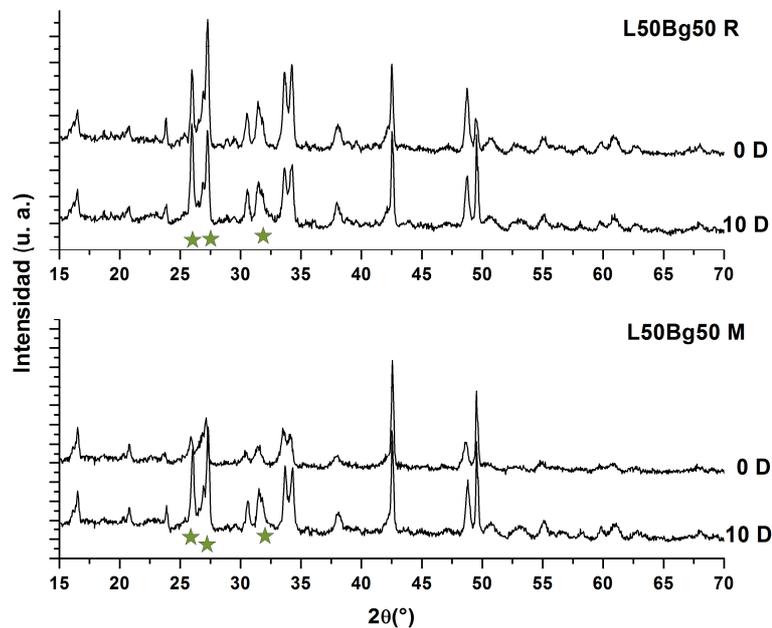


Figura 5.99. Difractogramas de las pastillas de vitrocerámicos L50Bg50 R y L50Bg50 M sin reaccionar y contactados con SBF durante 10 días.

En cuanto al resto de las composiciones, no se observan cambios significativos de las intensidades de difracción de las fases cristalinas presentes entre las muestras sin reaccionar y luego de los 10 días de inmersión en SBF. En estos

casos no existe disolución selectiva de la fase silicato, como tampoco se detecta formación de hidroxiapatita.

5.4.4.2. Microscopía electrónica de barrido

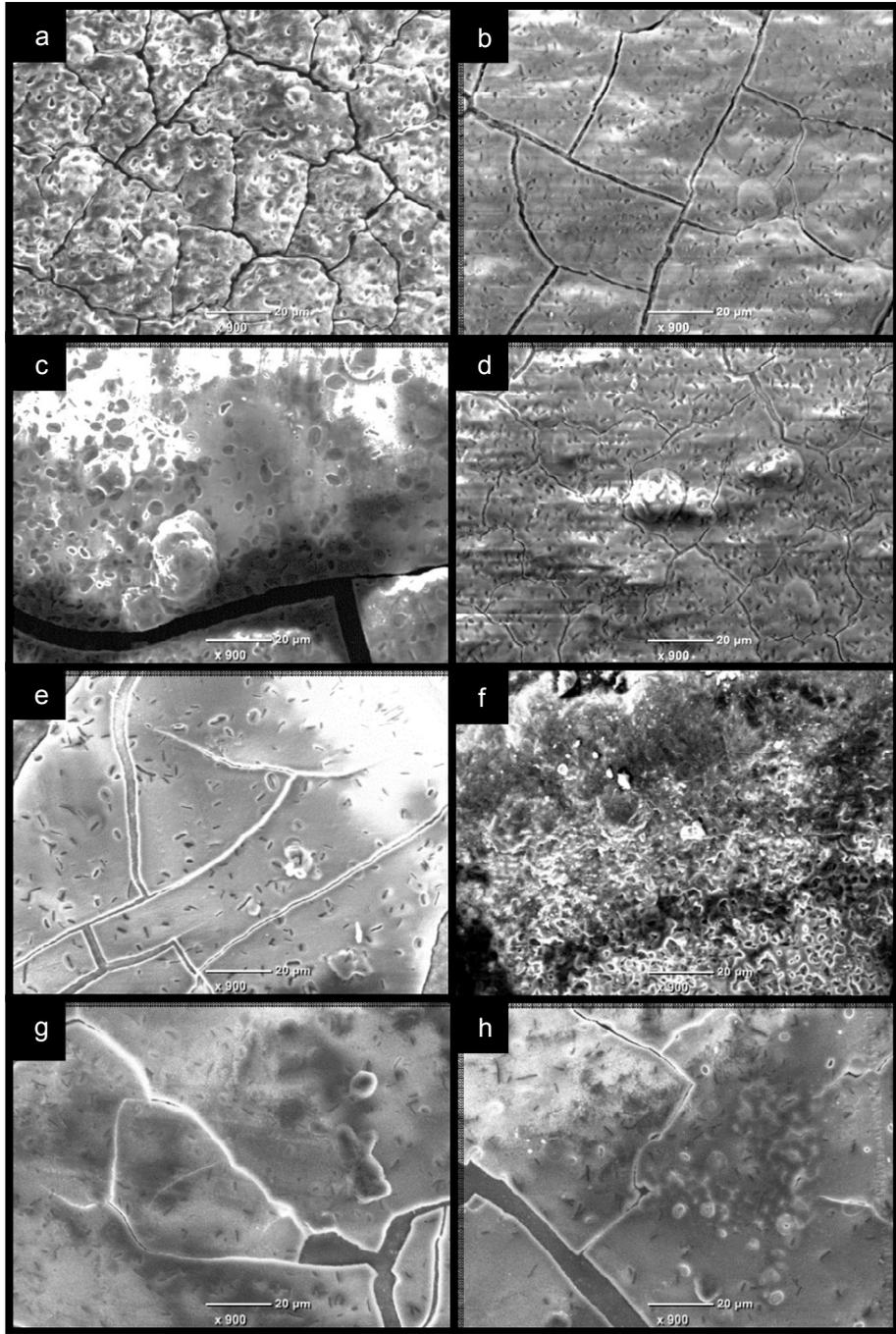


Figura 5.100. Microscopía electrónica de barrido de los vitrocerámicos luego de 10 días de contacto con SBF. (a. L25Bg75 M, b. L25Bg75 R, c. L30Bg70M, d. L30Bg70 R, e. L40Bg60 M, f. L40Bg60 R, g. L50Bg50 M, h. L50Bg50 R).

