

INSTITUTO TECNOLÓGICO SUPERIOR DEL SUR DE GUANAJUATO



FACTIBILIDAD DE FABRICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE BIOHIDROXIAPATITA POR PROYECCIÓN EN FRÍO PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

Opción 2: Titulación Integral – Tesis Profesional

Elaborado por:

Abraham Garduño García

Que presenta para obtener el título de:

INGENIERO EN SISTEMAS AUTOMOTRICES

Asesor:

M.C. Marco Antonio Martínez Bocanegra

“FACTIBILIDAD DE FABRICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE BIOHIDROXIAPATITA POR PROYECCIÓN EN FRÍO PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS”

Elaborado por:

Abraham Garduño García

Aprobado por.

M.C. Marco Antonio Martínez Bocanegra
Docente de la carrera de Ingeniería en Sistemas Automotrices
Asesor de la Tesis Profesional

Revisado por.

M.C. Pedro Durán Reséndiz
Coordinador de Ingeniería en Sistemas Automotrices
Revisor de la Tesis Profesional

Revisado por.

M.C. Mariano Braulio Sánchez
Docente de la carrera de Ingeniería en Sistemas Automotrices
Revisor de la Tesis Profesional



LIBERACIÓN DE PROYECTO PARA LA TITULACIÓN INTEGRAL

Uriangato, Gto., 03/JULIO/2024

Asunto: Liberación de proyecto para la titulación integral

Dr. José Gabriel Aguilera González
Director Académico
ITSUR
PRESENTE

Por este medio informo que ha sido liberado el siguiente proyecto para la titulación integral:

Nombre de estudiante y/o egresado(a): Abraham Garduño García	
Carrera: Ingeniería en Sistemas Automotrices	Núm. de control: C18120248
Nombre del proyecto: Factibilidad de fabricación de recubrimientos de biohidroxiapatita por proyección en frío para aplicaciones biomédicas.	
Producto: Tesis Profesional	

Agradezco de antemano su valioso apoyo en esta importante actividad para la formación profesional de nuestras y nuestros egresados.

ATENTAMENTE

M.C. Mariano Braulio Sánchez
Jefe de División de Ingeniería en Sistemas Automotrices
ITSUR



Instituto Tecnológico Superior del Sur de Guanajuato
COORDINACIÓN INGENIERÍA EN SISTEMAS AUTOMOTRICES

La comisión revisora ha tenido a bien aprobar la reproducción de este trabajo.

M.C. Marco Antonio Martínez Bocanegra Asesor de Tesis Profesional	M.C. Pedro Durán Reséndiz Revisor de Tesis Profesional	M.C. Mariano Braulio Sánchez Revisor de Tesis Profesional

c.c.p.- Expediente

Julio 2017



DEPARTAMENTO
ACADEMICO

CLAVE:ITEIT0002E
ISA-ACAD/TIT2024/05

Uriangato, Guanajuato, **03/Julio/2024**

Asunto: Aprobación de impresión de trabajo profesional

C. Abraham Garduño García
PRESENTE:

Por medio de este conducto, le comunico a usted que después de haber sido revisado su trabajo de titulación bajo la del cual se derivó la Monografía Titulada:

“Factibilidad de fabricación de recubrimientos de biohidroxiapatita por proyección en frio para aplicaciones biomedicas”

La comisión revisora, ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

ATENTAMENTE

*“Excelencia en Educación Tecnológica”
“Tecnología y Calidad para la Vida”*



Instituto Tecnológico Superior
del Sur de Guanajuato
COORDINACIÓN INGENIERÍA
EN SISTEMAS AUTOMOTRICES

M.C Mariano Braulio Sánchez
Jefe de División de Ingeniería en Sistemas Automotrices

c.p Unidad de Servicios Escolares
C.c.p División de Ingeniería en Sistemas Automotrices
C.c.p Archivo Consecutivo



Resumen

El presente trabajo pretende orientar al lector sobre la tecnología de proyección térmica y su aplicación en recubrimientos multifuncionales. Además, refleja los procedimientos que fueron llevados a cabo para la obtención de polvo de hidroxiapatita. El objetivo principal fue fabricar recubrimientos usando la tecnología de proyección en frío a baja presión (LPCS); y al no alcanzar dicha etapa de fabricación, el contenido plasmado proviene de la fabricación del polvo precursor de hidroxiapatita (HAp), cuyo procesamiento implicó molienda, tamizado y tratamiento termoquímico, y de la caracterización de dicho polvo mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energías dispersivas (EDS). Se obtuvieron tres polvos distintos (uno tratamiento térmico completo, otro con interrupción de dicho tratamiento y otro más sin tratamiento) cuya diferenciación principal a simple vista es el color. Dicha diferenciación se acentúa más al observar y comparar las micrografías obtenidas por SEM, donde el polvo que sufrió interrupción del tratamiento tiene corrugados y forma de costras desprendiéndose, mientras que el polvo con tratamiento completo tiene forma de aglomeraciones. La discusión de resultados se basa en estas comparaciones.

Abstract

This paper aims to orient the reader on thermal spray technology and its application in multifunctional coatings. In addition, it reflects the procedures that were carried out to obtain hydroxyapatite powder. The main objective was to fabricate coatings using low pressure cold spray technology (LPCS); and since this manufacturing stage was not achieved, the content of the coatings was obtained from the fabrication of the hydroxyapatite precursor powder (HAp), whose processing involved milling, screening and thermochemical treatment, and from the characterization of this powder by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) techniques. Three different powders were obtained (one completely thermally treated, another one with interruption of such treatment and another one without treatment) whose main differentiation at first sight is the color. This differentiation is more accentuated when observing and comparing the micrographs obtained by SEM, where the powder that suffered interruption of the treatment has corrugations and crusts coming off, while the powder with completed treatment has agglomerations. The discussion of results is based on these comparisons.

Palabras claves (*keywords*)

hidroxiapatita, polvo, proyección en frío, recubrimiento, tratamiento térmico.

Agradecimientos

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento a todas las personas que de una u otra forma y mayor o menor grado, han contribuido positivamente a lo largo de mis años de vida académica.

A mi padre Roberto Garduño, porque sin ti, sencillamente nada habría sido posible. A mi madre Mireya García, por ser mi apoyo emocional, mi motor de vida y por quererme mucho todos los días. A mi pareja Nayeli García Santos, por estar siempre conmigo y acompañarme en momentos de felicidad y de incertidumbre a lo largo de estos años.

Al Dr. Luis Gerardo Trápaga Martínez, al Dr. Israel Martínez Villegas, al Dr. Luis Enrique Jardón Pérez, al M.C. Kristhian Michel Ruíz Hernández y a la Dra. Astrid Lorena Giraldo Betancur por aceptarme en su equipo de investigación y por su paciencia y asesoría durante la realización de mi estancia profesional.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (Cinvestav) Unidad Querétaro, por permitirme desarrollar este trabajo en sus laboratorios y por lo enriquecedora que hicieron mi experiencia con ustedes.

Por último, al Instituto Tecnológico Superior del Sur de Guanajuato, por contribuir enormemente a desarrollar mi vida profesional.

Dedicatoria

A mi pareja, a mi madre, a mi padre y a mis cuatro mascotas. Ustedes son lo que más atesoro en la vida.

Índice general

Capítulo 1. Introducción.	9
Capítulo 2. Marco teórico.	11
2.1. Hidroxiapatita (HAp).....	11
2.2. Recubrimientos de hidroxiapatita.....	13
2.3. Proyección térmica.....	13
2.4. Tecnologías de proyección térmica.....	15
2.4.1. Proyección por HVOF	15
2.4.2. Proyección por plasma atmosférico.....	17
2.4.3. Proyección en frío	18
2.5. Modelo <i>DYMET</i> 423 para proyección en frío a baja presión.....	22
2.6. Recubrimientos de hidroxiapatita por proyección en frío	22
2.7. Modelación por dinámica de fluidos computacional (CFD)	24
2.8. Bioactividad	26
Capítulo 3. Planteamiento del problema.	28
3.1. Identificación.....	28
3.2. Justificación.	28
3.3. Alcance.	28
Capítulo 4. Objetivos.	29
4.1. Objetivo general.....	29
4.2. Objetivos específicos.....	29
Capítulo 5. Metodología.	30
5.1. Preparación de los sustratos	30
5.2. Preparación de polvo de hidroxiapatita.....	32
5.2.1. Limpieza y molienda del hueso	32
5.2.2. Tratamiento químico.....	36
5.2.3. Tratamiento térmico	38
5.3. Caracterización de polvos precursores	40
5.3.1. Fabricación de pastillas	40
5.3.2. Preparación de muestras	41
Capítulo 6. Resultados.	44
6.1. Polvos precursores	44

6.2.	Morfología.....	45
6.2.1.	Polvo precursor sin tratamiento térmico.....	45
6.2.2.	Polvo precursor con tratamiento térmico.....	46
6.2.3.	Polvo precursor con tratamiento térmico interrumpido.....	48
6.3.	Análisis de composición elemental por espectroscopia de energías dispersivas (EDS). ..	50
6.3.1.	Muestra sin tratamiento térmico.....	51
6.3.2.	Muestra con tratamiento térmico.....	52
6.3.3.	Muestra con tratamiento térmico interrumpido.....	53
Capítulo 7. Análisis de Resultados		54
7.1.	Morfología.....	54
7.2.	Composición elemental.....	54
Capítulo 8. Conclusiones.....		55
8.1.	Polvos precursores.....	55
8.2.	Trabajo a futuro.....	55
Referencias bibliográficas.....		57

Índice de figuras

Figura 1. Estructura cristalina de la hidroxiapatita.	12
Figura 2. Esquema de la clasificación de las técnicas de proyección térmica.	15
Figura 3. Esquema de una pistola típica de HVOF.	16
Figura 4. Esquema de la boquilla de un sistema APS.	18
Figura 5. Esquema de un sistema típico de proyección en frío o cold spray.	19
Figura 6. Esquema de la Tecnología de Aleación Mecánica Supersónicamente Inducida (<i>Supersonically Induced Mechanical Alloy Technology SIMAT®</i>)	21
Figura 7. Resumen de las huellas y diámetros del jet.	24
Figura 8. Substratos antes del procesamiento metalográfico.	30
Figura 9. Cortadora <i>PRESI Mecatome 260</i>	31
Figura 10. Pulidora <i>PRESI Minitech 233</i>	31
Figura 11. Sustratos con acabado espejo.	31
Figura 12. Huesos femorales de bovino.	32
Figura 13. Tanque de presión.	33
Figura 14. Huesos femorales seccionados.	34
Figura 15. Molino de corte de alto rendimiento Retsch SM 200.	35
Figura 16. Malla de ranuras gruesas.	36
Figura 17. Malla con ranuras finas.	36
Figura 18. Astillas después de la primera molienda.	36
Figura 19. Polvo fino después de la segunda molienda.	36
Figura 20. Porciones de polvo envueltas en papel filtro.	37
Figura 21. Vaso de precipitado con acetona y envolturas.	37
Figura 22. Máquina de baño ultrasónico <i>Branson 2510</i>	38
Figura 23. Mufla.	39
Figura 24. Dado de 10 mm.	40
Figura 25. Prensa hidráulica de compactación.	41
Figura 26. Montaje de las pastillas para su análisis por SEM.	42
Figura 27. Montaje de las muestras de polvo.	43
Figura 28. Polvos obtenidos.	44
Figura 29. Micrografías del polvo obtenidas por SEM antes del tratamiento térmico.	46
Figura 30. Micrografías obtenidas por SEM del polvo con tratamiento térmico.	48
Figura 31. Micrografías del polvo con interrupción del tratamiento térmico.	49
Figura 32. Microscopio <i>Philips XL 30 ESEM</i>	50
Figura 33. Espectro EDS de la muestra sin tratamiento térmico.	51
Figura 34. Espectro EDS de la muestra tratada térmicamente.	52
Figura 35. Espectro EDS de la muestra con tratamiento térmico interrumpido.	53

Capítulo 1. Introducción.

El presente trabajo pretende orientar a la comunidad académica del Instituto Tecnológico Superior del Sur de Guanajuato sobre la tecnología de proyección térmica y las diferentes técnicas que derivan de esta. Especialmente la técnica de proyección en frío a baja presión (LPCS por sus siglas en inglés de *Low Pressure Cold Spray*) que es una de las que se utilizan en el Laboratorio Nacional de Proyección Térmica. Hablar, no solo de la tecnología de LPCS, si no de la proyección térmica en general, implica intrínsecamente hablar también de revestimientos o recubrimientos en la industria, que es una de las aplicaciones donde la proyección térmica tiene un alcance muy amplio y estudiado.

La relación de un término con el otro es el siguiente; la proyección térmica implica una serie de procedimientos muy relacionados con la ingeniería de superficies, donde la fundición de materiales (metálicos, cerámicos, etc) y posterior deposición sobre una superficie provee a esta una serie de características que suponen una mejora en su rendimiento mecánico y alargan su vida útil al proporcionarle un blindaje que la protege de fenómenos físicos y / o químicos, ya sean térmicos, eléctricos, contra el óxido o contra la corrosión.

Existe una gran cantidad de variables a considerar durante un proceso de proyección térmica, es decir, las ciencias físicas detrás de la formación de un recubrimiento implican considerar energía cinética, distancias, flujo de fluidos, presiones, velocidades, temperaturas, reacciones químicas y propiedades físicas y químicas de la técnica y de los materiales que se están empleando en el proceso. Tal cantidad de variables ocasiona que estos procesos, además de ser costosos, sean complicados de llevarse a cabo. Esto implica que antes hayan sido simulados a través de modelos matemáticos para predecir las mejores condiciones de rociado, así como la selección de materiales, por lo que, los diseños de experimentos y modelados computacionales juegan un papel fundamental en lo que refiere a proyección térmica. Estos son el respaldo que los procesos experimentales y prácticos de proyección térmica están siguiendo al momento de ejecutarse para

evitar experimentos no exitosos, pérdida de consumibles y pérdida de materiales en general.

