



## Preparación y Caracterización de un Composito de Tipo PVA/HAp

J. L. Díaz León<sup>1</sup>, J. A. Vázquez López<sup>2</sup>, J. F. Louvier Hernández<sup>3</sup>, C. Hernández-Navarro<sup>1\*</sup>, E. García Bustos<sup>4</sup>, T.C. Flores-Flores<sup>3</sup>, P.A. Quintana Hernández<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Mecánica, Instituto Tecnológico de Celaya, Celaya, Gto., México

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Industrial, Instituto Tecnológico de Celaya, Celaya, Gto., México

<sup>3</sup>Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, Celaya, Gto., México

<sup>4</sup>Cátedras-CONACYT, Universidad de Guadalajara, CUCEL, Guadalajara, Jalisco, México

\*Autor de correspondencia: carolina.hernandez@itcelaya.edu.mx

**Resumen**— El hueso humano tiene dos componentes biológicas, una orgánica compuesta por diferentes tipos de colágenos que da flexibilidad al hueso y otra mineral, compuesta principalmente por hidroxiapatita que ayuda a dar soporte y rigidez al cuerpo humano. El desarrollo de materiales cerámicos para la fabricación de injertos óseos a base de hidroxiapatita (HAp), ha tenido un desarrollo importante en los últimos años. Estos injertos deben cubrir ciertos requisitos para cumplir con su función como son, la penetración, además deben permitir la distribución y proliferación celular, las propiedades mecánicas adecuadas, la biodegradación controlada, la facilidad de fabricación, entre otras. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un composito de tipo PVA/HA, variando la concentración de PVA. La estructura y composición del material fueron analizados por FTIR y DRX; mientras que se realizaron ensayos de microdureza tipo Vickers. En las pruebas de microdureza Vickers el valor más alto en las muestras se obtuvo en HAp/PVA 5%.

**Palabras clave**— **Hidroxiapatita (HAp), Alcohol polivinílico (PVA), bulks, microdureza,**

### I. INTRODUCCIÓN

Los biomateriales son materiales que se usan para fabricar dispositivos que cumplen una función en el cuerpo de una manera segura, confiable, económica y fisiológicamente aceptable [1–3,4]. En este siglo, la producción de biomateriales para el sistema óseo ha ganado mucha atención, y dentro de estos materiales están los cerámicos en especial la hidroxiapatita (HAp), que es un material que tiene un gran campo de investigación especialmente en ingeniería de tejidos y además, es el componente principal del hueso [5,6]. La HAp se presenta como una de las mejores opciones en el desarrollo de andamios óseos, debido a su conocida biocompatibilidad, sus propiedades osteoconductoras, características biológicas y una fuerte similitud química con la fase inorgánica del hueso humano [7,8].

La HAp es un biomaterial no metálico e inorgánico con estructura cristalina perteneciente al grupo de las biocerámicas. Se comporta como un material osteoconductor que permite ser invadido por tejido conectivo proveniente del hueso que lo rodea para luego osificarse [9], está formado por

biocristal que contiene átomos de calcio, fósforo, e hidrógeno, de acuerdo con su fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{HO})_2$  [10].

En los últimos años, la hidroxiapatita de tamaño nanométrico (nHAp) con estequiometría apropiada, morfología y pureza ha ganado gran interés en la investigación científica. La HAp con tamaño de grano <100 nm en al menos una dirección tiene una alta actividad superficial y una estructura ultra fina similar a la mineral encontrado en tejidos duros [12,17–20]. El método de obtención de HAp para ser utilizada como sustituto óseo, debe ofrecer un producto de alta pureza, rendimiento, rapidez y bajo costo, y contar con propiedades como bioactividad, biocompatibilidad, osteoconductividad y unión directa al hueso [15].

Las hidroxiapatitas sintéticas, se obtienen a partir de fosfatos cálcicos a través de un proceso de síntesis como la precipitación por vía húmeda [16], a partir de los 600 °C de tratamiento térmico la cristalinidad del fosfato se incrementa dando como resultado una mejor caracterización de la HAp estudiado mediante el método de difracción de rayos X (DRX) [17]. En la naturaleza los fosfatos se pueden encontrar principalmente en los corales marinos, en los esqueletos de los vertebrados, entre otros minerales orgánicos; y en el hueso está siempre acompañada de estructuras orgánicas como el colágeno. Sin embargo la fragilidad y el bajo rendimiento de estabilidad mecánica de la hidroxiapatita (HAp), limita el uso para regeneración por no ser buen osteoconductor, debido a la porosidad que se necesita para obtener esta propiedad [18].