La figura 5.100 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de los vitrocerámicos de todas las composiciones (25 a 50 % de leucita



teórica) producidos a partir de materias primas de diferente origen (Minerales, M y reactivos analíticos, R), luego del contacto con SBF (Fluido corporal simulado) durante 10 días.

Se puede observar tanto en las muestras L25Bg75 M y L25Bg75 R, como en las L30Bg70 M y L30Bg70 R, una capa superficial bien desarrollada de hidroxiapatita, coincidente con lo encontrado por DRX. No se observaron diferencias significativas entre las muestras mencionadas respecto de las materias primas utilizadas.

En cambio, para los vitrocerámicos L40Bg60 M y L40Bg60 R, como en los L50Bg50 M y L50Bg50 R, se aprecia que la capa desarrollada es extremadamente delgada. De esta forma es posible que la difracción de rayos X no alcance a detectar la fase desarrollada. Además, es probable que dicha capa tenga estructura amorfa.

En todos los casos, la hidroxiapatita fue encontrada en algunos sectores de la superficie, ya que la misma no tuvo buena adherencia, y en algunos sectores la superficie quedó descubierta como se ve en la figura 5.100 f.

5.4.4.3. Comentarios

La formación de una menor proporción de hidroxiapatita superficial en las muestras L25Bg75 M y L30Bg70 M, con respecto a muestras ensayadas anteriormente (Vidrocerámicos de las mismas composiciones producidos a partir de vidrios con tamaño # 400, ver sección 5.3.3) se debe probablemente a que en este caso se produjeron vitrocerámicos más densos, lo que hace que exista un menor intercambio de iones con el medio y por lo tanto una velocidad de reacción menor. Por otro lado, el aspecto de los vitrocerámicos fue muy liso, lo que da idea de que puede haber ocurrido un proceso de auto-esmaltado (formación de una película de vidrio muy fina superficial), que suele suceder en los materiales diseñados dentro del sistema de óxidos elegido. Este esmalte no es más que una capa mucho menos reactiva de vidrio que retrasa la reacción entre el material con el fluido simulado. Esta característica se ve intensificada en el resto de las composiciones, donde solo fue posible detectar una capa de hidroxiapatita no cristalina solo en algunos sectores de la superficie. Como característica relevante para una posible aplicación se apreció que los discos sinterizados tuvieron un aspecto estético similar a los materiales utilizados en odontología como piezas dentarias.

5.4.5. Caracterización microestructural y mecánica



Por último se evaluaron las propiedades mecánicas de todos los vitrocerámicos producidos a partir de materias primas naturales (M) y se correlacionaron con la microestructura obtenida.

5.4.5.1. Microestructura de los vitrocerámicos

En la figura 5.101 se muestran las microestructuras de las superficies pulidas de los vitrocerámicos obtenidos a partir de materias primas minerales.

Se puede observar que todos poseen una microestructura homogénea y que además hay presencia de poros. En cuanto a la porosidad se observa una relación directa con la composición, donde la presencia de poros es mayor en L25Bg75 M y L30Bg70 M, y luego disminuye considerablemente en las muestras L40Bg60 M y L50Bg50 M. En todos los casos los poros presentes son muy pequeños, del orden de 1-2 μm . Esta porosidad residual puede estar ligada a la descomposición de los carbonatos superficiales que se habían desarrollado en la molienda de alta energía, donde la mayor cantidad se había observados en las muestras de composición L25Bg75 y L30Bg70.