La caracterización física y química de materiales también juega un papel importante en el proceso de formación de recubrimientos, pues esta brinda información que facilita la comprensión de propiedades de un material (material de proyección o material de superficie) o bien, revela precisamente sus propiedades físicas y químicas las cuales ayudan a identificar cual es la materia prima adecuada para aplicaciones muy específicas.

El presente trabajo pretende fabricar recubrimientos a partir de materiales bio-cerámicos para estudiar su factibilidad en aplicaciones biomédicas. La fabricación de estos recubrimientos se pretende llevar a cabo usando la tecnología de proyección térmica de proyección en frío antes mencionada.

La fabricación de este recubrimiento implica fabricar, además, el material de deposición, que en este caso fue polvo de hidroxiapatita, un material obtenido a partir de la molienda y procesamiento de huesos femorales de bovino.

El proceso de fabricación de este polvo, y la presentación de algunas de sus propiedades físicas y químicas, es el contenido de autoría propia más relevante del presente trabajo.

Como aspectos limitantes es importante mencionar que, a pesar de que los fines de este trabajo son meramente del área biomédica (realizar implantes óseos y rellenar cavidades), no existe forma de comprobar que los recubrimientos fabricados (en base a lo que se establece en este escrito) sean implantados y funcionales una vez que interactúen con tejido vivo. Los objetivos planteados a continuación tienen aplicaciones meramente potenciales. Además, se tiene que fabricar suficiente materia prima (polvo de bio-hidroxiapatita) y el tiempo que toma procesarla excede el tiempo que se tiene para la realización de una estancia profesional de cinco meses, por eso es difícil establecer un cronograma que implique actividades de fabricación de materia prima, procesos experimentales de fabricación de recubrimientos y ensayos de compatibilidad biológica.

Capítulo 2. Marco teórico.

2.1. Hidroxiapatita (HAp)

La hidroxiapatita (HAp) sintética es un fosfato de calcio con fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, semejante al componente mineral del tejido óseo de los vertebrados, la cual se ha utilizado como reemplazo de secciones de hueso, relleno de cavidades en odontología, recubrimiento de superficies de metales para implantes, refuerzo de materiales compuestos y liberador de medicamentos [1].

Forma parte del grupo del apatito, junto con el fluorapatito y la clorapatita. También forman parte de este grupo otros minerales estructuralmente semejantes, pero que contienen otro anión en lugar del fosfato u otro catión en lugar del calcio. El nombre de hidroxiapatita procede del apatito, señalando la presencia de iones OH^- como el otro anión mayoritario acompañando al fosfato. Este anión puede estar substituido en parte por iones fluoruro, cloruro y carbonato. En su estructura cristalina, los cristales tienen morfología de prismas hexagonales, generalmente cortos o tabulares, frecuentemente con gran desarrollo de las caras de pirámide, pueden ser incoloros, blancos o de distintos tonos de verde. Suele aparecer como masas colomorfos poco compactas, de colores claros, a veces teñidas de rojo o marrón por óxidos de hierro o arcillas. También se encuentra como masas radiadas. Son muy frecuentes las substituciones del hidroxilo por carbonato y fluoruro. [2]

Algunas de sus propiedades físicas son las mostradas en la Tabla 1, mientras que la Figura 1 muestra la estructura cristalina de la hidroxiapatita:

Tabla 1. Propiedades físicas de la hidroxiapatita.

Dureza	5 Mohs
Densidad	3.16 g/cm ³
Punto de fusión	> 1500° C
Relación molar	(10/6) Ca/P = 1.67

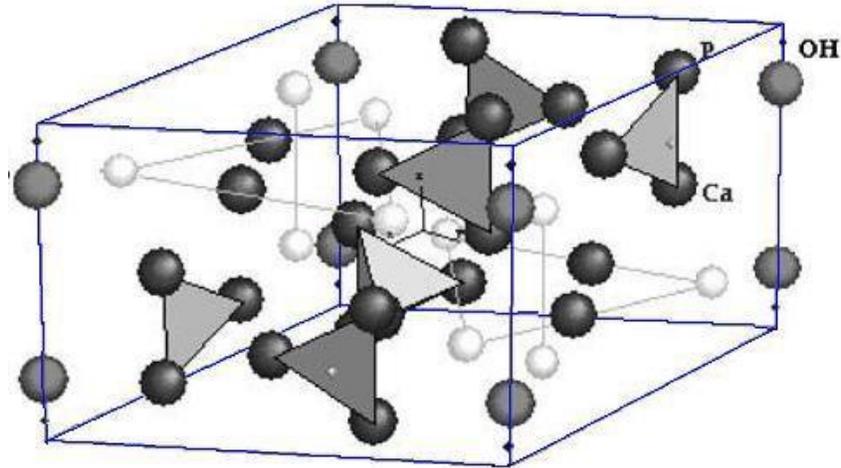


Figura 1. Estructura cristalina de la hidroxiapatita.

Se observa un sistema hexagonal, grupo de simetría P63/m, con valores de red $a=b=9.432 \text{ \AA}$ y $c=6.88 \text{ \AA}$. Obtenida de [3].

La hidroxiapatita está compuesta de calcio, fósforo e hidrógeno y contiene pequeños porcentajes de sodio, cloro, carbonatos y magnesio.

Es un material bioactivo, por lo que puede integrarse en estructuras óseas y soportar su crecimiento sin romperse ni disolverse. Esto se debe a la unión química/biológica con tejidos duros. Recubrir los implantes con HAp facilita la interacción entre implante y tejidos del cuerpo para formar tejido óseo vivo.

Esta combinación juega un papel preponderante en la función remodeladora del hueso. A ello se une que la hidroxiapatita trabaja siempre en colaboración con el colágeno, proteína estructural de la matriz orgánica del hueso por excelencia.

Al tener prácticamente la misma relación de calcio y fósforo que el hueso humano, esos recubrimientos acelera, mediante los procesos convencionales de señalización celular, la adsorción de proteínas de la matriz extracelular, para después realizar la adhesión, proliferación y diferenciación de osteoblastos alrededor del material.

Al ser un material demasiado frágil para ser implantado en condiciones sometidas a carga, se suele aplicar en forma de recubrimientos sobre sustratos metálicos para

combinar las buenas propiedades mecánicas de los metales con las excelentes propiedades biológicas de HAp [4].

2.2. Recubrimientos de hidroxiapatita

Por su parte, la producción de recubrimientos compuestos de hidroxiapatita (HAP) se ha investigado continuamente para aplicaciones en tejido óseo debido a su importante bioactividad y osteoconductividad [5].

Además, los recubrimientos de hidroxiapatita en las prótesis, mejoran el comportamiento del metal dentro del tejido vivo, evitando o disminuyendo la liberación de iones al medio y reduciendo el peligro de corrosión [6].

La obtención de recubrimientos de este material es una vía muy estudiada, como se indica en [7] – [9], donde, a su vez, el recubrimiento se obtiene por distintos métodos (HVOF, sol-gel y plasma).

2.3. Proyección térmica

Las primeras informaciones, acerca de los fenómenos y técnicas que se agrupan dentro del campo de la proyección térmica, se remontan a la descripción de complejos sistemas mediante los cuales, un metal fundido se introducía en un sistema dotado de ruedas girando a gran velocidad con la consecuente atomización del material fundido, dando origen a finas gotas que solidificaban rápidamente, si bien estos trabajos estaban más encaminados a la obtención de polvo metálico y no a la de recubrimientos [10], [11].

La tecnología de proyección térmica comprende un grupo de procesos de aplicaciones de recubrimientos que proporcionan a las superficies funciones de protección y mejora del rendimiento del sustrato o componente. Existen muchos tipos y formas de materiales que pueden ser aspersados térmicamente para proporcionarles protección contra la corrosión, desgaste y sirviendo además como

barrera térmica. Esta técnica también es utilizada para restaurar y reparar piezas o componentes [12].

Es un proceso en el cual, se depositan partículas fundidas, semi-fundidas o sólidas sobre un sustrato. Por consiguiente, la técnica de proyección es la manera de generar un flujo de dichas partículas. Los recubrimientos se pueden generar si las partículas pueden deformarse plásticamente al impactar con el sustrato, lo cual sólo podría ocurrir si son sólidas o se han fundido y viajan lo suficientemente rápido. Su calentamiento y / o aceleración son prácticos si tienen lugar en una corriente de gas [13]. Los procesos de la proyección térmica se agrupan en tres categorías principales: pulverización por llama, pulverización por arco eléctrico y pulverización por arco de plasma. Estas fuentes de energía son utilizadas para calentar el material de revestimiento (en forma de polvo, alambre o varilla) hasta a un estado fundido o semimolido. Las partículas calentadas resultantes son aceleradas y propulsadas por gases de arrastre o chorros de atomización hacia una superficie preparada. Tras el impacto, se forma una unión con la superficie, con las partículas subsiguientes provocando un aumento del espesor y formando una estructura laminar [14]. De acuerdo con M. Y. Ferrer Pacheco, C. M. Moreno Téllez, & F. Vargas Galvis [15], estas partículas deformadas se conocen como “*splats*”, los cuales adoptan forma de disco (*pancake*) o flor (*flower*), dependiendo de las condiciones físicas y térmicas con las que impactan el sustrato; se van acumulando ordenadamente, lo que da lugar a la formación del recubrimiento. Las partículas atomizadas tienen alta energía cinética y térmica, la cual es transmitida al sustrato en el momento del choque y se adhieren a este con una fuerza que depende del mecanismo de proyección, el material proyectado, la preparación y la temperatura de precalentamiento del sustrato. Las superficies preparadas anteriormente mencionadas, son las que también se mencionan en los apartados de resumen e introducción, es decir, los sustratos. La figura 2 muestra un esquema donde están clasificados algunos procesos de proyección térmica.

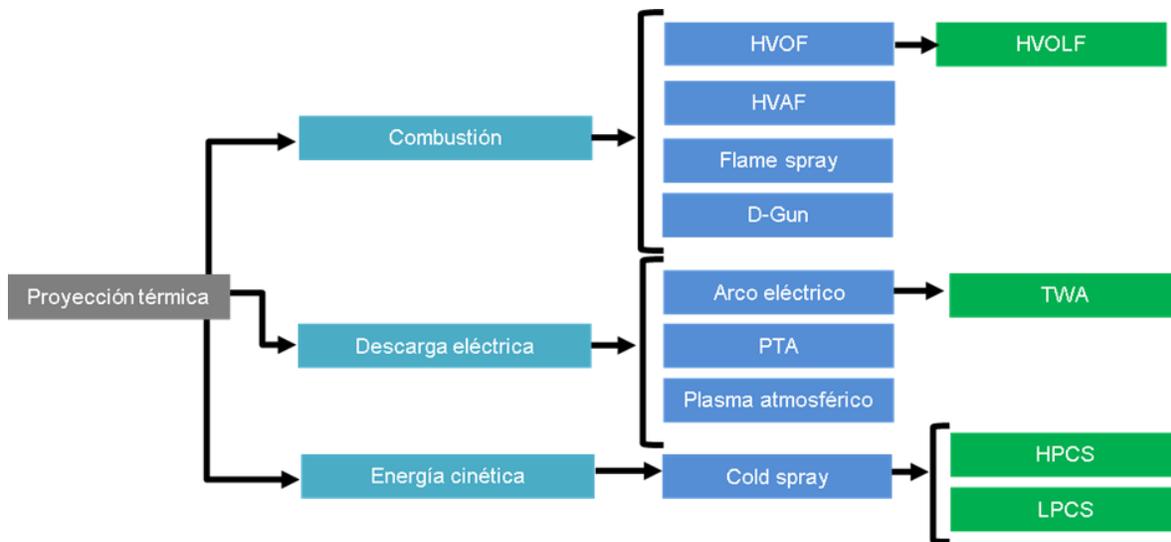


Figura 2. Esquema de la clasificación de las técnicas de proyección térmica.

2.4. Tecnologías de proyección térmica

2.4.1. Proyección por HVOF

La proyección térmica HVOF es un procedimiento que consiste en proyectar partículas que son fundidas en un proceso de combustión y posteriormente aceleradas en una tobera convergente – divergente (ver Figura 3) logrando velocidades de los gases superiores a la velocidad del sonido. La alta energía cinética de las partículas en el momento de impacto produce recubrimientos densos y resistentes, mientras que el poco tiempo de residencia de la partícula en la llama (del orden de microsegundos) disminuye la cantidad de óxidos o efectos negativos para la composición química del material a proyectar. Existen diversos parámetros para controlar el proceso como la química de la combustión o la temperatura del sustrato [16].

Lleva el nombre HVOF por sus siglas en inglés de *High Velocity Oxy-Fuel*, lo que se traduce como proyección de oxígeno – combustible a alta velocidad.

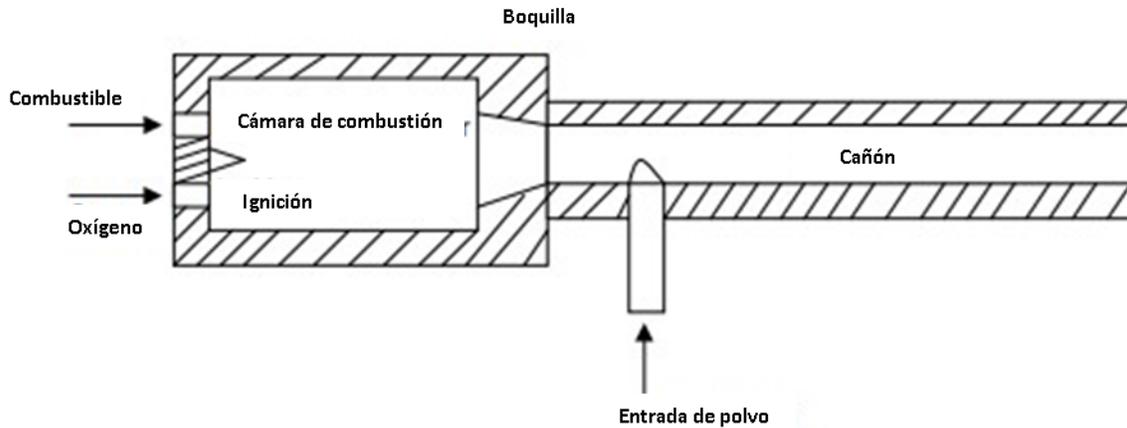


Figura 3. Esquema de una pistola típica de HVOF.