La resistencia mecánica de la HAp, depende del tamaño del grano, su distribución, porosidad y otras características microestructurales [19,20]. Recientemente se han desarrollado estudios sobre los efectos que causa el alcohol polivinílico (PVA) en la mejora de la bioactividad, donde evidencian aumentos en la osteoconducción añadiendo PVA a la hidroxiapatita y de los valores de las propiedades mecánicas para aplicaciones de ingeniería de tejidos óseos [21,22].

Los hidrogeles son empleados principalmente en el desarrollo de prótesis para cartílagos, como el PVA que tiene muchas propiedades que permiten el buen transporte de las células, es biocompatible y tiene buena adherencia celular [23,21]. El PVA es un polímero sintético utilizado en

aplicaciones industriales, comerciales, médicas y alimentarias, incluidas resinas, lacas, hilos quirúrgicos y aplicaciones de contacto con alimentos [24,25].

En ingeniería de tejidos, se han estudiado los andamios basados en PVA para sustituir los injertos artificiales disponibles actualmente [26], tiene una respuesta favorable a las células vasculares en los cambios en la estructura del hidrogel [27] y se ha usado PVA para cultivar células vivas, porque tales hidrogeles tienen poros grandes y permiten la degradación [28]. En general el PVA tiene características adecuadas como material de refuerzo para materiales compuestos cerámicos gracias a las altas prestaciones mecánicas que incrementan la resistencia de los materiales compuestos con PVA [29].

## II. METODOLOGÍA

### A. Obtención de compositos de HAp/PVA

La síntesis de HAp/PVA se hizo por un reactivo de hidróxido de calcio (J.T. Baker) de fórmula  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y fue preparada usando diferentes porcentajes de PVA en función del peso del hidróxido de calcio. Los porcentajes de peso fueron 0, 1.25, 2.5, 5.0%, la muestra de 0% es una síntesis de HA sin PVA. Las muestras con peso de PVA se disuelven en agua desionizada con agitación de 12h obteniendo una solución homogénea. Similarmente, el hidróxido de calcio, se disuelve en agua desionizada dejando agitarse por 6h formando hidróxido de calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Después de obtener soluciones homogéneas, la solución de hidróxido de calcio es añadida a la solución de PVA gota a gota con agitación constante durante 5h. La solución ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) se disuelve en agua desionizada, y se añade gota a gota a la solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +PVA, terminando se dejó agitando 24h y posteriormente se dejó sedimentar 24h. Las partículas sedimentadas fueron purificadas, filtradas y después secadas en un horno a  $50^\circ\text{C}$  por 24h. Una vez obtenidos los compositos se realizaron los bulks para los ensayos en un molde de 13mm de diámetro por 35mm de alto aplicando una presión de 10000Kg. Los bulks elaborados con diámetros de 13mm y una altura de 4mm, se muestran en la Figura 1.



Figura 1. Bulk de HAp/PVA 5%

### B. Caracterización de compositos de HAp/PVA

Se obtuvieron difractogramas de rayos X, en un equipo TNX EASYX600, con los siguientes parámetros: rango de medición entre  $5^\circ$  y  $80^\circ$ , el tamaño de paso fue de  $0.021^\circ$  y el tiempo por paso es de 0.1 segundos con  $\text{CuK}\alpha$  ( $1.5406 \text{ \AA}$ ); basado en la ley de Bragg. Los espectros IR de las muestras se obtuvieron en la región del espectro  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $500\text{cm}^{-1}$ , usando un espectrofotómetro FT-IR Thermo Nicolet iS5. El principio básico detrás de la espectrometría molecular es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración).

Se analizó el tamaño de partículas por la técnica de difracción láser en un equipo Mastersizer Malvern, funciona de modo que las partículas pasan a través de un rayo láser dispersando la luz en un ángulo que está directamente relacionado a su tamaño: si las partículas son grandes el ángulo de dispersión es pequeño y si las partículas son pequeñas el ángulo de difracción es grande, se supone una forma esférica para las partículas.