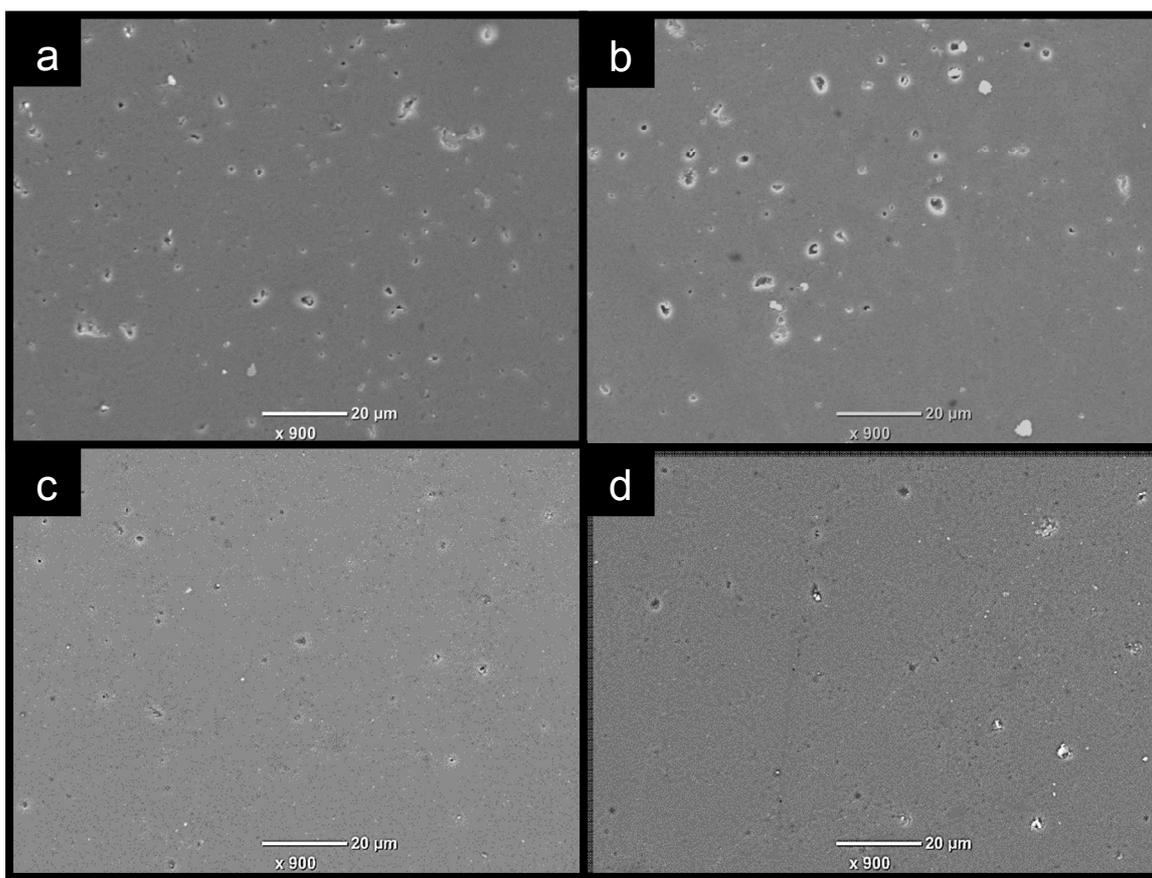


Figura 5.101. Microscopía electrónica de barridos de los vitrocerámicos obtenidos por medio del ciclo térmico óptimo de 800 °C y 35 minutos. a. L25Bg75 M, b. L30Bg70 M, c. L40Bg60 M, d. L50Bg50 M.



5.4.5.2. Propiedades mecánicas

En la tabla 5.8 figuran los resultados de compresión diametral (Bresciani y Col., 2004), dureza Vickers (Gong y Col., 1999) y tenacidad por indentación (Bengisu, 2013) de vitrocerámicos obtenidos con minerales. Los resultados de compresión diametral y dureza se encuentran graficados en la figura 5.102 en función del contenido teórico de leucita.

En la figura puede observarse la correlación que existe de ambas propiedades con el contenido de leucita (Cesar y Col., 2005), donde se ve una clara tendencia de aumento de ambas propiedades mecánicas. Esta misma tendencia se ve para los valores de tenacidad. En particular se puede notar que la relación no es lineal con respecto a la composición. Se puede notar un salto en la tendencia entre los valores de las propiedades mecánicas del vitrocerámico L30Bg70 M y el L40Bg60 M por lo que el cambio en las propiedades podría estar asociada a dos efectos. Por un lado el contenido de leucita afecta directamente a las propiedades, y por otro, el salto seguramente se deba a la diferencia de la microestructura (Figura 5.101), donde es evidente la menor porosidad de las muestras L40Bg60 M y L50Bg50 M respecto de las restantes (Liu, 1997).

Tabla 5.8. Propiedades mecánicas de los vitrocerámicos obtenidos con el ciclo térmico óptimo

	Compresión diametral (MPa)	(Desvío)	Dureza Vickers (GPa)	(Desvío)	Tenacidad (MPa m^{-1/2})	(Desvío)
L25Bg75 M	17,39	(6,18)	4,74	(0,20)	0,92	(0,08)
L30Bg70 M	18,33	(1,47)	4,78	(0,15)	1,02	(0,13)
L40Bg60 M	22,36	(5,76)	4,91	(0,24)	1,28	(0,05)
L50Bg50 M	22,93	(7,12)	4,91	(0,10)	1,33	(0,12)

Los valores de las propiedades mecánicas son cercanos a los valores típicos (Dureza: 5-7 Gpa, Tenacidad: 1-1,3 Mpa m^{-1/2}) de los vitrocerámicos de leucita para aplicaciones dentales, los cuales son superiores a los valores del Bioglass y sus vitrocerámicos derivados (Peitl y Col., 2012). Por último, los coeficientes de expansión térmica de los vitrocerámicos se encuentran en el rango 17 – 19 10⁻⁶ °C⁻¹. Estos valores son típicos de los vitrocerámicos que contienen leucita,



y los altos valores los hacen compatibles para realizar recubrimientos sobre metales. Esta combinación es la que se suele utilizar en aplicaciones dentales en las llamadas restauración de metal sobre cerámico, en las cuales el vitrocerámico es sinterizado directamente sobre el metal, por lo que los coeficientes de expansión térmica entre ambos materiales debe ser similar para minimizar los esfuerzos mecánicos generados en la interfase vitrocerámico-metal durante el enfriamiento para evitar posibles roturas.

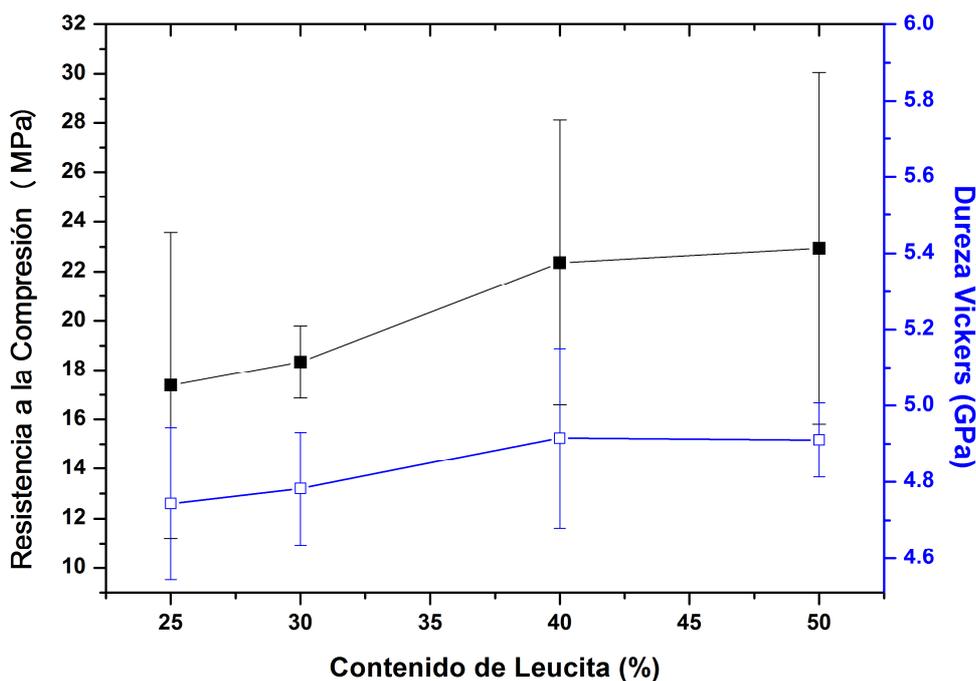


Figura 5.102. Resistencia a la compresión y dureza Vickers de los vitrocerámicos obtenidos a 800 °C durante 35 minutos en función del contenido de leucita en la composición.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

La formulación de todos los vidrios producidos en este trabajo Tesis se basaron en la composición del estándar de referencia Bioglass 45S5, a partir del cual se derivaron las diferentes composiciones.