Obtenida de [13].

Como en todos los procesos de pulverización cuando sale un gas caliente al aire del ambiente, el jet caliente se enfría bastante rápido debido a su expansión y al arrastre de aire circundante. Para impedir este fenómeno se ha propuesto ampliar la boquilla mediante un cañón refrigerado por agua (de hasta 30 cm de largo), donde se pierde algo de energía del jet pero mucha menos que al mezclarlo con el aire. Por supuesto, esto también requiere que las partículas no se derritan demasiado ni que permanezcan por debajo de la temperatura de fusión para evitar su deposición en la pared del barril [17]. También se ha demostrado que la velocidad del gas en la salida depende del ratio de combustible / oxígeno, pero la velocidad de combustión es casi independiente del flujo total del gas en ratio constante de combustible / oxígeno. Típicamente las presiones de trabajo se encuentran en el rango de 0.3 – 0.6 MPa.

Los sistemas HVOF utilizan keroseno líquido e hidrógeno gaseoso, propileno, propano (que también se usa líquido), metano, acetileno, así como gases de especialidad tales como, por ejemplo, gas estabilizado con metilacetileno-propadieno, para combustible y oxígeno como gas oxidante. Las velocidades en la salida de la boquilla pueden alcanzar los 1,900 m/s. Tales flujos generan ondas de

choque oblicuas y diamantes de choque. Los diamantes son más brillantes por la presión local más alta, y, por tanto, temperaturas más altas en esas regiones [18].

2.4.2. Proyección por plasma atmosférico

La tecnología de proyección por plasma atmosférico (APS por sus siglas en inglés de *Atmospheric Plasma Spray*) es la técnica más ampliamente utilizada en aplicaciones industriales para la obtención de recubrimientos cerámicos. Sus particularidades, comparando con la proyección HVOF, son mayor temperatura y velocidad de las partículas, así como la atmósfera inerte requerida en la proyección [19]. Como se muestra en la Figura 4, el generador de plasma consta de un círculo ánodo (1), generalmente de cobre, y un cátodo de tungsteno (2). El cátodo está hecho de grafito en un soplete estabilizado con agua. La descarga de arco eléctrico, soportada por un generador a través de los conectores (3, 4) calienta los gases de trabajo (5), que se expanden en la atmósfera, formando el jet. El polvo (6), suspendido en un gas de arrastre, se inyecta en el jet. Las partículas del polvo, después de fundirse y acelerarse en el jet, impactan el sustrato y forman el revestimiento [13].

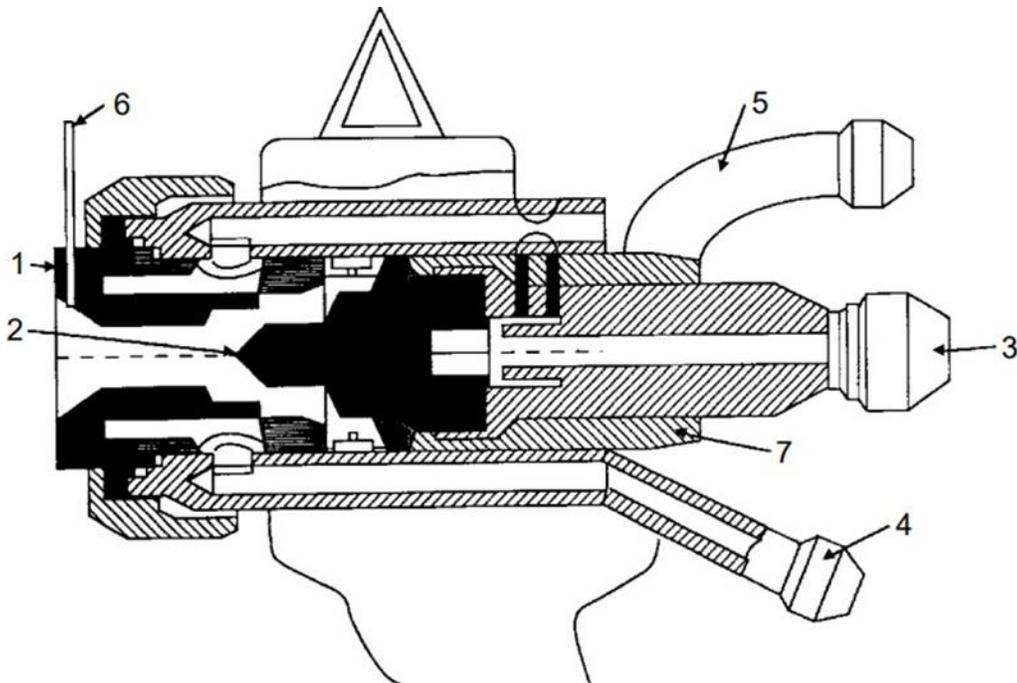


Figura 4. Esquema de la boquilla de un sistema APS.

(1) ánodo; (2) cátodo; (3) conector de la salida de agua y el cátodo; (4) conector de la entrada de agua y el ánodo; (5) entrada para los gases de trabajo; (6) inyector de polvos; (7) aislante eléctrico. Obtenida de [13].

En la proyección térmica con plasma atmosférico, APS, el polvo de partida se calienta en una corriente de gas a elevada temperatura hasta un estado semifundido, al mismo tiempo que es acelerado hacia el sustrato a recubrir. Al impactar sobre el sustrato se forman pequeños depósitos de forma lenticular, splats, a partir del estado semifundido. Estos depósitos solidifican rápidamente, velocidades de enfriamiento de 100°K/s [20].

2.4.3. Proyección en frío

En la proyección térmica empleando energía cinética, conocida comúnmente como proyección en frío (CS, siglas en inglés) tiene como principio de funcionamiento la inyección de un gas a alta presión el cual es transportado a través de una boquilla convergente-divergente (ver Figura 5) en donde este se comprime y se expande

generando un flujo de gas de alta velocidad. El flujo de gas a alta velocidad es empleado para la aceleración de las partículas en el proceso de CS. Al igual que en otros procesos de proyección térmica, las partículas del material seleccionado para formar el recubrimiento son tratadas termocinéticamente en el proceso, sin embargo, en CS, la relación entre energía cinética y energía térmica es mucho mayor que en otros procesos de proyección térmica, por lo que, generalmente se considera como un proceso en estado sólido, empleando así comúnmente materiales dúctiles que permitan la formación de un recubrimiento por deformación plástica sucesiva de partículas. Dentro de este conjunto de procesos se encuentran la proyección en frío de alta presión (HPCS, siglas en inglés de *High Pressure Cold Spray*) y de baja presión (LPCS, siglas en inglés de *Low Pressure Cold Spray*) [18].

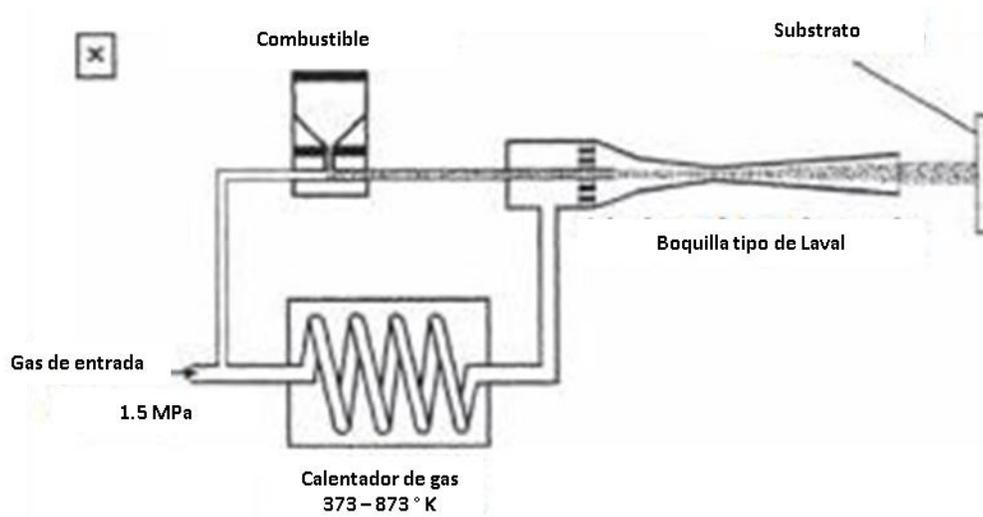


Figura 5. Esquema de un sistema típico de proyección en frío o cold spray.

Obtenida de [13].

Fundamentalmente, los procesos de proyección térmica requieren una fundición total o parcial de la materia prima basada en polvos para producir recubrimientos, splat por splat, dentro de una estructura laminar.

Para algunos materiales, el uso de altas temperaturas de procesamiento causa problemas. Para materiales sensibles al oxígeno, por ejemplo, a menudo es necesario producir recubrimientos en una costosa cámara de vacío, lo que limita

una penetración más amplia del rociado térmico para algunas aplicaciones comerciales. Para materiales sensibles a la temperatura, a veces no hay soluciones. Estas limitaciones parecen superarse en el caso de algunos materiales mediante el proceso de proyección térmica más reciente: cold spray o proyección en frío. La proyección en frío es un proceso totalmente de estado sólido, por lo que es adecuado para la deposición de materiales sensibles al oxígeno como aluminio, cobre o titanio o para materiales sensibles a la temperatura como polvos nanoestructurados y amorfos. Esta especificidad permite el desarrollo de nuevos mercados que, hasta ahora, no eran accesibles para las tecnologías de proyección térmica. Además, se sabe que la proyección en frío presenta otras características que ofrecen ventajas únicas en comparación con tecnologías de proyección existentes: (1) los recubrimientos pueden exhibir microestructuras forjadas con valores de densidad teórica cercanos; (2) el rastro de la proyección es pequeño (normalmente 1-25 mm²) y bien definido, permitiendo un control preciso en el área de deposición; (3) los recubrimientos se pueden producir con esfuerzos de compresión, por lo tanto, los recubrimientos ultra gruesos (5-50 mm) se pueden acumular sin fallo de adherencia y las estructuras independientes tridimensionales pueden construirse con altas tasas de deposición, lo que hace que a la proyección en frío extremadamente prometedora para la formación de rociado y reparación; y (4) los recubrimientos se pueden depositar sobre materiales sensibles a la temperatura, tales como vidrio o polímeros [21].

2.4.3.1. Proyección en frío a baja presión (LPCS)

Se han desarrollado pistolas de baja presión ($p_g < 1$ MPa), para un proceso que también se denomina *Gas Dynamic Spray* (GDS) [15-19]. Incluyen un suministro de aire o nitrógeno comprimido calentado o helio, una boquilla supersónica con inyección radial del polvo abajo de la garganta y un alimentador de polvo (véase la Figura 6). Con estas pistolas no se necesitan bombas especiales de alta presión, los flujos de gas están en el rango de 0,2 – 0,5 m³/min en comparación con 1,3 – 5 m³/min, y por tanto la potencia de calentamiento es mucho menor, unos 10 kW, en

comparación con los 40-70 kW necesarios en la proyección en frío convencional. Sin embargo, las partículas generalmente no alcanzan la velocidad crítica y la compactación de las partículas debe ser optimizada por la selección de tipo de polvo y la distribución de tamaño de partícula del polvo [18], [22]. Un inconveniente del sistema es que la recuperación del polvo apenas es posible para las mezclas multicomponente debido al cambio de composición tras la proyección. La adición de componentes de polvo muy disímiles, como cerámica y metal, puede aumentar la eficacia del procesado al mejorar la autolimpieza del sustrato o, en el caso de las partículas cerámicas, al contribuir a la consolidación del recubrimiento mediante un tratamiento de granallado durante su formación y consolidación. En estos sistemas (fabricantes DYMET, SIMAT, etc.), se cree que el mecanismo dominante es análogo a la compactación por impacto, en el que se desarrollan ondas de presión localizadas en el material sólido tras el impacto de las partículas entrantes, produciendo una deformación tanto de la partícula que impacta como del sustrato [18].

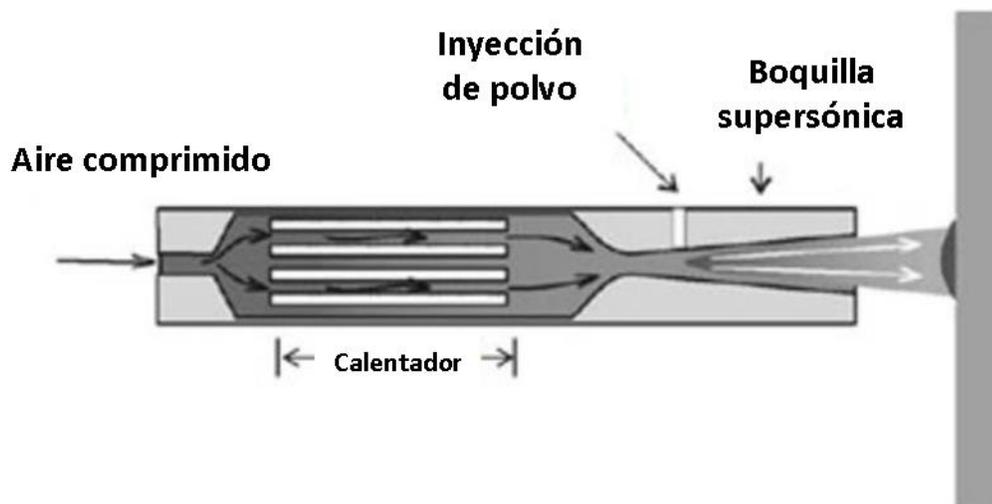


Figura 6. Esquema de la Tecnología de Aleación Mecánica Supersónicamente Inducida (*Supersonically Induced Mechanical Alloy Technology SIMAT®*)

Obtenida de [23].