Se realizaron ensayos de micro dureza tipo Vickers a diferentes cargas, 500, 100 y 50 gf, y también se tomaron micrografías para observar la huella de micro dureza a las muestras en forma de bulks de HAp/PVA. Las pruebas se realizaron en un microdurómetro CV400DTS con el indentador tipo Vickers y las huellas de la indentación de las muestras fueron medidas con una resolución de 20X en un microscopio NIKON ECLIPSE MA 100.

## III. RESULTADOS

La combinación de PVA y HAp, ha demostrado tener un comportamiento positivo en las propiedades mecánicas del compuesto [30]. Se presentan los resultados de la influencia y la cantidad del PVA sobre los cristales de HAp en las diferentes concentraciones antes mencionadas. Para estudiar el compuesto se usó la técnica de DRX y FTIR.

Los planos de reflexión correspondientes a los picos espectrales característicos de DRX del nano compuesto puro HAp y de los compositos HAp/PVA de las muestras se observan en la Figura 2 [23], [31], la formación de la fase cristalina de la hidroxiapatita sin y con las diferentes concentraciones de PVA en HAp no causo efectos aparentes en la posición de los picos observados. Los picos principales de difracción observados para los compuestos de HAp:  $25.54^\circ$ ,  $27.6^\circ$ ,  $28.8^\circ$ ,  $31.5^\circ$ ,  $32.4^\circ$ ,  $33.5^\circ$ ,  $38.6^\circ$ ,  $39.2^\circ$  y  $45.9-48.5^\circ$ . Pero para los compuestos de HAp/PVA:  $25.54^\circ$ ,  $31.5^\circ$ ,  $32.4^\circ$ ,  $33.5^\circ$ ,  $38.6^\circ$ ,  $39.2^\circ$ ,  $45.9-48.5^\circ$ . Que representan respectivamente el espaciamiento de hidroxiapatita (HAp) por lo que el patrón de difracción de DRX de los compuestos muestran las fases cristalinas que corresponden a HAp [32].

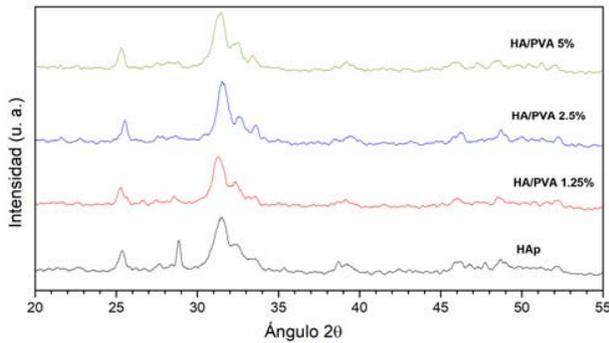


Figura 2. DRX de las muestras del compuesto de HAp/PVA.

En la Figura 3 se muestran los espectros FTIR de las muestras de HAp y los composites de HAp/PVA. Se pueden observar vibraciones a  $3240$  y  $3374\text{cm}^{-1}$  correspondientes al grupo de los fosfatos ( $\text{PO}_4$ ). La banda en  $560\text{cm}^{-1}$  se atribuye a los modos de vibración de los grupos tetraédricos regulares de  $\text{PO}_4$ . Las bandas observadas a  $602\text{cm}^{-1}$  corresponden a los modos de flexión de P-O y de estiramiento O simétrico. La red  $\text{H}_2\text{O}$  existe en el intervalo  $1640\text{cm}^{-1}$ , mientras que las bandas observadas entre  $3400\text{-}3750\text{cm}^{-1}$  se superponen a los grupos O-H [32,33].

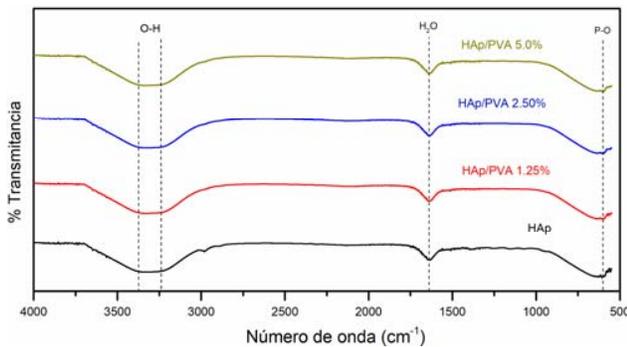


Figura 3. FTIR de los compuestos de HAp/PVA.