Fue posible producir vitrocerámicos bioactivos parcialmente preparados a partir de materias primas naturales nacionales (Feldespato y cuarzo) con propiedades similares a las obtenidas por formulaciones desarrolladas a partir de materias primas de grado analítico.

- La caracterización de las materias primas de origen nacional permitió seleccionar el cuarzo y el feldespato adecuados desde el punto de vista de pureza y fusibilidad, para la producción de los vidrios como precursor de los vitrocerámicos.
- Respecto de los agregados de 0,5 y 2,5 % en peso de Al_2O_3 en conjunto con K_2O por medio de feldespato en reemplazo de Na_2O , para producir los vidrios B45Al5 y B45Al25, se observaron diferencias en la evolución térmica de los mismos. Los procesos de cristalización fueron desplazados hacia temperaturas más altas con el agregado de feldespato, mientras que la energía de activación disminuyó en este mismo sentido. La diferencia en la cinética de cristalización se vio reflejada también en una evolución diferente de los parámetros de celda de la fase silicato de sodio y calcio ($\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$) con el agregado de feldespato. Además, no se pudo identificar alguna fase cristalina con Al_2O_3 y/o K_2O , por lo que dichos componentes quedan formando parte de un vidrio residual al finalizar la cristalización.
- Las composiciones con 2,5 y 5 % en peso de Al_2O_3 en reemplazo de SiO_2 , con la consecuente incorporación de K_2O en reemplazo de Na_2O a través de feldespato, dio origen a los vidrios B41Al25 y B38Al50. En ambos vidrios se produjo una separación de fases amorfas cercano a los 960 °C. Se pudo identificar en ambas muestras cristalizadas la fase nefelina ($(\text{K},\text{Na})\text{AlSiO}_4$), la cual contiene los componentes mayoritarios del feldespato, aunque en una baja proporción respecto de las fase cristalinas restantes.
- Los vidrios con diferentes contenidos teóricos de leucita (KAlSi_2O_6), (30, 40 y 50 % en peso) y Bioglass 45S5 en la composición, desarrollaron dicha fase



cristalina en los vitrocerámicos, utilizando feldespato como parte de la materia prima. Esto se logró teniendo en consideración el diagrama de fases ternario $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$, lo cual permitió que todo el Al_2O_3 incorporado a la formulación pasara a formar parte de la leucita. Debido a esto, y al desarrollo de las fases silicato de sodio y calcio y silicorenanita ($Na_2Ca_4(PO_4)_2SiO_4$), los materiales fueron bioactivos, desarrollando una capa de hidroxiapatita carbonada luego de 6 días de inmersión en fluido corporal simulado.

- En cuanto al estudio del comportamiento térmico de mezclas precursoras y de vidrios con contenidos de leucita teórica de 25 y 30 % en peso, formulados a partir de diferentes materias primas que aporten alúmina (Feldespato o hidróxido de aluminio), se encontraron algunas diferencias. Con respecto a las mezclas de composición L25Bg75 se observó que la incorporación de feldespato favoreció la disminución de la temperatura de inicio de fusión comparada a aquella en la cual se incorporó Al_2O_3 por medio de hidróxido de aluminio, en tanto que no se observaron diferencias en la restante composición. Las transformaciones de los vidrios a vitrocerámicos para ambas composiciones mostraron diferencias con respecto a la cinética de la cristalización, encontrándose que los materiales producidos con feldespato desplazaron la cristalización a temperaturas más bajas con respecto a los producidos con hidróxido de aluminio, debido a una diferencia en el mezclado íntimo de los componentes en la producción de los vidrios con diferentes materias primas. Sin embargo, no se observaron diferencias por DRX en cuanto a las cantidades de fases cristalinas desarrolladas al finalizar el ciclo térmico en la producción de los vitrocerámicos. Además, se encontró que los vidrios de composición L25Bg75 también desarrollan leucita. Todos los vitrocerámicos producidos por tratamiento térmico a 850 °C fueron bioactivos. Los vitrocerámicos de composición L25Bg75 desarrollaron una mayor cantidad de apatita superficial que los L30Bg70. Solo se encontró una diferencia en la cristalinidad de la apatita desarrollada en las muestras producidas con feldespato respecto de las producidas con hidróxido de aluminio.
- Los resultados del análisis referido al procesamiento de los vidrios y vitrocerámicos de composiciones L25Bg75, L30Bg70, L40Bg60 y L50Bg50 a partir de reactivos analíticos o minerales naturales permitió determinar varios aspectos importantes.
 - Referente al proceso de molienda de los vidrios, se encontró que en las composiciones L25Bg75 y L30Bg70 luego de la molienda de alta energía en etanol al 96 % se desarrollaron carbonatos cristalinos superficiales. Sin embargo, se encontraron diferencias en cuanto a las cantidades



desarrolladas, donde en aquellas muestras producidas exclusivamente con reactivos analíticos se encontraron en mayor cantidad. Esta diferencia fue atribuida nuevamente al grado de homogenización de los componentes de los vidrios durante su producción. En cambio, en las restantes composiciones solo se formaron carbonatos amorfos, sin distinción de cantidades superficiales desarrolladas en función de las materias primas. Este mismo comportamiento fue observado en todas las muestras molidas manualmente.