Algunas ventajas del proceso a baja presión son: (1) no requiere altas presiones ni temperaturas y puede realizarse en atmósfera de aire; (2) la temperatura del

sustrato no supera los 100-150° C, lo que evita la aparición de tensiones y deformaciones internas, así como la oxidación del sustrato o de los materiales de deposición. Esta propiedad del LPCS es extremadamente útil en el tratamiento de piezas de paredes delgadas de aleaciones ligeras, objetos estructuralmente complejos, objetos sensibles a la deformación y sustratos de vidrio, cerámica y otros; (3) la tecnología es respetuosa con el medio ambiente (sin altas temperaturas, gases o radiaciones peligrosos, sin residuos químicamente agresivos); y (4) la tecnología utiliza un gas de trabajo barato y seguro: aire comprimido a 6-10 atm, esto de acuerdo con especificaciones del fabricante *LPCS Technology* [24].

2.5. Modelo *DYMET* 423 para proyección en frío a baja presión

De acuerdo con las especificaciones del proveedor [24], el modelo *DYMET* 423 está diseñado para la deposición de recubrimientos metálicos de aluminio, zinc, cobre, níquel, estaño y plomo.

En el proceso de recubrimiento *DYMET*®, el aire comprimido se calienta y se hace pasar a través de una boquilla supersónica. El polvo se introduce en el chorro de aire supersónico resultante, que acelera las partículas de polvo y las deposita sobre el sustrato objetivo.

Los polvos se componen de metales, aleaciones o mezclas de partículas metálicas y cerámicas. La superficie tratada se puede erosionar o recubrir con las composiciones metálicas necesarias según el modo de funcionamiento del dispositivo.

2.6. Recubrimientos de hidroxiapatita por proyección en frío

De acuerdo con M. Yu, Y. Ichikawa y K. Ogawa [25], la proyección en frío (CS) es una técnica de deposición de estado sólido de polvos metálicos de tamaño micrométrico a través de un gas a alta velocidad usando una boquilla de Laval. CS es una técnica de deposición única debido a su uso de temperaturas de gas relativamente bajas en comparación con otros procesos térmicos. Por consiguiente,

la oxidación a alta temperatura y las transformaciones de fase de los polvos depositados se ven limitadas en gran medida, mientras que el coste operativo del CS es mucho menor. Generalmente, la técnica de proyección en frío a baja presión se usa para la deposición de polvos metálicos sobre sustratos metálicos, mientras que solo se han llevado a cabo unos cuantos estudios sobre la deposición de partículas metálicas sobre sustratos cerámicos, encontrándose que estas deposiciones son difíciles de realizar.

Por otra parte, para la deposición de partículas cerámicas sobre sustratos metálicos, trabajos como el de P. A. Forero-Sossa et al. [26], estudian las condiciones cinéticas alcanzadas por las partículas de HAp al ser pulverizadas mediante LPCS. Además de que pretende obtener nuevas observaciones experimentales que puedan ayudar a describir la deposición de recubrimientos de HAp bajo condiciones de impacto en estado sólido.

En dicho estudio, los parámetros de deposición para producir recubrimientos de HAp fueron 300° C y 5 bar para temperatura y presión del gas de entrada, respectivamente. Las distancias de separación fueron de 10, 20 y 30 mm. En estas condiciones, los resultados de los cálculos CFD indicaban que las partículas de BHAp llegarían al sustrato con una velocidad de impacto de 375, 359 y 340 m/s y de 336, 318 y 299 m/s (usando boquillas convencionales y modificadas). Además, el cálculo de la temperatura de impacto de las partículas arrojó un valor similar de 270° C para ambas boquillas. Por tanto, el experimento no sólo demostró que ambas boquillas permiten depositar partículas de bio-hidroxiapatita (BHAp), sino que también permitieron analizar otros parámetros asociados al diseño de las boquillas que influyen en la deposición de partículas.

Los resultados experimentales (ver Figura 7) mostraron que los diámetros de las huellas aumentan con la distancia de separación, lo que podría estar relacionado con la divergencia del jet a la salida de la tobera debido al efecto de expansión del gas.

Este resultado coincide con la tendencia experimental del diámetro de la huella.

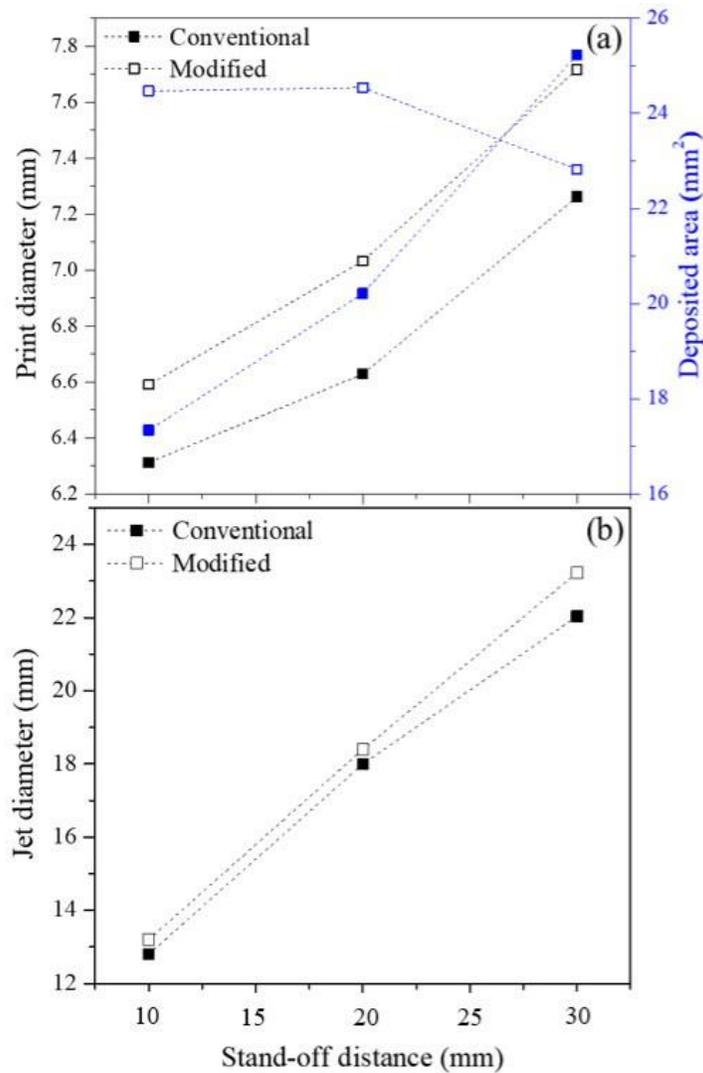


Figura 7. Resumen de las huellas y diámetros del jet.

(a) Diámetro experimental de la huella y área depositada, b) diámetro del jet obtenido con CFD.
Obtenida de [26].

2.7. Modelación por dinámica de fluidos computacional (CFD)

El acrónimo CFD – adoptado directamente del inglés hace referencia a la rama de la Mecánica de Fluidos denominada *Computational Fluid Dynamics*, traducida normalmente al castellano como Fluidodinámica Computacional o Dinámica de Fluidos Computacional, y que consiste en el empleo de computadoras y de técnicas numéricas para resolver todos aquellos problemas físicos que están relacionados

con el movimiento de los fluidos y, en ocasiones, de otros fenómenos asociados como la transferencia de calor, las reacciones químicas, el arrastre de sólidos, etc.

En general, el CFD comprende un amplio abanico de disciplinas científicas, entre las que cabe destacar a las matemáticas, la programación, las ciencias físicas y la ingeniería, que deben aunarse para dar lugar el desarrollo de un código que sea capaz de resolver las ecuaciones del flujo de manera satisfactoria.

Por tanto, el objetivo final es la creación de un software (programa numérico) que proporcione el cálculo detallado del movimiento de los fluidos por medio del empleo del ordenador (capaz de ejecutar una gran cantidad de cálculos por unidad de tiempo) para la resolución de las ecuaciones matemáticas que expresan las leyes por las que se rigen los fluidos.

Está claro que el uso de las técnicas CFD permite un número muy importante de ventajas. Sobre todo, permite reducir tiempo y costes en fases de diseño, y además proporciona un número casi ilimitado de información: cada una de las celdas que componen el dominio de simulación equivale a un pequeño sensor que nos mide cada una de las variables del flujo. Además, en aquellas situaciones en las que la experimentación no es segura (accidentes, flujos a altas temperaturas, situaciones de incendio, etc.), no es abordable por una empresa (líneas de fabricación que no pueden verse alteradas, por ejemplo) o simplemente no es viable (reentradas aeroespaciales o condiciones de ingravidez), el CFD permite obtener información muy valiosa.

Sin embargo, las técnicas CFD no son gratuitas, y aunque reducen notablemente los costes derivados de la experimentación, se necesitan máquinas muy potentes (hoy día es casi obligado el uso de clústers para realizar computación en paralelo) y las licencias para varios procesos, lo que encarecen mucho el precio final. Al mismo tiempo, es necesario contar con personal cualificado, que sepa interpretar el sentido físico de los resultados que arroja el software de cálculo y que domine el programa y la gestión de los resultados. En caso contrario, se pueden dar por buenos resultados erróneos o incoherentes [27].

Las altas potencialidades y diversidad en la aplicación de CFD que constituye una herramienta que puede resolver problemas de alta complejidad, con la predicción de presión, perfil de velocidades, y estudios de la aerodinámica, con múltiples usos en Ingeniería, en general y en Ingeniería Agrícola, en particular. El CFD es una valiosa herramienta de análisis y simulación, para mejorar el diseño de máquinas y equipos disímiles. De acuerdo con Y. Cruz Gavilán *et al.*, [28], destaca su aplicación en la determinación del efecto del viento sobre el flujo de aire de pulverizadores agrícolas y en estudios climáticos en invernaderos.

2.8. Bioactividad

Una de las características más importantes que debe poseer un biomaterial para ser empleado como sustituto del injerto óseo es la bioactividad. Esta propiedad es la capacidad que tiene un material de interactuar con los tejidos (blandos y duros) del organismo [29].

Los ensayos de bioactividad *in vitro*, son una herramienta para probar la posible bioactividad de un material; para ello las muestras se colocan en contacto con una disolución de fluido biológico simulado (SBF, siglas en inglés), el cual tiene una composición iónica similar a la del Plasma Sanguíneo Humano [30]. Ensayos de bioactividad con componentes donde la HAp está involucrada se han llevado a cabo como indica P. A. Forero-Sossa [31], que, en su caso, el ensayo se realizó con una muestra de HAp con vidrio bio-activo (BAG por *Bio-Active Glass*); con el propósito de evaluar el comportamiento bioactivo de la BHAp, el BG y las mezclas estos fueron inmersos en solución de Hank de acuerdo con la norma ISO 23317:2012, donde el volumen del fluido corporal simulado calculado fue de 25 ml, con cambio cada 3 días. Los tiempos de inmersión establecidos para el estudio no fueron mayores a 28 días, de acuerdo como lo menciona la norma. Para las pruebas de bioactividad, los polvos fueron compactados en una prensa uniaxial a 2 MPa por 3 min y, posteriormente en prensa isostática a 25 MPa por 15 min, el segundo prensado presenta una mayor presión y es homogéneo debido a que la muestra está sumergida en un fluido. Las dimensiones de las cerámicas compactas fueron

10 mm de diámetro y 2 mm de espesor. Particularmente, las muestras de BHAp se sinterizaron a 1100 °C por 2 h a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 2 °C/min. En contraste, las muestras de BG y de las mezclas no se sometieron a procesos de sinterización con el propósito de evitar la formación de fases metaestables.

Seguidamente, se esterilizaron en una lámpara de radiación UV 20 minutos por cada una de las caras. La inmersión de las pastillas se realizó en solución de Hank (Sigma-Aldrich: NaCl: 8.00 g/L, KCl: 0.40 g/L, CaCl₂: 0.14 g/L, Na₂HPO₄: 0.05 g/L, KH₂PO₄: 0.06 g/L, MgSO₄: 0.10 g/L, NaHCO₃: 0.35 g/L). El ensayo de bioactividad fue llevado a cabo en un baño térmico, controlando la temperatura a 36.5 ± 0.5 °C, en condiciones estáticas, y reemplazando la solución cada 3 días

Capítulo 3. Planteamiento del problema.

3.1. Identificación. En Cinvestav Querétaro, existen referencias sobre la fabricación de recubrimientos de bio-hidroxiapatita usando la técnica de proyección en frío, en especial, el trabajo doctoral realizado por la Dra. Paola Andrea Forero Sossa. Sin embargo, en dicho estudio los recubrimientos se fabrican usando una mezcla de bio-hidroxiapatita con vidrio bio-activo (BAG), por lo que es de interés estudiar las características físicas, químicas y estructurales de los recubrimientos fabricados con la misma técnica, pero sin vidrio bio-activo en la composición.

3.2. Justificación. Estudiar las características microestructurales tanto del polvo de BHAp como de los recubrimientos fabricados a partir de este con la técnica de proyección en frío a baja presión, pero sin la presencia del vidrio bio-activo en la composición de la materia prima (polvo) utilizada para fabricar recubrimientos. El principal antecedente de este trabajo es la tesis doctoral de la Dra. Forero Sossa, donde la mezcla de BAG – BHAp es la materia prima para la fabricación de los recubrimientos, mientras que en este trabajo solo se emplea BHAp.

3.3. Alcance. Se espera que el polvo fabricado sea útil en procedimientos de proyección térmica. Las técnicas de caracterización por SEM y EDS primordialmente, definirán la viabilidad del uso del polvo fabricado para los fines mencionados. Así mismo, de ser utilizable, el polvo se usará para fabricar recubrimientos mediante la técnica de LPCS donde ensayos de bioactividad definirán, a su vez, el grado de compatibilidad del recubrimiento con cavidades óseas. Dada la cantidad de alumnos solicitando equipos y servicios de laboratorios, y considerando el costo en tiempo que requiere la fabricación del polvo y los ensayos de bioactividad, se ha definido que el primer objetivo es fabricar el polvo de BHAp y caracterizarlo mediante SEM y EDS para definir qué tan utilizable es el polvo para su uso en proyección térmica.

Capítulo 4. Objetivos.

4.1. Objetivo general

- Fabricar un recubrimiento de bio-hidroxiapatita por tecnología de proyección en frío a baja presión, y estudiar la factibilidad de usarlo en aplicaciones biomédicas como sustitutos de secciones de hueso y relleno en cavidades óseas.