Los resultados obtenidos de tamaño de partícula se muestran en la Tabla 1, las partículas más grandes se registraron en el compuesto que tiene el mayor porcentaje de peso (5.0% de PVA) con  $486\mu\text{m}$ .

TABLA 1  
TAMAÑO DE PARTICULA DE LOS COMPOSITOS DE TIPO  
HAP/PVA A DIFERENTES PORCENTAJES DE PESO.

No.	Muestra	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )
1	HAp	222.79
2	HAp/PVA-1.25	280.31
3	HAp/PVA-2.5	293.60
4	HAp/PVA- 5.0	486.70

Los resultados de los cálculos de Dureza Vickers (HV) se muestran en la Tabla 2, el valor máximo de microdureza Vickers fue en HAp/PVA 5.0% con  $48.33\text{HV}$ .

#### IV. DISCUSIÓN

El compuesto de HAp muestra los picos de cristalinidad característicos en el ensayo de DRX, conforme aumenta el porcentaje de PVA se alcanza a apreciar una disminución en la pureza de HAp al disminuir la cristalinidad del compuesto excepción de la muestra con 2.5% de PVA que muestra picos más definidos de  $31.5^\circ$  a  $33.5^\circ$ , sin embargo los picos de  $27.6^\circ$  y  $28.8^\circ$  que se aprecian en la muestra de HAp sin PVA van desapareciendo en las muestras conforme aumenta el porcentaje de PVA, Aunque los picos de  $45.9^\circ$  a  $48.5^\circ$  son más definidos en las muestras de que incluyen PVA.

TABLA 2  
VALORES PROMEDIO DE LA MICRODUREZA VICKERS (HV)  
MEDIDA EN LAS MUESTRAS DE HAP/PVA A DIFERENTES  
PORCENTAJES DE PESO.

Muestra	Cargas aplicadas		
	50gf	100gf	500gf
HAp/PVA 1.25%	$42.97 \pm 3.61$	$35.50 \pm 1.86$	$43.27 \pm 3.23$
HAp/PVA 2.5%	$35.73 \pm 1.22$	$36.33 \pm 2.53$	$39.10 \pm 2.25$
HAp/PVA 5.0%	$42.97 \pm 1.70$	$42.83 \pm 1.94$	$48.33 \pm 2.21$

De acuerdo con la Tabla 1, se observa un incremento del tamaño de partícula conforme aumenta la concentración de PVA en peso de HAp, el más notable el de 2.5% a 5.0% con un incremento del tamaño de partícula de 65% respecto a la muestra de HAp/PVA 2.5%. La dureza Vickers con excepción de la muestra con el porcentaje de 0% de PVA (HAp), la cual no fue apta para prueba ya que presenta fracturas al momento de aplicar la carga, gracias a la falta de elasticidad por no contar con las propiedades elásticas del PVA y debido la naturaleza de los materiales cerámicos con tendencia a ser materiales frágiles, el valor de microdureza más alta registrada es en la muestra de HAp/PVA 5.0% con una carga de 500gf de  $48.33\text{HV}$  el promedio de todas las muestras es de  $40.8 \pm 4.37$ .

#### V. CONCLUSIÓN

Las muestras de HAp/PVA siguen conservando las propiedades cristalinas de la HAp, pero se ven mejoradas gracias a las propiedades elásticas del PVA. Esto se observa en la microdureza del material ya que puede soportar mas carga sin fracturarse y le proporciona al material la capacidad para deformarse más, manteniendo las propiedades estructurales de la HAp.

#### RECONOCIMIENTOS

Díaz-León agradece a CONACYT por la beca otorgado para realizar los estudios de posgrado con el número de convenio 473353. Los autores agradecen el apoyo de la Ing. Janeth Ortega y al M.C. Isidro Montes Zavala por el apoyo en la realización de las pruebas. Proyecto financiado por la

convocatoria de Apoyo a la investigación científica y Tecnológica 2018 para los Institutos Tecnológicos Federales y Centros (Clave 6413.18-P).