- El estudio de los cambios que sufrieron los vidrios con el aumento de temperatura permitió observar que en todas las muestras ocurre una cristalización de silicato de sodio y calcio seguido de una cristalización secundaria de leucita. La cinética de cristalización fue dependiente de las composiciones como de las materias primas utilizadas, encontrándose en este estudio que las temperaturas de cristalización de la serie de vidrios R desplazo el proceso de cristalización hacia temperaturas más bajas respecto de la serie M. Los vitrocerámicos con menor contenido de leucita retienen una mayor cantidad de fósforo en solución sólida en la fase silicato de sodio y calcio (L25Bg75 M y L25Bg75 R), y disminuye con el aumento de leucita. El proceso de sinterización finaliza antes de comenzar la cristalización, lo que permitió que todas las muestras densifiquen completamente.
- El tratamiento térmico óptimo (800 °C – 35 minutos) permitió obtener piezas densas con contenidos desarrollados de leucita cristalina coincidentes con las formulaciones diseñadas, lo que permitió asegurar que todo el Al_2O_3 incorporado en cada formulación está en forma cristalina.
- Los vitrocerámicos con 25 y 30 % en de leucita desarrollaron una capa hidroxiapatita cristalina, en tanto para las restantes composiciones se observó la formación de una apatita de estructura amorfa. No se notaron diferencias entre muestras producidas con diferentes materias primas.
- La microestructura de los vitrocerámicos sinterizados con el tratamiento térmico optimizado fue homogénea, observándose pequeños poros producidos por los procesos de desgasificación durante la sinterización. Los valores de las propiedades mecánicas son cercanos a los valores típicos de los vitrocerámicos de leucita para aplicaciones dentales, los cuales son superiores a los valores del Bioglass y sus vitrocerámicos derivados. Las muestras con mayor contenido de leucita alcanzaron propiedades mecánicas similares a los de Bioglass comercial y derivados.



Los coeficientes de expansión térmica de los vitrocerámicos los hacen aplicables a recubrimientos sobre metales.

Este trabajo de Tesis permitió dilucidar que es posible diseñar vitrocerámicos bioactivos utilizando parcialmente minerales naturales, tales como cuarzo y feldespato de alta pureza., los cuales tuvieron características muy similares a los materiales de las mismas composiciones producidos a partir de reactivos puros. Pudo confirmarse que la bioactividad y las propiedades mecánicas fueron variables en función de la composición, lo que esta está ligado al agregado de cuarzo y feldespato agregado. En todos los casos los valores de las propiedades mecánicas fueron comparables con los vitrocerámicos derivados de biovidrios comerciales. Por todo lo antedicho, estos materiales podrían ser utilizados en remplazos o reparación de tejidos óseos, y además por su aspecto estético podrían utilizarse en aplicaciones odontológicas.

REFERENCIAS

Abbasi, Z., Bahrololoum, M. E., Bagheri, R. y Shariat, M. H. (2016). Characterization of the bioactive and mechanical behavior of dental ceramic/sol-gel derived bioactive glass mixtures. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 54: 115-122.

Alizadeh, P., Eftekhari Yekta, B. y Javadi, T. (2010). Preparation of machinable bioactive mica diopside-fluoroapatite glass-ceramics. *Advances in Applied Ceramics* 109(1): 56-61.

Andersson, Ö., Liu, G., Karlsson, K., Niemi, L., Miettinen, J. y Juhanaja, J. (1990). In vivo behaviour of glasses in the $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 1(4): 219-227.

Anstis, G., Chantikul, P., Lawn, B. R. y Marshall, D. (1981). A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. *Journal of the American Ceramic Society* 64(9): 533-538.

Arstila, H., Vedel, E., Hupa, L. y Hupa, M. (2007). Factors affecting crystallization of bioactive glasses. *Journal of the European Ceramic Society* 27(2): 1543-1546.

Beketova, A., Manda, M., Charoulis, D., Christofilos, D., Papadopoulou, L., Goudouri, O.-M., Polychroniadis, E., Paraskevopoulos, K. M. y Koidis, P. (2012). LASER-INDUCED BIOACTIVITY IN DENTAL PORCELAIN MODIFIED BY BIOACTIVE GLASS. *Ceramics-Silikaty* 56(4): 323-330.

Bellucci, D., Cannillo, V. y Sola, A. (2010). An overview of the effects of thermal processing on bioactive glasses. *Science of Sintering* 42(3): 307-320.

Bengisu, M. (2013). Engineering ceramics, Springer Science & Business Media.

Bish, D. L. y Howard, S. (1988). Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of applied Crystallography* 21(2): 86-91.

Blaine, R. L. y Kissinger, H. E. (2012). Homer Kissinger and the Kissinger equation. *Thermochimica Acta* 540: 1-6.

Bogdanov, B., Pashev, P., Hristov, J. y Markovska, I. (2009). Bioactive fluorapatite-containing glass ceramics. *Ceramics International* 35(4): 1651-1655.



Bresciani, E., Barata, T. d. J. E., Fagundes, T. C., Adachi, A., Terrin, M. M. y Navarro, M. F. d. L. (2004). Compressive and diametral tensile strength of glass ionomer cements. *Journal of applied oral science* 12(4): 344-348.

Bretcanu, O., Chatzistavrou, X., Paraskevopoulos, K., Conradt, R., Thompson, I. y Boccaccini, A. R. (2009). Sintering and crystallisation of 45S5 Bioglass® powder. *Journal of the European Ceramic Society* 29(16): 3299-3306.

Carneiro, F. y Barcellos, A. (1953). Concrete tensile strength. *Union of testing and research laboratories for materials and structures* 13.

Carter, C. B. y Norton, M. G. (2007). Ceramic materials: science and engineering, Springer Science & Business Media.

Cerruti, M., Greenspan, D. y Powers, K. (2005). Effect of pH and ionic strength on the reactivity of Bioglass® 45S5. *Biomaterials* 26(14): 1665-1674.

Cerruti, M. y Morterra, C. (2004). Carbonate formation on bioactive glasses. *Langmuir* 20(15): 6382-6388.

Cesar, P. F., Yoshimura, H. N., Júnior, W. G. M. y Okada, C. Y. (2005). Correlation between fracture toughness and leucite content in dental porcelains. *Journal of dentistry* 33(9): 721-729.

Clayden, N., Esposito, S., Aronne, A. y Pernice, P. (1999). Solid state ²⁷Al NMR and FTIR study of lanthanum aluminosilicate glasses. *Journal of non-crystalline solids* 258(1): 11-19.