4.2. Objetivos específicos

- Obtener polvo de bio-hidroxiapatita a partir del triturado de hueso femoral bovino.
- Caracterizar el polvo mediante inmersión en solventes, tratamiento térmico, distribución de tamaño de partícula, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos-X (XRD).
- Preparar y caracterizar los sustratos sobre los cuales se depositará el polvo de hidroxiapatita.
- Simular el comportamiento de las partículas en vuelo mediante dinámica de fluidos computacional (CFD), y así determinar las condiciones óptimas para obtener un recubrimiento de espesor mayor a 50 μm .
- Realizar una campaña de experimentación en la que se depositará el polvo de BHAp sobre los sustratos, usando la pistola de baja presión *Dymet 423*.
- Caracterizar los depósitos de polvo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Hacer un ensayo de bio-actividad para evaluar la compatibilidad biológica entre el tejido óseo y el recubrimiento de BHAp, y así determinar su factibilidad en aplicaciones biomédicas.

Capítulo 5. Metodología.

5.1. Preparación de los sustratos

El trabajo práctico dio inicio con la preparación de los sustratos, los cuales, sin procesar tenían el aspecto de barras metálicas como se muestra en la Figura 8. Su material de composición es acero inoxidable.



Figura 8. Sustratos antes del procesamiento metalográfico.

Para el procesamiento de los sustratos se utilizó el laboratorio de metalografía, donde se realizaron dos principales actividades:

- Corte: asistido por la cortadora PRESI Mecatome T-260 (ver Figura 9). Con dicha máquina de operación manual se realizaron cortes de 2 centímetros sobre cada sustrato, obteniendo nueve muestras de cada uno. Se cortaron cuatro sustratos obteniendo al final 36 muestras.
- Pulido: asistido por la pulidora de disco de velocidad variable PRESI MINITECH 233 (Figura 10). Cada sustrato fue sometido a pulido con lijas desde el número 220, pasando por 400, 500, 800, 2000 y 1200, hasta 2400, durante un aproximado de 40 segundos a una velocidad de 200 rpm, esto con la finalidad de darles un acabado espejo sobre su superficie. Una vez

pulidos, cada muestra se sometió a un acabado final con un paño y suspensión de alúmina durante aproximadamente 4 minutos, con el disco de la pulidora a 160 rpm y aplicando 48-50 N de fuerza manual.



Figura 9. Cortadora *PRESI Mecatome 260*.



Figura 10. Pulidora *PRESI Minitech 233*.

Al finalizar el proceso metalográfico, el aspecto de los sustratos era el mostrado en la Figura 11. Le siguió la medición de parámetros, la cual se enfocó en cuantificar espesor y masa de cada sustrato.



Figura 11. Sustratos con acabado espejo.

Para medir el espesor se utilizó un microdurómetro analógico *Mitutoyo 0-1" IP65*, realizando tres mediciones sobre la parte media de cada sustrato (una a la izquierda, una al centro y otra a la derecha). En promedio, el espesor resultante de los 36 sustratos fue de 2.6 mm.

Para medir la masa de los sustratos se utilizó la balanza de *precisión OHAUS Adventurer AR3130*, disponible en CENAPROT. La masa promedio de 20 sustratos medidos fue de 5.035 g.

Estas mediciones se hicieron con la finalidad de comparar los parámetros antes y después de hacer la deposición de polvos sobre los sustratos. De esta forma, es posible determinar aspectos como el espesor y el peso del recubrimiento.

5.2. Preparación de polvo de hidroxiapatita

5.2.1. Limpieza y molienda del hueso

La fabricación de la hidroxiapatita inicia con el corte en secciones y la limpieza de los huesos femorales de bovino (ver Figura 12), removiendo manualmente la mayor cantidad posible de materia orgánica para después meterlos al tanque de presión de la Figura 13 durante cuatro horas para eliminar tejido remanente.



Figura 12. Huesos femorales de bovino.



Figura 13. Tanque de presión.

Al terminar el tratamiento, los huesos se dejaron secar a la intemperie durante cuatro días, periodo en el que eliminaron humedad y adquirieron propiedad quebradiza y el aspecto mostrado en la Figura 14. Posteriormente, fueron triturados en el molino de corte de alto rendimiento *Retsch SM 200* (Figura 15) con una malla de tamaño grueso (ver Figura 16), obteniendo de esta forma astillas de tamaños aún inservibles para formar recubrimientos. Las astillas se trituraron una segunda vez usando una malla más fina (ver Figura 17), obteniendo así, partículas con aspecto de polvo.



Figura 14. Huesos femorales seccionados.

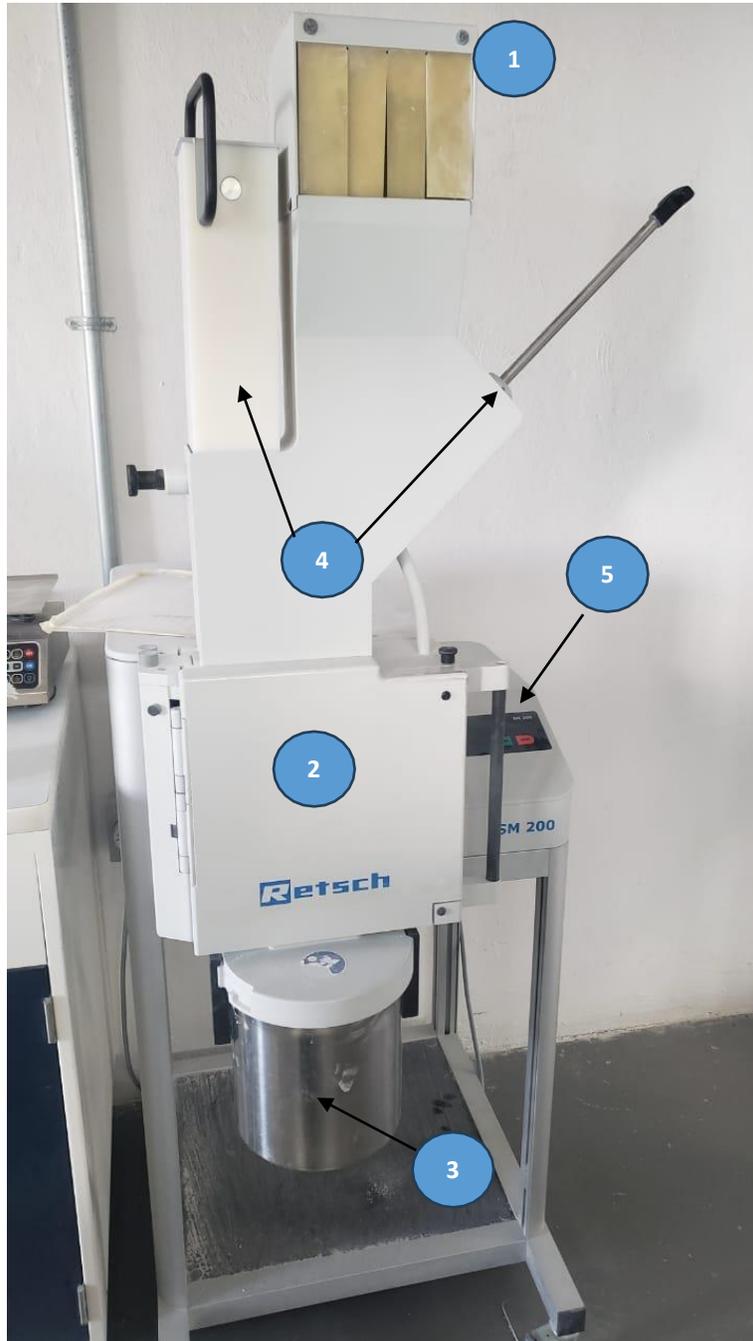


Figura 15. Molino de corte de alto rendimiento Retsch SM 200.

Las porciones de hueso se introducen por la sección 1, cayendo directo hasta donde se produce la molienda en la sección 2; y las astillas o el polvo se recogen en el recipiente de la sección 3. Las palancas 4 corresponden a mecanismos que ayudan a que el polvo no se adhiera las paredes interiores del molino, mientras que la sección 5 corresponde al mecanismo de encendido.

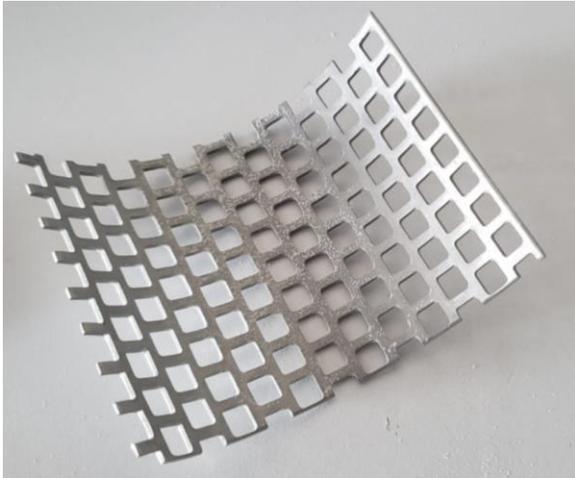


Figura 16. Malla de ranuras gruesas.

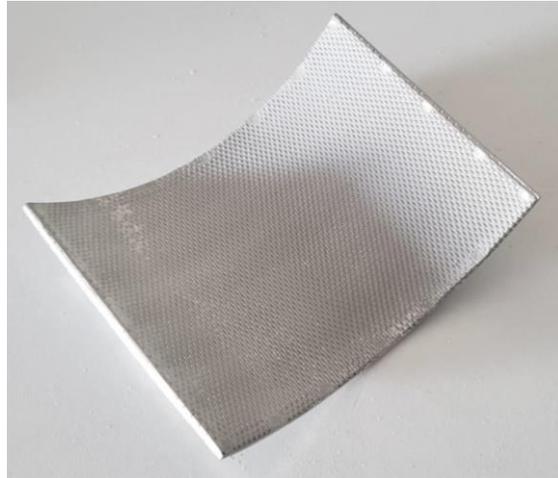


Figura 17. Malla con ranuras finas.

El aspecto de las astillas de hueso obtenidas luego de la primera molienda se muestra en la Figura 18, por su parte, el polvo obtenido con la malla más fina se muestra en la Figura 19.



Figura 18. Astillas después de la primera molienda.



Figura 19. Polvo fino después de la segunda molienda.

5.2.2. Tratamiento químico

Porciones de polvo fueron envueltas con papel filtro (ver Figura 20) y se acomodaron en un vaso de precipitado al que se le agregó acetona hasta el punto

en que esta cubriese todas las envolturas que contenían el polvo (ver Figura 21) para ser sometidas a tratamiento químico (o tratamiento con solventes) con ayuda de la máquina de baño ultrasónico *Branson 2510* (ver Figura 22), que contenía solución acuosa. Primero, se ajustó la temperatura de la solución a 23°-25° C, dejando actuar el baño durante 30 minutos y dejándolo en reposo 15 minutos, después se ajustó la solución a 45° C para dejarlo actuar nuevamente durante 30 minutos y darle 15 minutos de reposo. Transcurrido ese tiempo, se reemplazó la solución acuosa del baño con agua limpia y se repetiría el proceso una vez más.



Figura 20. Porciones de polvo envueltas en papel filtro.



Figura 21. Vaso de precipitado con acetona y envolturas.



Figura 22. Máquina de baño ultrasónico *Branson 2510*.

El polvo de hueso en solución de acetona se encuentra dentro del vaso de precipitado. En la imagen se observan los vasos de precipitado en el baño ultrasónico.

Al terminar el baño ultrasónico, a los vasos de precipitado se les fue retirada la acetona y en su lugar se vertió alcohol etílico, dejando reposar las porciones de polvo aún envueltas en el papel filtro durante al menos ocho horas en esta nueva solución. Pasadas más de ocho horas, las envolturas con el polvo fueron sacadas de la solución de alcohol etílico y fueron puestas a secar a la intemperie durante al menos 24 horas. Con esto, se finalizó el tratamiento químico y el polvo fue retirado del papel filtro y colocado en un nuevo recipiente.

Este tratamiento, de acuerdo con P. A. Forero-Sossa [31], se realiza con el objetivo de debilitar los enlaces peptídicos de las partículas.

5.2.3. Tratamiento térmico

Porciones de polvo fueron puestas en crisoles e introducidas en la mufla mostrada en la Figura 23 para aplicarles el tratamiento térmico, durante el cual, el polvo de hueso es sometido a una temperatura de 1100° C durante 2 horas con una tasa de calentamiento y enfriamiento controlada. Este proceso, se realiza con los objetivos

de remover el contenido orgánico remanente, así como de promover la cristalización de la HAp con la temperatura [32].



Figura 23. Mufla.

En este punto, debido a las afectaciones derivadas de un corte de luz que prevaleció por alrededor de 48 horas, se interrumpe la fabricación de la hidroxiapatita. A pesar de ello, una tanda de polvo fue sometida exitosamente a este tratamiento antes del corte de luz, mientras que, otra más estaba siendo sometida al momento en que ocurrió el corte, por lo que esta segunda tanda fue la que sufrió la interrupción del tratamiento.

De este modo, se obtuvieron tres tipos de polvo precursor:

- Polvo sin tratamiento térmico.
- Polvo con tratamiento térmico.
- Polvo con tratamiento térmico interrumpido.

5.3. Caracterización de polvos precursores

5.3.1. Fabricación de pastillas

Con la finalidad de facilitar el proceso de caracterización de los polvos obtenidos, se tomó una pequeña muestra de cada uno de los tres para fabricar pastillas compactas, las cuales fueron fabricadas en el laboratorio de metalografía.

Cada muestra se introdujo en un dado de 10 mm de diámetro (ver Figura 24) para, posteriormente, introducirlo en una prensa hidráulica de compactación (ver Figura 25), la cual generaría las pastillas al aplicar una presión al dado de 3,210 kg durante 4 minutos aproximadamente.