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Nordin y V. H. Frankel, *Basic Biomechanics of the Musculoskeletal System*. Lippincott Williams & Wilkins, 2001. ISBN: 9780683302479.
- [2] «Bone - Chemical composition and physical properties | anatomy», *Encyclopedia Britannica*. [En línea]. Disponible en: <https://www.britannica.com/science/bone-anatomy/Chemical-composition-and-physical-properties>. [Accedido: 27-feb-2018].
- [3] R. M. Biltz y E. D. Pellegrino, «The chemical anatomy of bone. I. A comparative study of bone composition in sixteen vertebrates», *J Bone Joint Surg Am*, vol. 51, n.º 3, pp. 456-466, abr. 1969.
- [4] L. L. Hench y E. C. Ethridge, «Biomaterials—The Interfacial Problem», en *Advances in Biomedical Engineering*, J. H. U. Brown y J. F. Dickson, Eds. Academic Press, 1975, pp. 35-150. ISBN: 978-0-12-004905-9.
- [5] L. Stipniece, I. Narkevica, M. Sokolova, J. Locs, y J. Ozolins, «Novel scaffolds based on hydroxyapatite/poly(vinyl alcohol) nanocomposite coated porous TiO<sub>2</sub> ceramics for bone tissue engineering», *Ceramics International*, vol. 42, n.º 1, pp. 1530-1537, ene. 2016. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.09.101.
- [6] R. A. Ramli, R. Adnan, M. A. Bakar, y S. M. Masudi, «Synthesis and characterisation of pure nanoporous hydroxyapatite», *Journal of Physical Science*, vol. 22, n.º 1, pp. 25–37, 2011.
- [7] M. Mucalo, Ed., *Hydroxyapatite (HAp) for biomedical applications*. Amsterdam; Boston: Elsevier/Woodhead Publishing, Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier, 2015. ISBN:978-1-78242-033-0.
- [8] N. Kantharia, S. Naik, S. Apte, M. Kheur, S. Kheur, y B. Kale, «Nano-hydroxyapatite and its contemporary applications», *Bone*, vol. 34, n.º 15.2, pp. 1–71, 2014. DOI: 10.4103/2348-3407.126135.
- [9] K. Kowalyszyn, A. Silva, y Q. Torres, «La hidroxiapatita como biomaterial para la reconstrucción de rebordes alveolares», *Revista Venezolana de Investigación Odontológica*, vol. 1, n.º 1, pp. 62–71, 2013.
- [10] J. Reyes-Gasga, E. L. Martínez-Piñeiro, G. Rodríguez-Álvarez, G. E. Tiznado-Orozco, R. García-García, y E. F. Brès, «XRD and FTIR crystallinity indices in sound human tooth enamel and synthetic hydroxyapatite», *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, n.º 8, pp. 4568-4574, dic. 2013. DOI: 10.1016/j.msec.2013.07.014.
- [11] L. B. Kong, J. Ma, y F. Boey, «Nanosized hydroxyapatite powders derived from coprecipitation process», *Journal of Materials Science*, vol. 37, n.º 6, pp. 1131-1134, mar. 2002. DOI: 10.1023/A:1014355103125.
- [12] P. Cheang y K. A. Khor, «Addressing processing problems associated with plasma spraying of hydroxyapatite coatings», *Biomaterials*, vol. 17, n.º 5, pp. 537-544, ene. 1996. DOI: 10.1016/0142-9612(96)82729-3.
- [13] B. Ben-Nissan, A. Milev, y R. Vago, «Morphology of sol-gel derived nano-coated coralline hydroxyapatite», *Biomaterials*, vol. 25, n.º 20, pp. 4971-4975, sep. 2004. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.006.
- [14] M. Sadat-Shojai, M.-T. Khorasani, E. Dimpanah-Khoshdargi, y A. Jamshidi, «Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures», *Acta Biomaterialia*, vol. 9, n.º 8, pp. 7591-7621, ago. 2013. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.04.012.
- [15] L. G. Sequeda, J. M. Díaz, S. J. Gutiérrez, S. J. Perdomo, y O. L. Gómez, «Obtención de hidroxiapatita sintética por tres métodos diferentes y su caracterización para ser utilizada como sustituto óseo», *Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas*, vol. 41, n.º 1, pp. 50–66, 2012.
- [16] S. Ramesh *et al.*, «Sintering properties of hydroxyapatite powders prepared using different methods», *Ceramics International*, vol. 39, n.º 1, pp. 111-119, ene. 2013. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.05.103.
- [17] G. Muralithran y S. Ramesh, «The effects of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite», *Ceramics International*, vol. 26, n.º 2, pp. 221-230, mar. 2000. DOI: 10.1016/S0272-8842(99)00046-2.