Clupper, D. y Hench, L. (2003). Crystallization kinetics of tape cast bioactive glass 45S5. *Journal of non-crystalline solids* 318(1): 43-48.

Cullity, B. D. (2001). Elements of X-ray Diffraction.

Chatzistavrou, X., Chrissafis, K., Polychroniadis, E., Kontonasaki, E., Koidis, P. y Paraskevopoulos, K. (2006a). Inducing bioactivity in dental porcelain through bioglass®. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 86(1): 255-259.

Chatzistavrou, X., Zorba, T., Chrissafis, K., Kaimakamis, G., Kontonasaki, E., Koidis, P. y Paraskevopoulos, K. (2006b). Influence of particle size on the crystallization process and the bioactive behavior of a bioactive glass system. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 85(2): 253-259.



Chatzistavrou, X., Zorba, T., Kontonasaki, E., Chrissafis, K., Koidis, P. y Paraskevopoulos, K. (2004). Following bioactive glass behavior beyond melting temperature by thermal and optical methods. *physica status solidi (a)* 201(5): 944-951.

Chen, Q., Rezwan, K., Armitage, D., Nazhat, S. y Boccaccini, A. (2006a). The surface functionalization of 45S5 Bioglass®-based glass-ceramic scaffolds and its impact on bioactivity. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 17(11): 979-987.

Chen, Q. Z., Thompson, I. D. y Boccaccini, A. R. (2006b). 45S5 Bioglass®-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials* 27(11): 2414-2425.

Chen, X., Hench, L. L., Greenspan, D., Zhong, J. y Zhang, X. (1998). Investigation on phase separation, nucleation and crystallization in bioactive glass-ceramics containing fluorophlogopite and fluorapatite. *Ceramics International* 24(5): 401-410.

Deng, X., Hao, J. y Wang, C. (2001). Preparation and mechanical properties of nanocomposites of poly (D, L-lactide) with Ca-deficient hydroxyapatite nanocrystals. *Biomaterials* 22(21): 2867-2873.

Doremus, R. H. y Sigel Jr, G. H. (1994). *Glass science*, Wiley New York.

El-Kheshen, A., Khaliifa, F., Saad, E. y Elwan, R. (2008). Effect of Al₂O₃ addition on bioactivity, thermal and mechanical properties of some bioactive glasses. *Ceramics International* 34(7): 1667-1673.

El-Meliegy, E. y van Noort, R. (2011). *Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications*, Springer Science & Business Media.

ElBatal, F. H. y ElKheshen, A. (2008). Preparation and characterization of some substituted bioglasses and their ceramic derivatives from the system SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅ and effect of gamma irradiation. *Materials Chemistry and Physics* 110(2): 352-362.

Erol, M., Küçükbayrak, S. y Ersoy-Mericboyu, A. (2009). The application of differential thermal analysis to the study of isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of coal fly ash based glasses. *Journal of non-crystalline solids* 355(9): 569-576.



Francis, A. A., Rawlings, R. D. y Boccaccini, A. R. (2002). Glass-ceramics from mixtures of coal ash and soda-lime glass by the petruergic method. *Journal of Materials Science Letters* 21(12): 975-980.

Fu, Q., Rahaman, M. N., Bal, B. S., Brown, R. F. y Day, D. E. (2008). Mechanical and in vitro performance of 13–93 bioactive glass scaffolds prepared by a polymer foam replication technique. *Acta biomaterialia* 4(6): 1854-1864.

Fu, Q., Rahaman, M. N., Bal, B. S., Huang, W. y Day, D. E. (2007). Preparation and bioactive characteristics of a porous 13–93 glass, and fabrication into the articulating surface of a proximal tibia. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 82(1): 222-229.

Fulcher, G. S. (1925). Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society* 8(6): 339-355.

Gallagher, P. K., Brown, M. E. y Kemp, R. (1999). Handbook of thermal analysis and calorimetry, Elsevier.

Goel, A., Tulyaganov, D. U., Ferrari, A. M., Shaaban, E. R., Prange, A., Bondioli, F. y Ferreira, J. M. (2010). Structure, Sintering, and Crystallization Kinetics of Alkaline-Earth Aluminosilicate Glass–Ceramic Sealants for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society* 93(3): 830-837.

Gómez-Cazalilla, M., Mérida-Robles, J., Gurbani, A., Rodríguez-Castellón, E. y Jiménez-López, A. (2007). Characterization and acidic properties of Al-SBA-15 materials prepared by post-synthesis alumination of a low-cost ordered mesoporous silica. *Journal of Solid State Chemistry* 180(3): 1130-1140.

Gomez-Vega, J., Saiz, E., Tomsia, A., Marshall, G. y Marshall, S. (2000). Bioactive glass coatings with hydroxyapatite and Bioglass® particles on Ti-based implants. 1. Processing. *Biomaterials* 21(2): 105-111.

Gong, J., Wu, J. y Guan, Z. (1999). Examination of the indentation size effect in low-load Vickers hardness testing of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 19(15): 2625-2631.

Goudouri, O.-M., Kontonasaki, E., Papadopoulou, L., Kantiranis, N., Lazaridis, N., Chrissafis, K., Chatzistavrou, X., Koidis, P. y Paraskevopoulos, K. (2014). Towards the synthesis of an experimental bioactive dental ceramic. Part I: Crystallinity characterization and bioactive behavior evaluation. *Materials Chemistry and Physics* 145(1): 125-134.



Goudouri, O., Kontonasaki, E., Theocharidou, A., Papadopoulou, L., Kantiranis, N., Chatzistavrou, X., Koidis, P. y Paraskevopoulos, K. (2011). Modifying a dental ceramic by bioactive glass via the sol-gel route: Characterization and bioactivity investigation. *Materials Chemistry and Physics* 125(1): 309-313.

Heikkilä, J. T., Aho, A. J., Yli-Urpo, A., Andersson, ö. H., Aho, H. J. y Happonen, R.-P. (1993). Bioactive glass versus hydroxylapatite in reconstruction of osteochondral defects in the rabbit. *Acta Orthopaedica* 64(6): 678-682.