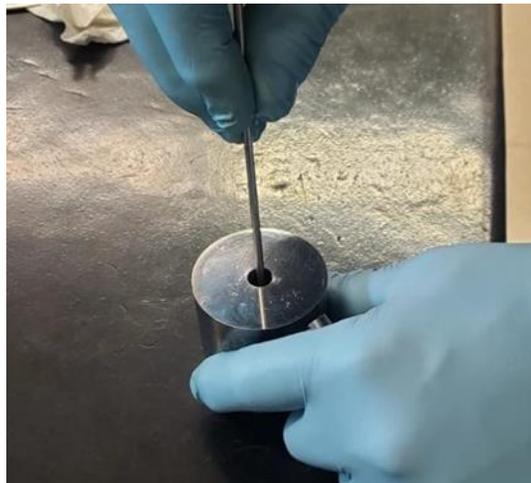


Figura 24. Dado de 10 mm.

En el orificio de la parte superior se introduce la muestra de polvo.



Figura 25. Prensa hidráulica de compactación.

5.3.2. Preparación de muestras

A partir de esta etapa, los procedimientos se llevaron a cabo en instalaciones del Laboratorio de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Recubrimientos Avanzados (LIDTRA), más específicamente en el laboratorio de microscopía.

Para determinar la composición elemental de los tres tipos de polvo mediante la técnica de espectroscopia de energías dispersivas o EDS (por las siglas en inglés de *Energy Dispersive Spectroscopy*), las pastillas se montaron sobre una placa de metal como se muestra en la Figura 26, adhiriéndolas a esta con pegamento líquido y trazando diametralmente sobre cada una, un halo de pintura de plata, de modo que esta haga contacto con la pastilla, el pegamento y la placa. Este procedimiento se realiza para que exista una conducción óptima de electrones entre las pastillas y la placa una vez dentro del microscopio electrónico de barrido, pues la pintura de plata facilita dicha conducción.

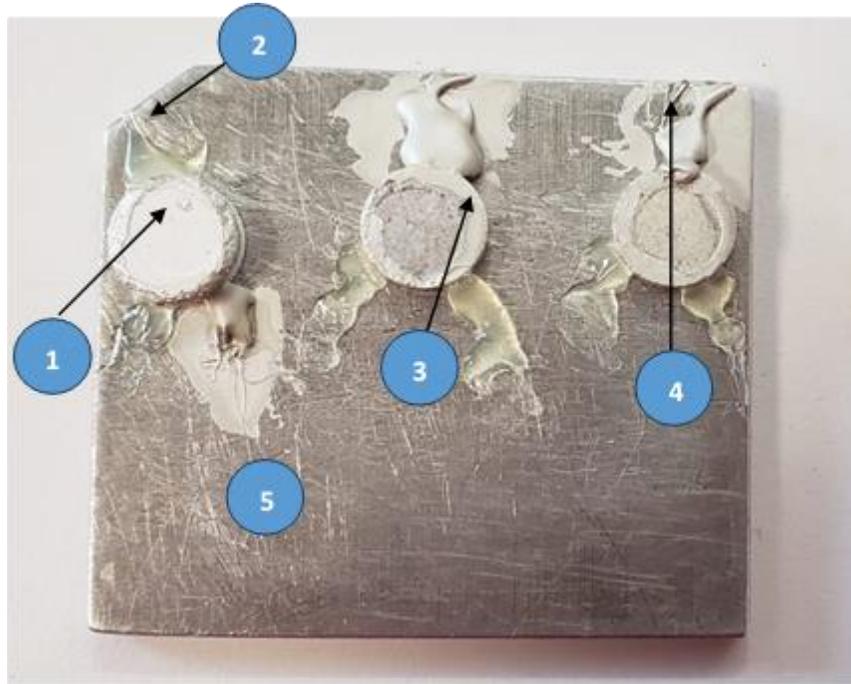


Figura 26. Montaje de las pastillas para su análisis por SEM.

(1) Pastillas; (2) adhesión a la placa con pegamento; (3) halo de pintura de plata; (4) contacto entre el halo, la pastilla, el pegamento y la placa; (5) placa.

Adicionalmente, para hacer un análisis morfológico de las partículas de polvo, nuevamente se tomaron pequeñas muestras de estos. En forma de medialuna, se recortaron tres pedazos de cinta de carbón y se colocaron en la cabeza de pines porta-muestras. Una vez que a los pines ya se les había colocado la cinta, sobre esta se vertieron las pequeñas porciones de polvo y nuevamente se les trazó pintura de plata sobre el borde de la medialuna para facilitar la conducción de electrones para su caracterización por microscopía electrónica de barrido o SEM (por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*). El resultado final de este proceso de montaje de muestras se observa en la Figura 27.

La caracterización por ambas técnicas se llevó a cabo en el microscopio *Philips XL30 ESEM*, y los resultados de esta se muestran en el capítulo 6.

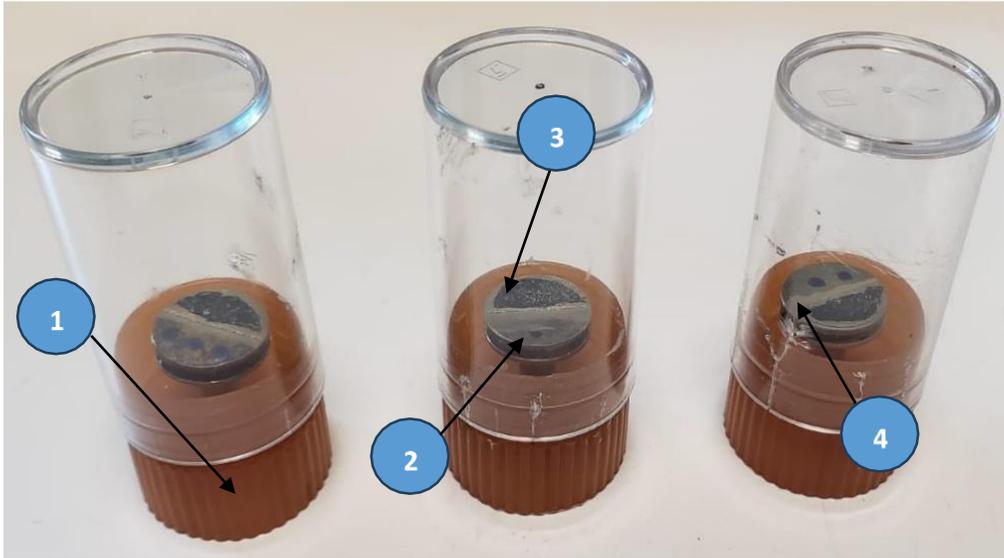


Figura 27. Montaje de las muestras de polvo.

(1) Porta-muestras; (2) pin; (3) cinta de carbón; (4) halo de pintura de plata. Las muestras de polvo se aprecian tenuemente en forma de puntos dispersos de color blanco sobre la cinta de carbón, especialmente en el porta-muestras del medio. Los puntos dibujados del lado contrario de la cinta solo identifican cada muestra.

Capítulo 6. Resultados.

6.1. Polvos precursores

Luego de la limpieza, molienda y demás tratamientos hacia el hueso, se obtuvieron 1,226.3 gramos de polvo precursor de hidroxiapatita, de los cuales:

- 1,004 g corresponden a polvo sin tratamiento térmico,
- 86.735 g corresponden a polvo con tratamiento térmico y
- 135.57 g corresponden a polvo con tratamiento térmico interrumpido.

En la Figura 28 se aprecia la diferencia de color de los polvos obtenidos.

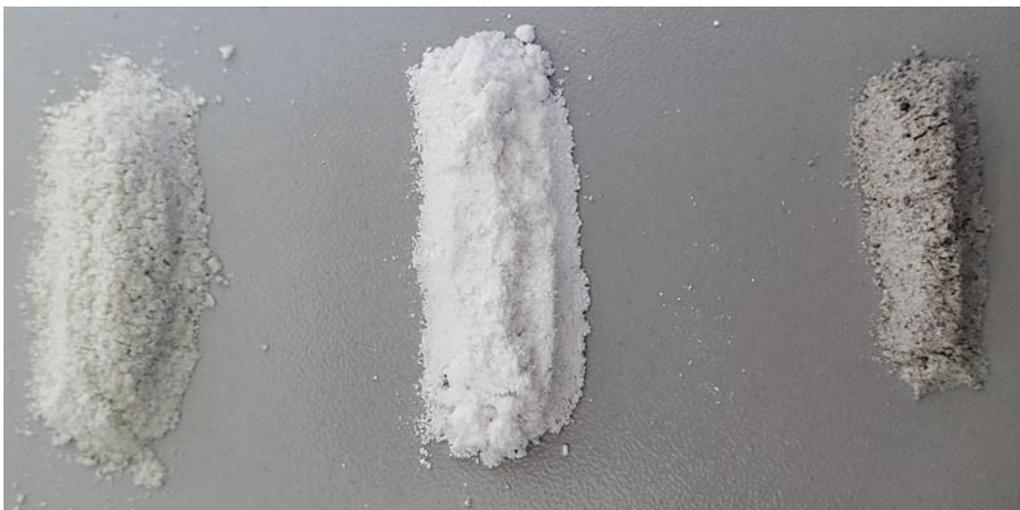


Figura 28. Polvos obtenidos.

En el polvo sin tratamiento térmico (izquierda) se observa tenuemente una tonalidad de color amarilla, el polvo tratado térmicamente con éxito (centro) tiene una tonalidad blanca similar a la del carbonato de sodio, mientras que en el polvo que sufrió interrupción de dicho tratamiento, (derecha) se observa una tonalidad grisácea.

6.2. Morfología

6.2.1. Polvo precursor sin tratamiento térmico

La Figura 29 muestra la morfología del polvo precursor que no fue tratado térmicamente, observando en sus partículas formas puntiagudas, irregulares y medianamente esféricas.

La Figura 29a se presenta con un aumento de 250x y una escala de 100 μm , observando, además de la forma, tamaños de partícula igualmente irregulares por la falta de tamizado y separación por tamaños. Luego del proceso térmico, la cristalización de las partículas será más acentuada, cambiando su tamaño a menos de 100 μm , reduciendo en cantidad las partículas útiles para utilizarlas en el proceso de rociado.

Para el proceso de rociado planteado inicialmente para este trabajo, el tamaño de partículas adecuado es de 45 a 150 μm , por lo que las partículas mostradas en Figura 28b no serán útiles para dicho proceso por ser de un tamaño $< 45 \mu\text{m}$, aun así es útil hacer observaciones para identificar posibles fases.

En la Figura 29b, aumentada a 1000x y una escala de 20 μm , se observan partículas con forma más esférica, triangular y menos irregulares. Se aprecia como las partículas tienen el aspecto de un tejido o una costra desprendiéndose, aspecto que puede observarse mejor en la Figura 29c aumentada 5000x a una escala de 5 μm .

Las micrografías mostradas a continuación fueron obtenidas a partir de un mapeo en regiones de la muestra, por lo que el tamaño de las partículas de polvo puede ser diferente según la región donde se busque. Aun así, las figuras 29a y 29b brindan un panorama relativamente general del aspecto morfológico del polvo.

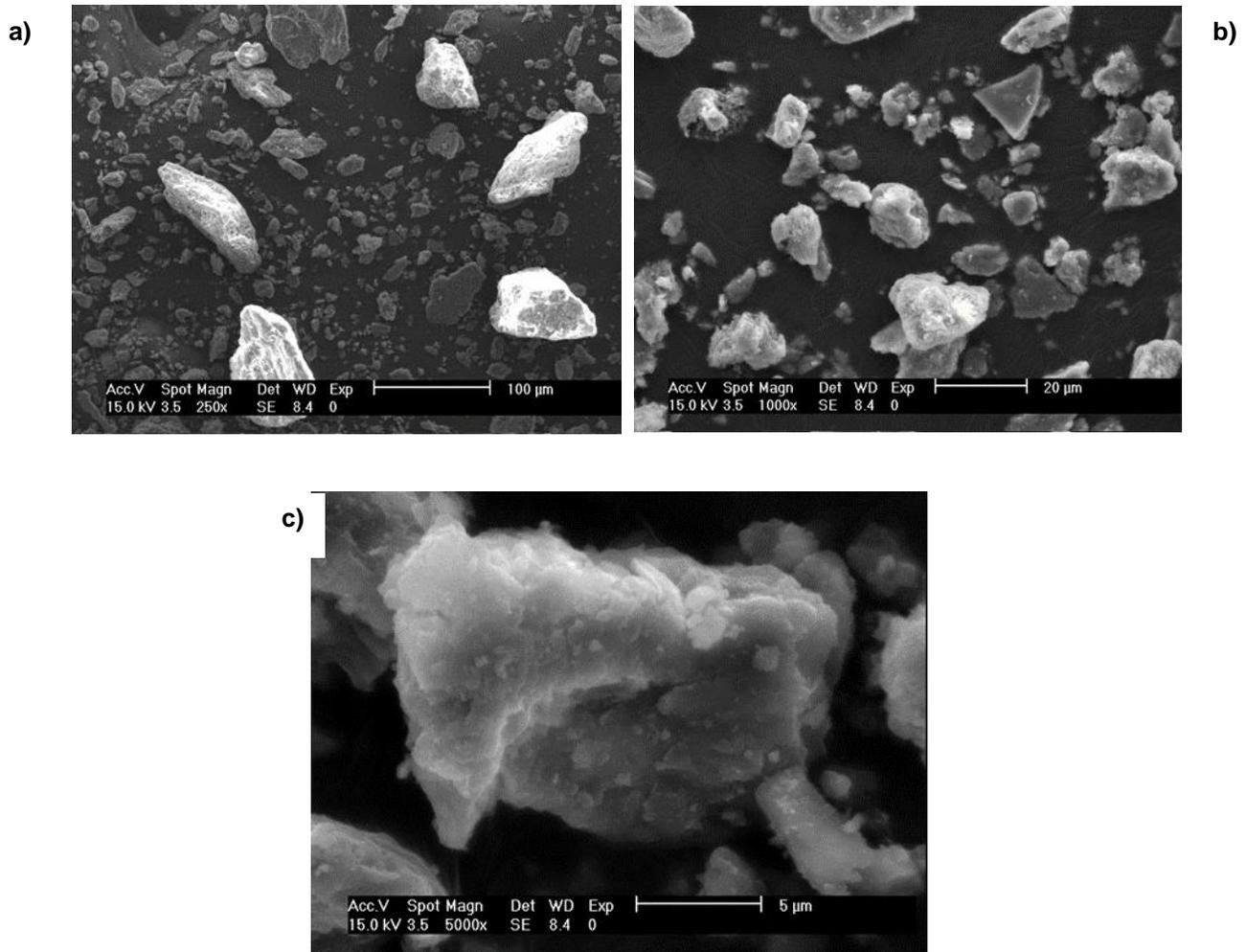


Figura 29. Micrografías del polvo obtenidas por SEM antes del tratamiento térmico.