- [18] H. Farnoush, J. A. Mohandesi, y D. H. Fatmehsari, «Effect of Particle Size on the Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coatings: A Kinetic Study Based on a Statistical Analysis», *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 10, n.º 1, pp. 87-96, ene. 2013. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2012.02818.x.
- [19] R. W. Rice, «The Porosity Dependence of Physical Properties of Materials: A Summary Review», *Key Engineering Materials*, vol. 115, pp. 1-20, 1996. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.115.1.
- [20] D. Shi, G. Jiang, y X. Wen, «In vitro behavior of hydroxyapatite prepared by a thermal deposition method», en *Processing and Fabrication of Advanced Materials VIII*, 0 vols., WORLD SCIENTIFIC, 2001, pp. 117-124. ISBN: 978-981-02-4575-7.
- [21] M. Rajkumar, N. M. Sundaram, y V. Rajendran, «In-situ preparation of hydroxyapatite nanorod embedded poly (vinyl alcohol) composite and its characterization», *International Journal of engineering science and Technology*, vol. 2, n.º 6, pp. 2437–2444, 2010.
- [22] G. Wu, B. Su, W. Zhang, y C. Wang, «In vitro behaviors of hydroxyapatite reinforced polyvinyl alcohol hydrogel composite», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 107, n.º 2, pp. 364-369, feb. 2008. DOI:10.1016/j.matchemphys.2007.07.028.
- [23] A. Guha y A. Sinha, «A Biomimetic Approach to Synthesized 3-Dimensional Poly (Vinyl Alcohol) Hydroxyapatite Scaffolds», *Trends in Nanotechnology & Material Science*, p. 5.
- [24] C. C. DeMerlis y D. R. Schoneker, «Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)», *Food and Chemical Toxicology*, vol. 41, n.º 3, pp. 319-326, mar. 2003. DOI:10.1016/S0278-6915(02)00258-2.
- [25] C. C. Thong, D. C. L. Teo, y C. K. Ng, «Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: A review of its engineering properties and microstructure behavior», *Construction and Building Materials*, vol. 107, pp. 172-180, mar. 2016. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.188.
- [26] S. Jiang, S. Liu, y W. Feng, «PVA hydrogel properties for biomedical application», *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 4, n.º 7, pp. 1228-1233, oct. 2011. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2011.04.005.
- [27] N. E. Vrana, Y. Liu, G. B. McGuinness, y P. A. Cahill, «Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Chitosan Hydrogels as Vascular Tissue Engineering Scaffolds», *Macromol. Symp.*, vol. 269, n.º 1, pp. 106-110, ago. 2008. DOI: 10.1002/masy.200850913.
- [28] A. S. Hoffman, «Hydrogels for biomedical applications», *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 64, pp. 18-23, dic. 2012. DOI: 10.1016/j.addr.2012.09.010.
- [29] T. Horikoshi, A. Ogawa, T. Saito, H. Hoshiro, G. Fischer, y V. Li, «Properties of Polyvinylalcohol fiber as reinforcing materials for cementitious composites», en *International RILEM workshop on HPFRCC in structural applications*, 2006, p. 147.
- [30] T. Kokubo, H.-M. Kim, y M. Kawashita, «Novel bioactive materials with different mechanical properties», *Biomaterials*, vol. 24, n.º 13, pp. 2161-2175, jun. 2003. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00044-9.
- [31] R. Faridi-Majidi, N. Nezafati, M. Pazouki, y S. Hesarak, «Evaluation of morphology and cell behaviour of a novel synthesized electrospun poly(vinyl pyrrolidone)/poly(vinyl alcohol)/hydroxyapatite nanofibers», *Nanomedicine Journal*, p. 8, 2017. DOI: DOI: 10.22038/NMJ.2017.8412.
- [32] S. Mollazadeh, J. Javadpour, y A. Khavandi, «In situ synthesis and characterization of nano-size hydroxyapatite in poly(vinyl alcohol) matrix», *Ceramics International*, vol. 33, n.º 8, pp. 1579-1583, dic. 2007. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.06.006.
- [33] I. REHMAN y W. BONFIELD, «Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy», *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 8, n.º 1, pp. 1-4, ene. 1997. DOI: 10.1023/A:1018570213546.