Hench, L. L. (1991). Bioceramics: from concept to clinic. *Journal of the American Ceramic Society* 74(7): 1487-1510.

Hench, L. L. (2013). An introduction to bioceramics, World Scientific Publishing Co Inc.

Hench, L. L. y Andersson, O. (1993). Bioactive glasses. *Advanced series in ceramics* 1: 41-62.

Hench, L. L., Splinter, R. J., Allen, W. y Greenlee, T. (1971). Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *Journal of biomedical materials research* 5(6): 117-141.

Hill, R., Stamboulis, A., Law, R., Clifford, A., Towler, M. y Crowley, C. (2004). The influence of strontium substitution in fluorapatite glasses and glass-ceramics. *Journal of non-crystalline solids* 336(3): 223-229.

Holand, W. y Beall, G. H. (2012). Glass ceramic technology, John Wiley & Sons.

Höland, W., Frank, M. y Rheinberger, V. (1993). Realstruktur und Gefüge der Empress Glaskeramik nach Aetzung. *Quintessenz* 44: 761-773.

Höland, W., Rheinberger, V., Apel, E., Ritzberger, C., Rothbrust, F., Kappert, H., Krumeich, F. y Nesper, R. (2009). Future perspectives of biomaterials for dental restoration. *Journal of the European Ceramic Society* 29(7): 1291-1297.

Hong, K. S. y Speyer, R. F. (1993). Thermal Analysis of Reactions in Soda-Lime Silicate Glass Batches Containing Melting Accelerants: I, One-and Two-Component Systems. *Journal of the American Ceramic Society* 76(3): 598-604.



James, R. y Hamilton, D. (1969). Phase relations in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - SiO_2 at 1 kilobar water vapour pressure. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 21(2): 111-141.

John, F. M., William, F. S., Peter, E. S. y Kenneth, D. (1992). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. *Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division*.

Jones, J. R. (2013). Review of bioactive glass: from Hench to hybrids. *Acta biomaterialia* 9(1): 4457-4486.

Kashyap, S., Griep, K. y Nychka, J. A. (2011). Crystallization kinetics, mineralization and crack propagation in partially crystallized bioactive glass 45S5. *Materials Science and Engineering: C* 31(4): 762-769.

Kokubo, T. (1991). Bioactive glass ceramics: properties and applications. *Biomaterials* 12(2): 155-163.

Kokubo, T., Ito, S., Huang, Z., Hayashi, T., Sakka, S., Kitsugi, T. y Yamamuro, T. (1990a). Ca, P-rich layer formed on high-strength bioactive glass-ceramic A-W. *Journal of biomedical materials research* 24(3): 331-343.

Kokubo, T., Ito, S., Shigematsu, M., Sakka, S. y Yamamuro, T. (1985). Mechanical properties of a new type of apatite-containing glass-ceramic for prosthetic application. *Journal of materials science* 20(6): 2001-2004.

Kokubo, T., Kim, H.-M. y Kawashita, M. (2003). Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials* 24(13): 2161-2175.

Kokubo, T., Kushitani, H., Ohtsuki, C., Sakka, S. y Yamamuro, T. (1992). Chemical reaction of bioactive glass and glass-ceramics with a simulated body fluid. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 3(2): 79-83.

Kokubo, T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T. y Yamamuro, T. (1990b). Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3. *Journal of biomedical materials research* 24(6): 721-734.

Kontonasaki, E., Papadopoulou, L., Zorba, T., Pavlidou, E., Paraskevopoulos, K. y Koidis, P. (2003). Apatite formation on dental ceramics modified by a bioactive glass. *Journal of oral rehabilitation* 30(9): 893-902.



Kurajica, S., Bezjak, A. y Tkalcec, E. (1996). Resolution of overlapping peaks and the determination of kinetic parameters for the crystallization of multicomponent system from DTA or DSC curves: I. Non-isothermal kinetics. *Thermochimica Acta* 288(1): 123-135.

Lefebvre, L., Chevalier, J., Gremillard, L., Zenati, R., Thollet, G., Bernache-Assolant, D. y Govin, A. (2007). Structural transformations of bioactive glass 45S5 with thermal treatments. *Acta Materialia* 55(10): 3305-3313.

Lefebvre, L., Gremillard, L., Chevalier, J., Zenati, R. y Bernache-Assolant, D. (2008). Sintering behaviour of 45S5 bioactive glass. *Acta biomaterialia* 4(6): 1894-1903.

Liu, D.-M. (1997). Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic. *Ceramics International* 23(2): 135-139.

Liu, X., Rahaman, M. N., Hilmas, G. E. y Bal, B. S. (2013). Mechanical properties of bioactive glass (13-93) scaffolds fabricated by robotic deposition for structural bone repair. *Acta biomaterialia* 9(6): 7025-7034.

Liu, Y., Sheng, X., Dan, X. y Xiang, Q. (2006). Preparation of mica/apatite glass-ceramics biomaterials. *Materials Science and Engineering: C* 26(8): 1390-1394.

MacKenzie, R. C. (1970). Differential thermal analysis, Academic Press.

Magallanes-Perdomo, M., Meille, S., Chenal, J.-M., Pacard, E. y Chevalier, J. (2012). Bioactivity modulation of Bioglass® powder by thermal treatment. *Journal of the European Ceramic Society* 32(11): 2765-2775.

Málek, J. (2000). Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials. *Thermochimica Acta* 355(1-2): 239-253.

Manda, M., Goudouri, O.-M., Papadopoulou, L., Kantiranis, N., Christofilos, D., Triantafyllidis, K., Paraskevopoulos, K. M. y Koidis, P. (2012). Material characterization and bioactivity evaluation of dental porcelain modified by bioactive glass. *Ceramics International* 38(7): 5585-5596.

Massera, J., Fagerlund, S., Hupa, L. y Hupa, M. (2012). Crystallization mechanism of the bioactive glasses, 45S5 and S53P4. *Journal of the American Ceramic Society* 95(2): 607-613.



McMillan, P. W. (1979). Glass-ceramics, Academic Press.

Miller, F. A. y Wilkins, C. H. (1952). Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Analytical Chemistry* 24(8): 1253-1294.