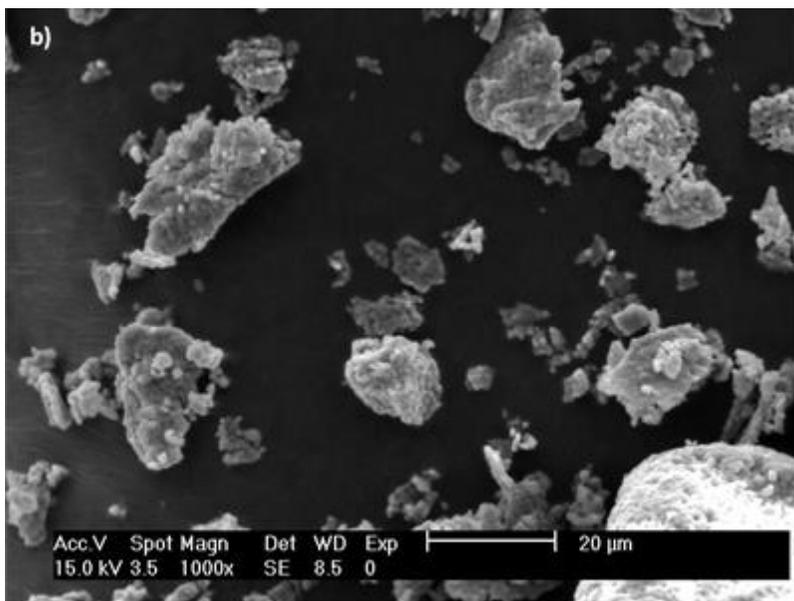
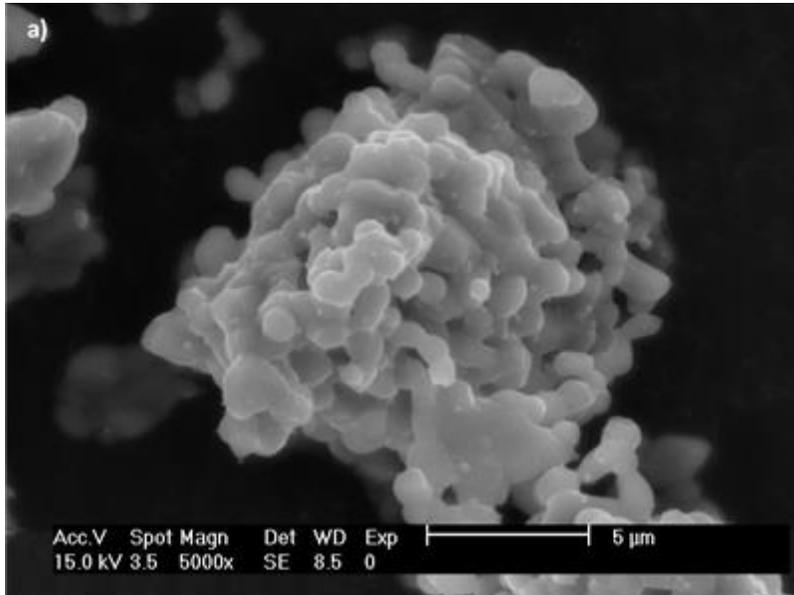
6.2.2. Polvo precursor con tratamiento térmico

La influencia del tratamiento térmico es visible en este tipo de polvo al observar el aglomerado de partículas con una morfología globular, donde cada partícula tiene una forma esférica más definida que el polvo analizado anteriormente, además, estas tienen diámetros visiblemente similares entre sí, pero no superan los 3 µm (ver Figura 30a).

Este patrón de aglomeraciones globulares de las partículas se repite a lo largo de la micrografía, como se muestra en la Figura 30b; aunque las aglomeraciones visibles tienen un diámetro cercano a los 20 µm, estas alcanzaron diámetros más grandes, suponiendo así, una mayor fuerza de unión entre partículas dando lugar a

Capítulo 6. Resultados.

aglomerados con alto grado de compactación. Por otra parte, al aumentar la escala de la micrografía a 500 μm , las partículas tienen un aspecto similar a las del polvo que no fue tratado térmicamente (ver Figura 30c).



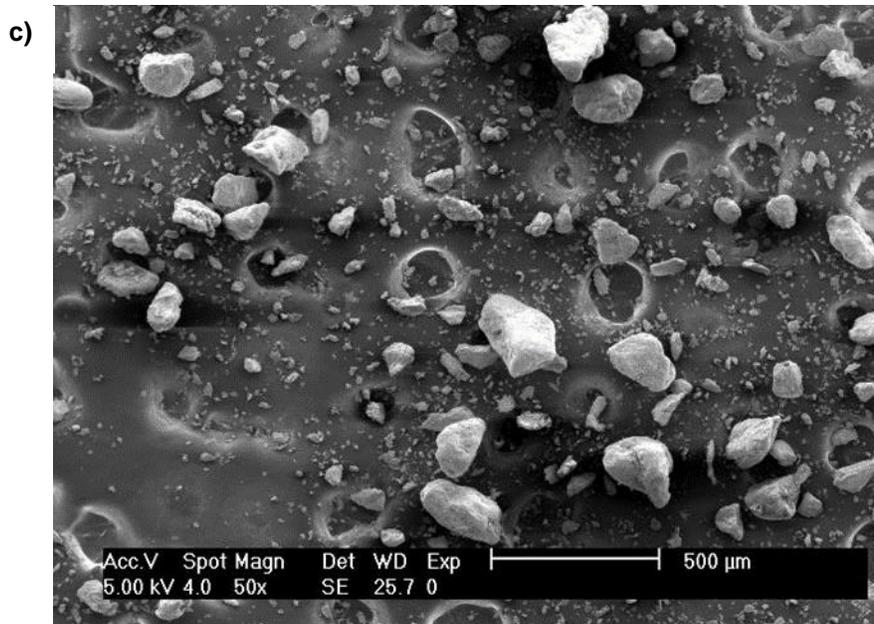
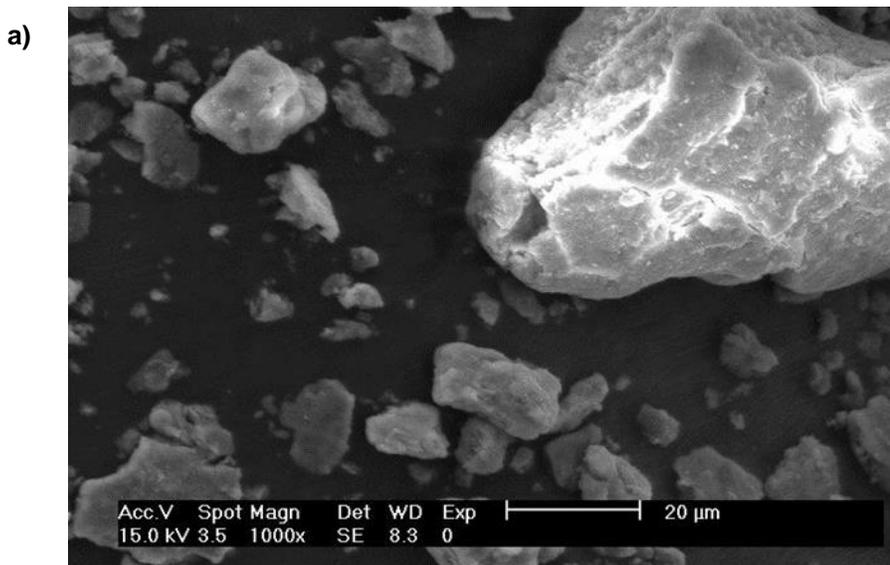


Figura 30. Micrografías obtenidas por SEM del polvo con tratamiento térmico.

Las aglomeraciones de partículas en a) y b) son el principal distintivo de este polvo.

6.2.3. Polvo precursor con tratamiento térmico interrumpido

Las micrografías aumentadas 1000x y 5000x mostradas en la Figura 31 muestran una morfología similar a las partículas sin tratamiento térmico mostradas en la Figura 29, con aspecto de costras desprendiéndose.



b)

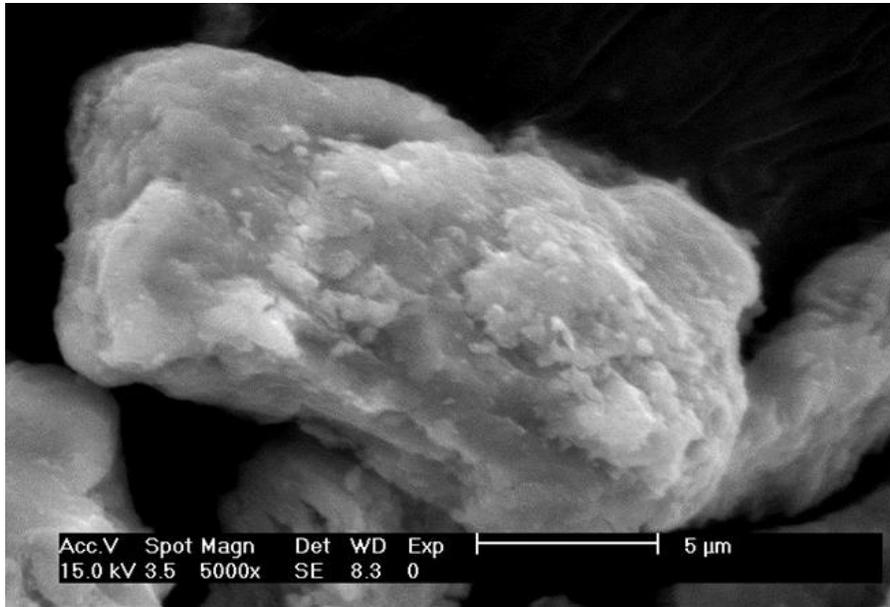


Figura 31. Micrográficas del polvo con interrupción del tratamiento térmico.

6.3. Análisis de composición elemental por espectroscopia de energías dispersivas (EDS).

Las pastillas derivadas de los polvos fueron introducidas en el microscopio de la Figura 32, el cuál indujo en las muestras un haz de electrones con magnitud de energía de 15 keV.



Figura 32. Microscopio *Philips XL 30 ESEM*.

6.3.1. Muestra sin tratamiento térmico

El espectro EDS mostrado en la Figura 33 identifica carbono, calcio, oxígeno, sodio, magnesio y fósforo, resaltando los picos de calcio, oxígeno y fósforo, con los de estos últimos dos elementos acercándose a los tres recuentos o conteos. En menor medida son identificables sodio y magnesio, que son componentes traza.

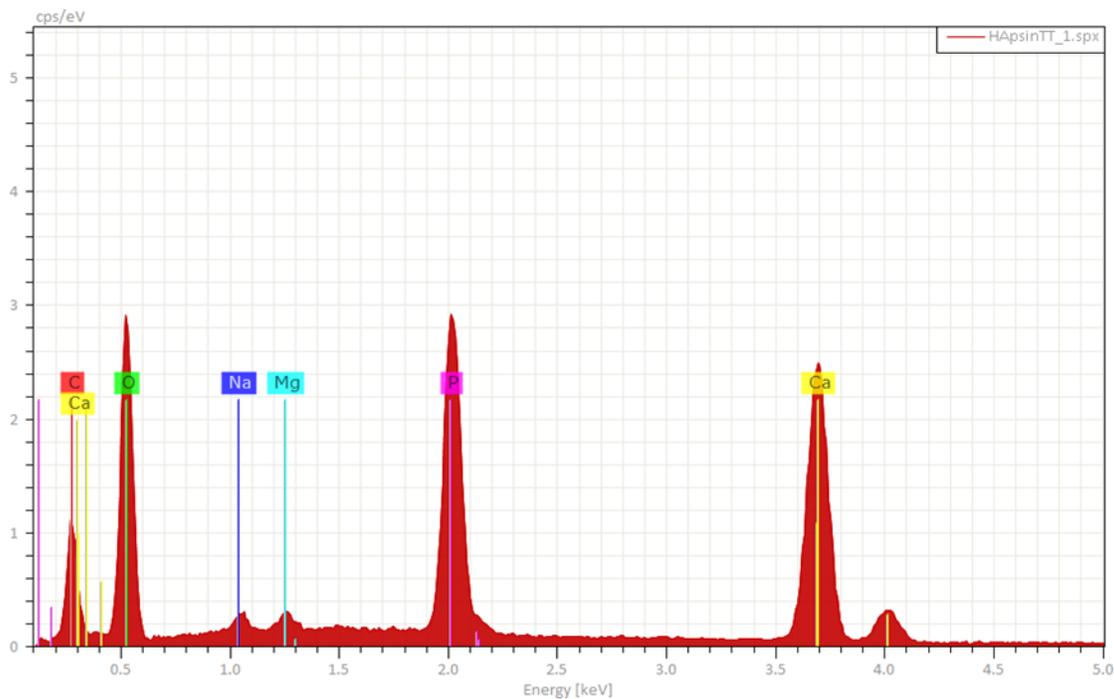


Figura 33. Espectro EDS de la muestra sin tratamiento térmico.

Carbono, calcio, oxígeno, sodio, magnesio y fósforo son identificables.

6.3.3. Muestra con tratamiento térmico interrumpido

El espectro EDS (ver Figura 35) continua identificando los mismos elementos pero nuevamente se aprecian variaciones en los conteos de estos, por ejemplo, el pico de energía de oxígeno está cerca de los 2.75 conteos, es decir, menos conteos que la muestra sin tratamiento térmico pero más que la muestra con el tratamiento, además, los conteos de fósforo y calcio son los mayores de todas las muestras.

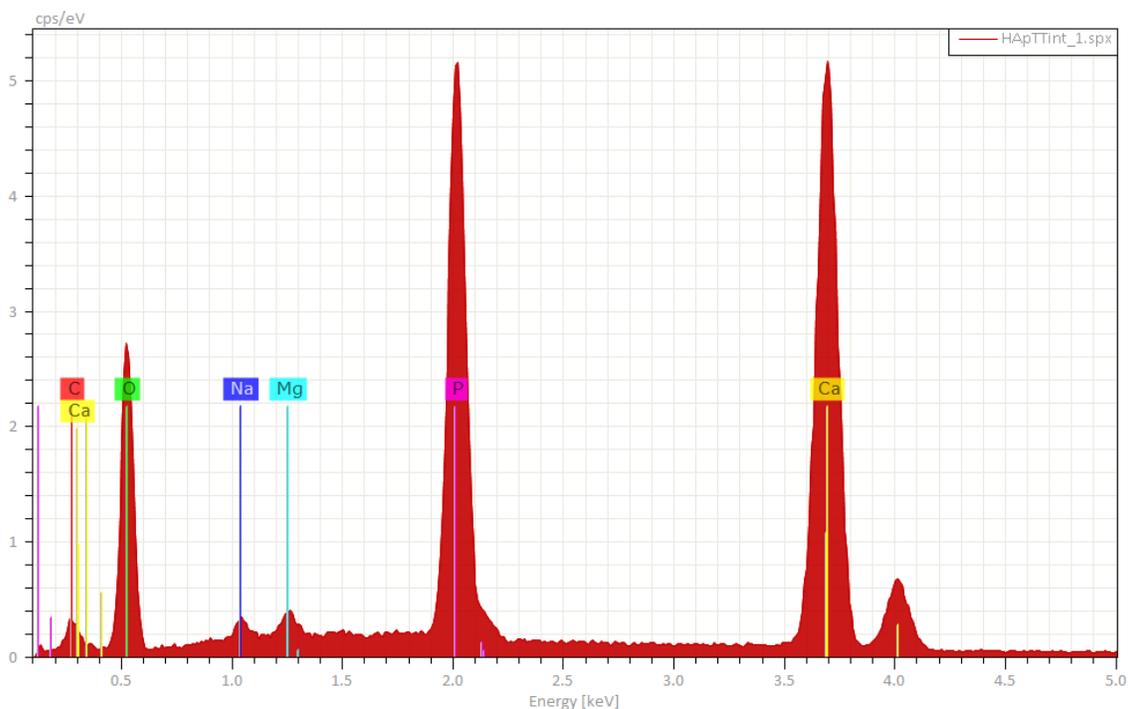


Figura 35. Espectro EDS de la muestra con tratamiento térmico interrumpido.

Los conteos de fósforo y calcio son los mayores de todas las muestras

Capítulo 7. Análisis de Resultados

7.1. Morfología

Los polvos precursores sin tratamiento térmico y con interrupción de este, presentan morfologías similares en las regiones analizadas, deduciendo que al menos bajo este criterio, el polvo con la interrupción sigue siendo útil para continuar con su análisis sobre todo bajo la técnica de difracción de rayos – X.

Es importante resaltar que, a pesar de que las micrografías de SEM brindan un panorama general sobre el aspecto de la forma de las partículas de polvo, la morfología puede variar en distintas regiones fuera de aquella región puntual que se analizó en el microscopio.

7.2. Composición elemental

Calcio y fósforo predominan en la muestra más importante, que es la que completó su tratamiento térmico. Se esperaban conteos altos de estos dos componentes por lo que se deduce que esta porción de polvo es útil para continuar su procesamiento de acuerdo al método de fabricación patentado por A. L. Giraldo Betancur *et al*, en [32]. Del mismo modo, los espectros EDS mostrados en la Figuras 33, Figura 34 y Figura 35 no reflejan todos elementos presentes en las muestras de polvo. Una pastilla puede contener más o menos elementos que los que refleja el espectro. Metales pesados como cadmio o plomo pueden estar presentes en las muestras, pero estos serán visibles mediante un análisis elemental ICP – OES.

A su vez, como se menciona en el capítulo 5, se tomó una muestra de cada polvo para formar las pastillas, por lo que los elementos que identifica el espectro son los presentes en dicha pastilla y no refleja la composición general del polvo, es decir, al igual que las micrografías obtenidas por SEM, los análisis corresponden a regiones puntuales de los polvos y no representan todos los elementos presentes ni la composición general del polvo.

Capítulo 8. Conclusiones

8.1. Polvos precursores

Como se menciona en el capítulo 4, se deseaba fabricar polvo de BHAp para, a su vez, fabricar recubrimientos a partir de esta, sin embargo, no se completó la fabricación del polvo, de modo que tampoco se fabricaron los recubrimientos. A pesar de no completar la fabricación de la BHAp, sí se obtuvo tres tipos de polvo precursor de esta, los cuales fueron sometidos a estudio para, a partir de ahí, reportar los resultados del presente trabajo.

Los motivos principales por los que no se completó la fabricación de BHAp se atribuyen a la cantidad de materia prima que debía de procesarse (1.2 kg de polvo de hueso), a la extensión de tiempo que requieren los procedimientos de fabricación y a la cantidad de alumnos solicitando equipos y servicios de manufactura y caracterización (cabina de rociado, laboratorio de microscopía, etc).

8.2. Trabajo a futuro

Varios aspectos resultan interesantes de reproducir, empezando por la continuación del proceso de fabricación de la bio-hidroxiapatita, proceso que se vio interrumpido durante el tratamiento térmico y que, una vez acabado dicho tratamiento, le continúa el tamizado para separar el polvo por tamaños. Teniendo el tamaño adecuado (45-150 μm), se somete a procesamiento por molienda planetaria de alta energía para finalmente someterlo a caracterización por microscopía electrónica de barrido, distribución de tamaño de partícula y difracción de rayos-X, esto con la finalidad de evaluar aspectos estructurales, microestructurales y composición.

El aspecto más importante para dar continuación es la fabricación del recubrimiento. Durante el periodo final de la estancia profesional, se debatió sobre cual técnica de proyección era la más adecuada, teniendo en consideración que el equipo de LPCS no estaba en funcionamiento y que el equipo de HVOLF tenía complicaciones, como

elementos eléctricos con mal funcionamiento y recursos materiales limitados, como falta de oxígeno.

Haciendo a un lado las implicaciones de proyección térmica y trabajando solo con el polvo obtenido, lo más adecuado es continuar con el trabajo de caracterización, específicamente usando las técnicas de; 1) análisis elemental por ICP – OES, para determinar el porcentaje de concentración de los elementos identificados por espectroscopía EDS mostrados en la sección anterior, y 2) difracción de rayos – X, para determinar y/o confirmar transiciones de fase en las partículas de los polvos, así como determinar características estructurales y cristalográficas.

Finalmente, el diseño de experimentos para encontrar las mejores condiciones de rociado y la simulación del proceso del mismo son aspectos pendientes de realizar. Esta etapa no pudo llevarse a cabo debido a que el Dr. Luis Enrique Jardón Pérez tuvo una repentina salida del equipo de trabajo. El Dr. Luis Enrique cuenta con una amplia experiencia en el campo de ciencias computacionales y modelación por CFD. Causas de fuerza mayor ocasionaron su salida del equipo, haciendo que no se pudiera contar con su asesoría en esta etapa del proyecto.

Referencias bibliográficas

- [1] A. Villani, A. Millán y G. González. “Caracterización físico-química y cerámica de hidroxiapatita producida por distintos métodos de síntesis: Parte II: Efectos del tratamiento térmico”, Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela, vol. 30, pág. 1, Marzo 2015.
- [2] Mindat.org (1992). Grupo Apatita [Online]. Disponible en: <https://www.mindat.org/min-32275.html>
- [3] Universidad de Barcelona. Materiales [Online]. Disponible en: <http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/hidroxiapatita>
- [4] M. Gaona Latorre, “Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyección térmica y estudio in vitro de la función osteoblástica”, Tesis doctoral, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Barcelona, Barcelona, CAT, España, 2007.
- [5] S. Awasthi, S. K. Pandey, E. Arunan y C. Srivastava. “Un repaso a los recubrimientos de hidroxiapatita para aplicaciones biomédicas: perspectivas experimentales y teóricas”, J. Mater. Chem. B, 2021, 9, pp. 228-249.
- [6] Biovac. (2022, Junio 20). La hidroxiapatita y su importancia en los tejidos mineralizados [Online]. Disponible en: <https://biovac.es/la-hidroxiapatita-y-su-importancia-en-los-tejidos-mineralizados/>
- [7] H. Melero, J. Fernández, S. Dosta y J. M. Guilemany, “Caracterización de nuevos recubrimientos biocompatibles de hidroxiapatitaTiO₂ obtenidos mediante proyección térmica de alta velocidad”, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol. 50, no. 2, pp.59-64, Marzo-Abril 2011.
- [8] E. Peón, A. Jiménez Morales, E. Fernández-Escalante, M. C. García-Alonso, M. L. Escudero y J. C. Galván, “Recubrimientos de hidroxiapatita preparados mediante un proceso sol-gel”, revmetal, vol. 41, no. Extra, pp. 479–482, Diciembre 2005.

Referencias bibliográficas.

- [9] C. A. de Carvalho Zavaglia, R. F. Silva, J. A. Santos y R. Pellicari de Lima, "Caracterización de recubrimientos de hidroxiapatita depositadas sobre la aleación Ti6Al7Nb a través de aspersion térmica a plasma", *Biomecánica*, vol. 8, no. 1 pp.49-53, 2000.
- [10] Patente alemana. 116,698-1899.
- [11] Patente alemana. 24,460-1882.
- [12] J. A. Morales Torres, J. J. Olaya Flórez, y H. F. Rojas Molano, "Una aproximación a la tecnología de proyección térmica", *Avances*, vol. 9, n.º 2, pp. 60–71, Diciembre 2012.
- [13] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. 2a ed. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [14] J. R. Davis, "Manual de Tecnología de Proyección Térmica", ASM Thermal Spray Society, Novelty, Ohio, Estados Unidos, 2004.
- [15] M. Y. Ferrer Pacheco, C. M. Moreno Téllez, & F. Vargas Galvis, "Recubrimientos de circonia y alúmina por proyección térmica con llama: parámetros para obtener recubrimientos de alto punto de fusión". Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC), 2018.
- [16] E. Turunen, T. Varis, S.-P. Hannula, A. Vaidya, A. Kulkarni, J. Gutleber, S. Sampath y H. Herman, "Papel del estado de las partículas y del procedimiento de deposición en la respuesta mecánica, tribológica y dieléctrica de los revestimientos de alúmina por proyección por oxi-combustible a alta velocidad", *Materials Science & Engineering: A*, vol. no. 415 pp. 1-11, Enero 2006.
- [17] K. Korpiola, J. P. Hirvonen, L. Laas y F. Rossi, "The influence of nozzle design on HVOF exit gas velocity and coating microstructure", *Surface and Coatings Technology*, vol. 6, pp. 469–474, Diciembre 1997.
- [18] P. L. Fouchais, J. V.R. Heberlein y M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part*, 1a ed. Berlín: Springer Science & Business Media, 2014.

- [19] G. Barbezat, "Application of thermal spraying in the automobile industry", *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 5 pp. 2028-2031, Octubre 2006.
- [20] L. Pawlowski, "Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: A review", *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 18 pp. 4318-4328, Junio 2008.
- [21] E. Irissou, J. G. Legoux, A. N. Ryabinin et al., "Review on Cold Spray Process and Technology: Part I – Intellectual Property", *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 17 pp. 495-516, Octubre 2008.
- [22] A. Kashirin, O. Klyuev, T. Buzdygar y A. Shkodkin, "DYMET Technology Evolution and Application", *Thermal Spray 2007: Global coating solutions*, pp. 141-145, Mayo 2007.
- [23] B. B. Djordjevic y R. G. Maev, "SIMAT Application for Aerospace Corrosion Protection and Structural Repair", *Thermal Spray. International Thermal Spray*, pp. 185-190, Mayo 2006.
- [24] Low Pressure Cold Spray Technology [Online]. Disponible en: <https://dymet.ee/>
- [25] M. Yu, Y. Ichikawa y K. Ogawa, "Development of Cu Coating on Ceramic Substrates by Low Pressure Cold Spray and its Deposition Mechanism Analysis", *Materials Science Forum*, vol. 1016, pp. 1703-1709, Enero 2021.
- [26] P. A. Forero-Sossa et al., "Nozzle Geometry and Particle Size Influence on the Behavior of Low Pressure Cold Sprayed Hydroxyapatite Particles," *Coatings*, vol. 12, no. 12, p. 1845, Noviembre 2022.
- [27] J. M. Fernández Oro, *Técnicas numéricas en ingeniería de fluidos. Introducción a la dinámica de fluidos computacional (CFD) por el método de volúmenes finitos*. 1a ed. Barcelona: Reverté, 2012.
- [28] Y. Cruz Gavilán, P. A. Valdés Hernández, A. Laffita Leyva, M. V. Gómez Águila y C. M. Chuairey, "Computational Fluid Dynamics: Review and Analysis of Applications in Engineering", *Rev. Cie. Téc. Agr.* vol.29, no.4, Diciembre 2020.

Referencias bibliográficas.

- [29] H. Castro Fernández y O. E. Ledea Lozano, "Determinacion de la bioactividad y la resistencia a la compresion de bloques de Poliapatita", *Quim. Nova*, vol. 33, no. 4, Junio 2010.
- [30] T. Kokubo y H. Takadama, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?", *Biomaterials*, vol. 27, no. 15 pp. 2907-2915, Mayo 2006.
- [31] P. A. Forero-Sossa. "Fabricación de recubrimientos de compositos hidroxiapatita-vidrio bioactivo mediante manufactura avanzada para aplicaciones biomédicas", Tesis doctoral, Departamento de Materiales, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Santiago de Querétaro, Qro, 2022.
- [32] A. L. Giraldo Betancur, M. E. Rodríguez García y S. J. Jiménez Sandoval, "Method for obtaining hydroxyapatite from bone", *WO 2015/162589 A2*, Abril 24, 2015.