Moeller, T. (1959). Phosphorus and its Compounds. Volume I: Chemistry. *Journal of the American Chemical Society* 81(11): 2916-2916.

Mohini, G. J., Krishnamacharyulu, N., Baskaran, G. S., Rao, P. V. y Veeraiah, N. (2013). Studies on influence of aluminium ions on the bioactivity of B₂O₃-SiO₂-P₂O₅-Na₂O-CaO glass system by means of spectroscopic studies. *Applied Surface Science* 287: 46-53.

Mozgawa, W., Sitarz, M. y Rokita, M. (1999). Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures. *Journal of Molecular Structure* 511: 251-257.

Mrazova, M. y Klouzkova, A. (2009). Leucite porcelain fused to metals for dental restoration. *Ceram. Silik* 53(3): 225-230.

Muan, A. y Osborn, E. F. (1965). Phase equilibria among oxides in steelmaking, Addison-Wesley Pub. Co.

Musić, S., Živko-Babić, J., Mehulić, K., Ristić, M., Popović, S. y Furić, K. (1996). Microstructure of leucite glass-ceramics for dental use. *Materials letters* 27(4): 195-199.

Nabian, N., Jahanshahi, M. y Rabiee, S. M. (2011). Synthesis of nano-bioactive glass-ceramic powders and its in vitro bioactivity study in bovine serum albumin protein. *Journal of Molecular Structure* 998(1): 37-41.

Nakamura, T., Yamamuro, T., Higashi, S., Kokubo, T. y Ito, S. (1985). A new glass-ceramic for bone replacement: evaluation of its bonding to bone tissue. *Journal of biomedical materials research* 19(6): 685-698.

Ohtsuki, C., Kushitani, H., Kokubo, T., Kotani, S. y Yamamuro, T. (1991). Apatite formation on the surface of ceravital-type glass-ceramic in the body. *Journal of biomedical materials research* 25(11): 1363-1370.

Okada, K. (2008). Activation energy of mullitization from various starting materials. *Journal of the European Ceramic Society* 28(2): 377-382.



Osborn, E. y Muan, A. (1960). System $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$; composite. *Phase equilibrium diagrams of oxide systems, Plate 5*.

Oyane, A., Kim, H.-M., Furuya, T., Kokubo, T., Miyazaki, T. y Nakamura, T. (2003). Preparation and assessment of revised simulated body fluids. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 65A(2): 188-195.

Ozawa, T. (1970). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 2(3): 301-324.

Park, J. y Lakes, R. S. (2007). *Biomaterials: an introduction*, Springer Science & Business Media.

Peitl Filho, O., Latorre, G. P. y Hench, L. (1996). Effect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45%. *J Biomed Mater Res* 30: 509-514.

Peitl, O., Dutra Zanotto, E. y Hench, L. L. (2001). Highly bioactive $P_2O_5-Na_2O-CaO-SiO_2$ glass-ceramics. *Journal of non-crystalline solids* 292(1-3): 115-126.

Peitl, O., Zanotto, E. D., Serbena, F. C. y Hench, L. L. (2012). Compositional and microstructural design of highly bioactive $P_2O_5-Na_2O-CaO-SiO_2$ glass-ceramics. *Acta biomaterialia* 8(1): 321-332.

Prado, M. O. y Zanotto, E. D. (2002). Glass sintering with concurrent crystallization. *Comptes Rendus Chimie* 5(11): 773-786.

Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J. y Lemons, J. E. (2004). *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*, Academic press.

Rietveld, H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography* 2(2): 65-71.

Santos, J., Jha, L. y Monteiro, F. (1996). In vitro calcium phosphate formation on $SiO_2-Na_2O-CaO-P_2O_5$ glass reinforced hydroxyapatite composite: a study by XPS analysis. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 7(3): 181-185.

Shackelford, J. F. y Doremus, R. H. (2008). *Ceramic and glass materials. Structure, properties and processing*. Springer.



Sinton, C. W. (2006). Raw materials for glass and ceramics: sources, processes, and quality control, John Wiley & Sons Inc.

Siqueira, R. L. y Zanotto, E. D. (2011). Facile route to obtain a highly bioactive $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ crystalline powder. *Materials Science and Engineering: C* 31(8): 1791-1799.

Smith, B. C. (1998). Infrared spectral interpretation: a systematic approach, CRC press.

Tammann, G. y Hesse, W. (1926). The dependence of viscosity upon the temperature of supercooled liquids. *Z. Anorg. Allg. Chem* 156: 245-257.

Thind, K., Singh, K., Sharma, G. y Rajendran, V. (2009). Influence of addition of Al_2O_3 on physical, structural, acoustical and in-vitro bioactive properties of phosphate glasses. *physica status solidi (a)* 206(7): 1447-1455.

Vaid, C. y Murugavel, S. (2013). Alkali oxide containing mesoporous bioactive glasses: Synthesis, characterization and in vitro bioactivity. *Materials Science and Engineering: C* 33(2): 959-968.

Verhoeven, J. T. y Van Doveren, H. (1982). An XPS investigation of the interaction of CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 and C_2H_6 with a barium surface. *Surface Science* 123(2): 369-383.

Verne, E., Brovarone, C. V. y Moiescu, C. (2005). Glazing of alumina by a fluoroapatite-containing glass-ceramic. *Journal of materials science* 40(5): 1209-1215.

Vogel, H. (1921). The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature. *Phys. Z* 22: 645-646.

Williamson, G. y Hall, W. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta metallurgica* 1(1): 22-31.

Xiang, Q., Liu, Y., Sheng, X. y Dan, X. (2007). Preparation of mica-based glass-ceramics with needle-like fluorapatite. *dental materials* 23(2): 251-258.

Yubao, L., De Wijn, J., Klein, C., Van de Meer, S. y De Groot, K. (1994). Preparation and characterization of nanograde osteoapatite-like rod crystals. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 5(5): 252-255.



Zhao, D., Huang, W., Rahaman, M. N., Day, D. E. y Wang, D. (2009). Mechanism for converting Al_2O_3 -containing borate glass to hydroxyapatite in aqueous phosphate solution. *Acta biomaterialia* 5(4): 1265-1273.